



HAL
open science

Utilisation de diverses électrodes conductrices et transparentes comme anode des cellules photovoltaïques organiques, optimisation de l'interface à l'aide des couches tampons

Mohammed Makha

► To cite this version:

Mohammed Makha. Utilisation de diverses électrodes conductrices et transparentes comme anode des cellules photovoltaïques organiques, optimisation de l'interface à l'aide des couches tampons. Physique [physics]. Université d'Angers, 2014. Français. NNT: . tel-01511059

HAL Id: tel-01511059

<https://theses.hal.science/tel-01511059>

Submitted on 21 Apr 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

Mohammed MAKHA

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du
Grade de Docteur de l'Université d'Angers
Sous le label de L'Université Nantes Angers Le Mans*

Grade de Docteur de l'Université Ibn Tofail

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

Discipline : Matériaux dense, Matériaux et composantes

Spécialité : Physique

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

Utilisation de diverses électrodes conductrices et transparentes comme anode des cellules photovoltaïques organiques, optimisation de l'interface à l'aide des couches tampons

Soutenue le 23/04/2014

JURY

Président : Azzouz ESSAMRI, Professeur, Université Ibn Tofail Kénitra Maroc

Rapporteurs : Anne BOUTEVILLE, Professeur, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers Angers France
Mimoun ZAZOUI, Professeur, Université Hassan II Mohammedia Maroc

Examineurs : Linda CATTIN, Maître de conférence HDR, Université de Nantes France
Philippe TORCHIO, Maître de conférence HDR, Université de Aix Marseille France
Mohammed Regragui, Professeur, Université Mohammed V Agdal Maroc

Invité(s) : Benali BOUZIANE, Professeur, Université Ibn Tofail Kénitra Maroc

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

Co-directeur de Thèse : Mohammed ADDOU, Professeur, Université Ibn Tofail Kénitra Maroc

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. La rédaction de ce mémoire m'incite à 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 de m'avoir enseigné l'art des cellules photovoltaïques organiques grâce à son encadrement de qualité dont j'ai bénéficié au cours de mes travaux. Je lui exprime mes sincères expressions de ma reconnaissance pour tout ce que j'ai appris durant la période dans laquelle on a travaillé ensemble, que ce soit par ses qualités scientifiques, mais aussi bien humaines. Le travail avec lui me fait et me fera toujours fière et honoré.

Je remercie aussi le Professeur Mohammed ADDOU de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire à l'université de Kénitra, pour son aide durant la réalisation de ce travail.

Mes sincères remerciements à Madame Linda CATTIN, Je lui exprime toute ma gratitude pour sa permanente disponibilité et son soutien infatigables, aussi pour sa participation dans le jury de ce travail. Je tiens aussi à remercier Monsieur Morsli pour son aide durant la réalisation de ce travail.

J'exprime toute ma reconnaissance au Professeur Azzouz ESSAMRI pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury, et les professeurs Anne BOUTEVILLE et Zazoui Mimoun pour le temps qu'ils ont accordé pour rapporter ce travail de thèse. Mes vifs remerciements s'adressent également aux professeurs Mohammed REGRAGUI, Philippe TORCHIO, Bouziane BENALI qui m'ont fait l'honneur de participer à ce jury.

J'associe à ces remerciements tous les membres du LOPCM pour leurs soutiens et les contributions que chacun m'a apportés. L'esprit d'équipe entre doctorants a favorisé considérablement les échanges constructifs. Sincères remerciements à tous les camarades : Pr Zouheir Soufiani, Hawti, Nabil, Eljaouad Med, Amine, Sanae, Asmae, Khadija, Zouheir, Mehdi, Amal, Nour El houda, Souad, Ali, Abdellali, Hajar, Rachid...

Je ne saurais terminer sans remercier du fond de mon cœur mes parents : mon père, ma mère, mes sœurs Jamila, Latifa, Amina, Rabiaa et mon frère Hicham qui m'ont toujours soutenu et apporté l'équilibre nécessaire. J'exprime spécialement ma profonde gratitude à mon très cher père pour son soutien que les mots ne sauraient exprimer. Je remercie les familles « Ikhlef et Merdi », pour leurs encouragements continus, la confiance en moi, ce qui m'a toujours permis de me tenir dans les moments les plus durs. Je remercie aussi la famille « Makha Mohammed de Boulogne Billancourt : Lhaj Mohammed, Lhajja Aicha, Lhaj Rachid, Mostapha, Noureddine, Fadma, Khadija, Malika et leurs familles respectives, pour leurs aides et encouragements. Je remercie aussi tous les membres de la famille MAKHA Elhaj Saleh, surtout Rabiaa pour son encouragement.

Je transmets aussi mes chaleureux remerciements à mes chers amis qui ont toujours été à mes côtés, dont leur présence me fait toujours un grand plaisir: Youness Brahmi, Hawti Mohamed (Mol Ighorza), Oucif Chahmi, Youness Mouchaal, Lakhdar Toumi, Youbi boubker, Fahd El Morabet, Khaderi omar, Maslouh Lahcen, Samira Kassemi, Hayat Elabbassi, Saida Zinessabah, Sherine Sayed, Karch abdellatif, Ramchoun Mohammed, Driss Amhaouch, Brahim Aboulghanam, Maher Abdellah, Hattabou 'SSI' Ali, Mohammed Krichat, Shaimaa Mohammed Ali Ahmed, Driss Waali, Habibou Hassana, Mohammed Eljaouad, Hicham Boujaadi, Imane Tiss, Mostapha Taibi, El haoun Kacem, Boumediene Benallal, Mohcine Kodad, Amine Elhaimer, laarji Hassan, Bofous Hocine, Bablouh Hassan, Ouaziz Mohammed, Mohammed Khanfouch, Tihm Youssef...

Je pense aussi à tous mes amis Algériens, Chiliens, Français, Togolais, Tunisiens et Vietnamiens, avec les quels j'ai passé des bons moments au laboratoire à Nantes : Perdo, Ignacio, Andrea's, Nguyễn Đức Tường, Vania, Lakhdar Toumi, Youness, Kadda, Yammina, Asma, Aymen, Pr Abbachi, Mathieu, mes chers amis Yandoubé et Paul Baneto. Sans pour autant oublier tous les membres de l'institut des énergies renouvelables et le recyclage à l'Université Transilvania de Brasov-Roumanie (Prof Anca Duta, Alexe, Elena, Luminita, Ciprian, Andrea,.....), et avec les quels j'ai passé des bons moments lors de mon stage effectué dans le cadre de programme Eugen Unesco de l'Agence universitaire de la francophonie AUF.

Je remercie spécialement mon cher ami et cousin Hassan El Haoun pour son soutien durant mon séjour en France, Abdellah Waali, Brahim Waali, et surtout, mes deux chers amis Amine Ennadir (**Weld Edda Elbachir**) et Fouad Ouahi, avec les quels j'ai passé des moments inoubliables.

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

Je dédie ce travail à :

Mes parents,

Mes sœurs et frère,

Thi Thu Hien Ha,

Jean Christian BERNEDE.

Table de matière

INTRODUCTION GENERALE.....	1
-----------------------------------	----------

Chapitre I

L'ENERGIE SOLAIRE ET LES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES ORGANIQUES

I. L'énergie photovoltaïque: généralités.....	4
1. Le défi énergétique.....	4
1.1. Etat de consommation de l'énergie : Etat actuel et futur.....	4
1.2. Sources des énergies renouvelables.....	5
2. L'énergie photovoltaïque solaire.....	6
2.1. Le soleil.....	6
2.2. L'énergie photovoltaïque : les filières technologiques.....	8
2.2.1. L'effet photovoltaïque.....	8
2.2.2. Les filières technologiques des cellules.....	8
a) La filière silicium.....	8
b) La filière couche mince.....	10
c) La filière organique.....	12
II. L'électronique organique.....	12
1. Etat de l'art.....	12
1.1. Les OLEDs.....	13
1.2. Cellules solaires organiques.....	14
III. Cellules photovoltaïques organiques : les fondamentaux du photovoltaïques organiques.....	15
1. Propriétés des semi-conducteurs organiques.....	15
2. Principe de fonctionnement des cellules solaires organiques.....	16
3. Caractéristiques des cellules photovoltaïques.....	18
3.1. Circuit électrique équivalent.....	18
3.2. Grandeurs caractéristiques des cellules solaires organiques.....	20
3.2.1. Courant de court-circuit J_{sc}	20
3.2.2. Tension de circuit ouvert V_{oc}	21
3.2.3. Facteur de forme FF.....	22
3.2.4. Rendement des cellules.....	23
4. Différentes technologies de solaires organiques.....	23
4.1. Cellules solaire de Grätzel.....	23
4.2. Cellules solaires organiques de type hétérojonction.....	24
4.2.1. Structure hétérojonction plane.....	25
4.2.2. Structure hétérojonction à milieu interpénétré.....	26
IV. Matériaux utilisées dans les cellules photovoltaïques organiques.....	26
1. Les électrodes conductrices et transparentes.....	27
1.1. Les oxydes transparent et conducteurs OTC.....	27
1.2. Autres types d'anodes.....	30
1.3. Anodes flexibles.....	30
1.4. Les électrodes.....	31
2. Les matériaux actifs.....	31
2.1. Généralités.....	31
2.2. Matériaux organiques étudiés.....	34
2.2.1. L'Oligothiophene TTB.....	34
2.2.2. Le tri-phénylamine TDCV-TPA.....	38
3. Les couches tampons (couches d'interface).....	40
3.1. Rôles des couches tampons.....	40
3.1.1. Minimisation de la barrière d'énergie entre le matériau actif et les électrodes.....	40
3.1.2. Formation d'un contact sélectif des porteurs de charge.....	44

3.1.3.	Détermination de la polarité des cellules	44
3.1.4.	Limitation des réactions et de la diffusion de quelques éléments des électrodes dans la couche active	44
3.1.5.	Redistribution de la lumière dans les cellules: « Adaptateur optique»	44
3.2.	Matériaux utilisés comme couches tampons.....	45
3.2.1.	Couches tampons anodiques	45
3.2.2.	Couches tampons cathodiques	47
V.	Conclusion	50
	Bibliographie du chapitre I	52

Chapitre II

APPLICATION DES COUCHES MINCES D'OXYDE DE MOLYBDENE DEPOSEES PAR SUBLIMATION SOUS VIDE COMME COUCHE TAMPON ANODIQUE DANS LES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES ORGANIQUES

I-	Introduction	61
II.	Généralités sur les couches minces de l'oxyde de molybdène.	62
1.	Techniques de dépôt, structure et applications	62
2.	Caractérisation des films de MoO₃ par différentes techniques	64
2.1.	Caractérisation par XPS et spectroscopie Raman	64
2.2.	Caractérisation par spectroscopie de photoémission ultraviolet (UPS) et spectroscopie de photoémission inverse (IPES)	65
3.	Utilisation des MoO₃ comme couche tampon dans les dispositifs optoélectroniques organiques	67
III.	Optimisation de l'interface anode/donneur d'électrons par la couche tampon d'oxyde de molybdène.	69
1.	Conditions expérimentales	69
2.	Résultats expérimentaux	70
2.1.	Caractéristiques photovoltaïques des cellules	70
2.1.1.	MoO ₃ utilisé comme couche tampon anodique.....	70
2.1.2.	MoO ₃ utilisé comme couche tampon cathodique	76
2.2.	Caractéristiques des couches de l'oxyde de molybdène déposées par évaporation	77
2.2.1.	Analyse structurale, optique et électriques des couches de MoO ₃	77
2.2.2.	Caractérisation des couches d'oxyde de molybdène par spectroscopie Raman	78
2.2.3.	Propriétés de l' interface ITO/MoO ₃	79
3.	Interprétation et discussion des résultats.....	81
3.1.	MoO ₃ utilisé comme couche tampon anodique	81
3.2.	MoO ₃ utilisé comme couche tampon cathodique	84
IV	Conclusion	85
	Bibliographie du chapitre II.....	86

Chapitre II

APPLICATION DES COUCHES MINCES D'IODURE DE CUIVRE COMME COUCHE TAMPON ANODIQUE DES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES ORGANIQUES, ETUDE COMPARATIVE AVEC L'OXYDE DE MOLYBDENE

I.	L'utilisation de CuI comme couche tampon.	91
1.	Généralités sur l'iodure de cuivre, CuI	91
1.1.	Techniques de dépôt des couches minces de CuI.....	91

1.2.	Propriétés des couches minces de CuI.....	92
1.2.1.	Propriétés électroniques	92
1.2.2.	Propriétés électriques	92
1.3.	Applications des couches minces de CuI	93
2.	Optimisation de l'interface ITO/CuPc par la couche tampon de CuI	93
2.1.	Conditions expérimentales : structure et fabrication des cellules.....	93
2.2.	Résultats expérimentaux	94
2.2.1.	Caractéristiques photovoltaïques des cellules	94
2.2.2.	Propriétés structurales, chimiques, optiques et électriques des couches de CuI	98
	a) Propriétés des couches de CuI.....	98
	b) Propriétés des structures ITO/ CuI	100
	c) Étude de l'alignement de bande à l'interface ITO/CuI par XPS	104
2.2.3.	Propriétés de surface de MoO ₃ et CuI	106
2.2.4.	Étude de l'effet de la nature de la couche tampon sur les propriétés des films de CuPc	107
	a) Propriétés structurales.....	107
	b) Propriétés optiques	108
	c) Propriétés morphologiques	109
2.3.	Interprétation et discussion des résultats	109
II. Application des couches tampons de MoO₃, CuI et MoO₃/CuI à de nouveaux matériaux.....		111
1.	Conditions expérimentales	111
2.	Résultats expérimentaux	112
2.1.	Caractéristiques photovoltaïques des cellules à base des différents matériaux	112
2.2.	Effet de la nature de la couche tampon sur les films donneurs d'électrons	115
2.2.1.	Cas de TTB.....	115
	a) Propriétés de surface de TTB: analyse par XPS.....	115
2.2.2.	Effet de la nature de la couche tampon anodique sur les propriétés structurales.....	117
	a) Effet sur les propriétés optiques	117
	b) Effet sur les propriétés morphologiques	118
	c) Effet sur les propriétés électrique.....	122
2.2.3.	Cas du TDVC-TPA	123
	a) Effet sur les propriétés optiques	123
	b) Effet sur les propriétés morphologiques	124
	c) Effet sur les propriétés électriques	126
3.	Interprétation et discussion	127
III. Influence de la double couche tampon sur la durée de vie des cellules à base de TDCV-TPA		128
VI. Conclusion		131
Bibliographie du chapitre III		133

Chapitre IV

UTILISATION DES DIVERS ELECTRODES TRANSPARENTES ET CONDUCTRICES COMME ANODE DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES, OPTIMISATION DES INTERFACE ANODE/DONNEUR D'ELECTRONS PAR LE BIAIS DES COUCHES TAMPONS

I.	Utilisation de AZO et FTO comme anode des CPVO	138
II.	Anode à structures multicouches	141
1.	Généralités.....	141
2.	Réalisation des anodes de structures Oxyde/Métal/Oxyde (MAM) par évaporation sous vide	143
3.	Anode de structure MoO₃/Ag/MoO₃ (MAM) déposées sur substrats flexible	145
III. Utilisation des différentes structures MAM comme anode des cellules solaires organiques à base de CuPc/C₆₀		148

1.	Protocole expérimental.....	148
2.	Résultats expérimentaux.....	148
2.1.	Résultats obtenues avec les structures MAM déposées sur le verre.	148
2.1.1.	Propriétés photovoltaïques des cellules	148
2.1.2.	Effet de CuI sur les propriétés des couches organiques et des structures MAM	149
2.2.	Résultats obtenues avec les structures MAM déposées sur le PET.....	151
3.	Interprétation et discussion	152
IV	Conclusion	155
	Bibliographie du chapitre IV	156
	CONCLUSION GENERALE.....	158

Annexe:

METHODES ET TECHNIQUES

I.	Elaboration des échantillons	162
1.	Préparation des substrats : Gravure des anodes des cellules	162
2.	Réalisation des cellules :	163
2.1.	Obtention du vide.	163
2.2.	Dépôt des produits organiques et inorganiques.	164
II.	Méthodes de caractérisation.....	165
1.	Caractérisations physico-chimiques.	165
1.1.	Diffraction des rayons X.....	165
1.2.	Microscopie électroniques à balayage MEB ^[10,11]	166
1.3.	Microscopie à force atomique AFM	168
1.4.	Spectroscopie photoélectronique XPS	169
1.5.	Spectroscopie Raman	171
1.6.	Mesures par la sonde de Kelvin ^[13]	172
1.7.	Mesure de l'angle de contact	172
1.8.	Densité optique	173
1.8.1.	Description de l'appareil.	173
1.8.2.	Principe de la mesure.	173
2.	Mesures courant-tension (I-V) des cellules	174
	Bibliographie de l'annexe	175

Glossaire – Notations

AM : masse d'air (Air mass)	Φ_m : facteur de mérite
Bc : bande de conduction	T : transmission
BI : bande interdite	ZnO : oxyde de zinc
Bv : bande de valence	BCP : bathocuproine
E_F : énergie de Fermi	ZnPc : phtalocyanine de zinc
E_g : largeur de la bande interdite	PbPc : phtalocyanine de plomb
FF : facteur de forme	TTB : [2,6-bis(E-2-(3',4'-di-n-hexyl [2,2':5',2'']-terthiophen)-5-yl) vinyl)-4H-pyran-4-ylidene] pyrimidine-, 4,6(1H, 3H, 5H) tri-one
h : constante de Planck	TPA : triphénylamine
HOMO : Plus haute orbitale moléculaire occupée (Highest occupied molecular orbital)	TDCV-TPA : Tris[4-(5-dicyanomethylidenemethyl-2-thienyl)phenyl] amine
η : rendement des cellules	V₂O₅ : oxyde de vanadium
PI : potentiel d'ionisation	WO₃ : oxyde de tungstène
J_{sc} : densité de courant de court-circuit	MoO₂ : dioxyde de molybdène
V_{co} : tension de circuit ouvert	XPS : spectroscopie de photoélectrons x
λ : longueur d'onde	CVD : dépôt chimique en phase vapeur (CVD)
LUMO : Plus basse orbitale moléculaire inoccupée (Lowest unoccupied molecular orbital)	OMT : Oxydes de Métaux de Transition (OMT)
OTC : oxyde transparent conducteur	UPS : spectroscopie de photoémission ultraviolet
R_s : résistance série	IPES : spectroscopie de photoémission inverse
R_{sh} : résistances shunt	W_F : travail d'extraction
SC : semi-conducteur	Au : Or
v : fréquence de rayonnement	I₂ : l'iode
D/A : donneur – accepteur (d'électrons)	Cu : cuivre
Al : aluminium	NPB : (1,4-bis (N-(1-naphthyl)-N'-phenylamino)-4,4'-diamine),
Alq₃ : tris (8-hydroxyquinolate) d'aluminium	SCLC : courant limité par charge d'espace (SCLC).
C₆₀ : buckminsterfullérène	GZO : oxyde de zinc dopé galium
CuPc : phtalocyanine de cuivre	AZO : oxyde de zinc dopé aluminium
ITO : indium tin oxyde (oxyde d'indium dopé à l'étain)	FTO : oxyde d'indium dopé fluor
MoO₃ : trioxyde de molybdène	MAM : structure MoO ₃ /Ag/MoO ₃
PEDOT:PSS : poly(3,4-ethylenedioxy thiophène) et poly(4-styrenesulfonic acid)	PET : polyéthylène téréphtalate)
L_D : longueur de diffusion	

INTRODUCTION GENERALE

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

Face à cette situation, et pour répondre à ces préoccupations, le rythme de mise en place de nouvelles politiques d'économie et de production de l'énergie s'accroissent. Dans ce sens, plusieurs moyens de production d'énergie souvent qualifiés de propres, puisque la génération de gaz à effet de serre est réduite, sont mis en œuvre. Ces productions sont issues des énergies renouvelables dont les ressources sont inépuisables par nature. L'énergie solaire est à l'origine de beaucoup de ces technologies, parmi lesquelles l'énergie photovoltaïque. Cette énergie est produite par la transformation directe des rayonnements lumineux en électricité grâce à l'effet photovoltaïque.

L'effet photovoltaïque, découvert par Becquerel en 1839, permet la transformation directe de l'énergie lumineuse en électricité. Smith et Adam furent les premiers à mettre en évidence, respectivement en 1873 et 1876, la photoconductivité dans le sélénium, et en 1954, Chapin, Fuller et Pearson, mettent au point une première cellule photovoltaïque à haut rendement de conversion de 6 %. Les premières applications voient le jour dans les années 1960 avec l'utilisation de panneaux solaires pour les satellites spatiaux. En conséquence, la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique est un enjeu majeur dans les années à venir et doit permettre de déboucher sur le développement d'une filière énergétique économiquement viable.

Pour atteindre un rapport coût/performance le plus bas possible, de nouvelles technologies à base de matériaux organiques sont l'objet de nombreuses recherches. Les matériaux organiques semi-conducteurs présentent en effet des facilités de fabrication et de mise en œuvre (par techniques d'impression ou évaporation thermique) qui permettraient de diminuer fortement les coûts de production et d'obtenir également des cellules légères et de grande surface. D'autre part, cette filière pourrait conduire au développement de cellules sur substrats flexibles (au même titre que le silicium amorphe) ouvrant ainsi la place à de nouvelles applications.

A ce jour, malgré de nombreuses avancées réalisées dans le domaine du photovoltaïque organique, les cellules solaires organiques n'ont pas encore pu s'ouvrir au marché par rapport aux inorganiques. Les recherches sont encore au stade du laboratoire du fait des rendements de conversion relativement faibles et de la stabilité limitée dans le temps. En effet, le faible rendement des cellules est dû, entre autres, aux problèmes de transport de charges aux interfaces électrodes/matériaux organiques, où il

existe une barrière de potentiel due à la différence d'énergie entre les bandes d'énergie des électrodes et celles des matériaux organiques. Une solution à ce problème est l'introduction d'une couche tampon afin d'optimiser cette interface, permettant l'amélioration des performances à travers l'alignement des différents niveaux d'énergie.

C'est dans ce cadre que rentre notre travail de thèse, dont le but était l'optimisation de l'interface entre les différentes électrodes conductrices et transparentes utilisées comme anodes des cellules photovoltaïques organiques, et divers matériaux utilisés comme donneurs d'électrons. Pour cela, ce manuscrit comporte quatre chapitres :

Le premier chapitre décrit l'état de l'art sur les énergies renouvelables et les cellules photovoltaïques organiques. Nous abordons les différentes bases, matériaux, architectures, en particulier notre choix des cellules à hétérojonction multicouche. Nous passons enfin en revue les paramètres critiques contribuant aux performances d'une cellule : les caractéristiques intrinsèque des matériaux, ainsi que le rôle de l'optimisation des interfaces anodiques et cathodiques dans l'amélioration des performances des cellules.

Le second chapitre est consacré à l'utilisation de l'oxyde de molybdène déposé par sublimation sous vide comme couche tampon anodique des cellules à base du couple Phtalocyanines de Cuivre (CuPc)/fullerènes (C_{60}). Nous allons présenter le débat sur les propriétés électroniques de ces matériaux, ainsi que les résultats de nos caractérisations physicochimiques, sur la base desquelles nous discuterons son rôle dans l'amélioration des paramètres photovoltaïques des cellules.

Dans le troisième chapitre nous présentons l'utilisation d'un autre matériau, l'iodure de cuivre, CuI, comme couche tampon anodique des cellules. Nous étudierons les propriétés physicochimiques des films de CuI déposés par sublimation sous vide, ainsi que leurs effets sur les films organiques. Nous discuterons son rôle dans l'amélioration des performances des cellules. Nous avons mené une étude comparative entre son effet et celui de MoO_3 ainsi que la double couche tampon MoO_3/CuI sur le rendement des cellules à base de différents matériaux organiques, familles des Oligothiophene et triphénylamine.

La chapitre IV sera consacrée à l'utilisation de différentes électrodes transparentes et conductrices à base d'oxydes conducteurs et transparents ainsi que d'anodes multicouches exemptes d'indium. Ces électrodes sont utilisées comme anodes des cellules photovoltaïques organiques. Partant des résultats des chapitres II et III, des couches tampons à base de MoO_3 et CuI ont été utilisées pour optimiser l'interface entre ces anodes et le CuPc utilisé comme donneur d'électrons.

Une annexe est réservée pour la présentation des méthodes et techniques utilisées, que ce soit pour la réalisation des cellules, leur caractérisation I-V (densité de courant-tension) ainsi que pour caractérisation physicochimiques des différents matériaux. Nous allons présenter les principes de ces techniques, ainsi que l'appareillage utilisé.

Chapitre I

L'ENERGIE SOLAIRE ET LES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES ORGANIQUES

Nous allons développer au cours de ce chapitre l'état de l'art sur l'énergie solaire et les cellules photovoltaïques organiques. Aussi, allons-nous diviser ce chapitre en quatre grandes parties.

La partie 1, sera consacrée à une introduction générale sur l'état actuel et futur des besoins d'énergie, et nous allons parler d'une source d'énergie inépuisable qu'est le soleil. Au cours de cette partie, nous allons présenter quelques données sur le spectre solaire, ses composantes, et la quantité d'énergie qu'il fournit sur terre.

Dans la deuxième partie, nous allons présenter un aperçu concernant l'électronique organique. Nous allons présenter quelques avancées technologiques réalisées dans ce domaine et nous nous focaliserons sur le domaine qui nous intéresse de plus, le photovoltaïque organique.

La troisième partie sera consacrée principalement au photovoltaïque organique. Nous allons énumérer les diverses catégories de cellules photovoltaïques organiques, leurs principes de fonctionnement, leurs applications, ainsi que les avancées technologiques réalisées jusqu'à présent.

Dans la dernière partie, nous allons développer en détail les différents constituants rencontrés dans les cellules photovoltaïques organiques à base d'hétérojonctions planes: les anodes, les donneurs et les accepteurs d'électrons, les cathodes, ainsi que les matériaux utilisés comme couches inter-faciales entre les électrodes et le matériau organique. Une étude théorique sera aussi faite sur les différents mécanismes intervenant aux interfaces.

I. L'énergie photovoltaïque: généralités

1. Le défi énergétique

1.1. Etat de consommation de l'énergie : Etat actuel et futur

Le niveau de consommation de l'énergie par les êtres humains était de presque 15 térawatts (TW) en 2004, et la majeure partie de cette énergie est produite à partir de la source classique que constituent les combustibles fossiles ^[1,2]. L'industrialisation continue des pays développés et l'augmentation de la population dans le monde font que la demande en énergie est toujours croissante, ceci pour le présent comme pour le futur. À l'horizon 2050, la consommation en énergie peut atteindre un niveau de 28–35 TW, ce qui est impossible à produire par les sources classiques d'énergie dont on dispose aujourd'hui. Selon la théorie de Hubbert, lorsque la demande mondiale de pétrole dépassera le taux de production cela conduira à une situation appelée «pic pétrolier». A ce moment l'économie mondiale devrait s'effondrer avec des conséquences plus ou moins désastreuses.

Le pic de production de pétrole est peut-être déjà atteint ou sur le point de l'être, ce qui nous pousse à changer notre modèle de consommation énergétique et de nous orienter vers des sources d'énergie renouvelables. De plus, l'énergie dérivée des combustibles fossiles produit du dioxyde de carbone, et la catastrophe se profile pas seulement du fait de la pénurie à venir des combustibles fossiles, mais aussi du

réchauffement mondial, ce qui fait un argument de plus pour changer de direction en visant les nouvelles sources d'énergie : renouvelables, et amies de l'environnement.

1.2. Sources des énergies renouvelables

Le résultat le plus ironique de l'analyse des sources des énergies renouvelables ^[3], c'est qu'il ya une multitude de choix de sources disponibles, parfois abondante, et certaines avec des quantités difficilement imaginables. Parmi ces sources se trouvent l'énergie hydroélectrique, la biomasse, l'énergie solaire, l'énergie éolienne, l'énergie géothermique et l'énergie marine.

L'évolution de l'utilisation des différentes sources d'énergies renouvelables depuis 2002 est présentée dans le Tableau I.1. Ce qu'on peut remarquer c'est que l'évolution de la production brute de l'énergie à partir de solaire est relativement importante.

Tableau I.1: Évolution de la production brute d'électricité des énergies renouvelables (TWh) ^[3]

	2002	2009	2010	2011	2012
Éoliennes	2 706	3 329	3 514	3 531	2 706
Biomasse	52,5	276	351	451	534
Solaire	1,7	21	33,5	63	105
Géothermie	52,2	67,4	68,5	69,3	70,4
Énergies marines	0,57	0,53	0,56	0,56	0,54
Production brute EnR	2 960	3 941	4 257	4 423	4 699

Lorsque l'on compare les réserves et la production mondiale actuelle de toutes ces technologies, il devient rapidement évident que l'énergie solaire est peu utilisée, alors qu'il y a un énorme potentiel pour son exploitation ^[4].

Dans le tableau I.2, et à titre de comparaison, l'hydroélectricité et l'énergie éolienne sont les deux seules sources qui sont bien exploitées, tandis que l'énergie solaire est loin de son potentiel qui est beaucoup plus grand que son utilisation actuelle.

Tableau I.2 : Réserves mondiales d'énergies et production annuelle 2012 par sources d'énergie ^[4]

	Réserves mondiales (Gtep)	Production annuelle (Gtep)
Hydroélectrique	2	0.83
Energie éolienne	8.8	0.12
Energie solaire	92000	0.02
biomasse	70	0,098

On remarque aussi que l'énergie solaire l'emporte sur toutes les autres sources d'énergie renouvelables, et ceci de plusieurs ordres de grandeur, lorsque l'on compare leurs réserves mondiales.

Après ce bref examen des sources d'énergie renouvelables actuellement acceptées, il est clair que l'énergie solaire est une énergie renouvelable avec un grand potentiel.

2. L'énergie photovoltaïque solaire

D'après ce qu'on vient de présenter précédemment, le soleil est une source importante d'énergie, et notre défi est seulement de bien l'exploiter. La terre reçoit presque 1.2×10^5 TW d'énergie du soleil, ce qui équivaut à 10000 fois l'énergie consommée durant l'année 2004.

2.1. Le soleil

Le Soleil, est une « petite » étoile, une boule de gaz, dont le diamètre est de 1 391 000 km, et qui est située à 150 000 000 km de la terre. Il représente 99,867 % de la masse totale du système solaire, c'est-à-dire que l'ensemble de toutes les planètes et comètes ne représente que le millième du Soleil. C'est la plus grande source de l'énergie sur terre, car il fournit l'essentiel de l'énergie que les planètes du système solaire reçoivent.

Les rayonnements solaires sont des ondes électromagnétiques qui peuvent se propager dans le vide sans support matériel avec une célérité $c = 3 \times 10^8$ m/s, ces ondes comprennent des radiations allant de l'ultraviolet à l'infrarouge (figure I.1) :

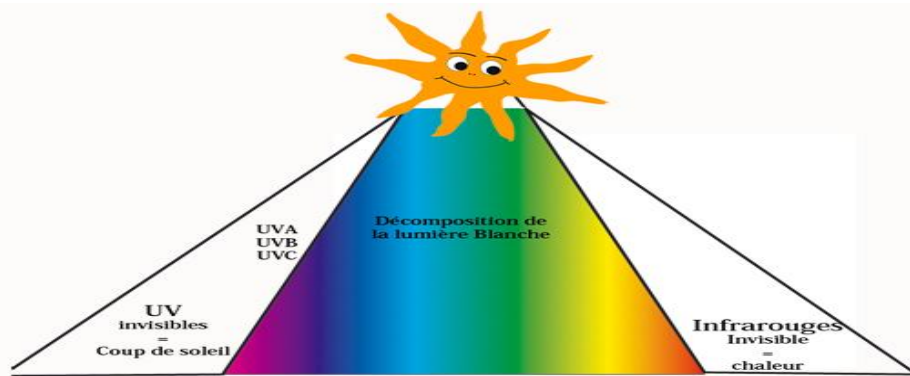


Figure I.1: Composante des rayonnements solaires ^[5]

- Ultraviolet (UV) : $0,20 < \lambda < 0,38 \mu\text{m}$ 06,4%
- Visible (VIS) : $0,38 < \lambda < 0,78 \mu\text{m}$ 48,0%
- Infrarouge (IR) : $0,78 < \lambda < 10 \mu\text{m}$ 45,6%

Le soleil produit une énergie énorme. C'est une gigantesque bombe thermonucléaire dont la puissance, émise sous forme de photons, représente un chiffre considérable: $3,82 \cdot 10^{26}$ Watts. C'est le résultat de la combustion de 596 millions de tonnes par seconde d'hydrogène convertis en 592 millions de tonnes par seconde d'hélium. La perte, 4 millions de tonnes/seconde, se traduit sous forme de rayonnement gamma.

Chapitre I: L'énergie solaire et les cellules photovoltaïques organiques

Chaque cm^2 de sa surface émet une énergie de 6 kilowatts. Mais il n'arrive sur terre que 5 milliardièmes ($5 \cdot 10^{-9}$) de cette puissance.

Plus le soleil est bas sur l'horizon, plus il va traverser une épaisseur importante d'atmosphère et plus il va subir une transformation. On appelle masse d'air, ou air mass en anglais, noté AM_m , le rapport entre l'épaisseur d'atmosphère traversée par le rayonnement direct pour atteindre le sol et l'épaisseur traversée à la verticale du lieu (figure I.2)

$$m \approx \frac{1}{\sin(A)}$$

A, étant l'angle entre l'incidence des rayons lumineux et l'horizontale à la terre comme le montre la figure suivante :

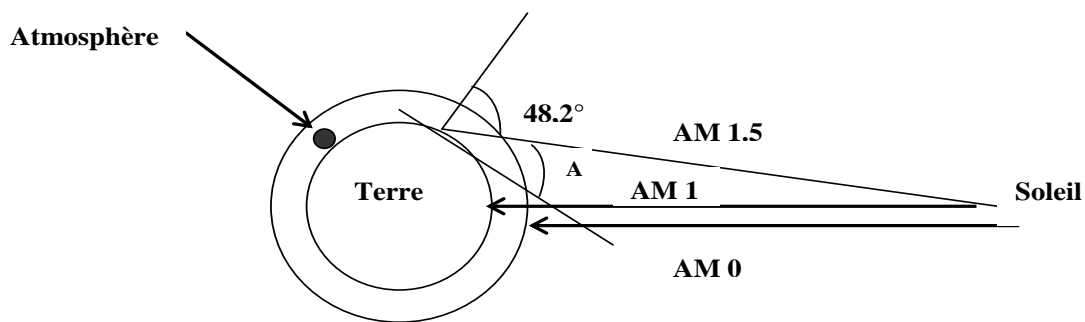


Figure I.2: différentes constantes d'illumination.

Le titre AM_0 correspond à une masse d'air nulle pour la lumière arrivant au dessus de la couche atmosphérique à incidence normale, AM_1 correspond lui à une même lumière arrivant au niveau de la mère (Zénith), et $AM_{1.5}$ désigne la masse d'air rencontrée pour la lumière arrivant à 48.2° sur la surface de la terre, soit une lumière plus faible du fait que l'épaisseur de la couche atmosphérique traversée est plus grande (Figure I.2).

Pour une uniformisation du précepte solaire et des résultats mondiaux, l'industrie photovoltaïque associée à l'American Society for Testing and Materials (ASTM) ainsi que des différents laboratoires de recherche ont développé et défini deux distributions uniques d'irradiation du spectre solaire standard.

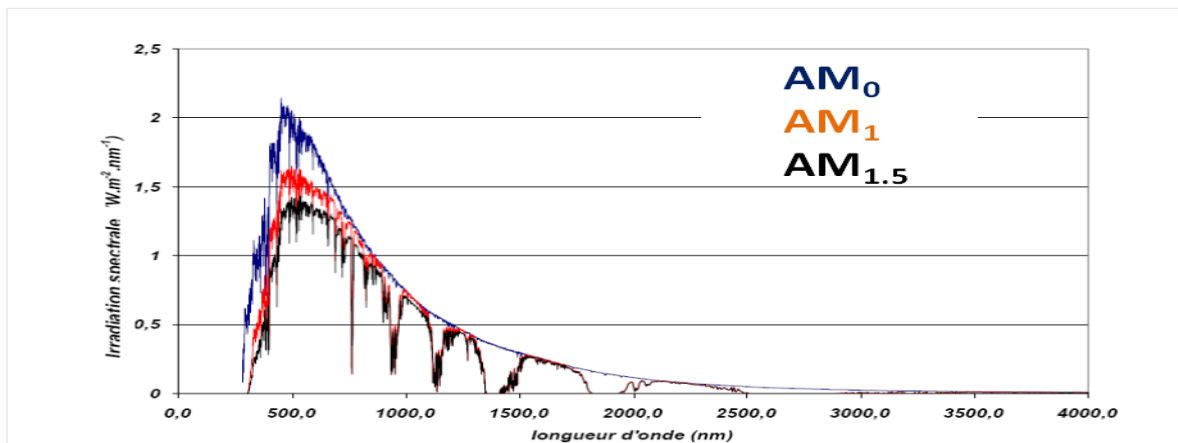


Figure I.3: Référence ASTM 173-03, Spectres extraterrestre (AM_0), terrestre AM_1 et $AM_{1.5}$.

2.2. L'énergie photovoltaïque : les filières technologiques

Avant de parler des différentes filières technologiques des cellules photovoltaïques, nous allons présenter un historique sur l'effet photovoltaïque.

2.2.1. L'effet photovoltaïque

Il a été découvert en 1839 par Antoine Becquerel ^[6]. Cet effet consiste à transformer l'énergie lumineuse en électricité par la mise en œuvre de matériaux semi-conducteurs, dans lesquels des paires électron-trou sont créés après absorption des photons. Ainsi apparaît une différence de potentiel entre les bornes de la cellule. En circuit fermé, celle-ci génère un courant électrique continu.

Le composant utilisé pour obtenir cet effet comporte deux parties, l'une présentant un excès d'électrons et l'autre un déficit en électrons, dites respectivement dopée de type n et dopée de type p . Lorsque la première est mise en contact avec la seconde, les électrons en excès dans le matériau n diffusent dans le matériau p . Il se crée alors au niveau du contact une zone de charges d'espace donnant lieu à un champ électrique qui tend à repousser les électrons dans la zone n et les trous vers la zone p , et une jonction (dite $p-n$) a été formée.

En ajoutant des contacts métalliques sur les zones n et p , une diode est obtenue. Lorsque la jonction est éclairée, les photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite communiquent leur énergie aux atomes, chacun fait passer un électron de la bande de valence dans la bande de conduction et laisse ainsi un trou capable de se mouvoir, engendrant une paire électron-trou. Si une charge est placée aux bornes de la cellule, les électrons de la zone n rejoignent les trous de la zone p via la connexion extérieure, donnant naissance à une différence de potentiel: le courant électrique circule. L'effet repose donc à la base sur les propriétés semi-conductrices du matériau et son dopage afin d'en améliorer la conductivité.

Entre l'étape initiale où la lumière pénètre dans un convertisseur photovoltaïque et l'étape finale où d'électrons sont collectés sur les électrodes, plusieurs processus physiques agissent successivement qui déterminent l'efficacité de la photo conversion.

2.2.2. Les filières technologiques des cellules

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

a) La filière silicium

La première cellule solaire au silicium, avec un rendement énergétique de 6 %, a été fabriquée en 1954 aux Laboratoires Bell aux États-Unis ^[7], au moment où l'industrie spatiale cherchait des solutions pour alimenter en énergie les satellites artificiels.

Cette génération de cellule repose sur des plaquettes (fine tranches) de silicium cristallin monocristallin. Ces plaquettes sont sciées dans des lingots de silicium. Ces lingots sont le résultat d'un processus de purification de manière à obtenir un matériau contenant 99.99999% de Silicium.

La filière silicium représente aujourd'hui l'essentiel de la production mondiale de panneaux photovoltaïques, cette production, comme on peut le voir sur la figure I.4, est toujours croissante, ce qui montre que son utilisation dans le domaine de photovoltaïques est toujours en augmentation. Il s'agit d'un matériau extrêmement abondant, stable et non toxique.

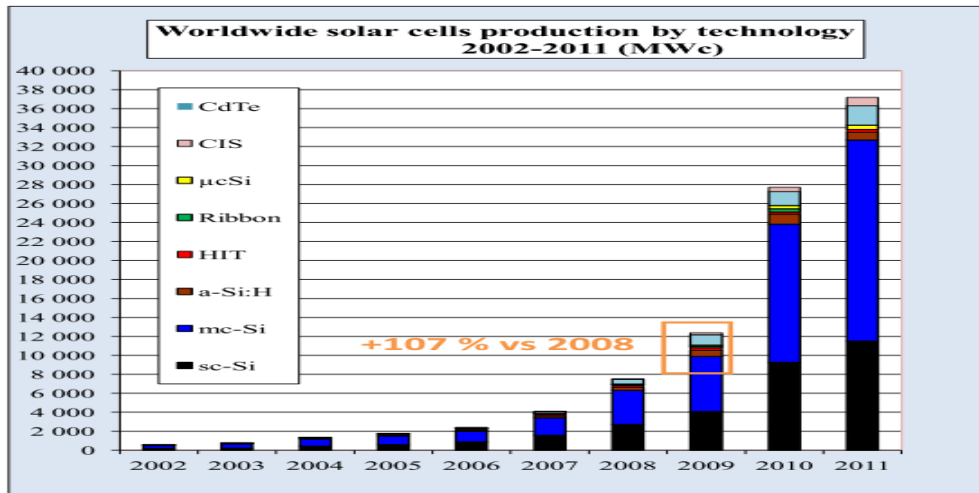


Figure I.4: Différentes technologies de production de l'énergie dans le monde entre 2002 et 2011

Cette filière elle-même est subdivisée en plusieurs technologies distinctes de part la nature du silicium employé et/ou sa méthode de fabrication, ainsi deux types de silicium sont majoritairement utilisés : le silicium monocristallin et le multi-cristallin : Les cellules à base de silicium monocristallin se distinguent à leurs coins cassés et à leur aspect uniforme. Les cellules multi-cristallines ont un aspect plus irisé provenant de l'orientation des différents réseaux cristallins par rapport au plan de coupe (figure I.5).

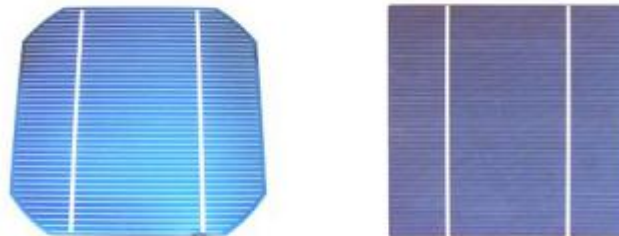


Figure I.5: Cellules mono et poly cristallines

Pour le silicium monocristallin, il existe deux procédés pour sa fabrication. La méthode Czochralski, couramment employée en industrie, consiste en la croissance d'un monocristal sous forme de lingot à partir d'un creuset fondu comme le montre la figure I.6. L'autre méthode est celle de «Float zone», elle donne du silicium monocristallin de haute pureté, puisque elle est conduite sous vide, et que le procédé s'affranchit de la présence du creuset et donc des impuretés métalliques qu'il est susceptible d'introduire dans le monocristal.

Malgré les meilleurs rendements de conversion qu'offre le silicium monocristallin, compte tenu du fait du coût de production plus faible du silicium poly cristallin, ce dernier est le plus utilisé. (47% contre 35 % pour le monocristallin) [8].

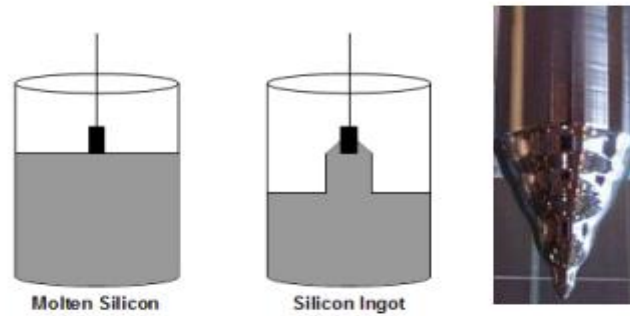


Figure I.6: Procédé Czochralski pour la fabrication de silicium

Puisque les cellules à base de ce type de silicium supportent mieux la présence d'impuretés que les cellules monocristallines, on utilise généralement du silicium de moindre pureté, moins onéreux mais aussi nécessitant moins d'étapes de fonte/purification et donc moins d'énergie. Il est souvent produit en injectant du silicium fondu dans un creuset. En contrôlant la vitesse de refroidissement on peut facilement contrôler la taille des cristaux formés lors de la solidification. Le contrôle de la taille de ces cristaux est primordial puisque les joints de grain ont un effet néfaste sur les performances photovoltaïques.

La répartition des ventes par technologie montre que le silicium cristallin domine encore largement avec 80% de parts de marché. L'enjeu majeur pour la filière silicium est la diminution du coût des modules. Pour atteindre cet objectif, plusieurs voies complémentaires sont explorées :

- L'optimisation des processus de fabrication,
- L'amélioration du rendement des cellules, qui passera principalement par un silicium de meilleure qualité,
- L'utilisation de silicium métallurgique qui permettrait de mettre sur le marché un silicium de qualité photovoltaïque à moindre coût,
- La réduction du coût des plaques en diminuant leur épaisseur et en facilitant l'accès à du silicium meilleur marché. L'objectif est l'utilisation de faible épaisseur permettant une consommation de silicium plus faible. La technologie « ruban » offre l'avantage d'utiliser moins de matière première et d'être moins gourmande en énergie pour la production de cellules et modules.

b) La filière couche mince

La production de cellules à partir de silicium est coûteuse car elle nécessite une excellente qualité de matériau, en quantité importante et des traitements haute température. Or, il suffit de 1 à 5 μm d'un semi-conducteur « normal » (à bande interdite directe) pour absorber le rayonnement solaire. Pour éviter les pertes de matière, la filière « couches minces » propose de déposer uniquement l'épaisseur utile du matériau sur un substrat.

Les technologies couches minces connaissent une progression prometteuse (20% de parts de marché en 2009 contre 10% en 2007 ^[9]). La capacité de production de panneaux photovoltaïques en couches minces a dépassé 10 GW à la fin 2012.

Chapitre I: L'énergie solaire et les cellules photovoltaïques organiques

Les couches minces présentent de nombreux avantages : une grande flexibilité de taille et de forme, la possibilité de les rendre semi-transparentes, de les intégrer sur toutes sortes de substrats (notamment des supports souples), et, d'une manière générale, des coûts de production plus faibles. En termes d'applications, les cellules couches minces offrent de nombreux modes d'intégration au bâtiment, tant sur le plan technique qu'esthétique. Trois approches sont actuellement étudiées : le silicium amorphe (a-Si), la filière du CdTe (Tellurure de Cadmium), et celle du CIS/CIGS (Cuivre Indium di-Selenide / Cuivre Indium Gallium di-Selenide).

Parallèlement à la filière dominante du silicium cristallin, et afin de réduire les coûts de manière substantielle, les chercheurs synthétisent, des cellules basées sur le silicium désordonné homogène (amorphe) ou inhomogène (nanocristallin, polymorphe). Le silicium amorphe est employé pour la fabrication de panneaux solaires. Pour le rendre semi-conducteur, il est produit à partir de gaz Silane (SiH_4) ce qui en fait un alliage de Silicium amorphe et d'Hydrogène (a-Si:H). C'est un matériau qui permet d'absorber le rayonnement solaire avec une couche de moins de 1 micron d'épaisseur (souvent 0,2 à 0,3 micron). Le dépôt des couches est réalisé en décomposant le gaz Silane dans une enceinte sous vide, le matériau libéré se dépose alors sur un support chauffé à 150-200°C. À cet égard, d'autres structures ont été développées. Par exemple, en combinant les différents alliages Si-Ge ou Si-C, on est capable de réaliser des cellules à multi jonctions, répondant de mieux en mieux au spectre solaire et devenant plus stables en fonction du temps ^[10].

Les cellules solaires à base de Si poly cristallin sont aussi réalisable en couche mince. Cependant, ces cellules ont été déposées sur verre ^[11]. Elles donnent un rendement de module de 10.4% sur une surface de $10 \times 10 \text{cm}^2$ ^[12], c'est le record obtenu jusqu'à présent pour ce type de cellule.

Les chalcopyrites Cu(In,Ga)Se (CGIS) sont des matériaux très prometteurs pour les cellules solaires en couche minces. Elles comportent plusieurs parties : une couche absorbante de CGIS, un métal utilisé comme cathode et un matériau transparent comme anode. La meilleure performance obtenue avec ces cellules déposées sur verre est de 20.3%, tandis que des chercheurs suisses du Laboratoire Fédéral d'Essai des Matériaux ont mis au point des cellules solaires souples sur des feuilles de plastique flexible, dont le taux de conversion du rayonnement solaire en électricité atteint le nouveau record de 20,4 %, supérieur à 18.7 % obtenu par la même équipe en mai 2011 ^[13]. Malgré ces avancées, le prix de ces cellules est élevé à cause de la rareté de l'indium et du galium ^[14], donc la diminution de l'épaisseur de la couche absorbante (entre 1.5-2um) est nécessaire ^[15]. Pour cela, des couches absorbantes à moins de 0.5um d'épaisseur ont été fabriquées, et les résultats montrent une légère diminution de la tension de circuit ouvert Voc et du facteur de forme, mais la densité de courant de court circuit a diminué significativement ^[22].

Parmi les cellules solaires en couches minces développées on trouve le CdTe. Le CdTe peut être déposé par électrochimie, évaporation ou sérigraphie, présente de sérieux atouts, notamment en termes de coûts de production ainsi qu'une adaptation à tous types de substrats, mais le problème de toxicité de cadmium reste toujours sujet de discussion. C'est un matériau prometteur pour les cellules solaires en couches mince à cause d'une bande interdite directe de l'ordre de 1.5 eV et d'un grand coefficient d'absorption ($>5 \times 10^5 / \text{cm}$) ^[16,17]. Le record de conversion d'énergie par les cellules en couches minces à base de CdTe poly cristallin

est égal à 17.3% ^[18]. Cependant, ce record est très inférieur à son rendement maximal théorique (~29%), cela est peut être due à des problèmes liés à l'interface de la jonction p-n entre CdS et CdTe ^[19].

Il a été montré aussi que la formation d'une solution de solide de $CdS_{1-x}Te_x$, avec une faible bande interdite, affecte les paramètres photovoltaïques des cellules CdS/CdTe ^[20], et que les interfaces et la recombinaison des charges diminuent les performances.

c) La filière organique

Parmi les cellules solaires développées en couche mince les cellules solaires organiques sont celles qui donnent lieu aux travaux de recherche les plus intenses. Le but est de développer une nouvelle génération de cellules beaucoup plus légères et performantes en remplaçant les composés minéraux constituant la cellule photovoltaïque par des polymères ou des petites molécules organiques. L'objectif est aujourd'hui d'accroître les rendements en améliorant l'efficacité de l'absorption de la lumière en jouant sur l'architecture des cellules. Les cellules organiques du futur seront semi-transparentes, flexibles et particulièrement minces. Installées sur les toits, les façades ou même les fenêtres, elles produiront le courant nécessaire à la consommation électrique des bâtiments, tels sont les objectifs affichés. De même adaptées aux téléphones portables et aux objets nomades, elles en fourniront l'alimentation électrique. C'est cette filière qui sera développée en détail dans les parties suivantes.

II. L'électronique organique

1. Etat de l'art

Presque 50 ans après l'invention des transistors, le silicium est toujours le semi-conducteur le plus utilisé pour la fabrication des dispositifs électroniques. Dans les années récentes, une nouvelle classe de matériaux, les semi-conducteurs organiques, ont connu un intérêt considérable pour leurs applications comme matériaux actifs dans les machines à faible coût.

Les recherches sur les semi-conducteurs organiques, soit les polymères, les macros ou les petites molécules, ont connu un essor exceptionnel à travers le monde entier, et les diodes électroluminescentes à base de matériaux organiques sont actuellement commercialisées via les appareils d'affichage, les appareils électroniques mobiles. Il en est de même pour les transistors à effet de champs 'field effect transistor', et l'avenir est encore plus prometteur pour cette technologie avec toute une nouvelle génération de dispositif légers, flexibles, et à bas coûts.

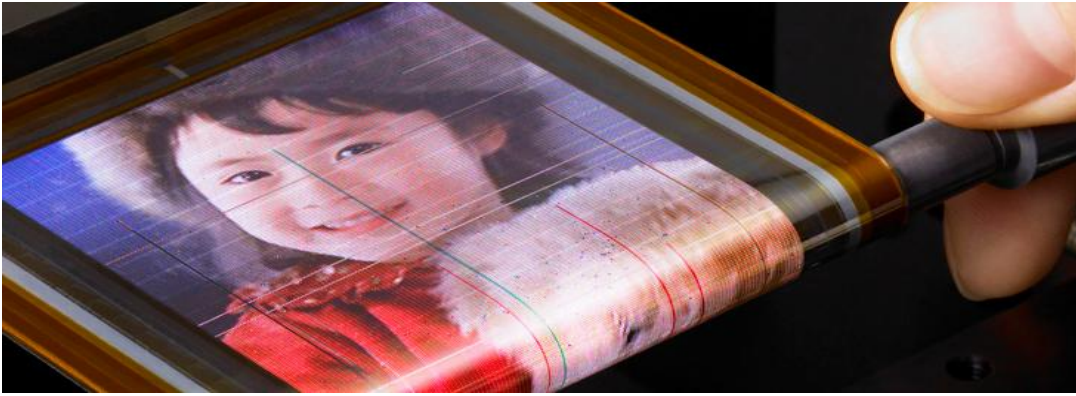


Figure I.7: Diode électroluminescente organique

Comparée à l'électronique basée sur les semi conducteur conventionnels, l'électronique organique est encore dans ses premiers pas, donc tous les sujets liés à cette nouvelle technologie sont et seront développés dans les années qui viennent, ce qui fait que ce domaine occupe la majeure partie des projets d'instituts de recherche à travers le monde, et le nombre de publications dans les revues internationales en est la preuve. Ces recherches sont reliées à la recherche fondamentale et à l'application (protocoles de fabrication), ce qui fait que cette nouvelle technologie va connaître des progrès significatifs, à travers le développement des nouvelles stratégies de fabrication et la découverte de nouveaux semi-conducteurs organiques.

Les matériaux organiques sont déjà connus au début des années 1970, mais leurs applications dans le domaine de l'électronique organique ne s'est faite qu'au début du 21^{ème} siècle. Les travaux des équipes de A. J. Heeger de l'université de Californie Santa Barbara, de A. G. Mac Diarmid de l'université de Pennsylvanie, et de H. Shirakawa de l'université de Tsukuba au Japon, ont montré que les polymères organiques et les molécules peuvent avoir un aspect conducteur, s'ils comportent alternativement des liaisons simples et doubles entre les atomes de carbone^[21,22], et s'ils sont dopés par suppression ou ajout d'un électron par oxydation ou réduction respectivement (le déplacement de l'électron ou du trou excédentaire se fait le long des molécules).

Tout ceci a fait que plusieurs avancées technologiques ont été et sont possibles, et le domaine de l'électronique organique en couche mince continue son développement jusqu'à ce que dans le futur il parvienne à prendre une place considérable dans le secteur industriel, pour devenir un des piliers de notre environnement technologique ^[23].

1.1. Les OLEDs

Les diodes électroluminescentes organiques (OLED) sont des dispositifs électroniques réalisés en plaçant un film mince d'un matériau organique électroluminescent entre deux conducteurs de différents travaux d'extraction. Lorsqu'une tension électrique est appliquée, d'électrons et des trous sont injectés dans le matériau électroluminescent. Lorsque ceux-ci se recombinent, la lumière est émise. Des couches supplémentaires sont généralement ajoutées pour différentes raisons telles que le transport d'électrons et des trous.

Les OLEDs peuvent être utilisées pour de grandes et de petites surfaces planes, panneaux souples ainsi que beaucoup d'autres produits de consommation. Certains des avantages de la technologie OLED se fondent sur la facilité de modification chimique des matériaux organiques.

Beaucoup de travaux ont été effectués dans ce domaine de recherche depuis plusieurs années, concernant aussi bien la conception, la synthèse de nouveaux matériaux et l'ingénierie des interfaces électrode-matériaux organiques par l'insertion des couches mono moléculaires appropriées, en vue d'améliorer le rendement de luminescence. De nouveaux matériaux ont été développés qui possèdent des propriétés permettant le contrôle des couleurs d'émission (pour les écrans multicolores), l'injection des charges, la solubilité, et les interactions entre les chaînes..., dans le but d'améliorer le rendement de luminescence de ces dispositifs.

1.2. Cellules solaires organiques

Si le silicium est le plus utilisé pour la fabrication des cellules photovoltaïques, les cellules organiques présentent aussi des avantages qui peuvent les rendre très compétitives. Mais malgré tous ces avantages, les rendements obtenus par les laboratoires de recherche restent faibles par rapport à ceux des inorganiques, mais la course au record est lancée à travers le monde entier [24]. La figure I.8 représente l'évolution des meilleurs rendements des cellules et module photovoltaïques obtenus jusqu'à 12/2013.

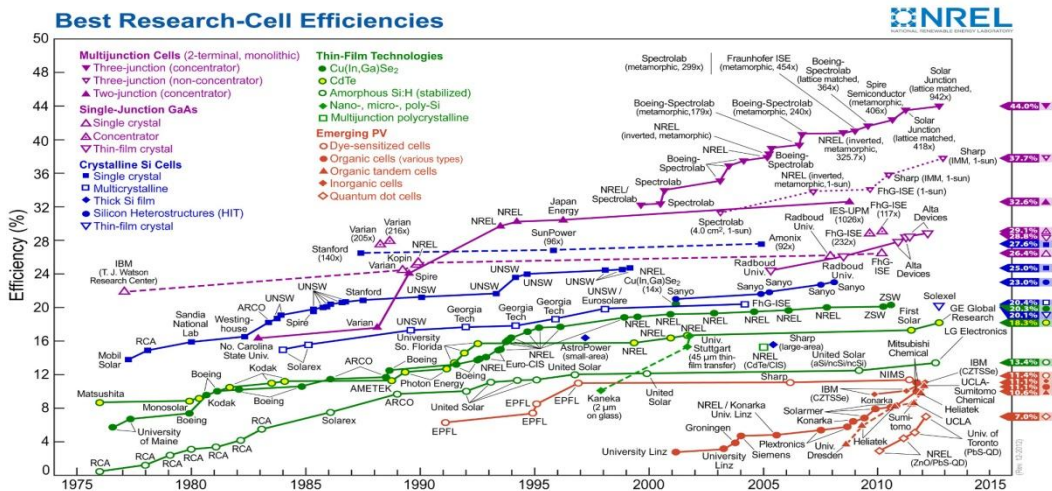


Figure I.8 : Rendement obtenus des différentes technologies des cellules solaires dans le monde (Source : National Renewable Energy Laboratory NREL, www.nrel.gov/)

Bien que de nouvelles structures basées sur les couches minces inorganiques (CIGS, CdTe, et Sh-H..) soient en avance, le domaine des cellules photovoltaïques organiques (cellules à colorant, multi jonction...) évolue aussi avec le temps, jusqu'à arriver aujourd'hui à des rendements de 12.1% obtenus par la société Héliatek, dont les cellules sont réalisées par évaporation sous vide.

Différentes technologies ont été développées dans ce domaine : les cellules photovoltaïques organiques (à base de petites molécules et de polymères), les cellules solaires à colorant (dye-sensitized solar cells DSSC), souvent appelées de Grätzel, en référence de son inventeur le professeur Mr Grätzel [25].

III. Cellules photovoltaïques organiques : les fondamentaux du photovoltaïques organiques

1. Propriétés des semi-conducteurs organiques

Les semi-conducteurs organiques sont caractérisés par l'existence de liaisons de type $\pi-\pi^*$ [26], et les états d'électrons situés dans ces liaisons constituent les structures de bandes. La structure de bande est caractérisée par le niveau d'énergie HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et le niveau d'énergie LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), qui correspondent respectivement aux bandes de valence et de conduction dans les semi-conducteurs inorganiques. Ces niveaux d'énergies correspondent au niveau maximum de la bande de valence et au niveau minimum de la bande de conduction respectivement, et les électrons localisés dans la bande π^* (bande de conduction) sont à l'origine de la conductivité de ces matériaux.

La comparaison des positions relatives des niveaux HOMO et LUMO de différents matériaux organiques permet de les classer en tant que donneurs ou accepteurs d'électrons, correspondant respectivement aux semiconducteurs inorganiques de type p et n.

Si une macromolécule est constituée de $2N$ atomes, on obtient N niveaux liants et N niveaux anti liants. Les $2N$ électrons (électrons π dans les orbitales π) vont se loger dans les N orbitales π liantes. Ainsi, les différents niveaux d'énergie des liaisons π liantes et π^* anti liantes de chaque molécule constituant la macromolécule vont former des niveaux d'énergie propres à la macromolécule.

On peut ainsi considérer que dans un matériau organique chaque molécule est séparée des suivantes par un niveau d'énergie. Ainsi, le chevauchement des niveaux d'énergie LUMO entre eux d'une part, et les niveaux d'énergie HOMO entre eux d'autre part (Figure I.9), sur l'ensemble du squelette de la molécule, laisse naître la notion de bande. Tout se passe comme si les porteurs appartenaient à une bande d'énergie et non pas à une seule orbitale moléculaire.

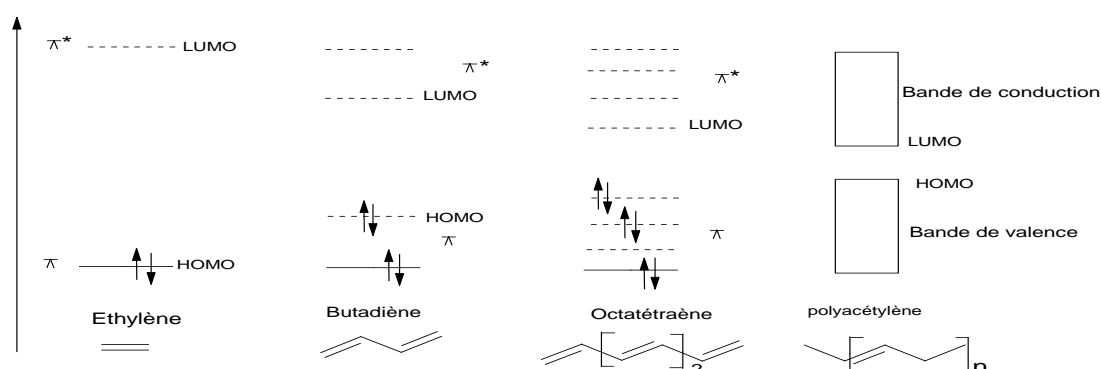


Figure I.9: Diagramme des orbitales moléculaires n. Evolution du diagramme des bandes en fonction de la longueur de la chaîne [27]

2. Principe de fonctionnement des cellules solaires organiques

Une cellule photovoltaïque organique convertit une énergie radiative en énergie électrique, par le biais de la production et le transport dans un matériau semi-conducteur, de charges électriques positives et négatives sous l'effet de la lumière. La majorité de ces cellules photovoltaïques sont basées sur la structure de la jonction donneur-accepteur d'électrons, et la figure I.10 représente schématiquement le principe de leurs fonctionnements.

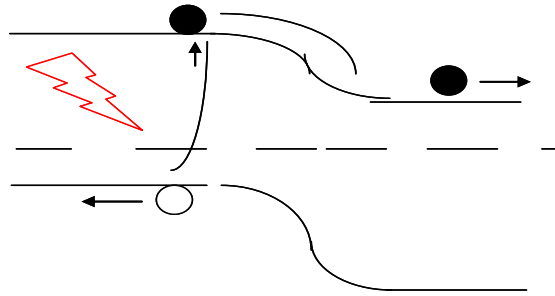


Figure I.10: Effet photovoltaïque.

Lorsqu'un photon qui possède une énergie supérieure ou égale à la bande interdite ($E_{LUMO} - E_{HOMO}$) est absorbé par un matériau organique, une paire électron-trou fortement liés appelée exciton est créée. Ces excitons ont une énergie de liaison plus forte que celle des inorganiques ^[26] car la constante diélectrique des matériaux organiques est plus faible par rapport à celle des inorganiques, ce qui fait qu'une séparation efficace de ces excitons nécessite plus d'énergie, aussi pour qu'elle intervienne l'exciton doit-il être à proximité d'une interface entre le donneur et l'accepteur d'électrons ^[28].

Entre l'étape initiale, où la lumière pénètre dans un convertisseur photovoltaïque organique, et l'étape finale, où d'électrons sont collectés sur les électrodes, plusieurs processus physiques agissent successivement qui déterminent le rendement de la photo conversion (figure I.11). La limitation des rendements actuels se comprend par la description de ces mécanismes.

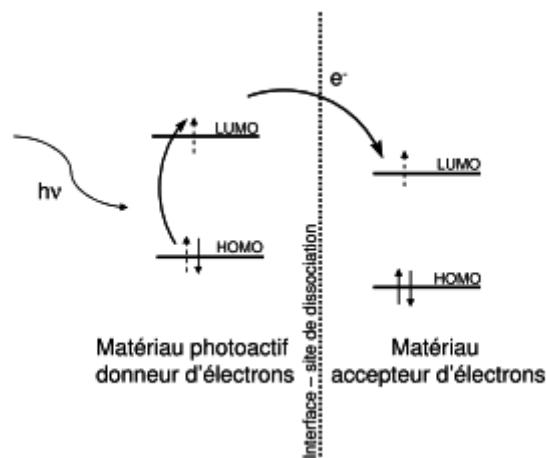


Figure I.11: Mécanismes de la génération de photo porteurs dans une hétérojonction organique

Les différents mécanismes sont représentés sur la figure I.11, et discutés ci-dessous:

1. Absorption des photons par les couches organiques : 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 appelé 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 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 E_{Lex} sont de l'ordre de plusieurs centaines de meV. Il en résulte une difficulté à dissocier les charges qui restent liées à température ambiante. La présence d'un champ électrique local, mesurable par électro absorption [29], est requise pour que s'exerce une force capable de surpasser l'attraction coulombienne.

2. Diffusion des excitons. Les excitons peuvent diffuser à travers le solide en transportant leur énergie d'excitation sur une distance L_D (longueur de diffusion) plus ou moins grande selon le matériau considéré. Si la valeur de L_D peut atteindre 4 μm dans certains matériaux inorganiques présentant des configurations particulières [30], elle est beaucoup plus courte dans les organiques : de l'ordre de 10 nm pour les polymères conjugués, 12 nm pour Tris(8-hydroxyquinolino)aluminium Alq₃ [31] souvent utilisé dans les OLED et comme couche tampon des cellules photovoltaïques organique.

3. Séparation des excitons en électrons et trous par le champ électrique à l'interface. La séparation d'un exciton est produite par un transfert de l'électron du matériau donneur vers le matériau accepteur. Ce processus n'est efficace que lorsque la différence d'énergie $E_{\text{LUMO}}(\text{accepteur}) - E_{\text{HOMO}}(\text{donneur})$ est supérieure à l'énergie de l'exciton, le transfert résultant alors en une perte globale d'énergie pour les deux particules.

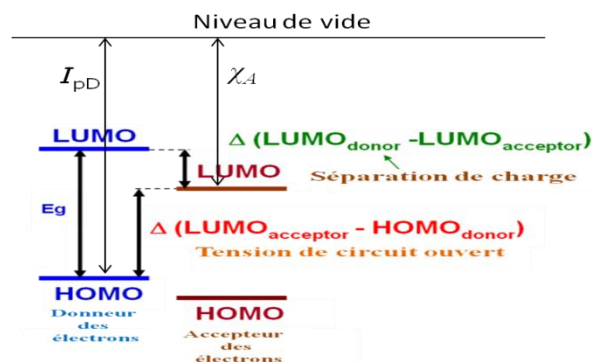


Figure I.12: Les conditions de dissociation des excitons : $E_{\text{ex}} > I_{pD} - \chi_A$

4. Transport des charges vers les électrodes. Ce transport de charges s'effectue via les niveaux HOMO du donneur et les niveaux LUMO de l'accepteur vers les électrodes. 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.

La recombinaison des charges et les interactions avec les atomes et les charges du milieu influent sur la mobilité des porteurs dans les couches organiques. La différence entre les travaux d'extraction des électrodes permet la collection des porteurs de charge sur leurs électrodes respectives.

De manière générale, le transport des charges électriques est amélioré lorsque l'ordre moléculaire augmente ce qui dépend fortement des conditions de dépôt, mais également la pureté des matériaux est primordiale pour obtenir un courant élevé [32]. Les impuretés (oxygène par exemple) agissent comme des pièges qui diminuent fortement les mobilités.

5. Collection des charges aux électrodes respectives. Pour qu'une collecte efficace s'opère, il faut avoir un contact ohmique aux interfaces entre le matériau actif et les électrodes. Une telle situation est atteinte lorsque les interfaces entre l'anode/donneur et cathode/accepteur sont optimisées par des couches tampons, ce qui diminue la résistance série aux niveaux de ces contacts.

3. Caractéristiques des cellules photovoltaïques

3.1. Circuit électrique équivalent

Comme pour tous les composants électroniques, les cellules solaires organiques sont aussi modélisées par un circuit électrique. Une cellule photovoltaïque idéale sous éclairage est modélisée par un circuit électrique constitué d'un générateur de courant I_{ph} (courant inverse proportionnel à la lumière incidente) en parallèle avec une diode :

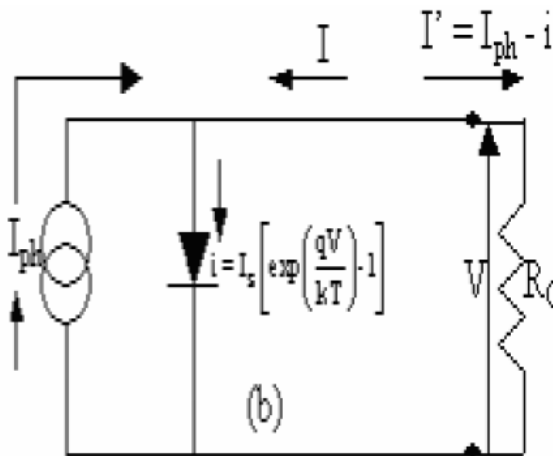


Figure I.13: Circuit électrique équivalent d'une jonction PN idéale sous illumination

Dans l'obscurité, la cellule se comporte comme une diode classique passante ou bloquante (tout dépend de la tension appliquée par rapport à V_{oc}). Elle délivre un courant qui suit l'équation de type Shockley :

$$i = I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{nKT}\right) - 1 \right] \quad \text{Equation 1}$$

Avec :

I_s: courant de saturation sous polarisation inverse

V: $V = V_{\text{appliquée}} - V_{\text{bi}}$ (V_{bi} : est la barrière potentiel interne)

Dans la plupart des cas, les diodes idéales n'existent pas car des résistances parasites apparaissent. Ces résistances concernent celles de contacts (résistivité des électrodes et des interfaces métal-matériau organique) ainsi que les pertes ohmiques dues à la résistivité des couches organiques qui génèrent une résistance non négligeable par rapport à la résistance de charge. Cette résistance est prise en compte, et elle est associée au schéma équivalent sous forme d'une résistance série R_s .

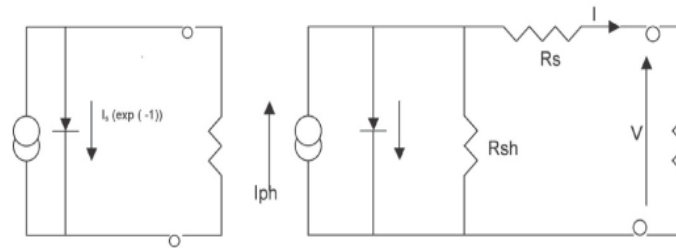


Figure I.14: Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque: a) cellules idéale sous illumination, b) cellules réelle sous illumination

Le circuit équivalent comporte une source de photocourant I_{ph} , une diode jonction p-n ou Schottky qui rend compte du courant à l'obscurité, une résistance série R_s et une résistance shunt R_{sh} . R_s donne une idée sur la conductivité intégrale de la cellule directement liée à la mobilité interne des charges, et la R_{sh} représente les pertes de photocourant à cause des recombinaisons de charges à l'intérieur de la cellule, particulièrement, au niveau des interfaces entre les différentes couches.

Les caractéristiques $I(V)$ des cellules photovoltaïques sont obtenues en mesurant le courant en fonction de la tension appliquée à l'aide d'un générateur. L'allure d'une caractéristique $I(V)$ est présentée sur la figure I.15:

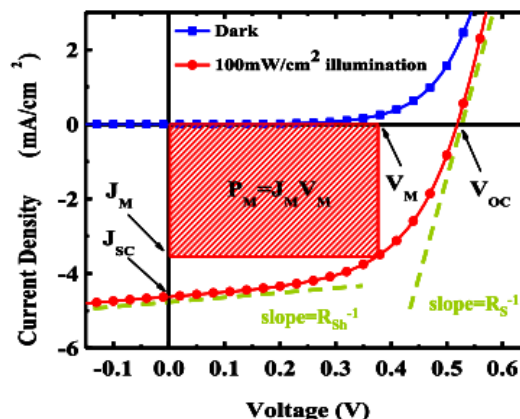


Figure I.15: Caractéristique J-V d'une cellule photovoltaïque sous illumination et à l'obscurité

Avec : **V_{oc}**: Tension de circuit ouvert, **J_{sc}**: Courant de court-circuit, **P_M = V_MJ_M** correspond au produit de la tension et du courant qui donne la puissance maximum délivrée par la cellule, **R_s**: Résistance série, **R_{sh}**: Résistance parallèle

La caractéristique J-V représentée dans la figure I.20 peut être analysée par l'équation de Shockley généralisée correspondant à ce circuit équivalent [33]:

$$J = \frac{1}{1 + \frac{R_s}{R_{sh}}} \left[J_s \left[\exp\left(\frac{V - JR_s}{nK_bT/q}\right) - 1 \right] - \left(J_{ph} - \frac{V}{R_{sh}} \right) \right] \quad \text{Equation 2}$$

J_s est le courant de saturation sous une polarisation inverse, **n** est le facteur d'idéalité de la diode ($n > 0$, mais dans le cas idéal $n=1$), **K_b** est la constante de Boltzmann, **J_{ph}** densité de photocourant et **T** est la température absolue.

On peut aussi calculer la densité de courant de court circuit et la tension de circuit ouvert en apportant les valeurs de J et V à 0 respectivement.

La résistance série **R_s** et la résistance shunt **R_{sh}** peuvent être aussi calculées à partir de la courbe I-V. **R_s** est l'inverse de la pente pour une tension autour de **V_{oc}**, qui doit idéalement être inférieure à 50 Ω, tandis que **R_{sh}** égale à l'inverse de la pente à **V=0**, qui doit être de l'ordre de MΩ. La figure I.16 représente les courbes de caractéristiques I-V pour les cellules idéales et non idéales avec différentes valeurs de **R_s** et **R_{sh}**.

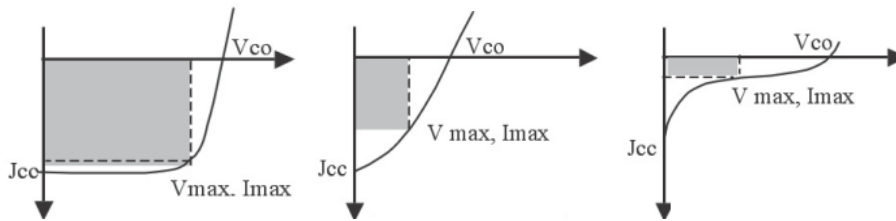


Figure I.16: Caractéristique I-V sous illumination des: **a)** Cellule idéales ($R_s = 0$, $R_{sh} = \infty$), **b)** cellules avec faible R_{sh} , **c)** Cellule avec grande résistance série [34].

3.2. Grandeurs caractéristiques des cellules solaires organiques

D'après ce qu'on a vu sur la figure I.15, les paramètres clés d'une cellule solaire organique, appelés paramètres photovoltaïques et déduits des caractéristique J-V des cellules sont : Tension de circuit ouvert **V_{oc}**, la densité de courant de court-circuit **J_{sc}**, et le facteur de forme **FF**.

3.2.1. Courant de court-circuit **J_{sc}**

J_{sc}, est exprimée en mA/cm^2 , c'est la densité de courant la plus importante que l'on puisse obtenir avec une cellule solaire sans application de tension aux bornes de cette dernière. Elle représente le courant **I_{sc}** délivré par la cellule divisé par sa surface.

La densité de courant est influencée par plusieurs paramètres. Elle augmente généralement avec l'intensité d'illumination, la longueur d'onde λ du rayonnement incident, la mobilité des porteurs, la température ainsi que les matériaux absorbeurs utilisés. C'est un paramètre important pour la détermination de rendement des cellules, et qui est donné par l'équation :

$$J_{sc} = ne\mu E / S \quad \text{Equation 3}$$

n la densité de porteurs de charges (positives et négatives)

e la charge élémentaire

μ la mobilité

E le champ électrique interne

S la surface de la cellule

La densité de courant J_{sc} est un paramètre qui dépend de la mobilité des porteurs de charges libres dans la couche photo active, des électrodes et des interfaces entre eux. De ce fait, et pour prendre en considération l'ensemble des couches constituant les cellules, J_{sc} est donnée à partir de l'expression générale du courant (équation 4), lorsque la tension est nulle :

$$J_{sc} = \frac{1}{1 + \frac{R_s}{R_{sh}}} \left[J_{ph} - J_s \left[\exp\left(\frac{|J_{sc}| R_s}{nKbT / q}\right) - 1 \right] \right] \quad \text{Equation 4}$$

J_{sc} peut aussi être obtenue par l'équation suivante :

$$J_{sc} = \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} EQE \cdot P_{in}(\lambda) \cdot \lambda \cdot d\lambda \quad \text{Equation 5}$$

λ est la longueur d'onde, **q** : la charge élémentaire, **EQE** : le rendement quantique externe.

L'EQE représente le rapport du nombre de porteur de charge générés et le nombre de photons incidents :

$$EQE = \eta_{abs} \eta_{diff} \eta_{tc} \eta_{tr} \eta_{cc}$$

Avec : η_{abs} , η_{diff} , η_{tc} , η_{tr} , η_{cc} sont les rendements d'absorption, de diffusion, de séparation, de transport et de collecte des charges respectivement. Les quatre derniers paramètres représentent le rendement quantique interne IQE (le rendement quantique interne). L'IQE est le rapport du rendement EQE et du rendement d'absorption η_{abs} , c'est à dire le nombre de photons absorbés par la cellule :

$$IQE = \eta_{diff} \eta_{tc} \eta_{tr} \eta_{cc} = \frac{EQE}{\eta_{abs}} \quad \text{Equation 6}$$

3.2.2. Tension de circuit ouvert Voc

La tension de circuit ouvert V_{oc} exprimée en Volts, est comme son nom l'indique, la tension aux bornes de la cellule lorsqu'elle n'est pas connectée à une charge ou lorsqu'elle est connectée à une charge de résistance infinie. Cette tension apparaît pour créer un courant qui s'oppose au photocourant (en circuit ouvert $I=0$). Cette tension dépend du photocourant (I_{ph}) de la manière suivante:

$$V_{oc} = \frac{nKT}{q} \cdot \ln \left[\frac{I_{ph}}{I_s} + 1 - \frac{V_{oc}}{I_s R_{sh}} \right] \quad \text{Equation 7}$$

Dans les cellules photovoltaïques organiques étudiées avec une structure de type Métal-Isolant-Métal, ce paramètre dépend principalement de la différence des travaux de sortie des deux métaux utilisés comme électrodes [35]. Mais lorsque l'on passe au cas des jonctions de type P/N, la valeur de V_{oc} est non seulement liée à la différence des travaux de sortie des électrodes, mais aussi à la différence entre le niveau LUMO et HOMO du donneur et de l'accepteur respectivement [36], par conséquent, des matériaux constituant la couche active :

$$e.V_{oc} = HOMO_D - LUMO_A - \Delta \quad \text{Equation 8}$$

e : charge élémentaire, Δ terme de pertes lié à l'énergie de liaison des excitons [37], ou des pertes radiative et non radiative dépendante de la température [38-40]

Plusieurs paramètres peuvent aussi influencer les valeurs de V_{oc} . La modification de l'interface entre l'anode et l'électrode par des couches tampons semble aussi être un moyen pour l'améliorer, puisque ces couches modifient le travail d'extraction des électrodes [41]. Le choix de ces couches dépend des matériaux (donneur/accepteur) utilisés, ainsi que de leurs niveaux d'énergie, parmi ces matériaux, le fluorure de lithium LiF [42], le bathocuproïne BCP [43] et le PEDOT PSS [44]. Ces couches tampons favorisent les contacts des électrodes avec les semi-conducteurs en diminuant les pertes aux interfaces, améliorent la tension V_{oc} en adaptant les travaux d'extraction, des électrodes/matériaux actifs, et en optimisant la morphologie des couches organiques [45].

3.2.3. Facteur de forme FF

La puissance fournie au circuit extérieur par une cellule photovoltaïque sous éclairage dépend de la résistance de charge (résistance externe placée aux bornes de la cellule). Cette puissance est maximale (notée P_{max}) pour un point de fonctionnement P_M (I_{max} , V_{max}) de la courbe courant-tension (courant compris entre 0 et I_{sc} et tension comprise entre 0 et V_{oc}) (Figure I.15). Ce point P_{max} est obtenu en modifiant la valeur de la résistance externe, quand l'aire du rectangle défini par les axes O_x , O_y et les droites $x=I_{max}$ et $y=V_{max}$ passe par un maximum.

Le nom «facteur de forme» ou «facteur de remplissage» dérive de la représentation graphique (Figure I.15), Il est défini par la relation suivante:

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times J_{sc}} = \frac{V_m \times J_m}{V_{oc} \times J_{sc}} \quad \text{Equation 9}$$

J_m et V_m représentent la densité et la tension au 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 $I = f(V)$ est analogue à celle d'une source idéale. Dans le cas limite $FF = 1$, la puissance extraite de la cellule est maximale.

3.2.4. Rendement des cellules

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 sur la puissance initiale reçue par unité de surface :

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{in}} \quad \text{Avec } P_{in} = 0.1 \text{ W/cm}^2 \quad \text{Equation 10}$$

Donc,

$$\eta = \frac{FF \times V_{OC} \times J_{SC}}{0.1} \quad \text{Equation 11}$$

Le rendement maximal 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 $AM_{1.5}$, d'où la valeur 0.1 W/cm^2 pour P_{in} [46].

4. Différentes technologies de solaires organiques

4.1. Cellules solaire de Grätzel.

Les cellules solaires de type Grätzel ont été développées initialement par l'équipe de Mr Grätzel au début des années 90, et depuis, de nombreux prototypes de panneaux solaires utilisant cette approche ont été mis au point [47]. Il s'agit d'un système photoélectrochimique constitué : i) d'un oxyde semi-conducteur inorganique mésoporeux à large bande interdite tel que le dioxyde de titane TiO_2 (semi-conducteur type n $E_g=3.2\text{eV}$), ii), d'un colorant de synthèse greffé de manière covalente à la surface de l'oxyde pour sensibiliser ce dernier, et iii) d'un électrolyte tel que le couple triiodure/iodure I^-/I_3^- dans l'acétonitrile, le tout étant pris en sandwich entre deux électrodes collectrices dont l'une est transparente (figure I.17).

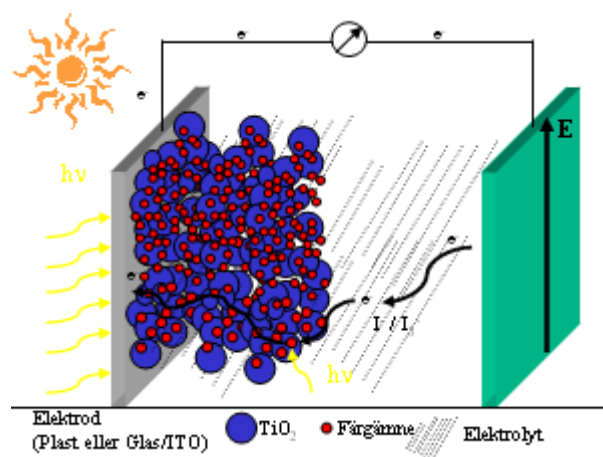


Figure I.17: Structure des cellules organiques de type Grätzel

Le principe de fonctionnement de ces cellules est représenté sur la figure I.18. Un colorant S , greffé à la surface d'un oxyde semi-conducteur poreux nanostructure (de dioxyde de titane) qui agit comme agent éponge pour le colorant, absorbe la lumière qui traverse la photo-anode (électrode transparent), puis il

passé à un état excité S^* (étape 1), et l'électron est ensuite injecté à la bande de conduction de l'oxyde semi-conducteur (étape 2).

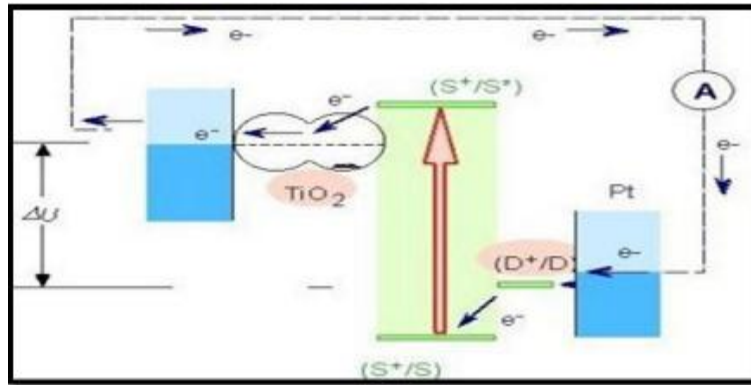


Figure I.18: Principe de fonctionnement des cellules Grätzel

Les électrons ainsi injectés traversent la couche de cet oxyde puis sont recueillis par un collecteur de courant et sont injectés dans le circuit extérieur (étape 3) fournissant ainsi un courant électrique. Le colorant, laissé sous la forme excitée S^+ , échange sa charge positive avec le médiateur Redox I^{3-}/I^- présent dans l'électrolyte pour revenir à son état initial S (étape 4). Puis les ions I^{3-} diffusent vers la contre électrode en FTO (SnO_2 dopé au Fluor, cathode) où ils sont réduits en ions I^- en présence d'un catalyseur au platine déposé sur l'électrode (étape 5).

Le flux d'électrons de la contre électrode CE vers le colorant S via le couple médiateur, est permis par la présence d'un champ électrique interne. La recombinaison de l'électron depuis la bande de conduction de TiO_2 vers le colorant oxydé S^+ est un processus lent, beaucoup plus lent que la réduction de S^0 par le médiateur en solution. De ce fait, la séparation de charge est efficace. En pratique, le niveau HOMO du colorant doit se situer en dessous du niveau énergétique du médiateur redox I^- , et la tension maximale débitée correspond à la différence entre le potentiel d'oxydoréduction du médiateur et le niveau de fermi de semi-conducteur.

La contre électrode la plus utilisée est l'oxyde d'étain SnO_2 déposé sur le verre, plus une couche ultrafine de platine servant de catalyseur à la réduction du médiateur. L'avantage de ce type de cellules est l'utilisation de matériaux à faible coût tel que le TiO_2 , ainsi que la simplicité de fabrication. Et l'inconvénient majeur est la présence d'un électrolyte liquide qui diminue fortement la durée de vie des cellules d'où les nombreux travaux menés de nos jours pour lui substituer un électrolyte solide.

4.2. Cellules solaires organiques de type hétérojonction

Les cellules solaires organiques se distinguent des cellules solaires de Grätzel par leur couche active, qui est constituée seulement de matériaux semi-conducteurs organiques, qui permettent à la fois l'absorption de la lumière et le transport des charges générées vers les électrodes. Dans cette famille, il existe plusieurs types des cellules dépendant de leurs structure et architectures, on trouve : les cellules à hétérojonctions, planes et à milieux interpénétrées.

4.2.1. Structure hétérojonction plane

Ce type de structure est composé de deux matériaux de nature différente mis en contact entre deux électrodes : un qui joue le rôle de donneur d'électrons, et l'autre de l'accepteur qui reçoit les électrons après séparation des excitons au niveau de l'interface entre les deux matériaux organiques (figure I.19). Les électrodes sont choisies de telle sorte que l'on obtienne des contacts ohmiques avec les films organiques. Pour cela, l'ITO, disposant des propriétés importantes de transmission et de transparence, est utilisée comme anode, et la cathode utilisée est en métal réfléchissant de la lumière, tel que l'aluminium ou l'argent [48,49].

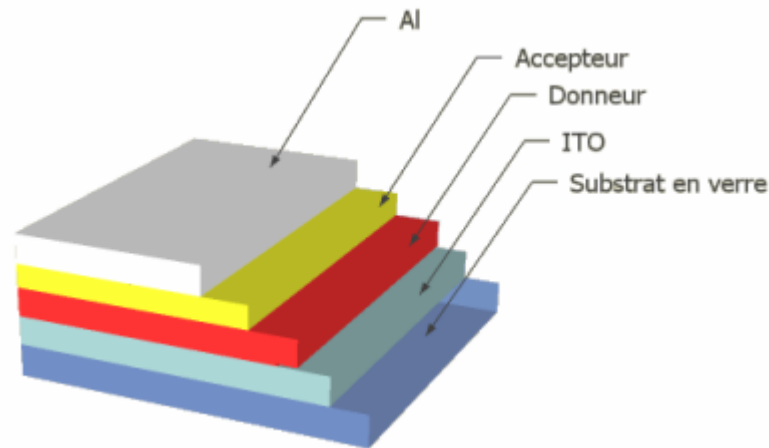


Figure I.19: Structure des cellules hétérojonction en bicouche

Cette structure possède une zone active plus importante à l'interface Donneur/Accepteur par rapport à la structure Schottky, avec l'avantage de l'amélioration de l'absorption lorsque l'absorption du donneur et de l'accepteur sont complémentaires [34]. Le champ électrique créé à cette interface est dû à la différence entre le potentiel d'ionisation du donneur 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, vers l'anode. Pour la réalisation de nos travaux, c'est à des cellules photovoltaïques basées sur cette structure que nous sommes particulièrement intéressés.

Ces cellules sont réalisables par évaporation (sublimation) sous vide. Elles sont à la base des petites molécules appartenant aux familles des phtalocyanines, Oligothiophenes, porphyrines, ainsi que les polymères..., et c'est ce que nous allons voir dans la partie qui concerne les matériaux actifs utilisés dans les cellules photovoltaïques organiques.

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

4.2.2. Structure hétérojonction à milieu interpénétré

Les cellules solaires organiques à réseau interpénétré, appelées aussi structure hétérojonction en volume, consiste en une couche composite de donneur (D) et d'accepteur (A) déposée entre deux électrodes (Figure I.20). Le principal avantage de cette structure est que le mélange des matériaux (donneur - accepteur) permet de multiplier les zones interfaciales entre donneur et accepteur ce qui réduit ainsi les problèmes de pertes par recombinaison des excitons photogénérés loin de l'interface.

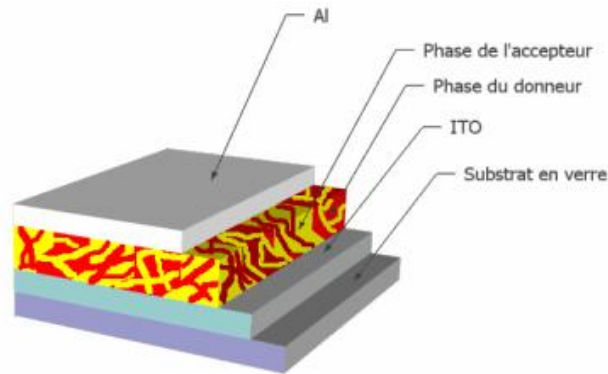


Figure I.20: Structure des cellules hétérojonction en réseau interpénétré

Dans ce type de structure, les excitons générés dans ce mélange sont quasiment tous séparés car les tailles des grains des matériaux sont inférieures aux longueurs de diffusion des excitons. Cependant, ce mélange conduit à de faibles mobilités d'électrons et des trous obtenus après la séparation des excitons, qui doivent franchir des barrières de potentiels à l'interface des grains donneur et accepteur pour atteindre les électrodes [50]. Pour réaliser une telle structure, le couple P3HT/PCBM est souvent utilisé [51-53], des polymères [54,55], et même des petites molécules déposées par co-évaporation [56-59] tel que le CuPc/C₆₀ [60].

IV. Matériaux utilisés dans les cellules photovoltaïques organiques

Comme déjà présenté précédemment, les cellules photovoltaïques organiques, quelque soit leur structure (jonction plane ou milieu interpénétré), sont constituées de plusieurs parties, comme le montre la figures I.21.

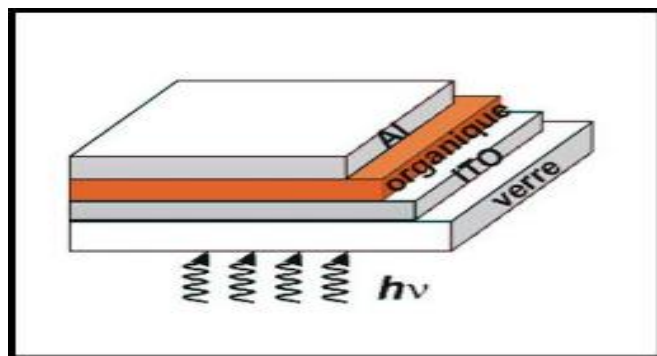


Figure I.21: Structures des cellules solaires organiques

Les cellules sont constituées de deux électrodes (anode et cathode), et d'une couche active qui permet la génération et le transport des charges, et des couches situées aux interfaces électrode/couche organique, afin d'optimiser les contacts.

Dans cette partie, nous allons présenter les différents éléments constitutifs intervenant dans le composant optoélectronique final qui est la cellule photovoltaïque, avec les dernières avancées technologiques pour chaque composante.

1. Les électrodes conductrices et transparentes

1.1. Les oxydes transparent et conducteurs OTC

Au début de vingtième siècle, Bädeker et al ont constaté que les couches minces d'oxyde de cadmium CdO déposées dans une chambre à décharge lumineuse étaient à la fois conductrices et transparentes. De nos jours, plusieurs matériaux OTC sont apparus, citons: In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Cd_2SnO_4 , CdSnO_2, \dots , et qui présentent un bon compromis entre transparence dans le domaine de visible et bonne conductivité électrique lorsqu'ils sont dopés par des éléments pour avoir des oxydes tel que $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, $\text{ZnO}:\text{Al}$, $\text{SnO}_2:\text{Sb}$. Le compromis entre ces deux paramètres (transparence et conductivité) est quantifié par un facteur appelé 'facteur de mérite Φ_m , qui définit le rapport entre la transmission et la résistance carré de film selon la relation de Haacke [61] :

$$\Phi_m = T^{10}/R_{sh} \quad \text{Equation 12}$$

avec : R_{sh} est la résistance carré (Ω/cm^2), T la transmission dans le visible.

La diversité des OTC et de leurs applications correspond au fait que le critère de choix d'un OTC ne dépend pas uniquement du facteur de qualité, mais d'autres critères doivent être satisfaits tels que la stabilité thermique, chimique et mécanique, la toxicité, le coût, les contraintes de mise en œuvre, ou également le travail d'extraction (fondamental pour ce qui concerne l'injection des porteurs) [62].

L'oxyde d'indium dopé étain, ITO, est l'oxyde transparent conducteur le plus utilisé dans les composants optoélectroniques [63]: téléviseurs à écran plat, diodes organiques électroluminescentes ou cellules photovoltaïques. Cet oxyde possède l'avantage d'une transparence optique, de l'ordre de 90% et d'une faible résistivité électrique ($3,3 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$).

C'est un semi-conducteur de type n à bande interdite directe variant entre 3.5 et 4.3 eV [62]. L'ITO est dégénéré, son niveau de Fermi est localisé à l'intérieur de la bande de conduction, ce qui fait que son comportement électrique est quasi métallique. Cette dégénérescence a pour origine deux contributions : la présence des lacunes d'oxygène et le dopage à l'étain en substitution.

La Figure I.22 montre la structure de bande de l'ITO. La large bande formée entre l'état $O 2P$ et $In 5S$ lui permet une transparence importante, tandis que le dopage de la bande dégénérée d' $In 5s$ par des états donneurs de Sn^{3+} introduit une densité de charges libres importante, ce qui améliore la conductivité du matériau [64].

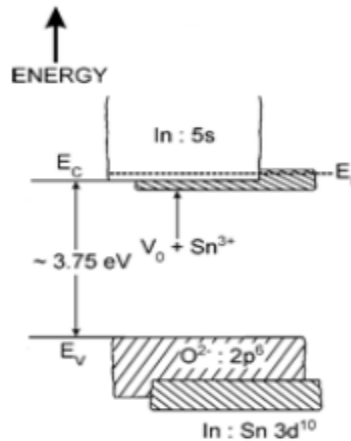


Figure I.22: Structure de bande d' In_2O_3 dopé Sn [64]

Les couches minces d'ITO peuvent être préparées par différentes techniques qui donnent des matériaux ayant des propriétés physico-chimiques fortement dépendantes des conditions d'élaboration. Parmi les techniques utilisées, la pulvérisation cathodique, qui est la plus utilisée pour l'élaboration de films minces d'ITO commercial. Cette technique possède beaucoup d'avantages dont la possibilité de déposer les couches sur des grandes surfaces.

L'évaporation sous vide est aussi une technique utilisée pour le dépôt des films d'ITO à travers deux approches différentes : l'évaporation d'un mélange d' $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$, ou l'évaporation directe d'indium et d'étain métalliques sous atmosphère d'oxygène.

Une autre technique utilisée pour l'élaboration des couches minces d'ITO : le dépôt Chimique en phase vapeur (CVD). Cette technique consiste à mettre un composé volatile du matériau à déposer, en contact soit avec un autre gaz au voisinage de la surface à recouvrir, soit avec la surface en question, de façon à provoquer une réaction chimique donnant un composé solide [65]. Les composés d'indium et d'étain sont entraînés par un gaz inerte (azote) sur le substrat chauffé où ils réagissent avec l'oxygène ou la vapeur d'eau [183]. Ces réactions chimiques, en général l'oxydation, sont activées par la température du substrat.

Un des procédés récemment développé pour le dépôt de l'ITO est la technique sol gel. Elle consiste en l'hydrolyse de composés métalliques dans des solutions alcooliques. Ces composés sont convertis en oxydes par hydrolyse puis par polycondensation durant et après contact du substrat avec la solution déposée [66]. Gallager et al [67,68] ont déposé de l'ITO par sol-gel à partir d'une solution d'indium et d'acétyle acétonate d'étain. Ils se sont aussi intéressés à d'autres précurseurs comme le nitrate d'indium $[\text{In}(\text{NO}_3)_3]_x\text{H}_2\text{O}$ et le chlorure d'étain (SnCl_4). La meilleure conductivité est obtenue pour un film contenant 8% de SnO_2 .

Un recuit des couches d'ITO obtenue par sol gel permet d'améliorer les propriétés des films à travers la densification et la cristallisation des couches minces. Dans ce sens, plusieurs paramètres ont été étudiés, parmi eux, l'atmosphère de recuit (à l'air, sous vide ou sous gaz inerte) [69,70]. Les meilleures propriétés électriques sont obtenues pour des recuits sous atmosphère inerte à des températures qui s'échelonnent de 400°C à 700°C , elles sont aussi fortement dépendantes des épaisseurs des films, ainsi que de la taille des grains.

Chapitre I: L'énergie solaire et les cellules photovoltaïques organiques

L'utilisation de l'ITO comme oxyde conducteur et transparent dans la plupart des composants optoélectroniques est récemment devenu problématique. En effet, le caractère cristallin de l'ITO limite son utilisation pour le développement des cellules photovoltaïques flexibles, puisque sa conductivité se dégrade avec le nombre de cycle de flexion. Ajoutons à cela la demande croissante en indium pour les différentes utilisations de l'ITO, ainsi que les techniques d'obtention d'indium (car In est un sous produit de l'extraction du Zn), tout cela a entraîné des hausses de prix significatives ces dernières années.

Afin de résoudre ces problèmes, et dans le but de réduire les taux d'indium utilisé dans les OTC, des oxydes exempts d'indium ont été développés. Pour cela, d'autres oxydes conducteurs et transparents ont été étudiés afin de remplacer l'ITO, parmi eux, l'oxyde de zinc ZnO. Outre la pulvérisation, il peut être obtenu par différentes techniques tel que « sol gel », les techniques hydrothermales [71-73], le dépôt Chimique en phase vapeur [74,75] et la pulvérisation chimique. Ces techniques peuvent conduire à la formation de nanoparticules, nano fils et divers nano objets.

Le ZnO est un semi-conducteur de type n à large bande interdite. Il cristallise selon une structure wurtzite dans laquelle le zinc est en environnement tétraédrique, tout comme l'oxygène. La découverte de l'utilité de ZnO comme un matériau transparent et conducteur a été faite dans les années 80 [76]. Bien que les films non dopés de ZnO pur possèdent une résistivité de $4.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, leurs propriétés sont instables. Par la suite, l'addition d'Al sous forme d'impureté a permis d'élever de manière significative la stabilité thermique jusqu'à 400°C , et augmente sa conductivité [77]. Le dopage de ZnO avec divers éléments du groupe III tels que Al, Ga, In, les éléments du groupe IV tels que Si, Ge, Ti, Zr et Hf B a été aussi étudié. Le tableau I.3 présente les résistivités et la densité des porteurs obtenus pour ZnO dopé avec des impuretés diverses [78]. Le dopage aluminium et gallium ont généralement permis d'obtenir les résistivités les plus faibles.

Tableau I.3: Résistivité et densité de porteurs dans le ZnO dopé avec différents éléments

Dopants	Concentration de dopant (at.%)	Résistivité ($10^{-4} \Omega \text{cm}$)	concentration des transporteurs ($\times 10^{20} \text{cm}^{-3}$)
Al	1.6-3.2	1.3	15.0
Ga	1.7-6.1	1.2	14.5
B	4.6	2.0	5.4
Y	2.2	7.9	5.8
In	1.2	8.1	3.9
Si	8.0	4.8	8.8
Ge	1.6	7.4	8.8
Ti	2.0	5.6	6.2
Zr	5.4	5.2	5.5
F	0.5	4.0	5.0

Afin de réduire le coût de l'ITO le plus utilisé comme OTC, d'autres structures exemptes d'indium ou avec des taux réduits ont été développées. Dans ce sens, des couches à composition ternaire à base des SnO_2 , In_2O_3 et ZnO ont été étudiées ces dernières années. En général, ces systèmes présentent une conductivité dépendante de leurs compositions chimiques [78].

1.2. Autres types d'anodes

Les polymères conducteurs, largement appliqués dans les transistors et les OLED en couche mince, ont été proposés. Parmi eux, le poly (3,4-ethylenedioxythiophène), noté PEDOT, souvent dopé avec le polystyrenesulfonique PSS à fin de le rendre à la fois conducteur, et soluble en solution [79]. Le problème majeur de ce polymère est l'instabilité quand il est dopé, ce qui conduit à la diminution de ses propriétés conductrices quand il est exposé à des contraintes thermique, optique (UV) ou chimique, ainsi que son caractère hydrophile qui conduit à la dégradation des dispositifs fabriqués à base des matériaux organiques tels que les cellules photovoltaïques organiques [80].

Les nanotubes de carbone (CNT) ont été aussi étudiés. Découverts dans les années 90, ces films sont flexibles et convenables pour des applications dans les domaines de l'électronique organique. Malgré cela, leurs performances sont toujours inférieures à celles des ITO. De fait le meilleur compromis entre la R_{sh} et la transparence obtenue jusqu'à présent est 20-30 Ω/cm et 70%.

Un autre matériau qui est étudié comme anode est le graphène. Il a une forme de feuillet dispersée en deux dimensions, il est constitué d'atomes de carbone hybridés sp^2 , il possède une bande interdite de 0eV et une épaisseur de 0.34 nm. La combinaison de feuillets de graphène conduit à une R_{sh} expérimentale de 300 Ω , tout en maintenant une transparence de 90% [81].

Récemment, les réseaux de nano fils de métal, tels que des nano fils d'argent [82] ou de cuivre [82], ont été largement étudiés, et ils ont montré une grande capacité à remplacer l'ITO commercial souvent utilisé aujourd'hui. Ils rassemblent les avantages de la faible résistance carrée, la grande transparence ainsi que la flexibilité mécanique. Parmi les avantages aussi, on peut citer le processus de fabrication de ce genre de films qui est majoritairement basé sur des méthodes de chimie douce [83,84]. Généralement, les films des nano métal ont une rugosité de surface importante, ce qui est indésirable pour des applications photovoltaïques organiques. En plus, la stabilité électrique de ces films constitue aussi une limitation, puisque les nano fils de métaux, d'argent ou de cuivre, peuvent être corrodés par des réactions telles que l'oxydation, ce qui conduit à l'augmentation de la résistivité électrique des films par la formation de phases isolantes qui affaiblissent les contacts entre les nano fils.

1.3. Anodes flexibles

Les cellules solaires organiques souples ont aussi attiré beaucoup d'attention en raison de leur légèreté, flexibilité qui leur ouvrent de nouveaux champs d'applications [85-87]. Parmi les éléments clés de ce genre de cellules, l'utilisation d'électrodes transparentes flexibles.

Bien que les films cristallins d'ITO présentent une faible résistivité ($1-3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$) et une transmission optique élevée (80-83%) dans la zone du visible, la plupart des cellules photovoltaïques organiques flexibles

ont été fabriquées académiquement et industriellement sur des films d'ITO amorphe qui possède une résistivité assez élevée ($5-7 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$), en raison des limitations de température lors de la fabrication des couches sur des substrats flexibles tels que le polyéthylène téréphtalate (PET) et le polyéthylène (PES) [88]. Le coût élevé de l'indium et les faibles propriétés mécaniques sont les principaux inconvénients que rencontre l'utilisation des électrodes flexibles d'ITO dans ce genre de cellules [89]. Pour ces raisons, les différents types d'électrodes transparentes tels que le PEDOT: PSS [90], les nanotubes de carbone (NTC) [91], le graphène [92,93], les nano fils d'Ag [94-96], et les structures Oxyde-Métal-Oxyde [97,98] déposées sur des substrats flexibles sont abondamment étudiées.

1.4. Les électrodes

La combinaison d'un oxyde de forte transmission dans le visible et d'un métal d'excellente conductivité pris en sandwich, (oxyde/métal/oxyde O/M/O) semble être une approche intéressante. La couche de métal doit être mince mais continue, dans le but d'avoir une transmission et conductivité élevées.

Au départ, l'idée était d'augmenter la conductivité des films d'ITO. En fait, si ces couches permettent la réalisation des dispositifs très efficaces dans le cas de petite surface, dans le cas des grandes surfaces, la conductivité limitée de l'ITO induit l'apparition d'une résistance série, ce qui réduit les performances de ces dispositifs [99]. Pour remédier ce problème, il a été proposé d'augmenter la conductivité de l'ITO par l'introduction d'une couche mince métallique prise en sandwich entre deux couches minces d'ITO (ITO/M/ITO) [100].

Puis, afin de limiter l'utilisation de l'ITO, il a été proposé d'utiliser d'autres oxydes conducteurs et transparents OTC [101,102]. Mais afin d'éviter la pulvérisation cathodique comme technique privilégiée de dépôt des OTC, et pour tenir compte du travail d'extraction des électrodes, des structures multicouches de type Oxyde1/Métal/Oxyde2 (O/M/O') et même Diélectrique1/Métal/Diélectrique2 (D/M/D') sont proposées [99], ce qui a permis d'atteindre des propriétés optiques et électriques très prometteuses, ainsi qu'une injection efficace des charges, surtout, lorsqu'elles sont appliquées dans les OPV et les OLED [103]. Nous discuterons plus amplement sur ces structures dans le chapitre VI.

2. Les matériaux actifs

2.1. Généralités

Pour le bon fonctionnement des cellules, et comme déjà discuté dans les parties précédentes, les matériaux utilisés doivent avoir des propriétés de transports importantes afin de pouvoir amener les charges (électrons et trou) aux électrodes et les injecter dans un circuit extérieur. Pour cela, deux types de matériaux sont donc nécessaires : les matériaux transporteur de trous et les matériaux transporteur d'électrons.

Les semi-conducteurs organiques sont constitués de composés moléculaires conjugués à base de carbone, d'hydrogène, d'azote, d'oxygène, leur permettant d'avoir des propriétés optiques et électriques telles que le transport de charge, l'absorption et l'émission de la lumière. La figure I.23 montre la structure moléculaire et les spectres d'absorption de plusieurs petites molécules organiques, qui sont couramment utilisées, comme matériau actif dans les cellules solaires organiques. Ces matériaux actifs pour des applications

photovoltaïques sont généralement classés selon leur fonction en tant que donneurs ou accepteurs d'électrons ou de couches bloqueuses d'électrons.

Pour les cellules photovoltaïques à hétérojonction, l'accepteur d'électrons le plus utilisé, et que nous avons utilisé dans notre travail est le fullerène C_{60} . Déposé essentiellement par évaporation sous vide, le C_{60} est une excellente molécule acceptrice d'électrons, dans les cellules photovoltaïques organiques à structures hétérojonction, du fait de sa grande mobilité électronique, la longueur de diffusion des excitons importante, ainsi que la complémentarité de son spectre d'absorption avec la plupart des matériaux donneurs d'électrons [60,104-106].

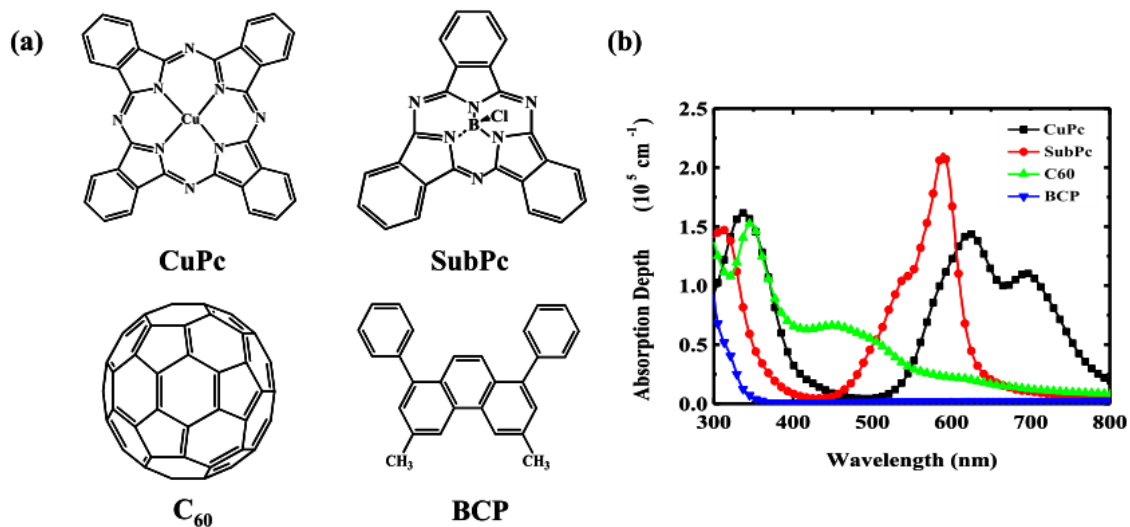


Figure I.23: Structures moléculaires (a) et spectre d'absorption (b) des petites molécules souvent utilisées dans les cellules photovoltaïques organiques à structures hétérojonction [107]

Pour une mise en œuvre par voie humide, Wudl [108] a synthétisé des dérivés du C_{60} qui par une fonctionnalisation devient beaucoup plus soluble dans des solvants usuels. Entre autres, PCBM ([6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester) et PC₇₀BM ([6,6]-phenyl-C₇₁-butyric acid methyl ester) sont aujourd'hui largement utilisés pour la réalisation des cellules photovoltaïques organiques de structure interpénétrées.

Les matériaux les plus utilisés comme matériaux actifs dans les cellules solaires organiques appartiennent à plusieurs familles (les phtalocyanines, les Oligothiophene, et les polymères). Ces matériaux doivent avoir des propriétés optiques qui leur permettent une forte absorption dans le domaine du visible à travers des systèmes conjugués, afin de créer des charges, et de les transporter. D'autre part, ces matériaux doivent être facilement mis en œuvre par sublimation sous vide ou par voie humide (dépôt d'une solution sur un substrat à la Tournette, spin coating).

Le travail de Tang a ouvert la porte vers l'utilisation de la famille des phtalocyanine (MPc). Ces matériaux sont considérés comme de premier choix pour la fabrication de ce type de cellules photovoltaïques. Ces matériaux, tels que CuPc [109] et ZnPc [110], SubPc [111], ClAlPc [112] SnPc [113], PbPc [114] sont largement

Chapitre I: L'énergie solaire et les cellules photovoltaïques organiques

utilisés comme donneurs d'électrons. Leurs propriétés optique, électrique [115] ainsi que leurs stabilités [116], dépendent de la nature de l'atome central de métal M [117].

Avec différents métaux M, ces matériaux montrent des caractéristiques différentes en ce qui concerne les spectres d'absorption, le niveau d'énergie et même la structure moléculaire. Mutolo et al ont utilisé le SubPc comme matériau donneur d'électrons. Par rapport à la molécule plane de CuPc, le SubPc a une structure en forme de cône non plane et qui peut être déposée suivant différentes orientations, ce qui entraîne une forte dépendance entre le niveau d'énergie et les conditions de dépôt [118]. Avec sa forte absorption, une cellule de structure SubPc/C₆₀ donne un rendement de 2,1%, et un Voc (0.97V) [112]. Salzman et al a utilisé le chloroaluminium phtalocyanine (ClAlPc) en tant que donneur d'électrons afin d'étendre le spectre d'absorption vers le proche infrarouge. Le rendement de la cellule atteint 2,1% [113].

Dans notre travail, nous avons utilisé la phtalocyanine de cuivre CuPc. Sa bande interdite de 1.76 eV fait que ce matériau possède une bonne absorption dans le domaine du visible et le maximum de l'absorbance se situe à une longueur d'onde d'environ 650 nm.

D'autres familles de matériaux sont aussi utilisées telles que les porphyrines [119], merocyanines [120] et les polymères tels que les PPV [121], les polypyrroles [122], et le poly(N-vinylcarbazole) (PVK) [123] caractérisé par sa faible absorption dans le bleu.

De manière générale, les cellules à structure hétérojonction à base de polymères présentent des faibles rendements de conversion et cela est dû aux problèmes de recombinaison des porteurs photo générés. En outre, la mobilité d'électrons dans les polymères utilisés dans les cellules photovoltaïques est faible par rapport à celle des trous. La non-efficacité de la séparation des charges photo-induites et les problèmes de transport des charges sont à l'origine du faible rendement obtenu avec ces matériaux [124].

Actuellement, dans le domaine du photovoltaïque organique, le matériau le plus utilisé le poly (alkyl-3 thiophènes) P3HT (figure I.24). Ce polymère a une bonne solubilité, une bonne stabilité et des propriétés optoélectroniques importantes avec une bande interdite allant de 1.7 à 2.1 eV [125].

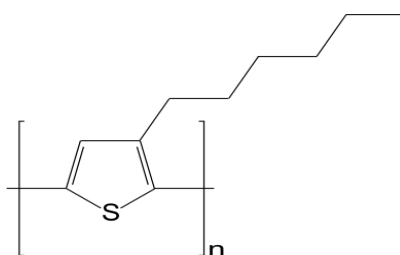


Figure I.24: Polythiophène utilisés dans les cellules solaires organiques –P3HT

La figure I.25 donne les niveaux d'énergie HOMO et LUMO des principaux matériaux organiques utilisés dans les cellules solaires organiques en les comparant avec les électrodes communément appliquées pour l'anode (ITO) et la cathode (Al). On peut remarquer que la valeur la plus faible des bandes interdites est celle de P3HT.

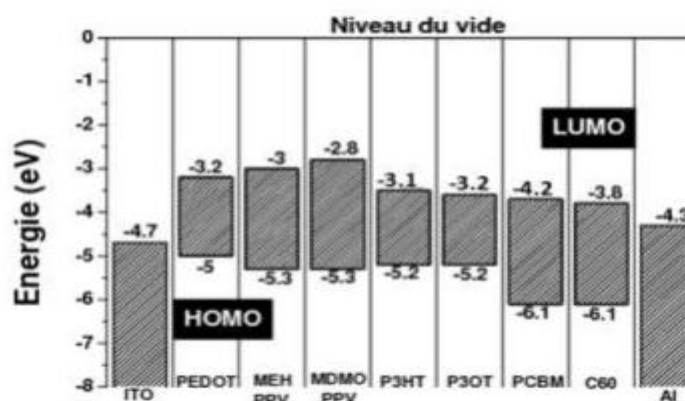


Figure I.25: Diagrammes des bandes d'énergie des polymères conjugués et accepteurs utilisés dans les cellules solaires organiques ^[125]

Une autre famille de matériaux utilisée comme donneurs d'électrons, les polymères conjugués à base de thiophène. Ces matériaux ont attiré une attention considérable au cours des deux dernières décennies en raison de leurs propriétés physicochimiques: faible largeur de bande interdite, conductivité importante, ce qui fait qu'ils sont largement utilisés dans des applications électroniques ^[126]. En plus de leur grande stabilité qu'ils soient dopés ou pas, la facilité de modification structurelle du squelette du polymère est un atout majeur.

Dans la partie suivante, nous allons présenter les matériaux organiques que nous avons utilisés comme donneurs d'électrons. Ces matériaux qui sont synthétisés par des laboratoires partenaires.

2.2. Matériaux organiques étudiés

2.2.1. L'Oligothiophene TTB

Cette famille des matériaux, les plus utilisés, possède généralement l'avantage d'être de très bonnes propriétés de transport de charge et d'absorption. Les oligomères conjugués basés sur des dérivés de thiophène ont fait l'objet de plusieurs études, à travers l'utilisation de différente structure uni, bi et tridimensionnelle.

L'alternance des unités de donneur d'électrons, de niveau HOMO supérieures, et d'accepteur d'électrons, de niveaux LUMO inférieurs, dans le squelette d'un matériau a été proposé par Havinga et al, dans le but d'avoir des semi-conducteurs de faible bande interdite grâce au transfert de charges entre ces unités ^[127,128]. Les molécules et les polymères organiques de structure D-A-D (donneur-accepteur-donneur) sont les classes les plus importantes des matériaux conjugués pour être appliqués dans différents domaines technologiques ^[129], en particulier, le domaine de photovoltaïque organique ^[130]. Dans ces matériaux, le donneur et l'accepteur d'électrons sont connectés par une variété d'architecture. La nature de donneur et de l'accepteur peuvent être choisie de telles façons à obtenir une variété de matériaux avec des propriétés physicochimiques semblables, et les thiophènes, souvent choisis pour jouer le rôle de donneur d'électrons, possèdent un intérêt majeur pour être appliqués dans ce domaine ^[131].

La polymérisation de ces molécules à travers les liaisons π et les interactions intramoléculaires par les liaisons hydrogènes constitue une stratégie importante pour avoir des matériaux nano structurés

unidimensionnels [132] avec des longueurs suffisantes, et qui possèdent une conductivité et transport de charges importantes [133-135]. Le couplage électronique entre le donneur et l'accepteur de ces chromophores élargis leurs utilisation pour le développement des molécules dipolaires et quadripolaires utilisées dans des applications d'optique non linéaire [136], mais en particulier, dans les cellules photovoltaïques organiques, surtout, pour les chromophores dans lesquels des unités aromatiques de donneur et accepteurs d'électrons sont introduites pour aboutir à des semi-conducteur à faible bande interdite (gap) [137], qui possèdent une absorption et des mobilités de charges importantes [138].

Les Oligothiophene à structures bidimensionnelles sont aussi des matériaux intéressants pour le photovoltaïque organique [139-141]. Dans ces systèmes, le cœur central, qui possède une structure plane et rigide, contribue à l'amélioration de la délocalisation électronique intramoléculaire, et impose une orientation préférentielle quasi verticale par rapport au substrat lorsqu'ils sont déposés par sublimation, ce qui favorise les interactions intermoléculaires, et par conséquent, l'absorption de la lumière et le transport de charge.

Les Oligothiophene tridimensionnels ont également été testés dans le domaine des cellules photovoltaïques organiques. L'idée est de préparer des matériaux semi-conducteurs présentant des propriétés de transport de charge isotropes en tirant profit d'interaction intermoléculaire entre les branches des molécules [142]. Bien que ces matériaux soient difficilement solubles dans les solvants organiques, la réalisation des cellules organiques à base de ces matériaux nécessite souvent des dépôts par évaporation sous vide.

Pour notre étude, l'Oligothiophene utilisé comme donneur d'électrons est le 5-[2,6-bis(E-2-{3',4'-di-n-hexy [2,2':5',2''-terthiophen]-5-yl} vinyl)-4H-pyran-4-ylidene] pyrimidine-, 4,6(1H, 3H, 5H) tri-one, qu'on notera par la suite **TTB**, dont la structure chimique est présenté dans la Figure I.26, et synthétisé par l'institut des science des matériaux à Bangalore en Inde.

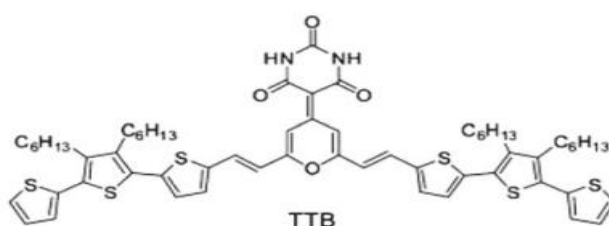


Figure I.26: Structure chimique de **TTB**

Ce matériau, synthétisé selon le procédé décrit dans le travail de Raja Bhaskar Kanth Siram et al [132], est un chromophore de structure donneur-accepteur-donneur qui tend à s'auto-organiser grâce aux liaisons entre le donneur et l'accepteur, et aussi à l'interaction intramoléculaire par les liaisons hydrogène entre les unités de l'acide barbiturique (voir figure I.27) pour aboutir à des molécules conjuguées [132].

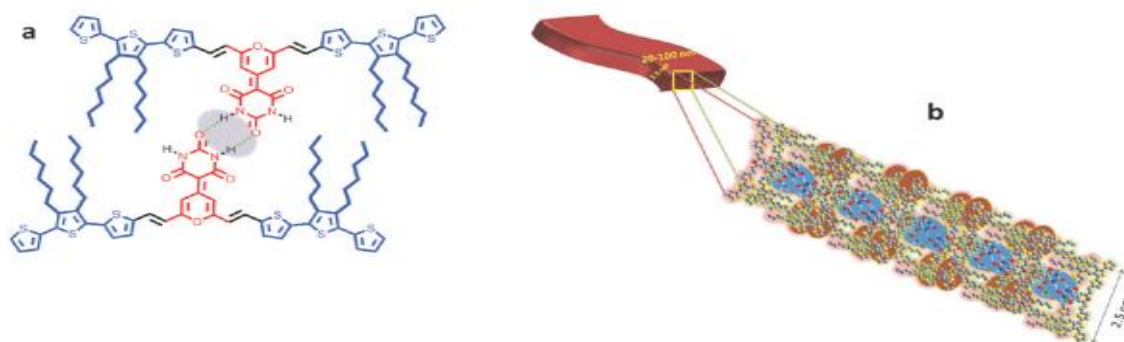


Figure I.27: Représentation schématique des liaisons hydrogène (a) auto-organisation de dérivé de TTB à des nano rubans (b).

Comme le montre le schéma de la figure I.27, les unités de l'Oligothiophene qui jouent le rôle de donneurs d'électrons sont les responsables des interactions d'empilement n-n, et le groupement acide barbiturique est le responsable des interactions hydrogènes. L'explication plausible de la formation de nano rubans pourrait être l'interaction supramoléculaire le long des unités planes des dimères par des interactions n-n (interactions en face-à-face des unités planaires) le long des deux dimensions, pour former ainsi un grand assemblage macroscopique de type nano rubans (Figure I.27.b), qui possède des propriétés de transport de charge importante.

La figure I.28 montre l'absorption de TTB mesurée dans le chloroforme et en couche mince déposée par spin coating. Le spectre UV-visible de TTB montre l'existence de deux bandes d'absorption à 390 et 517 nm.

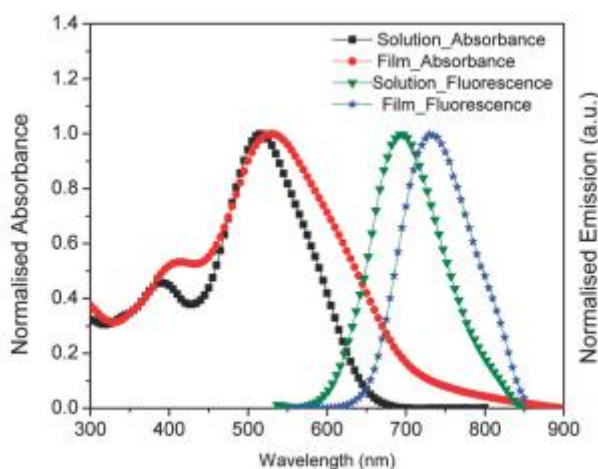


Figure I.28: Spectre UV-visible et de fluorescence de TTB dans le chloroforme et comme film.

La longueur d'onde courte correspond à la transition π - π^* , et la plus longue au transfert de charge intramoléculaire ICT. Le spectre d'absorption de film de TTB montre les mêmes bandes d'absorption observées en solution, avec un effet bathochrome due à l'aplanissement de la molécule à l'état solide [132], et le spectre d'émission montre des bandes à $\lambda_{\max} = 693$ nm et $\lambda_{\max} = 733$ nm dans le chloroforme et en couche mince respectivement.

La figure I.29 montre les spectres DRX de film de TTB déposé sur le SnO_2 par spin coating à partir de chloroforme, puis séché à 60°C pendant 10 min. Les résultats montrent que le TTB est fortement cristallisé

avec la présence des pics à $2\theta = 4.9, 12.9,$ et $17.2,$ avec des espacements de $19.6 \text{ \AA}, 6.8 \text{ \AA},$ and $5.1 \text{ \AA},$ respectivement.

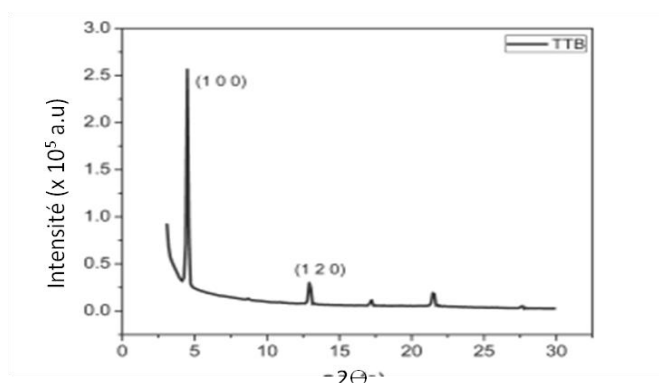


Figure I.29: Spectre de diffraction de rayon X de film de TTB déposé sur le SnO₂

Le premier pic est indexé avec le plan réticulaire (100), indiquant la direction de croissance préférentielle de film, tandis que le pic à $2\theta = 12.9$ correspond au plan (120).

Les propriétés électrochimiques de TTB ont été analysées par voltamétrie cyclique enregistrés dans une solution de dichlorométhane et tétrahydrofuran pour les cycles d'oxydation et de réduction de TTB, utilisant des vitesses de balayage de (50, 100, 200, et 500 mV/s), et une électrode de travail de carbone vitreux.

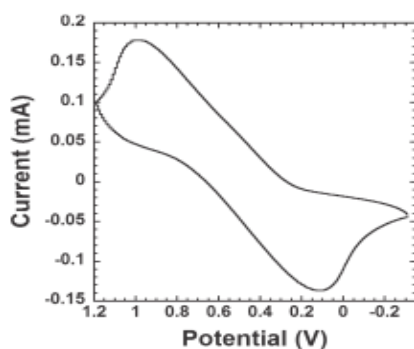


Figure I.30: CV d'oxydation de TTB à une vitesse de balayage de 100 mV/s.

De la figure I.30 on remarque qu'une seule réaction réversible est observée avec un potentiel d'oxydation $E_{1/2}$ à 0.54 V (par rapport au couple ferrocène/ferrocérium) indépendamment de la vitesse de balayage.

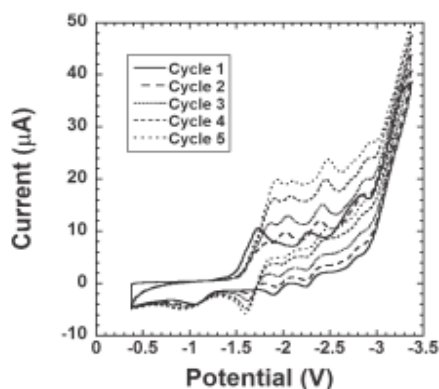


Figure I.31: CV de réduction de TTB à une vitesse de balayage de 100 mV/s.

Le processus de réduction de TTB dissout à tétra-hydrofurane est aussi déterminé à une vitesse de balayage de 100 mV/s (figure I.31). Durant les mesures, le processus de réduction est le même pour toutes les vitesses de balayage (c'est pour cela seule les résultats obtenues avec 100 mV/s sont présentées), et la position de pic de réduction se déplace vers des potentiels négatifs quand on augmente le nombre de cycle. Cependant, les résultats de voltamétrie cyclique montrent qu'un nouveau pic apparait et devient de plus en plus stable avec les cycles, ce phénomène peut être expliqué par l'existence des réactions chimiques lors de ce processus, correspondant à une réaction d'agrégation qui conduit à la formation d'un dendromètre [132].

Le potentiel de réduction $E_{1/2}$ calculé de la molécule de TTB est de 1.61 V, tandis que celui de l'espèce après agrégation de la molécule est de 1.75 V relativement au potentiel de couple ferrocène/ferrocérium. D'après ces résultats, les valeurs correspondantes d'HOMO et LUMO de TTB sont respectivement 5.91 eV et 3.91 eV [132].

2.2.2. Le tri-phénylamine TDCV-TPA

Durant les deux dernières décennies, plusieurs études se sont largement intéressées aux dérivés des triphénylamine (TPA) [143]. Des efforts considérables, surtout de domaine de synthèse organique, ont conduit au développement de nombreuses classes de composés à base de TPA, et qui sont utilisés comme transporteurs de trous ou des matériaux électroluminescents [144]. En raison de la non coplanarité des trois substituants de phényles, les dérivés de TPA peuvent adopter une configuration en trois dimensions, et leur combinaison avec des systèmes linéaires de conjugaison π conduit à l'obtention des matériaux amorphes avec des propriétés optiques et de transport de charge isotropes.

Les molécules de forme étoile constituées d'un cœur de TPA et substitués par des Oligothiophènes ou des phenylthiophènes ont été largement étudiées [143-145]. Ces matériaux sont appliqués comme des transistors organiques à effet de champs (OFETs) [146], ainsi que le domaine de photovoltaïque organique, puisque des molécules de forme étoile à base de TPA contenant des groupes nitro ou des groupes accepteurs diméthylboryl ont été synthétisés à cet effet [143]. Lorsque ces molécules sont utilisées comme donneurs d'électrons dans des cellules hétérojonctions à structure bicouche, un rendement de 0,1% à 440 nm, où les molécules absorbent principalement [143].

Le matériau que nous allons utiliser comme donneur d'électrons est synthétisé par le Groupe des Systèmes Conjugés Linéaires de l'institut de technologie moléculaire MOLTECH ANJOU, Université d'Angers France [146]. Il s'agit de Tris[4-(5-dicyanométhylidène-méthyl-2-thienyl)phényl]amine, un composé de dérivé thienylènevinylène triphénylamine avec des groupes périphériques de dicyanovinylène. Ce matériau, qu'on notera dans ce qui suit TDCV-TPA, possède la forme d'une étoile avec un cœur à base de TPA et des branches de thienylènevinylène, dont la structure chimique est représentée dans la figure I.32 [20].

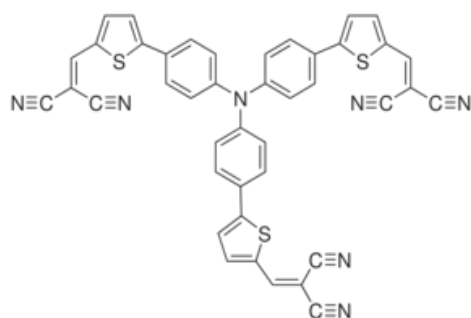


Figure I.32: Structure chimique de TDCV-TPA

Cette molécule a été conçue dans le but de (i) profiter des propriétés de transport des trous de dérivés TPA^[147-149] et celle des oligothiénylènevinylenes^[150] (ii) d'étendre le spectre d'absorption du donneur vers des longueurs d'onde via un transfert de charge intramoléculaire^[151], de (iii) confère un potentiel d'oxydation élevé au donneur, et ainsi de conserver une tension en circuit ouvert élevée pour les cellules solaires résultantes^[152].

Le spectre de la molécule TDCV-TPA en solution (figure I.33) possède deux bandes d'absorption situées à 368 nm et 509 nm, correspondant respectivement à la transition π - π^* et au transfert de charge intramoléculaire ICT^[146]. Lorsque ces mesures sont effectuées sur les films de TDCV-TPA, un déplacement bathochrome est observé, et ces bandes apparaissent plutôt à 382 nm et 538 nm, ce qui peut être expliqué par la configuration des molécules à l'état solide.

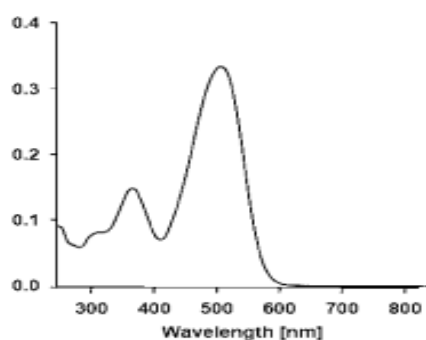


Figure I.33: Spectre d'absorption UV-Vis de TDCV-TPA obtenue en solution de CH_2Cl_2

La bande interdite E_g de matériau a été déterminée à partir de spectre optique des couches minces préparées sur le verre par évaporation thermique sous vide poussé, et une valeur de 1.78 eV a été obtenue.

Les propriétés électrochimiques de la molécule TDCV-TPA ont été analysées par voltamétrie cyclique (CV) dans le chlorure de méthylène, en présence de Bu_4NPF_6 comme un électrolyte support (figure I.34).

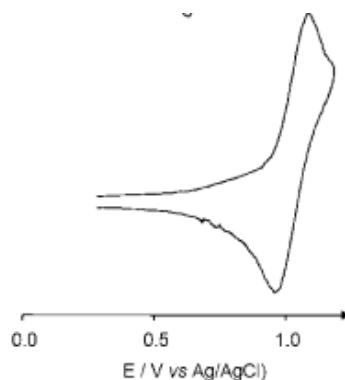


Figure I.34: CV de TDCV-TPA mesuré à $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ de concentration 0.10 M, avec une vitesse de balayage de 100 mV/s.

Les mesures ont montré que le pic cathodique de matériau apparaît à -1.23 V, tandis que l'anodique apparaît à un potentiel égal à 1.06 V, ce qui correspondent à des valeurs d'HOMO et LUMO de 5.8 eV et 4.02 eV respectivement ^[146].

3. Les couches tampons (couches d'interface)

Les performances des cellules solaires organiques dépendent d'un certain nombre de facteurs liés à la nature des matériaux utilisés dans les cellules, que ça soit les matériaux actifs ou les électrodes, dont le rôle est la collecte des charges.

Mais le bon fonctionnement des cellules photovoltaïques nécessite l'amélioration de la qualité des contacts entre les matériaux organiques actifs et les électrodes, pour assurer une collection de charges efficace ^[153]. Plusieurs travaux ont été menés pour optimiser ces interfaces, dont la conclusion générale est que les performances des cellules photovoltaïques organiques et leurs durées de vie sont fortement dépendantes de l'état des électrodes, de leurs propriétés intrinsèques, ainsi que des interfaces électrodes/couches organiques ^[154].

La sélectivité de l'extraction des charges au niveau des électrodes se fait grâce à l'introduction de couches tampons entre les électrodes et le matériau actif. Nous discuterons des rôles de ces couches appelées tampons dans les parties suivantes.

3.1. Rôles des couches tampons

Dans cette section, nous allons discuter en détail les principaux rôles qui peuvent être joués par les couches tampons ^[155]:

3.1.1. Minimisation de la barrière d'énergie entre le matériau actif et les électrodes

L'utilisation de couches tampon n'a pas débuté dans le domaine du photovoltaïque organique, puisque ces couches ont été beaucoup étudiées dans le domaine des OLEDs, dans le quel l'injection efficace des charges dépend de la barrière d'énergie à l'interface entre l'électrode et le semi-conducteur organique. Cette barrière influe sur le courant de la diode ^[156], d'où la nécessité d'abaisser sa hauteur par l'optimisation de cette

interface par l'introduction de couches tampons au niveau des contacts électrode/matériaux actifs, afin d'obtenir un contact ohmique et ainsi d'améliorer la collection des charges aux électrodes.

Afin de mieux comprendre ce phénomène, nous allons discuter les différents mécanismes mis en jeu aux niveaux des interfaces métal/semi-conducteur dans les deux cas de contacts : ohmique et rectifiant, et qui dépendent du type de semi-conducteur utilisé ainsi que la position relative des niveaux de Fermi entre ce dernier et l'électrode, autrement dit, des valeurs de ψ_{sc} et ψ_m :

ψ_{sc} : L'énergie nécessaire pour arracher un électron du semi-conducteur, donné par la relation suivante :

$$\Psi_{sc} = E_{vide} - E_{f,sc} = E_{f;sc} \quad \text{Equation 13}$$

avec $E_{f,sc}$ est le niveau de fermi d'un matériau semi-conducteur

ψ_m : Le travail d'extraction de l'électrode (métal), correspondant à l'énergie nécessaire pour arracher un électron au métal et s'écrit:

$$\Psi_m = E_{vide} - E_m = E_m \quad \text{Equation 14}$$

Les métaux sont représentés par leurs niveaux de Fermi, et le semi-conducteur par ses bandes de valence et de conduction, correspondant aux niveaux HOMO et LUMO pour les semi-conducteurs organiques.

Cas de contact ohmique :

Un contact ohmique se forme entre un semi-conducteur de type p et un métal lorsque le travail d'extraction de celui-ci Φ_{sc-p} est inférieur à celui du métal ψ_m (Figure I.35).

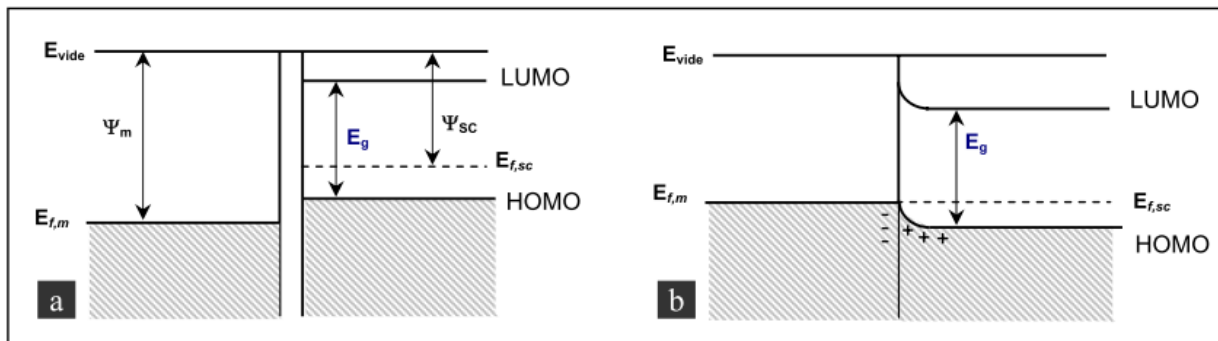


Figure I.35: Schéma énergétique d'un contact ohmique entre un métal et un semi-conducteur de type p :
a) avant contact. b) après contact.

Lorsque ces deux matériaux sont mis en contact, les électrons passent de la bande de valence du semi-conducteur au métal jusqu'à l'alignement des niveaux de Fermi, par conséquent, il se forme une zone chargée positivement dans le semi-conducteur et une autre chargée négativement dans le métal, ces zones restent d'une épaisseur très faible à cause de la mobilité des charges, mais elles assurent un passage du courant dans les deux sens sans aucune préférence de direction.

Dans le cas d'un semi-conducteur de type n, un contact ohmique est atteint lorsque son travail d'extraction ψ_{sc-n} est supérieur au travail d'extraction du métal ψ_m . Et contrairement au premier cas, les niveaux de Fermi sont alignés par diffusion d'électrons cette fois du métal vers le semi-conducteur.

Dans le cas de l'absence d'une barrière potentiel au contact, la relation entre le courant et le voltage est linéaire aux faibles voltages. La pente de la courbe $\text{Log } I = f(\text{Log } V)$ est égale à 1, et le comportement est décrit par la loi d'Ohm (cf. Équation I-4):

$$J_{ohm} = qn_0\mu E_a \quad \text{Equation 15}$$

Avec : q la charge, n_0 densité de porteurs générés thermiquement, μ la mobilité, E_a champ appliqué ($E_a = V/d$ avec V est le potentiel appliqué, d est l'épaisseur de la cellule).

Dans le cas des matériaux organiques, une caractéristique ohmique peut être obtenue aux faibles tensions et aux températures lorsque le courant est transporté par sauts d'électrons excités thermiquement d'une molécule à une autre. Cette condition n'est plus vérifiée à la limite de charge d'espace, lorsque la densité des charges injectées devient si élevée que le champ, due à l'accumulation des charges entraînent la formation d'une charge d'espace qui limite le courant (Space charge limited current SCLC). Dans ce cas, la loi de Child est dominante, et en l'absence des pièges, on a :

$$J_{SCLC} = \left(\frac{9}{8}\right)\epsilon_R\epsilon_0\mu\left(\frac{V^2}{d^3}\right) \quad \text{Equation 16}$$

d est l'épaisseur de la cellule, ϵ_0 et ϵ_r sont les permittivités dans le vide et relative respectivement, V la tension appliquée, μ la mobilité des charges.

Le régime SCLC se produit dans une cellule lorsque, au moins, un des contacts est capable d'injecter localement des densités de charges importantes par rapport à celle injectées par le matériau dans un état d'équilibre thermique sans injection des charges. On a :

$$J_{SCLC} = \left(\frac{9}{8}\right)\epsilon_R\epsilon_0\left(\frac{N_c}{N_t}\right)\left(\frac{V^2}{d^3}\right)\exp\left[-\frac{[E_c - E_t]}{KT}\right] \quad \text{Equation 17}$$

N_c est la densité d'état effective dans la bande (ici la bande de conduction), et N_t et la concentration totale des seuls pièges dominants, $(E_c - E_t)$ est l'énergie d'activation de pièges d'électron [157].

Cas de contact Schottky :

Dans le cas contraire, un contact Schottky, ou dit rectifiant, apparait lorsque le travail d'extraction de semi-conducteur ψ_{sc-p} est supérieur à celui de métal ψ_m (cf. Figure I.36).

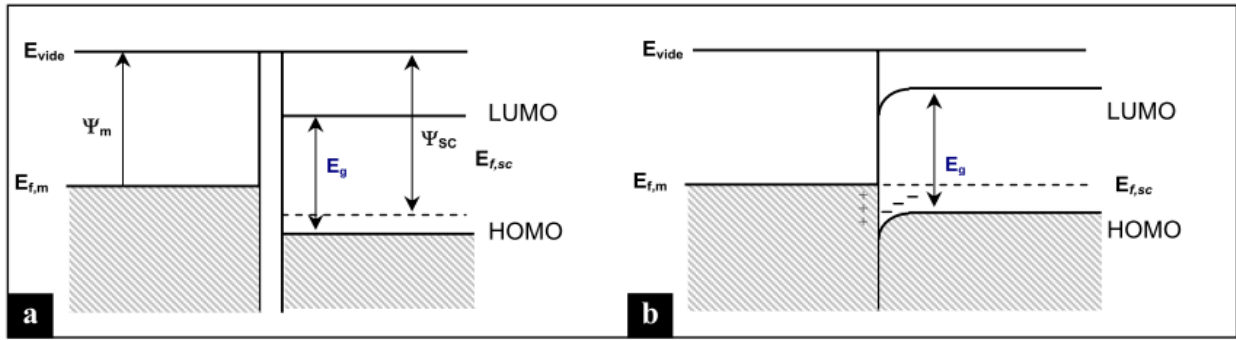


Figure I.36: Schéma énergétique d'un contact rectifiant entre un métal et un semi-conducteur de type p : a) avant contact. b) après contact.

Lorsque ces deux matériaux sont mis en contact, les électrons passent du métal à la bande de valence du semi-conducteur jusqu'à égalisation des niveaux de Fermi, cette migration qui engendre l'appauvrissement en trous d'où la courbure des bandes HOMO et LUMO, par conséquent, une zone de charge d'espace (ZCE) apparaît au niveau de l'interface entre le métal et le semi-conducteur, suivi par l'apparition d'un champ électrique interne opposé au mouvement des porteurs.

Dans le cas d'un semi-conducteur de type n, le contact rectifiant est atteint lorsque son travail d'extraction ψ_{sc-n} est inférieur à celui du métal ψ_m . Cette fois les électrons s'écoulent des bandes du semi-conducteur vers le métal, jusqu'à l'alignement des niveaux de Fermi, d'où la création d'une zone de dépeuplement à l'interface semi-conducteur/métal.

Dans le cas de contact redresseur, les caractéristiques densités de courant-tension dans le sens direct peuvent être décrites par la théorie de l'émission thermo-ionique:

- Lorsque la tension appliquée est nulle, les porteurs de charges peuvent franchir les barrière de potentiels établies avec les interfaces des électrodes par l'effet d'agitation thermique. La densité de courant est donnée par la loi de Dushman -Richardson :

$$J = AT^3 \exp(-\Phi / kT) \quad \text{Equation 18}$$

Avec : **A** constante de Richardson modifiée, **T** température absolue, **K** constante de Boltzmann, Φ différence entre le travail de sortie du métal et l'affinité électronique du semi-conducteur

- A basse tension, c'est à dire lorsque R_s est négligeable, nous avons:

$$J = J_s \left(\exp\left(\frac{eV}{bKT} - 1\right) \right) \quad \text{Equation 19}$$

- A des tensions importantes, la résistance série R_s de la cellule s'applique on a:

$$J = J_s \left(\exp\left(\frac{e(V - JR_s)}{bKT}\right) \right) \quad \text{Equation 20}$$

Avec J_s est la densité du courant de saturation inverse ^[158]:

$$J = A^* T^2 \exp\left(\frac{\Phi_b}{KT}\right) \quad \text{Equation 21}$$

Avec m^* masse effective, A^* constante de Richardson-Schottky, Φ_b hauteur de la barrière.

$$A^* = \frac{4\pi q m^* k^2}{h^3} \quad (120 \text{A/cm}^2\text{K}) \quad \text{Equation 22}$$

3.1.2. Formation d'un contact sélectif des porteurs de charge

Parmi les rôles aussi assuré par les couches tampons, il y a la sélectivité du transport de charges aux niveaux des interfaces avec les électrodes. Dans le cas de la couche tampon anodique, cela permet une extraction efficace des trous et un blocage d'électrons circulant dans la direction opposée à la cathode. Il y a donc deux types de couches tampons utilisées dans le domaine ^[159,160], selon leur positionnement dans la cellule : Une couche transporteuse d'électrons qui possède des propriétés de blocage des trous, et l'autre transporteuse des trous et qui bloque les électrons.

3.1.3. Détermination de la polarité des cellules

Depuis le développement des cellules photovoltaïques organiques à structure inverse, l'ITO a pu jouer le rôle de la cathode en plus de son rôle en tant qu'anode dans les structures classiques, permettant l'extraction des trous et d'électrons respectivement. Ce double rôle de l'ITO qui possède un travail d'extraction entre 4.5-4.7 eV, positionné entre les niveaux HOMO et LUMO de la plupart des matériaux photovoltaïques organiques, est assuré par la nature et le travail d'extraction de la couche tampon introduite à son interface avec le matériau organique ^[161], ce qui conduit à la modification de la polarité des cellules sans tenir en compte la nature des électrodes. Et de la même façon, la nature des charges extraites au niveau de la cathode est gérée par la nature de la couche tampon insérée entre la cathode et le matériau actif.

3.1.4. Limitation des réactions et de la diffusion de quelques éléments des électrodes dans la couche active

Comme déjà discuté dans des parties précédentes, la diffusion des ions des électrodes dans la couche active conduit à la création des courants de fuites et contribue à la détérioration de quelques matériaux organiques utilisés comme couches actives dans les cellules photovoltaïques organiques ^[162,163]. La réactivité de ces éléments à l'interface peut modifier les propriétés de ce contact, et peut être aussi l'une des causes conduisant à la formation d'une barrière énergétique à cette interface, ce qui se traduit par une forme en S observée dans les caractéristiques I-V des cellules ^[164,165]. Pour cela, l'introduction d'une couche tampon entre les électrodes et la couche active contribue à la limitation des ces réactions, et évite aussi la diffusion des ions à l'intérieurs des cellules.

3.1.5. Redistribution de la lumière dans les cellules: « Adapteur optique »

Les matériaux donneur d'électrons dans les cellules photovoltaïques doivent avoir une forte absorption à fin que la création des excitons soit maximale. Cette absorption est affectée par d'autres facteurs tels que l'épaisseur de la couche active ainsi que la distribution de champ optique, dont la position du maximum

d'intensité doit coïncider avec à l'interface de l'heterojunction, la région principale dans laquelle se fait la dissociation des excitons, ce qui augmente le photocourant.

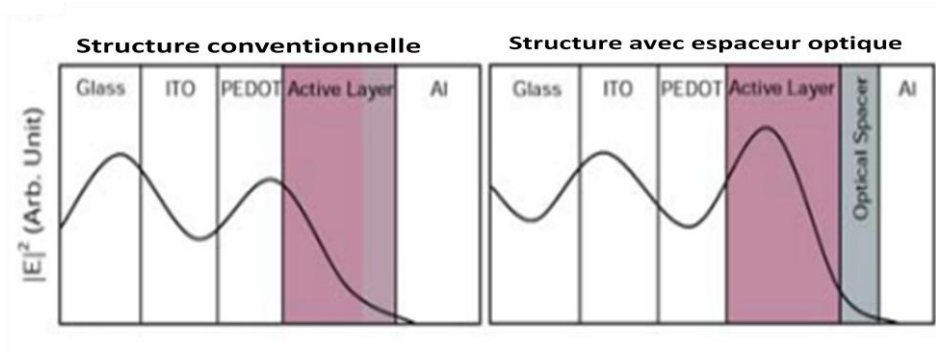


Figure I.37: Représentation schématique de la distribution spatiale du carré du module du champ électrique optique $|E|^2$ à l'intérieur d'une cellule de structure avec et sans espaceur optique ^[166]

L'introduction d'une couche tampon qui joue le rôle d'un adaptateur optique peut avoir une action directe sur les photocourants générés dans les cellules (cf figure I.37), surtout avec des couches active de faibles épaisseur et faibles mobilités ^[167]. Ces couches contribuent à la localisation de l'intensité maximale du champ optique au plus près de l'interface entre le donneur et l'accepteur, ce qui améliore la densité de courant de court circuit J_{sc} .

Plusieurs couches tampons ont été utilisées tel que le trioxyde de tungstène (WO_3) ^[168], le fluorure de lithium (LiF) ^[42] en tant que couche d'injection d'électrons, ou PEDOT: PSS ^[39,169], ZnO ^[170]. Ces couches ont été utilisées non seulement pour séparer la couche active des électrodes, mais aussi pour redistribuer le champ électrique optique à l'intérieur de la cellule.

Par exemple, Meiss et al ont montré que l'utilisation d'une couche de Alq_3 , avec un épaisseur de 60 nm, comme matériau d'adaptation entre le matériaux actif et la cathode a permis la redistribution du champ optique et l'accroissement de l'absorption de la couche active, ce qui améliore la densité de courant jusqu'à 50% ^[171].

3.2. Matériaux utilisés comme couches tampons

Nous allons présenter dans cette partie les différents matériaux utilisés comme couches tampons dans les cellules solaires organiques.

3.2.1. Couches tampons anodiques

Le matériau initialement le plus utilisé comme couche tampon anodique était le PEDOT : PSS déposé sur l'ITO par couchage rotatif ^[172]. C'est un semi-conducteur organique de type p dans le quel le PEDOT est dopé par le PSS en vue d'améliorer ses propriétés de conductivité. Cependant, l'instabilité et l'acidité intrinsèque de ce matériau peut induire la dégradation des dispositifs organiques ^[173-175].

Vu ces inconvénients, il est indispensable de remplacer le PEDOT:PSS par d'autres couches tampons anodiques, caractérisées par leur compatibilité de fabrication et des propriétés de surface qui impliquent un impact positif sur les performances des cellules photovoltaïques organiques.

Chapitre I: L'énergie solaire et les cellules photovoltaïques organiques

Une couche fine de l'or peut être utilisée comme couche tampon dans les cellules de structure ITO/Au/CuPc/C₆₀/Alq₃/Al, ce qui conduit à un contact ohmique entre l'ITO et le donneur d'électrons. En effet, une étude au sein de notre laboratoire a montré que l'insertion d'une fine couche d'or ($\Phi_{Au} = 5.1\text{eV}$) entre l'ITO ($\Phi_{ITO} = 4.5\text{eV}$) et CuPc ($\text{HOMO}_{CuPc} = 5.2$) minimise la barrière d'énergie et conduit à un contact ohmique au niveau de cette interface, ce qui conduit à l'amélioration des performances des cellules photovoltaïques organiques [176,177].

Les couches fines d'oxydes de métaux de transition (MoO_3 , V_2O_5 et WO_3), ont été utilisées avec succès pour modifier l'interface entre l'anode et le matériau actif. Ces matériaux peuvent être utilisés comme couches anodiques pas seulement dans les cellules organiques conventionnelles, mais aussi dans les structures inverses puisque ils peuvent être facilement sublimés au dessus des couches actives organiques.

L'oxyde de tungstène est un matériau qui fonctionne comme une bonne couche collectrice de trous [178,179], mais malgré les succès de l'utilisation de ces matériaux, les mécanismes d'amélioration sont en cour de discussion.

L'oxyde de molybdène a été largement utilisé comme couche interfaciale [180,181,103], et c'est ce que nous allons discuter en détails dans le chapitre II. Ici nous nous contentons de présenter les autres couches tampon possibles.

Jing-Shun Huang et al [182] ont utilisé l'oxyde de vanadium V_2O_5 déposé par voie liquide comme couche interfaciale anodique. Les résultats ont montré que le V_2O_5 améliore les performances des cellules inverses à base de P3HT/PCBM due à l'élimination efficace des courants de fuite au niveau de l'interface anode/matériau actif. En plus de cela, il améliore la collection et le transport des trous, ce qui conduit à l'augmentation des valeurs des paramètres photovoltaïques des cellules (V_{oc} , FF, J_{sc}). Une autre propriété que possède la couche V_2O_5 est qu'il agit aussi comme un adaptateur optique, ce qui améliore l'absorption des rayons lumineux par la couche active et augmente la J_{sc} .

L'oxyde de nickel est un semi-conducteur transparent de type p, il a une bande interdite de 3.6eV, et un travail d'extraction de 5.0 eV [183]. La large bande interdite permet au NiO de former une barrière d'énergie face à la collection d'électrons. L'insertion de la couche de NiO sur l'anode (ITO par exemple), modifie son travail d'extraction, forme un contact ohmique au niveau de l'interface anode/matériaux actif, transporte efficacement les trous [183].

Sun-Young Park et al ont montré que l'insertion d'une couche tampon de NiO déposée par pulvérisation améliore les performances des cellules photovoltaïques organiques [184]. L'effet de cette couche insérée entre (ITO) et la couche active a été systématiquement examiné pour accroître l'efficacité et la stabilité des cellules photovoltaïques organiques. La caractérisation de la couche de NiO déposée par pulvérisation a montré qu'il s'agissait d'un semi-conducteur de type p avec une résistivité de $2,7 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$. L'insertion d'une couche de NiO d'épaisseur de 5 nm a donné lieu à un rendement et un facteur de forme plus élevé que $2,8 \pm 0,1\%$ et $0,62 \pm 0,02$, respectivement, que ceux obtenus avec le PEDOT:PSS. De même la durée de vie des cellules avec la couche NiO était 3 fois plus élevée.

La couche de NiO est utilisée aussi comme couche transporteuses des trous entre l'oxyde de zinc dopé aluminium AZO utilisé comme anode dans les cellules à structure interpénétrées à base de P3HT/PCBM [185].

La couche est déposée par pulvérisation RF à température ambiante, et un rendement de 3.15% est obtenu avec une épaisseur optimale de 20 nm.

Des semi-conducteurs organiques sont aussi utilisés comme couches tampon anodique. Le Poly tétrafluoroéthylène (PTFE) forme un dipôle à l'interface anode/matériaux actif, ce qui diminue la barrière d'énergie et facilite ainsi l'extraction des trous ^[186]. Le poly (diphénylamine) sulfoné (SPDPA) a également montré aptitude de former un contact ohmique avec le P3HT, et il améliore aussi sa cristallinité et la mobilité de ses charges ^[187].

T. Hori et al ^[188] ont utilisé un dérivé de phtalocyanine C6PcH2 dans les cellules photovoltaïques interpénétrées. Le mélange C6PcH2-PCBM est déposé à la tournette. Les résultats ont montré que l'insertion d'une couche tampon de MoO₃ entre l'électrode positive et le matériau actif, donne un FF et un rendement de 50% et 3.2% respectivement.

Des cellules de structure P3HT:PCBM sont aussi étudiées avec l'insertion de CuPc et MoO₃ comme double couche anodique ^[189]. Le rôle de MoO₃ été l'extraction des trous et la réduction des résistances aux interfaces, tandis que l'introduction de CuPc à pour rôle d'élargir le domaine d'absorption de la couche active. L'utilisation de 12 nm et 6 nm de MoO₃ et CuPc respectivement a permis d'obtenir un rendement de conversion des rayons lumineux de 3.76% (sous illumination AM1.5G 100 mW/cm²).

L'oxyde de Graphène (Graphene Oxide- GO), obtenu par une réaction d'oxydation du graphène, est un matériau qui a montré des propriétés importantes lorsqu'il est utilisé comme couche anodique bloqueuse d'électrons dans les cellules solaires organiques ^[190]. Il possède une bande interdite de 3.6 eV et des niveaux HOMO et LUMO de 5.2 eV et 1.6 eV respectivement, avec un travail d'extraction compris entre de 4.9 et 5.1 eV mesuré par la microscopie à sonde de Kelvin ^[190].

3.2.2. Couches tampons cathodiques

Peumans et Forrest ^[60] ont montré que l'introduction d'une fine couche organique de bathocuproïne (BCP), appelée la couche bloqueuse d'excitons, entre le C₆₀ et la cathode améliore significativement les performances des cellules. Avec une cellule de structure ITO/PEDOT:PSS/CuPc/BCP/Al, un rendement de 3.6% est obtenu. Il est supposé que le BCP bloque la diffusion des excitons vers la cathode, ce qui augmente la probabilité de leurs dissociation.

Outre la BCP, pour améliorer la fiabilité des cellules, Hong et al ont utilisé le tris-8-hydroxy-quinolino aluminium (Alq₃) à la place de BCP en tant que couche cathodique permettant le blocage des excitons et le transport d'électrons ^[191]. Cette couche permet aussi la protection de la couche active vis-à-vis à l'évaporation de la cathode, ainsi que la diffusion des molécules d'oxygène et de l'eau.

Une étude a été menée au sein de notre laboratoire à fin de comparer l'effet de BCP et Alq₃ utilisés comme couche bloqueuse d'excitons, EBL, dans des cellules de structure classique ITO (100 nm)/Au (0.5 nm)/CuPc (35 nm)/C₆₀(40 nm)/EBL/Al(100 nm)). Morsli et al ont montré que l'insertion d'une épaisseur entre 8-9 nm des différentes couches bloqueuse d'excitons améliore significativement les performances des cellules (figure I.38), par rapport à celle des cellules sans EBL ^[192].

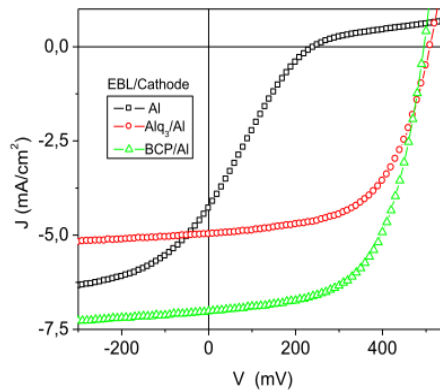


Figure I.38: Caractéristiques J-V sous illumination AM1.5 (100 mW/cm²) des cellules classique ^[192]

Les résultats ont montré que les deux matériaux bloquent efficacement les excitons dans les deux configurations des cellules.

Dans le cas des cellules classiques, il a été proposé que ces couches permettent d'éviter d'endommager le film de l'accepteur d'électrons lors du dépôt de la cathode. Cependant, l'épaisseur optimale de ces couches est entre 8-9 nm, ce qui est trop épais pour permettre le transport de charge par effet tunnel. Ainsi, il a été suggéré que le transport de charge dans ces EBL est dû à la diffusion de l'aluminium lors du dépôt de la cathode ^[193]. Une étude par XPS a montré effectivement la présence de l'aluminium dans la couche tampon ^[194], ce qui peut donc induire des niveaux d'énergie dans la bande des EBL, ce qui pourrait justifier la capacité d'électrons de traverser la couche tampon isolante d'épaisseur égale à 9 nm. Une autre possibilité est que la diffusion de l'Al peut être sous forme de filaments, ce qui conduirait à une augmentation de la conductivité des EBL.

Il reste de signaler que l'amélioration de J_{sc} lors de l'insertion de ces couches peut être expliquée par le rôle qu'elles peuvent jouer comme adaptateur optique, permettant de maximiser le rayonnement lumineux au niveau de la couche active ^[192].

D'autres matériaux sont utilisés comme couches bloqueuse des excitons tel que le bathophenanthroline (Bphen) ^[195], 2-(4-biphenyl)-5-(4-tert-butyl-phenyl)1,3,4-oxidiazole (PBD).

TiO_x et ZnO sont aussi utilisés comme couches transporteuses d'électrons, bloqueuses de trous, dans les cellules inverses ^[196,197]. M. S. White et al ont couvert l'ITO avec une couche de ZnO, avec l'utilisation de l'argent comme anode, ce qui a donné un rendement de 2.58% ^[196], du au fait que la couche cathodique de ZnO a montré une grande efficacité de collection d'électrons à travers la cathode (ITO), ainsi que son rôle à augmenter le rendement quantique interne IQE ^[198]. Les performances de ZnO comme couche tampon cathodique dans les cellules solaires inverses dépendent de la taille des grains de la couches qui est elle même influencée par les techniques et les conditions de leurs préparations. L'utilisation des nanoparticules de ZnO donne des cellules stables de rendement de 3.5% ^[199].

Les performances des cellules inverses avec utilisation de couches d'interface cathodiques d'oxyde de titane amorphe et anatase ont aussi été étudiées. Les résultats ont montré que les cellules avec le TiO₂ donnent un rendement de 2.82% supérieur à celui obtenu lorsque l'oxyde de titane amorphe TiO_x est utilisé (2.13 %).

Cette différence peut être expliquée par la différence de densité de charges entre les deux matériaux [200].

L'oxyde de titane déposé par voie aqueuse est aussi utilisé comme couche cathodique dans les cellules inverses, avec l'utilisation de la double couche PEDOT:PSS/Au comme couche anodique [201]. La réduction de courant de fuite sous polarisation inverse indique que le blocage des trous par les couches de TiO_x est efficace, et un rendement de 3.1% est obtenu. Le solvant utilisé lors de dépôt de TiO_x par voie aqueuse est un paramètre important. L'utilisation d'un éther de Polyoxyethylene tridecyl (PTE) améliore la solvatisation de précurseur de TiO_x , ce qui conduit à des meilleurs contacts, par conséquent, une amélioration de facteur de forme due à la réduction de la résistance série et l'augmentation de la résistance shunt [202].

Les couches ultrafines de métaux, thermiquement évaporés, sont aussi testées comme couche tampons cathodiques [203]. Les métaux les plus employés pour constituer les électrodes (l'aluminium, l'argent, l'or...) sont généralement interfacés avec d'autres métaux, tels que le calcium (Al/Ca et Ag/Ca), le magnésium (Al/Mg) et le titane (Au/Ti). Le but est de former une combinaison d'un métal ayant un travail d'extraction faible avec des métaux tels que Ag et Al à fin de diminuer leur travail d'extraction ainsi que de prévenir la diffusion des atomes des électrodes dans la couche photoactive des dispositifs photovoltaïques [204]. Les performances les plus faibles sont obtenues lorsque l'aluminium et l'argent seuls sont utilisés comme électrodes, mais avec l'introduction des couches d'interface des quelques métaux (Mg, Ca, Ba, LiF), les performances sont nettement améliorées, ce qui peut être expliqué par la diminution du travail d'extraction des cathodes, ainsi que leur protection de la couche active vis-à-vis à la diffusion des ions lors du dépôt des électrodes. L'autre avantage de ces métaux apparaît lorsque le travail d'extraction du métal est plus petit que le niveau d'énergie LUMO de la couche active, ce qui conduit au dopage de la couche active par des charges de type-n, par exemple, le dopage des molécules de C_{60} par du Mg [204].

Les sels métalliques tel que le fluorure de lithium LiF et le carbonate de césium Cs_2CO_3 sont aussi utilisés comme des couches interfaciales cathodiques. Le LiF, utilisé comme couche tampon cathodique dans les structures conventionnelles a permis l'amélioration des performances photovoltaïques des cellules [205], due à la formation d'un dipôle à cette interface qui diminue la barrière d'énergie.

Le LiF a été largement utilisé dans le domaine des OLED, puisque il permet le dopage de la couche d' Alq_3 dans la structure $\text{Alq}_3/\text{LiF}/\text{Al}$. C'est un effet positif qui permet d'améliorer la conductivité des matériaux organiques, mais il a aussi un effet défavorable qui diminue la durée de vie des dispositifs organiques. Pour cela, un autre sel à base de césium est introduit, connu par son faible taux de diffusion par rapport au Li, ce qui améliore la durée de vie des dispositifs organiques l'employant.

Le carbonate de césium Cs_2CO_3 , caractérisé par ses propriétés de transparence, est utilisé comme couche tampon cathodique dans les cellules photovoltaïques organiques à structure inverse. Ce matériau permet la diminution du travail d'extraction de l'ITO à travers la formation d'un dipôle comme le montre la figure I.40 [206, 207]. L'utilisation de cette couche dans les cellules solaires inverses améliore le transfert de charge au niveau de l'interface de la cathode induite par la formation de ce dipôle, ce qui conduit à l'amélioration de J_{sc} et la diminution de la résistance série, tandis que V_{oc} [207] augmente à cause de faible travail d'extraction de la cathode (ITO) ce qui permet l'alignement des niveaux de Fermi [205].

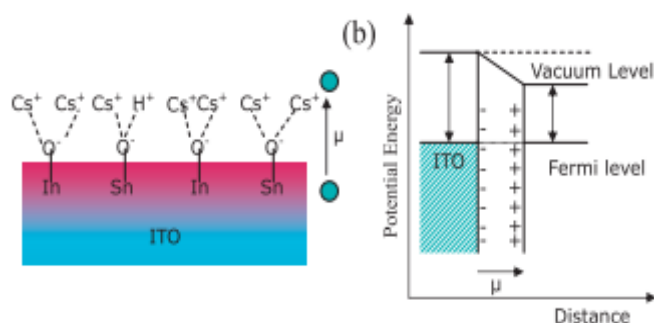


Figure I.40: Schéma de formation de dipôle sur la surface de l'ITO et son effet sur le travail d'extraction

Deux mécanismes sont proposés pour expliquer la formation de ce dipôle de structure O-Cs (voir la figure 40) : i) l'ion de métal positif est directement attiré par l'oxygène, le plus électronégatif de l'ITO, surtout après le processus de traitement par UV-ozone, ou ii) la liaison O-Cs remplace le groupe hydroxyle de la surface de l'ITO par la réaction chimique : $-OH + M^+ \rightarrow -O-Cs + H^+$ [206].

V. Conclusion

Nous avons pu cerner grâce à ce premier chapitre les tenants et les aboutissants du développement de l'énergie photovoltaïque, et l'importance qu'elle aura dans le monde de demain. L'ensemble des différentes technologies permettant de produire de l'électricité d'origine photovoltaïque a été présenté, ainsi que le principe physique même de cette production. Les grandeurs physiques associées aux cellules photovoltaïques, les différentes structures, ainsi que les matériaux utilisés dans les différentes composantes des cellules photovoltaïques organiques.

La suite de ce manuscrit présente la réalisation des cellules photovoltaïques organiques à structures multicouches par évaporation sous vide, à base de petites molécules appartenant aux différentes familles telles que les phtalocyanines (commerciale), Oligothiophenes, porphyrines et les triphénylamines, ces matériaux qui ont été synthétisés par différents laboratoires partenaires. Le but majeur de notre travail est l'amélioration des performances des cellules par l'optimisation de l'interface entre les différentes anodes utilisées et les matériaux donneurs d'électrons, par l'utilisation des différentes couches tampons.

Notre stratégie repose sur l'étude de l'effet de ces couches tampons sur les propriétés physicochimiques, optiques, et électriques des couches organiques. Poursuivant ces objectifs, deux type de couches tampons ont été utilisées :

Au cours du chapitre 2, une couche de MoO₃ sera utilisée comme couche interfaciale anodique entre l'ITO et les différents donneurs d'électrons, nous étudierons en détail l'effet de ce matériau sur les performances des cellules, ainsi que les mécanismes mis en jeu conduisant à une telle amélioration.

Le chapitre 3 s'intéressera à l'utilisation d'iodure de cuivre CuI comme couche tampon permettant d'optimiser l'interface ITO/matériaux actifs. Et de la même façon, l'effet de cette couche sur les paramètres photovoltaïques sera étudié profondément.

Le chapitre 4 sera consacré à l'utilisation des nouvelles électrodes conductrices et transparentes comme anode des cellules photovoltaïques organiques à base de couple CuPc/C₆₀. Des oxydes conducteurs et

Chapitre I: L'énergie solaire et les cellules photovoltaïques organiques

transparent OTC ainsi que des électrodes de structure multicouches déposées sur verre et substrat flexibles (PET) seront utilisées, après optimisation de toutes les paramètres des épaisseurs et des vitesses de dépôt des couches, comme anode de ces cellules. Nous nous intéresserons aux interfaces entre ces anodes avec le matériau actif par l'introduction des couches tampons étudiées précédemment, pour augmenter l'efficacité des cellules à base de ces anodes.

Bibliographie du chapitre I

- [1] <http://www.eia.doe.gov/pub/international/iealf/table18.xls>.
- [2] <http://pubs.usgs.gov/dds/dds-060/ESpt4.html#Table>.
- [3] L'électricité renouvelable dans le monde - 15^e inventaire - édition 2013 - chap.1 : perspectives générales [archive], site Observ'ER consulté le 23 mars 2014.
- [4] BP Statistical Review of World Energy 2013 (chiffres 2012), équivalences et conventions de conversion : p 44 [archive] , site de BP consulté le 15 avril 2014.
bp.com/statisticalreview
- [5] Anne Labouret – Michel Viloz, Energie solaire photovoltaïque, le manuel du professionnel Dunod 2003
- [6] A.E. Becquerel, Mémoires sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons, C. R. Acad. Sci, 9, 561-567, 1839.
- [7] D.M. Chapin, C.S. Fuller, G.L. Pearson, J. Appl. Phys, 25, 676-677, 1954.
- [8] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 16, 61, 2008.
- [9] http://www.grenoble-isere.com/etudes-et-erritoires/pdf_filieres/Photovoltaique_Etude2010_V14-Fr.pdf
- [10] Jean-Éric Bourée et Pere Roca i Cabarrocas, Reflets phys. N°6 (2007) 12-15
- [11] M. Green, Recent developments in photovoltaics, Solar Energy, 76, 3–8, 2004.
- [12] M. Keevers, T. Young, U. Schubert, M. Green, in: 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, 3–7 September 2007, Milan, Italy, p. 1783, 2007.
- [13] <http://www.rtf.fr/cellules-solaires-souples-nouveau-record-mondial-rendement/article>
- [14] M. Kaelin, D. Rudmann, A.N. Tiwari, Sol. Energ. 77, 749–756, 2004.
- [15] C.P. Liu, C.L. Chuang, Sol. Energ, 86, 2795–2801, 2012.
- [16] P. Horodyský, P. Hlídaek, Phys. Status. Solidi, B 243, 494, 2006.
- [17] X. Wu, R.G. Dhere, D.S. Albin, T.A. Gessert, Sol. Energy, 77, 803, 2004.
- [18] U.S Department of Energy, Energy Efficiency & Renewable Energy, 2010 Solar Technologies Market Report, Golden, CO, <http://www.nrel.gov/docs/fy12osti/51847.pdf> 2011.
- [19] T. Raadik, J. Krustok, R. Josepson, J. Hiie, T. Potlog, N. Spalatu, Thin Solid Films, 535, 279–282, 2013.
- [20] M. Hädrich, N. Lorenz, H. Metzner, U. Reislöhner, S. Mack, M. Gossila, W. Witthuhn, Thin Solid Films, 515, 5804, 2007.
- [21] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, J. Chem. Soc. Chem. Comm, 579, 1977.
- [22] C. K. Chiang, C. R. Fischer, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, Physical Review Letters, 39, 1098, 1977.
- [23] S. R. Forrest, Nature, 428, 911-918, 2004.
- [24] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 19, 565-572, 2011.
- [25] Cellules Grätzel, Wikipedia, http://fr.wikipedia.org/wiki/Cellule_Grätzel
- [26] P. Peumans, A. Yakimov, S.R. Forrest, Journal of Applied Physics, 93, 6393, 2003.

- [27] J. Ballet, Contribution a la réalisation de composants électroniques organiques a base de poly (3-Octylthiophène), Thèse à l'université de Toulouse, France. (2006).
- [28] Barry P. Rand, Jan Genoe, Paul Heremans, Jef. Poortmans, Prog. Photovolt: Res. Appl, 15:659–676, 2007.
- [29] I. Hiromitsu, Y. Murakami, J. Appl. Phys, 94, (4), 2434-2439, 2003.
- [30] Y. Nagamune, H. Watabe, F. Sogawa, Y. Arakawa, Appl. Phys. Lett., 67, 11, 1535-1537, 1995.
- [31] T. A. Beierlein, B. Ruhstaller, D.J. Gundlach, H. Reil, S. Karg, C. Rost, W. Rieb, Synth. Met, 138, (1-2), 213-221, 2003.
- [32] D. Jurchescu, J. Baas, T. T. M. Palstra, Appl. Phys. Lett, 84, (16), 3061-3063, 2004.
- [33] Rand, B. P. Genoe, J. Heremans, P. Poortmans, J. Prog. Photovolt. Res, Appl. 15, 659–676, 2007.
- [34] J. C. Bernède, J. Chil. Chem. Soc, 53, n°3, 2008.
- [35] H. Hoppe, N. S. Sariciftci, J. Mater. Res, 19, N°7, 1924, 2004.
- [36] J. Liu, Y. Shi, Y. Yang, Adv. Funct. Mater., 11, 420, 2001.
- [37] B. P. Rand, D. P. Burk, and S. R. Forrest, Phys. Rev. B 75, 115327, 2007.
- [38] L. J. A. Koster, V. D. Mihailetschi, R. Ramaker, and P. W. M. Blom, Appl. Phys. Lett. 86, 123509, 2005.
- [39] M. Riede, T. Mueller, W. Tress, R. Schueppel, and K. Leo, Nanotechnology 19, 424001, 2008.
- [40] M. Gruber, J. Wagner, K. Klein, U. Hormann, A. Opitz, M. Stutzmann, and W. Bruutting, Adv. Energy Mater. 2, 1100, 2012.
- [41] L. Yan, Y. Gao, Thin Solid Films, 417, 101, 2002.
- [42] C. J. Brabec, S.E. Shaheen, C. Winder, N.S. Sariciftci, P. Denk, Appl. Phys. Lett., 80 (7), 1288, 2002.
- [43] P. Destruel, I. Seguy, Techniques de l'ingénieur : Les cellules photovoltaïques organiques, réf : RE25, 10 nov 2004.
- [44] T.M. Brown, J.S. Kim, R.H. Friend, F. Cacialli, R. Daik, W.J. Feast, Appl. Phys. Lett, 75, 1679, 1999.
- [45] F. Yang, M. Shtein, S.R. Forrest, J. Appl. Phys, 98, 014906, 2005.
- [46] L. Protin, S. Astier, Convertisseurs photovoltaïques. Techniques de l'Ingénieur, D3360, 08, 1997.
- [47] Y-S, Yen, H-H. Chou, Y.C. Chen, C-Y. Hsu, J.T. Lin, J. Mater. Chem, 22, 8734-8747, 2012.
- [48] Y. Harima, K. Yamashita, H. Suzuki, Appl. Phys. Lett, 45 (10), 1114, 1984.
- [49] K. Yamashita, Y. Matsumura, Y. Harima, S. Miura, H. Suzuki, Chem. Lett, 489, 1984.
- [50] X. JIANGENG, Advanced materials, 17, n° 1, 66-71, 2005.
- [51] WANLI MA, Advanced functional materials, 15, 1617-1622, 2005.
- [52] M. REYES-REYES, Applied physics letters, 87, 083506-1 – 083506-3, 2005.
- [53] Kyungkon Kim, Applied physics letters, 90, 163511, 2007.
- [54] J. J. M. Halls, Nature, 376, 498, 1995.
- [55] G. Yu, Science, 270, 1789, 1995.
- [56] T. Tsuzuki, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 61, 1, 2000.
- [57] S. Uchida, Appl. Phys. Lett, 84, 4218,2004.
- [58] G. Gebeyehu, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 79, 81, 2003.
- [59] P. Peumans, S. Uchida, S. R. Forrest, Nature, 425, 158, 2003.
- [60] P. Peumans, S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett, 79, 126–128, 2001.
- [61] G. Haacke, Journal of Applied Physics, 47, 4086, 1976.

- [62] Roy G. Gordon, MRS Bulletin, Transparent Conducting Oxides, 25, 8, 53, 2000.
- [63] K. Bädeker, ann. Phys. (Leipzig) 22, 746, 1907.
- [64] P.F. Gerhardinger, R.J. McCurdy, in Thin Films for Photovoltaic and Related Device Applications, edited by D. Ginley, A. Catalano, H.W. Schock, C. Eberspacher, T.M. Peterson, and T. Wada, Mater. Res. Soc. Symp. Proc, 426, 399, Pittsburgh. 1996.
- [65] L.I. Popova, M.G. Michailov, V.K. Gueorguiev and A. Shopov, Thin Solid Films, 186, 259-262, 1990.
- [66] N.J. Arfsten, J. Non-Crystalline Solids, 63, 243, 1984.
- [67] D. Gallagher, F. Scanlan, R. Houriet, H. J. Mathieu, T. A. Ring, J. Mater. Res, 8, 3135, 1993.
- [68] D. Gallagher and T. A. Ring, Ceram. Trans. 22, 719, 1991.
- [69] M. J. Alam, D.C. Cameron, Thin Solid Films, 420-421, 76-82, 2002.
- [70] T. Furusaki, K. Kodaira, M. Yamamoto, S. Shimada and T. Matsushita, Mater. Res. Bull, 21, 803, 1986.
- [71] Y. He, W. Sang, J.A. Wang, R. Wu, J. Min, Mater. Chem. Phys, 94, 29-33, 2005.
- [72] D.I. Suh, S.Y. Lee, T.H. Kim, J.M. Chun, E.K. Suh, O.B. Yang, S.K. Lee, Chem. Phys. Lett. 442, 348-353, 2007.
- [73] M. Wang, L. Zhang, Mater. Lett, 63, 301-303, 2009.
- [74] K. Black, A.C. Jones, P.R. Chalker, J.M. Gaskell, R.T. Murray, T.B. Joyce, S.A. Rushworth, J. Cryst. Growth, 310, 1010-1014, 2008.
- [75] S. Mitra, K. Sridharan, J. Unnam, K. Ghosh, Thin Solid Films, 516, 798-802, 2008.
- [76] T. Minami, H. Nanto, S. Takata, Appl. Phys. Lett, 41, 958, 1982.
- [77] T. Minami, H. Nanto, S. Takata, Jpn. J. Appl. Phys, 23, 280, 1984.
- [78] T. Minami, MRS Bull, 25, 38, 2000.
- [79] S. I. Na, S. S. Kim, J. Jo, D. Y. Kim, advanced materials, 20, 4061, 2008.
- [80] S. Sakkopoulos, E. Vitoratos, E. dalas, Synthetic metals, 92, 63, 1998.
- [81] K. Li, Y. Zhu, W. Cai, M. Borysiak, B. Han, D. Chen, R. D.Piner, L. Colomb, R. S. Roff, Nano letters, 9, 4359, 2009.
- [82] A. R. Ratmell, S. M. Bergin, Y. L. Hua, Z.Y.Li, B.J.Wiley, Advanced Materials, 22, 3558, 2010.
- [83] J. Y. Lee, S. T. Conner, Y. Cui, P. Peumans, Nano Letters, 8, 689, 2008.
- [84] C. H. Lui, X. Yu, Nano express, 6, 75, 2011.
- [85] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, Science, 270, 1789-1797, 1995.
- [86] C. J. Brabec, V. Dyakonov, U. Scherf, Organic Photovoltaics: Materials, Device Physics, and Manufacturing Technologies, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2008.
- [87] G. Li, R. Zhu, Y. Yang, Polymer solar cells, Nature Photonics, 6, 153-161, 2012.
- [88] K.-H. Choi, J-A. Jeong, J-W. Kang, D.-G. Kim, J.K. Kim, S.-I. Na, D.-Y. Kim, S.-S. Kim, H.-K. Kim, Solar Energy Materials and Solar Cells, 93, 1248-1255, 2009.
- [89] Y. Leterrier, L. Medico, F. Demarco, J-A. Manson, U. Betz, M. F. Escola, M. K. Olsson, Thin Solid Films 460, 156-166, 2004.
- [90] S.-I. Na, S.-S. Kim, J. Jo, D.-Y. Kim, Advanced Materials, 20, 4061-4067, 2008.
- [91] J. Li, L. Hu, L. Wang, Y. Zhou, G. Bruner, T.J. Mark, Organic light-emitting diodes having carbon nanotube anodes, Nano Letters, 6, 2472-2477, 2006.

- [92] X. Li, Y. Zhu, W. Cai, M. Morysiak, B. Han, D. Chen, R.D. Piner, L. Colombo, R.S. Ruoff, *Nano Letters* 9, 4359–4363, 2009.
- [93] J.-M. Yun, J.-S. Yeo, J. Kim, H.-G. Jeong, D.-Y. Kim, Y.-J. Noh, S.-S. Kim, B.-C. Ku, S.-I. Na, *Advanced Materials*, 23, 4923–4928, 2011.
- [94] M.-G. Kang, M.-S. Kim, J. Kim, L. J. Guo, *Advanced Materials*, 20, 4408–4413, 2008.
- [95] W. Gaynor, G. F. Burkhard, M. D. McGehee, P. Peumans, *Advanced Materials*, 23, 2905–2910, 2011.
- [96] J.-W. Lim, D.-Y. Cho, K. Eun, S.-H. Choa, S.-I. Na, J. Kim, H.-K. Kim, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 105 (2012) 69–76.
- [97] J.-A. Jeong, H.-K. Kim, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93, 1801–1809, 2009.
- [98] K.-H. Choi, H.-J. Nam, J.-A. Jeong, S.-W. Cho, H.-K. Kim, J.-W. Kang, D.-G. Kim, W.-J. Cho, *Applied Physics Letters*, 92, 223302-1–223302-3, 2008.
- [99] L. Cattin, J. C. Bernède, M. Morsli, *Phys. Status Solidi A* 210, No. 6, 2013.
- [100] C. Guillemin and J. Herrero, *Thin Solid Films* 92, 938 (2008).
- [101] H.-K. Park, J.-W. Kang, S.-I. Na, D.-Y. Kim, and H.-K. Kim, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93, 1994, 2009.
- [102] Y.-Y. Choi, K.-H. Choi, H. Lee, H. Lee, J.-W. Kang, and H.-K. Kim, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95, 1615, 2011.
- [103] L. Cattin, F. Dahou, Y. Lare, M. Morsli, R. Tricot, S. Houari, A. Mokrani, K. Jondo, A. Khelil, K. Napo, J.C. Bernède, *J. Appl. Phys.*, 105, 034507, 2009.
- [104] L. S. Roman, W. Mammo, L. A. A. Pettersson, M. R. Andersson, O. Inganäs, *Adv. Mater.*, 10, 774–777, 1998.
- [105] L. A. A. Pettersson, L. S. Roman, O. Inganäs, *J. Appl. Phys.*, 86, 487–496, 1999.
- [106] L. Ma, J. Quyang, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, 84, 4786–4788, 2004.
- [107] Chi-Feng Lin, Mi Zhang, Shun-Wei Liu, Tien-Lung Chiu, Jiun-Haw Lee, *Int. J. Mol. Sci.*, 12, 476–505, 2011.
- [108] F. Wudl, *Acc. Chem. Res.*, 25, 157–161, 1992.
- [109] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, 48, 2, 1986.
- [110] Y. Harima, K. Yamashita, H. Suzuki, *Appl. Phys. Lett.*, 45, 10, 1984.
- [111] K. L. Mutolo, E. I. Mayo, B. P. Rand, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 8108–8109, 2006.
- [112] R. F. Bailey-Salzman, B. P. Rand, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, 91, 013508:1–013508:3, 2007.
- [113] Li, N.; Lassiter, B.E.; Lunt, R.R.; Wei, G.; Forrest, S.R. *Appl. Phys. Lett.*, 94, 023307:1–023307:3, 2009.
- [114] Dai, J.; Jiang, X.; Wang, H.; Yan, D, *Appl. Phys. Lett.*, 91, 253503:1–253503:3, 2007.
- [115] N. Marom, L. Kronik, *App. Phys. A* 95, 165, 2009.
- [116] Chi-Feng Lin, Mi Zhang, Shun-Wei Liu, Tien-Lung Chiu, Jiun-Haw Lee, *Int. J. Mol. Sci.*, 12, 476–505, 2011.
- [117] M. Sumimoto, Y. Kawashima, K. Hori, H. Fujimoto, *Dalton Transactions*, 29, 5737–5746, 2009.
- [118] C. G. Claessens, D. González-Rodríguez, T. Torres, *Chem. Rev.*, 102, 835–853, 2002.
- [119] F. J. Kampas, K. Yamashita, J. Fajer, *Nature*, 40, 284, 1980

- [120] A. K. Ghosh, T. Feng, *J. Appl. Phys.*, 49, 5982, 1978.
- [121] N. S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, G. Stucky, F. Wudl, *Appl. Phys. Lett.*, 62, 585, 1993.
- [122] T. Watanabe, S. Murakami, K. Mori, Y. Kashiwaba, *Macromolecule*, 22, 2900, 1989.
- [123] Y. Shirota, T. Kakuta, H. Kanega, and H. Mikawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, 1985, 1201, 1985.
- [124] W. A. Gazzotti, A. F. Nogueira, E. M. Girotto, L. Micaroni, M. Martini, S. das Neves; M.-A. De Paoli, *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, Editora: Academic Press, 53-98, 2000.
- [125] F. Monestier, *Amélioration de l'absorption photonique dans les cellules photovoltaïques organiques*, thèse De doctorat, Université Paul Cézanne Aix-Marseille III, 10 avril 2008.
- [126] *Handbook of Oligo and Polythiophenes*, ed. D. Fichou, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1999.
- [127] Havinga, E. E.; Ten Hoeve, W.; Wynberg, H. *Polym. Bull.* 29, 119, 1992.
- [128] Havinga, E. E.; Ten Hoeve, W.; Wynberg, H. *Synth. Met.* 55-57, 299, 1993.
- [129] Pron, A.; Gawrys, P.; Zagorska, M.; Djurado, D.; Demadrille, R. *Chem. Soc. Rev.* 39, 2577-2632, 2010.
- [130] Roncoli, J. *Acc. Chem. Res.* 42, 1719-1730, 2009.
- [131] Mishra, A.; Ma, C.-Q.; Bauerle, P. *Chem. Rev.* 109, 1141-1276, 2009.
- [132] Raja Bhaskar Kanth Siram, Kristen Tandy, Marta Horecha, Petr Formanek, Manfred Stamm, Suren Gevorgyan, Frederik C. Krebs, Anton Kiriy, Paul Meredith, Paul L. Burn, Ebinazar B. amdaz, Satish Patil, *J. Phys. Chem.*, 115, 14369-14376, C2011
- [133] Schenning, A. P. H. J.; Jonkheijm, P.; Hoeben, F. J. M.; Van Herrikhuyzen, J.; Meskers, S. C. J.; Meijer, E. W.; Herz, L. M.; Daniel, C.; Silva, C.; Phillips, R. T.; et al. *Synth. Met.* 147, 43-48, 2004.
- [134] Kiriy, N.; J€ahne, E.; Adler, H. J.; Schneider, M.; Kiriy, A.; Gorodyska, G.; Minko, S.; Jehnichen, D.; Simon, P.; Fokin, A. A.; et al. *Nano Lett.* 3, 707-712, 2003.
- [135] Grimsdale, A. C.; Mullen, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2005, 44, 5592-5629.
- [136] Yao, S.; Ahn, H.-Y.; Wang, H.; Fu, J.; Stryland, E. W. V.; Hagan, D. J.; Bel fi eld, K. D. *J. Org. Chem.* 75, 3965-3974, 2010.
- [137] Schulze, K.; Uhrich, C.; Sch€uppel, C.; Leo, K.; Pfei ff er, K.; Brier, E.; Reinold, E.; B€auerle, P. *Adv. Mater.* 18, 2872-2875, 2006.
- [138] Mi, Y. C.; Su, J. K.; Yoon, D. H.; Dong, H. P.; Kyung, H. K.; Dong, H. C.; Jinsoo, J. *Adv. Funct. Mater.* 18, 2905-2909, 2008.
- [139] Bao, Z.; Dodabalapur, A.; Lovinger, A. *J. Appl. Phys. Lett.* 69, 4108-4110, 1996.
- [140] Nanhai Sun, Guojia Fang, n, Pingli Qin, Qiao Zheng, Mingjun Wang, Xi Fan, Fei Cheng, Jiawei Wan, Xingzhong Zhao, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94, 2328-2331, 2010
- [141] D.W. Zhao, X.W. Sun, C.Y. Jiang, A.K.K. Kyaw, G.Q. Lo, D.L. Kwong, An efficient triple-tandem polymer solar cell, *Device Letters* 30, 490-492, 2009.
- [142] V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, C.W. Chu, Y. Yang, Transition metal oxides as the buffer layer for polymer photovoltaic cells, *Applied Physics Letters* 88, 073508-1-073508-3, 2006.
- [143] Shirota, Y. *J. Mater. Chem.* 2000, 10, 1. (b) Shirota, Y. *J. Mater. Chem.* 15, 75. 2005.

- [144] Nishimura, K.; Kobata, T.; Inada, H.; Shirota, Y. *J. Mater. Chem.* 1991, 1, 897. (b) Ohishi, H.; Tanaka, M.; Kegeyama, H.; Shirota, Y. *Chem. Lett.* 33, 1266, 2004.
- [145] Saragi, T. P. I.; Fuhrmann-Lieker, T.; Salbeck, J. *Synth. Met.* 2005, 148, 267. (b) Sonntag, M.; Kreger, K.; Hanft, D.; Strohrriegl, P.; Setayesh, S.; de Leeuw, D. *Chem. Mater.* 17, 3031, 2005.
- [146] S. Roquet, A. Cravino, P. Leriche, O. Alevèque, P. Frere, J. Roncali, Triphenylamine-thienylenevinylene hybrid systems with internal charge transfer as donor materials for heterojunction solar cells, *Journal of the American Chemical Society* 128 (2006) 3459.
- [147] Shirota, Y. *J. Mater. Chem.* 2000, 10, 1. (b) Shirota, Y. *J. Mater. Chem.* 15, 75, 2005.
- [148] Nishimura, K.; Kobata, T.; Inada, H.; Shirota, Y. *J. Mater. Chem.* 1991, 1, 897. (b) Ohishi, H.; Tanaka, M.; Kegeyama, H.; Shirota, Y. *Chem. Lett.* 33, 1266, 2004.
- [149] Saragi, T. P. I.; Fuhrmann-Lieker, T.; Salbeck, J. *Synth. Met.* 2005, 148, 267. (b) Sonntag, M.; Kreger, K.; Hanft, D.; Strohrriegl, P.; Setayesh, S.; de Leeuw, D. *Chem. Mater.* 17, 3031, 2005
- [150] Vidélot, C.; Ackermann, J.; Blanchard, P.; Raimundo, J.-M.; Frere, P.; Allain, M.; de Bettignies, R.; Levillain, E.; Roncali, J. *Adv. Mater.* 2003, 15, 306.
- [151] Roncali, J. *Chem. Rev.* 1997, 97, 173. (b) Winder, C.; Sariciftci, N. S. *J. Mater. Chem.* 2004, 14, 1077. (c) Vangeneugden, D. L.; Vanderzande, D. J. M.; Salbeck, J.; van Hal, P. A.; Janssen, R. A. J.; Hummelen, J. C.; Brabec, C. J.; Shaheen, S. E.; Sariciftci, N. S. *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 11106. (d) Brabec, C. J.; Winder, C.; Sariciftci, N. S. Hummelen, J. C.; Dhanabalan, A.; van Hal, P. A.; Janssen, R. A. J. *Adv. Funct. Mater.* 2002, 12, 709. (e) Zhang, F.; Perzon, E.; Wang, X.; Mamo, W.; Andersson, M. R.; Inganäs, O. *Adv. Funct. Mater.* 2005, 15, 745.
- [152] Gadisa, A.; Svensson, M.; Andersson, M. R.; Inganäs, O. *Appl. Phys. Lett.* 84, 1609, 2004.
- [153] R. Po, C. Carbonera, A. Bernardi, and N. Camaioni, The role of buffer layers in polymer solar cells, *Energy & Environmental Science*, 4, 285-310, 2011.
- [154] H. Ma, H.-L. Yip, F. Huang, A. K-Y, Jen, *Advanced Functional Materials*, 20, 1-18, 2010.
- [155] L.-M. Chen, Z. Xu, Z. Hong, Yang, *Journal of Materials Chemistry*, 20, 2575-2598, 2010.
- [156] I. D. Parker, *J. Appl. Phys.* 75, 1656, 1994.
- [157] Rait, S. Kashyap, P.K. Bhatnagar, P.C. Mathur, S.K. Sengupta, J. Kumar, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91, 757, 2007.
- [158] S. M. Sze *Physics of semiconductor devices*, 2nd Edition. Editor John Wiley & Sons, New York, 1981.
- [159] L. S. Hung, C. H. Chen, *Mater. Sci. Eng, R*, 39, 143, 2002.
- [160] K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer and K. Leo, *Chem. Rev.* 107, 1233, 2007.
- [161] G. Li, C.-W. Chu, V. Shrotriya, J. Huang and Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* 88, 253503, 2006.
- [162] S. T. Lee, Z. Q. Gao and L. S. Hung, *Appl. Phys. Lett.* 75, 1404, 1999.
- [163] K. Suemori, M. Yokoyama, M. Hiramoto, *J. Appl. Phys.* 99, 036109, 2006.
- [164] C. Uhrich, R. Schueppel, A. Petrich, M. Pfeiffer, K. Leo, E. Brier, P. Kilickiran, P. Baeuerle, *Adv. Funct. Mater.* 17, 2991, 2007.
- [165] A. Kumar, S. Sista, Y. Yang, *J. Appl. Phys.* 105, 094512, 2009.
- [166] J. Y. Kim, S. H. Kim, H. H. Lee, K. Lee, W. Ma, X. Gong, A. J. Heeger, *New Advanced Materials*, 18, 572-576, 2006.

- [167] A. Roy, S. H. Park, S. Cowan, M. H. Tong, S. Cho, K. Lee, A. J. Heeger, *Applied Physics Letters*, 95, 013302, 2009.
- [168] Long, Y, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 94, 744–749, 2010.
- [169] Lee, S.-H.; Kim, D.-H.; Kim, J.-H.; Shim, T.-H.; Park, J.-G, *Synth. Met*, 159, 1705–1709, 2009.
- [170] Wang, J.-C.; Weng, W.-T.; Tsai, M.-Y.; Lee, M.-K.; Horng, S.-F.; Perng, T.-P.; Kei, C.-C.; Yu, C.-C.; Meng, H.-F, *J. Mater. Chem*, 20, 862–866, 2010.
- [171] J. Meiss, M. Furno, S. Pfuetzner, K. Leo, M. Riede, *J. Appl. Phys*, 107, 053117:1–053117:7, 2010
- [172] Y. Cao, G. Yu, C. Zhang, R. Menon, A. J. Heeger, *Synth. Met*, 87, 171, 1997
- [173] M. P. de Jong, L. J. van, I. Jzendoorn, M. J. A. d. Voigt, *Appl. Phys. Lett*, 77, 2255, 2000.
- [174] Y. H. Kim, S.-H. Lee, J. Noh, S.-H. Han, *Thin Solid Films*, 510, 305, 2006.
- [175] K. W. Wong, H. L. Yip, Y. Luo, K. Y. Wong, W. M. Lau, K. H. Low, H. F. Chow, Z. Q. Gao, W. L. Yeung, C. C. Chang, *Appl. Phys. Lett*, 80, 2788, 2002.
- [176] J. C. Bernède, French Patent No. BF 07/05502.
- [177] J. C. Bernède, Y. Berredjem, L. Cattin, and M. Morsli, *Appl. Phys. Lett*, 92, 083304, 2008.
- [178] M. Y. Chan, C. S. Lee, S. L. Lai, M. K. Fung, F. L. Wong, H. Y. Sun, K. M. Lau, S. T. Lee, *J. Appl. Phys*, 100, 094506, 2006.
- [179] S. Han, W. S. Shin, M. Seo, D. Gupta, S.-J. Moon and S. Yoo, *Org. Electron*, 10, 791, 2009.
- [180] D. Y. Kim, J. Subbiah, G. Sarasqueta, F. So, H. J. Ding, Irfan and Y. L. Gao, *Appl. Phys. Lett*, 95, 093304, 2009.
- [181] D. Y. Kim, G. Sarasqueta and F. So, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 93, 1452, 2009.
- [182] J.-S. Huang, *Organic Electronics*, 10, 1060–1065, 2009.
- [183] M. D. Irwin, D. B. Buchholz, A. W. Hains, R. P. H. Chang and T. J. Marks, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A*, 105, 2783, 2008.
- [184] Sun-Young Park, Hye-Ri Kim, Yong-Jin Kang, Dong-Ho Kim, Jae-Wook Kang, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95, 12, 2332–2336, 2010.
- [185]. N. Sun, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 94, 2328–2331, 2010.
- [186] B. Kang, L. W. Tan and S. R. P. Silva, *Appl. Phys. Lett*, 93, 133302, 2008.
- [187] C.-Y. Li, T.-C. Wen T.-F. Guo, *J. Mater. Chem*, 18, 4478, 2008.
- [188] T. Hori, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95, 3087–3092, 2011.
- [189] Fei Cheng, Guojia Fang, Xi Fan, Nishuang Liu, Nanhai Sun, Pingli Qin, Qiao Zheng, Jiawei Wan, Xingzhong Zhao, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95, 2914–2919, 2011
- [190] S. S. Li, K. H. Tu, C. C. Lin, C. W. Chen, M. Chhowalla, *ACS Nano*, 4, 3169–3174, 2010.
- [191] Z.R. Hong, Z.H. Huang, X.T. Zeng, *Chem. Phys. Lett*, 425, 62, 2006.
- [192] M. Morsli et al, *Energy Procedia*, 31, 74 – 80, 2012.
- [193] B.P. Rand, J. Li, J. Xue, R.J. Holmes, M.E. Thompson, S.R. Forrest, *Adv. Mater*, 17, 2714–2718, 2005.
- [194] S. Yapi Abe, L. Toumi, Y. Lare, G. M. Soto, L. Cattin, K. Toubal, A. Djafri, M. Morsli, A. Khelil, M.A. del Valle, J.C. Bernède, *European Physical Journal: Applied Physics*, 50, 30403, 2010.
- [195] M. Y. Chan, C. S. Lee, S. L. Lai, M. K. Fung, F. L. Wong, H. Y. Sun, K. M. Lau, S. T. Lee, *J. Appl. Phys*, 100, 094506, 2006.

- [196]** M. S. White, D. C. Olson, S. E. Shaheen, N. Kopidakis, D. S. Ginley, *Appl. Phys. Lett*, 89, 143517, 2006.
- [197]** C. Waldauf, M. Morana, P. Denk, P. Schilinsky, K. Coakley, S. A. Choulis and C. J. Brabec, *Appl. Phys. Lett.*, 89, 233517, 2006.
- [198]** A. K. K. Kyaw, X. W. Sun, C. Y. Jiang, G. Q. Lo, D. W. Zhao and D. L. Kwong, *Appl. Phys. Lett*, 93, 221107, 2008.
- [199]** S. K. Hau, H.-L. Yip, N. S. Baek, J. Zou, K. O'Malley and A. K.-Y. Jen, *Appl. Phys. Lett*, 92, 253301, 2008.
- [200]** T. Kuwabara, H. Sugiyama, T. Yamaguchi, K. Takahashi, *Thin Solid Films*, 517, 3766-3769, 2009.
- [201]** C. Waldauf, M. Morana, P. Denk, P. Schilinsky, K. Coakley, S. A. Choulis, C. J. Brabec, *Appl. Phys. Lett*, 89, 233517, 2006.
- [202]** M. S. White, D. C. Olson, S. E. Shaheen, N. Kopidakis, D. S. Ginley, *Appl. Phys. Lett*, 89, 143517, 2006.
- [203]** J.-Y. Lee, S. T. Connor, Y. Cui, P. Peumans, *Nano Letters*, 8(2), 689-692, 2009.
- [204]** M. O. Reese, M. S. White, G. Rumbles, D. S. Ginley, E. Shaheen, *Applied Physics Letters*, 92, 053307, 2008.
- [205]** C. J. Brabec, S. E. Shaheen, C. Winder, N. S. Sariciftci, and P. Denk, *Applied Physics Letters*, 80, 1288-1290, 2002.
- [206]** Jinsong Huang, Gang Li, Yang Yang, *Adv. Mater*, 20, 415-419, 2008
- [207]** S. Khodabakhsh, D. Poplavskyy, S. Heutz, J. Nelson, D. D. C. Bradley, H. Murata, T. S. Jones, *Adv. Funct. Mater*, 14, 1205, 2004.

Chapitre II

APPLICATION DES COUCHES MINCES D'OXYDE DE MOLYBDENE DEPOSEES PAR SUBLIMATION SOUS VIDE COMME COUCHE TAMPON ANODIQUE DANS LES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES ORGANIQUES

I- Introduction

Des grands progrès ont marqué le domaine des cellules photovoltaïques organiques conventionnelles grâce à l'optimisation de plusieurs paramètres de ces cellules, parmi eux, l'interface entre l'anode et le donneur d'électrons. En effet, l'optimisation de cette interface conduit à la minimisation des pertes potentielles à travers l'établissement d'un contact ohmique entre le matériau actif et les électrodes, ce qui diminue la barrière de potentiel à cette interface, permettant ainsi une extraction des charges efficace, et par conséquent, une amélioration des performances des cellules.

Une multitude d'études ont été effectuées dans ce sens, l'insertion d'une couche tampon entre l'électrode et le matériau actif semble être une des solutions convenables. Et comme nous l'avons discuté dans le premier chapitre, plusieurs matériaux d'interface comme les matériaux organiques et inorganiques (les métaux oxydés...) ont montré leur potentiel pour corriger les principaux défauts présents au niveau de cette interface.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à l'optimisation de l'interface entre l'ITO, utilisé comme anode, et les matériaux organiques, plus particulièrement le CuPc, utilisés comme donneurs d'électrons, dans les cellules photovoltaïques organiques à structures conventionnelles fabriquées par évaporation/sublimation sous vide.

Dans le présent travail, nous présenterons les films minces de MoO₃, ceux-ci étant intéressants de par leurs applications dans les dispositifs optoélectroniques organiques [1]. Dans un premier temps nous ferons un bref état de l'art des travaux qui ont été consacrés aux films de MoO₃, à travers des études expérimentales par UPS-IEPS des films de MoO₃, puis nous allons décrire leur utilisation comme couche tampon anodique dans les dispositifs optoélectroniques organiques. Dans la partie expérimentale, nous allons étudier l'effet des couches tampons de MoO₃ sur les performances des cellules photovoltaïques organiques. Dans le cadre du débat ouvert par les mesures donnant de nouvelles valeurs pour la structure de bande de MoO₃ et en nous appuyant sur nos résultats, nous allons discuter, les différents modèles proposés pour justifier l'efficacité de MoO₃ comme couche tampon anodique dans les cellules photovoltaïques organiques.

Les méthodes utilisées pour la réalisation des cellules, ainsi que les techniques de caractérisation (caractérisation I-V), et celles de caractérisations physicochimiques des cellules et des différentes couches sont présentées en détail dans l'annexe intitulé : « méthodes et techniques ».

II. Généralités sur les couches minces de l'oxyde de molybdène.

1. Techniques de dépôt, structure et applications

Il y a environ un demi-siècle, Deb et Chopoorian ont réalisé une étude optique très complète des films minces de MoO_3 déposés par sublimation [2]. Les films, qui ont une épaisseur de 100 à 245 nm, sont déposés avec une vitesse très élevée ($17 \pm 1,5$ nm/s), et la composition des films est proche de celle de la matière de départ. Après évaporation, les films obtenus sont amorphes, possédant une largeur de bande interdite de 3,1 eV, et un indice de réfraction $n = 2,38$.

Les films de MoO_3 ont été également déposés par pulvérisation cathodique radio-fréquence [3]. Ici, une poudre comprimée de MoO_3 est pulvérisée par un mélange gazeux ionisé, Ar-O_2 , sur un substrat chauffé à 200°C. Les propriétés des films dépendent de la concentration relative d'oxygène. Par exemple, la résistivité électrique des couches augmente avec l'augmentation de la concentration en oxygène de 2.5×10^{10} à 1×10^{12} Ωcm , l'indice de réfraction passe de $n=2.1$ à 2.26, alors que la bande interdite varie de 2,67 à 2,76 eV. La pulvérisation réactive a été aussi utilisée comme technique de dépôt de MoO_3 [4,5]. A partir d'une cible de Mo, et en fonction de la pression partielle d'oxygène au cours de la pulvérisation, les films obtenus cristallisent dans un système orthorhombique $\alpha\text{-MoO}_3$ thermodynamiquement stable, ou dans une nouvelle phase métastable monoclinique $\beta\text{-MoO}_3$, tandis que les films déposés sur des substrats refroidis sont amorphes [4]. La bande interdite et l'indice de réfraction mesurés sont $n=2,3$ et $E_g=3,1\text{eV}$ respectivement. Avec la variation de la puissance fournie à la source magnétron, il est possible de déposer des films avec une composition variant continument de MoO_3 à MoO_2 . La présence des phases non stœchiométriques suggère l'existence des vacances d'oxygène dans le réseau de l'oxyde [5].

Une autre technique de dépôt de MoO_3 , utilisée depuis longtemps, est le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [6-8]. La CVD permet de réaliser des films minces de MoO_3 quand le molybdène hexacarbonyle $\text{Mo}(\text{CO})_6$ est utilisé comme précurseur. Plus précisément, après le dépôt de molybdène Mo, le MoO_3 est obtenu par un recuit dans l'air des films de molybdène. À une température de 500°C à 600°C, ces films deviennent transparents, et ils cristallisent dans un système orthorhombique. En fonction des conditions de recuit, la bande interdite varie de 2,70 à 3,1 eV et l'indice de réfraction n de 2,15 à 3,2.

Les films de MoO_3 peuvent aussi être obtenus en utilisant MoS_2 [9], ou par substitution du chalcogène des films de chalcogénure préalablement texturée [10]. Cette technique permet de réaliser des films texturés. Dans les deux cas, les films minces de MoO_3 cristallisés dans une structure orthorhombique sont obtenus, les cristallites sont orientées selon la direction (0k0), et la résistivité de ces films est $\rho = 2 \times 10^6$ ohm.cm.

L'oxyde de molybdène MoO_x est un des matériaux les plus attractifs à cause de la multitude de ses structures cristallines. Il se trouve sous forme de deux principaux oxydes : MoO_3 et MoO_2 [11]. Le MoO_3 est un matériau isolant dans le quel le molybdène est oxydé IV, il existe sous forme de plusieurs variétés

allotropiques : α - MoO_3 la plus stable thermodynamiquement, et d'autres phases métastables β - MoO_3 (groupe d'espace P21/c), ε - MoO_3 (groupe d'espace P21/m), et η - MoO_3 (P63/m) de structure hexagonale [12].

La phase la plus connue est la variété α qui possède la structure de ReO_3 [13]. Elle se cristallise dans une structure orthorhombique [14] (groupe d'espace Pbnm), avec des paramètres de maille $a = 3.962 \text{ \AA}$, $b = 13.855 \text{ \AA}$ et $c = 3.699 \text{ \AA}$. Cette structure est constituée d'une série de couches orientées perpendiculairement à la direction de l'axe [010] comme le montre la figure II.1, chaque couche est constituée d'octaèdres MoO_6 reliés entre eux par deux sommets opposés, et deux couches adjacentes sont liées à la première par des forces de Van Der Waals [15].

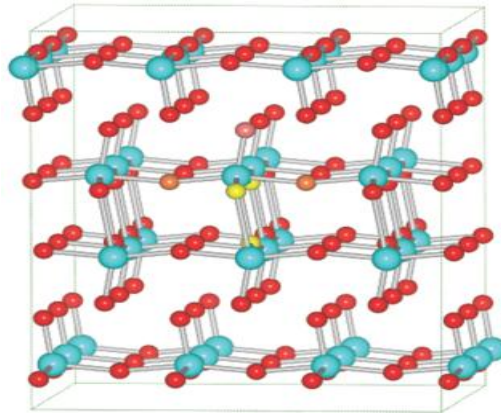


Figure II.1: Structure cristalline de MoO_3 orthorhombique présentant les couches suivant la direction (010)

Dans la structure de l'oxyde de molybdène on trouve trois types d'oxygènes comme le montre la figure II.2 : Un oxygène de coordination simple O (1), un autre atome O (2) de coordination double, et un dernier de triple coordination O (3).

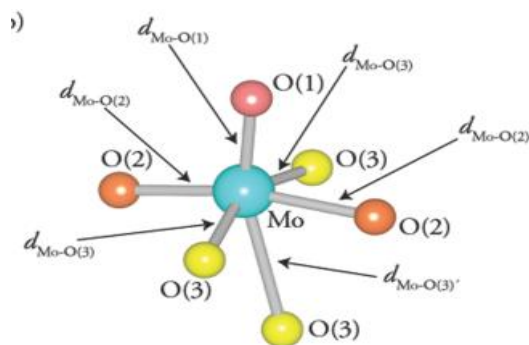


Figure II.2: Octaèdre déformé de MoO_6

L'atome O(1) est lié seulement à un atome de molybdène Mo par une liaison courte de longueur égale à 1.67 \AA , et l'O (2) à deux atomes de Mo avec des distances de 1.73 et 2.25 \AA , tandis que le troisième est placé juste au centre équidistant des deux atomes de Mo avec une distance de 1.94 \AA , et il est aussi connecté à un autre atome de Mo de la couche adjacente de MoO_6 avec une liaison de 2.33 \AA [16].

Ce matériau a montré un potentiel important ce qui lui permet d'être appliqué dans différents domaines. Il est utilisé comme support pour la catalyse [17], par exemple, pour la réduction des oxydes d'azote NO_x dans

l'industrie de pétrole [18-19]. C'est un matériau utilisé dans le domaine de l'électrochromisme [20], du photochromisme [21], et en tant que hôte pour l'intercalation des ions lithium de batteries lithium ion [22]. Grâce à sa grande bande interdite (2.39–2.9 eV), l'oxyde de molybdène est aussi un bon candidat pour la détection des gaz [23], et des études ont montrés que cet oxyde est efficace pour la détection des gaz tel que H₂ [23,24], CO [24], NH₃ [23,19].

2. Caractérisation des films de MoO₃ par différentes techniques

Aujourd'hui, grâce à son efficacité exceptionnelle en tant que couche tampon utilisée dans les dispositifs optoélectroniques, l'oxyde de molybdène MoO₃ fait l'objet d'un très grand intérêt comme en témoignent les nombreuses publications qui lui sont dédiées ces dernières années. Il s'avère que dans le cadre de son application comme couche tampon, une controverse a pris naissance en ce qui concerne sa structure de bande, ceci est présenté dans un article de synthèse récent sur les oxydes de métaux de transition pour l'électronique organique [1]. En fait, les études qui ont été consacrées au MoO₃ n'ont pas commencé ces dernières années, mais de nombreux travaux ont été consacrés à ce matériau au cours de la seconde moitié du siècle dernier. En effet, le MoO₃ appartient aux Oxydes de Métaux de Transition (OMT), qui présentent des propriétés originales en raison de la présence du métal de transition. Les métaux de transition ont une orbitale d partiellement remplie, qui induit la formation d'une bandes étroites d, tandis que les orbitales 2p de l'OMT, qui proviennent de l'oxygène, sont complètement remplies. Ces bandes (2p) sont les responsables de la formation de la bande de valence, tandis que la bande 3d provenant de cation métallique est complètement vide à 0 K, et forme la bande de conduction. Dans le cas des oxydes de molybdène, le MoO₃ stœchiométrique est isolant, le MoO₂ possède une conductivité métallique, tandis le MoO_x sous-stœchiométrique à des propriétés semi-conductrices.

2.1. Caractérisation par XPS et spectroscopie Raman

Dans un manuscrit daté de plus de 20 ans [25], une étude par XPS et spectroscopie Raman de la réduction thermique progressive des films de MoO₃ a été proposée. La croissance des films d'oxyde est effectuée directement sur le substrat de Mo par un chauffage à l'air à 250°C pendant 4h. Ensuite, les films sont progressivement réduits en présence de gaz d'hydrogène ou d'azote sur une plage de température de 350 à 730°C. Les énergies de liaison mesurées pour les différents états d'oxydation de Mo (Mo⁰ à Mo⁶⁺), sont présentées dans le tableau II.1.

Tableau II.1: Energie de liaison de Mo3d_{5/2} pour les différents états d'oxydation de Mo [25].

Etat d'oxydation	Mo ⁰	MoO ₃	MoO ₂	Mo ⁴⁺	Mo ⁵⁺	Mo ⁶⁺
Energie de liaison (eV)	227.7	232.7	229.2	230.1	231.2	232.6

Les valeurs mesurées sont en bon accord avec des études beaucoup plus récentes.

L'étude de la spectroscopie Raman est une technique adéquate pour discriminer entre les deux phases d'oxydes de molybdène : MoO₃ et MoO₂, et le tableau II.2 regroupe les différentes valeurs mesurées (tableau II.2).

Tableau II.2: Pic Raman de MoO₃ et MoO₂ [25].

	Pics de Raman (cm ⁻¹)							
MoO₃	997	821	668	379	338	293	285	244
MoO₂	744	589	571	495	461	363	228	203

Cette technique est très puissante pour détecter les phases présentes dans les couches minces d'oxyde de molybdène.

2.2. Caractérisation par spectroscopie de photoémission ultraviolet (UPS) et spectroscopie de photoémission inverse (IPES)

Pour l'étude des propriétés chimiques et électroniques des interfaces, la spectroscopie de photoélectrons (XPS), la spectroscopie de photoélectrons ultraviolets (UPS) et la spectroscopie de photoémission inverse (IPES) sont des techniques très adéquates. Avant de présenter l'étude de MoO₃ par ces techniques, nous rappelons brièvement les bases de ces techniques et quelques généralités sur le comportement des interfaces métaux/semi-conducteurs organiques [26].

Souvent, les spectroscopies directes et inverses (UPS et IPES) sont réalisées in situ sous ultravide. L'UPS est effectuée à l'aide de lampes d'hélium utilisant deux rayonnements spécifiques HeI ($h\nu = 21,22$ eV) et HeII ($h\nu = 40,8$ eV). L'IPES a été effectuée à l'aide d'un canon à électrons de faible énergie et un détecteur de photons. L'électron de faible énergie pénètre dans le solide au-dessus du niveau de vide et s'intègre dans un état vide. L'énergie ainsi libérée donne un photon, qui est capté par le détecteur. Le nombre de photons collectés en fonction de l'énergie de l'électron donne la densité d'états inoccupés dans le solide étudié, comme le montre la figure II.3.

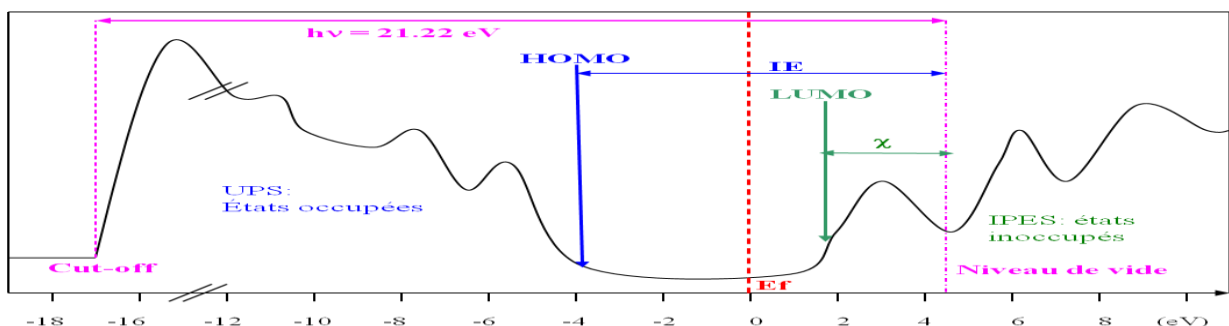


Figure II.3: Présentation schématisée des spectres combinés d'UPS et IPES

Chapitre II : Application des couches minces d'oxyde de molybdène déposées par sublimation sous vide comme couches tampons anodiques des cellules photovoltaïques organiques

Le spectre UPS donne la valeur de niveau HOMO par rapport au niveau de Fermi E_f , tandis que le spectre IPES donne le LUMO, et la différence entre eux est la bande interdite du matériau E_t , à ne pas confondre avec la largeur de bande interdite optique E_g , qui, elle, donne l'énergie nécessaire à la formation d'un exciton. La différence $E_t - E_g$ correspond à l'énergie de liaison de l'exciton. Dans la partie gauche du spectre UPS, la valeur correspondant à la disparition, « Cut-off », d'électrons secondaires permet la mesure directe du niveau de vide de l'échantillon. En fait, la source d'énergie $h\nu$ peut extraire d'électrons, à condition que cette énergie soit supérieure à leurs énergies de liaison avec l'atome plus l'énergie nécessaire pour les transporter de la surface de l'atome jusqu'au niveau de vide. On a ainsi:

$$W_F = (h\nu - \text{Cut}_{-off})_{E_F=0}$$

Des études récentes utilisant des mesures UPS et IPES, ont remis en question la structure de bande souvent acceptée de MoO_3 , à savoir son travail de sortie W_F ainsi que son caractère de semi-conducteur de type p. En fait, l'UPS et l'IPES sont des techniques très performantes qui permettent de mesurer avec précision la structure de bande.

D'après des études anciennes, le MoO_3 a été généralement admis de type p par la communauté scientifique. D'après plusieurs travaux, les valeurs du sommet de la bande de valence B_v et du bas de conduction B_c sont respectivement 5.3 eV et 2.3 eV, et son travail d'extraction W_F est égal à 5.1 eV. Mais un travail pionnier de Sian et Reddy a montré que les films minces de MoO_3 évaporés étaient de type n, avec la présence de Mo^{4+} et Mo^{5+} dans les films en raison de manque d'oxygène (figure II.2) [27].

Dans une publication de Kröger et al, les valeurs de B_v , B_c et W_F (potentiel d'ionisation, affinité électronique et travail de sortie respectivement) sont très supérieures à celles admises auparavant [28]. Dans cette étude, MoO_3 est déposé sur l'ITO sous ultra vide (environ 10^{-7} Pa). L'étude par UPS a montré que $W_F = 6.86$ eV et la différence entre $B_c - B_v = 2,82$ eV, ce qui signifie que $B_v = 9,68$ eV. L'étude par IPES donne une $B_c = 6,7$ eV, c'est à dire 0,16 eV au-dessus de W_F , ce qui signifie que MoO_3 est de type n. Le type n est lié à l'existence de lacunes d'oxygène, ce qui augmente la conductivité du film, même lorsque seul le Mo^{6+} est détecté par XPS. Les nouvelles valeurs mesurées sont présentées dans la figure II.4, où elles peuvent être comparées avec les anciennes valeurs généralement acceptées au paravent.

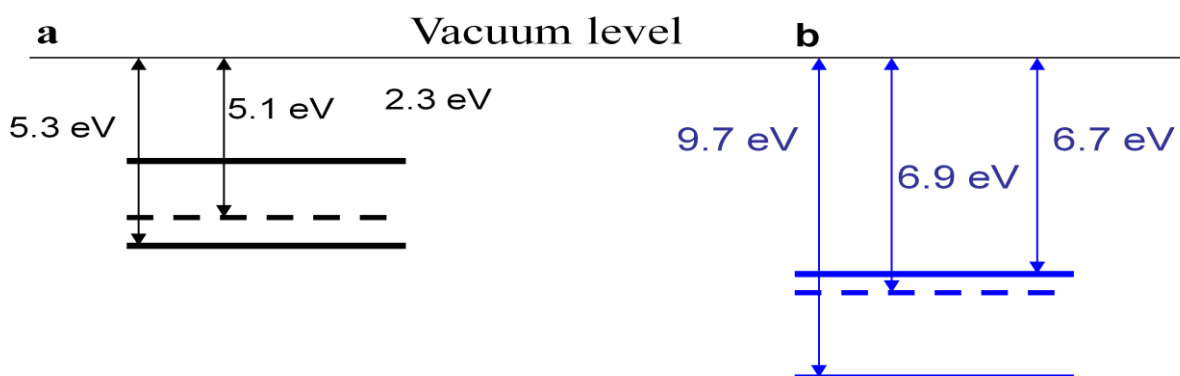


Figure II.4: Ancien (a) et nouveau (b) schéma de la structure de bande de MoO_3 [27]

Dans le même sens que le travail de Kröger et al [28], Greiner et al [29] ont procédé à une étude systématique des différents états d'oxydation de Mo. Ils ont commencé à partir du métal de molybdène, dont l'énergie de liaison de Mo3d5/2 est de 228 eV, puis ils l'ont oxydé pour avoir le MoO₃ dans le quel le Mo possède un état d'oxydation Mo⁶⁺, et une énergie de liaison Mo3d5/2 égale à 232,4 eV. Ensuite, ils ont réduit l'oxyde pour obtenir MoO_{2.5} par recuit sous vide. L'oxyde réduit contient les éléments Mo⁴⁺ et Mo⁵⁺ avec une structure de bande métallique semblable à celle de MoO₂, et des énergies de liaison de Mo3d5/2 égale à 229,3 et 231,2 eV pour Mo⁴⁺ et Mo⁵⁺ respectivement.

L'étude par UPS a permis de mesurer le travail d'extraction de Mo dans ses différents états d'oxydation: des valeurs 6,8, 5,9, 4,7 eV pour MoO₃, MoO_x et Mo ont été mesurées respectivement. Ces résultats prouvent aussi que les films d'oxyde sont de type n. Dans le cas où le Mo est complètement oxydé, la valeur de W_F est à peu près égale à celle mesurée par Kröger et al (figure II.4). En outre, il peut être conclu que la valeur de W_F varie avec l'état d'oxydation de l'oxyde. Irfan et al [30] ont montré que l'exposition des films minces de MoO₃ à l'air induit une diminution significative de son W_F. La valeur de W_F de surface change progressivement de 6,8 à 5,3 eV pour les films exposés à l'air, tandis que pour les films exposés à l'oxygène, le W_F est saturé à 5,7 eV. Ceci correspond à deux stades d'exposition distincts, un dominé par l'absorption de l'oxygène et l'autre par l'absorption d'humidité. Cette évolution de W_F de surface est corroborée par une étude de Kröger qui a montré que, après le dépôt sous vide très poussé, il est égal à 6,8 eV, mais après 1 à 3 min d'exposition à l'air, il diminue de 1 eV, le sommet de la bande de valence B_V est alors de 5,5 eV et la bande de conduction B_C est égale à 8,6 eV, B_C étant la partie inférieure de la bande de conduction.

Concernant l'effet de la variation de W_F de MoO₃ sur son effet en tant que couche tampon anodique, il est montré que, après exposition à l'air, à la suite de la diminution de son W_F, son efficacité est limitée aux donneurs d'électrons dont la valeur du HOMO est inférieure à 5,9 eV [30]. Pour des valeurs de HOMO élevées, des limitations du courant dans les cellules apparaissent [1, 31]. Ce dernier résultat est corroboré par une autre étude consacrée à l'effet de l'exposition de MoO₃ à l'air, puisque la diminution de son W_F de 6,8 eV avant exposition à l'air à 5,16 eV après exposition pendant une heure améliore son efficacité comme couche tampon anodique [32].

3. Utilisation des MoO₃ comme couche tampon dans les dispositifs optoélectroniques organiques

Comme évoqué dans le chapitre I, la collecte efficace de charges est généralement réalisée par l'insertion de couches tampons entre les électrodes et le matériau actif. En fait, pour une collecte de charges efficace, le travail de sortie de l'anode et de la cathode, doivent être adaptés au niveau HOMO de donneur et LUMO de l'accepteur d'électrons, respectivement. Dans le cas des cellules photovoltaïques à structure hétérojonction, une couche tampon est insérée au niveau du contact anode/donneur, ce qui permet de surmonter les problèmes liés à la collection des charges à cette interface. En effet, nous avons déjà présenté en détail

dans le chapitre I le rôle que peut jouer ces couches tampons, ainsi que les différents matériaux utilisés. Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à l'utilisation de MoO_3 comme couche tampon.

En fait, il a été montré que le MoO_3 est une couche efficace d'injection de trous dans les OLED [33,34], et, de la même manière, une couche tampon anodique très prometteuse pour les cellules photovoltaïques organiques [35,36]. Habituellement, dans les premiers travaux décrivant l'intérêt d'utiliser des couches tampons de MoO_3 , il est supposé qu'il s'agit d'un semi-conducteur de type p, avec une bande de valence (B_v) situé à 5,3 eV au-dessous du niveau de vide, ce qui pourrait induire une meilleure adaptation de structure de bande à l'interface anode/donneur d'électrons ED, et justifie ainsi son effet positif sur les performances de ces dispositifs.

D'après les nouvelles études, c'est-à-dire lorsque les valeurs de B_v et B_c sont élevées [28], l'efficacité de ces couches comme couche tampon anodique peut être expliquée par la faible barrière d'énergie entre le niveau HOMO de la plupart des donneurs d'électrons, et la bande de conduction de MoO_3 , ce qui conduit à une extraction efficace d'électrons et donc à la formation de trous du côté de l'anode. Parallèlement, des états énergétiques sont présents dans la bande interdite de MoO_3 , juste au-dessous de la bande de conduction du fait des lacunes en oxygène dans le MoO_3 déposé sous vide par sublimation. La présence de ces états contribue à l'injection des trous à partir de l'anode d'ITO dans le matériau organique, par l'insertion de couche MoO_x , ceci dans le cas des OLEDs.

Le MoO_3 a été proposé aussi comme couche tampon cathodique [37]. Cette étude a montré que l'injection d'électrons dans une LED à base de Poly[(9,9-di-*n*-octylfluorenyl-2,7-diyl)-*alt*-(benzo[2,1,3]thiadiazol-4,8-diyl)] (F8BT) peut être améliorée significativement par l'insertion, entre la cathode (Al) et la couche organique, d'une couche fine d'oxyde de molybdène partiellement oxydé sous la forme $\text{MoO}_{2.7}$. D'après les mesures par UPS, les valeurs de la B_v et B_c sont égales à 7.1 eV et 4.1 eV respectivement, la B_c qui est proche de travail de sortie de l'Al (4.3eV). Cet alignement des niveaux d'énergie conduit à une faible barrière face à la collection des charges. De plus, les états présents dans la bande interdite de MoO_x peuvent augmenter l'injection d'électrons, comme nous allons voir ci-dessous.

En tant que couche tampon cathodique dans les cellules photovoltaïques organiques, Vasilopoulou et al ont montré que les propriétés des films permettent aussi son utilisation comme couche tampon cathodique [37,38]. Lorsque les films ont été déposés sous pression partielle d'oxygène, des films de MoO_3 stoechiométrique sont obtenus (W_F égal à 6.2 eV) tandis que des films sous stoechiométriques MoO_x ont été obtenus sous pression partielle d'hydrogène (W_F égal à 5.9 eV). L'étude par XPS a montré la présence de Mo^{6+} et Mo^{5+} dans les films de MoO_x . Une étude des dispositifs de conduction par trou a montré que ceux avec des couches tampons MoO_x avaient un courant supérieur de deux ordres de grandeur à ceux avec MoO_3 . Dans ce sens, il est montré que, si une épaisseur de 5-10 nm de film de MoO_x ne change pas la valeur de courant, la même épaisseur de MoO_3 induit un grand changement, due à sa faible conductivité [38].

En conclusion, et d'après les études antérieures présentées ci-dessus, quelques informations importantes qui seront utiles dans ce qui suit de notre travail, peuvent être extraites. Ces études ont montré que les films

minces de MoO_3 peuvent être facilement déposés par simple sublimation par effet Joule, et aussi que les couches obtenues sont amorphes et légèrement déficitaires en oxygène, ce qui implique la présence de Mo^{4+} et Mo^{5+} dans les films. La présence de ces lacunes d'oxygène augmente la conductivité de 10^{-12} à $10^{-6} (\Omega\text{cm})^{-1}$, les films stœchiométriques sont isolants, et le MoO_2 possède un comportement métallique avec $\sigma = 2 \times 10^2 (\Omega\text{cm})^{-1}$ [8]. Ces informations sont très importantes, puisqu'elles seront utiles lorsque nous allons traiter des applications actuelles de MoO_3 dans les dispositifs optoélectroniques organiques.

Dans les prochaines parties, nous allons traiter notre travail en utilisant ce matériau afin d'améliorer les performances des cellules solaires organiques à base de $\text{CuPc}/\text{C}_{60}$, ceci à travers l'optimisation des interfaces entre l'anode (ITO) et le CuPc utilisé comme donneur d'électrons. Pour cela, nous allons étudier les propriétés des couches minces d'oxyde de molybdène déposées par sublimation sous vide, ainsi son utilisation comme couche tampon anodique et cathodique dans les cellules à base de $\text{CuPc}/\text{C}_{60}$.

III. Optimisation de l'interface anode/donneur d'électrons par la couche tampon d'oxyde de molybdène.

1. Conditions expérimentales

L'oxyde de molybdène est utilisé comme couche tampon anodique dans les cellules photovoltaïques conventionnelles à base de petites molécules $\text{CuPc}/\text{C}_{60}$ fabriquées par sublimation sous vide. La configuration de ces cellules est détaillée dans la figure II.5, il s'agit d'un empilement de type verre/ITO/couche tampon/ $\text{CuPc}/\text{C}_{60}/\text{BCP}/\text{Al}/\text{Se}$. L'anode utilisée pour cette étude est l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) déposé sur le verre (ITO commercial d'une épaisseur égale à 100 nm), caractérisé par une résistance carré de $15 \Omega/\text{cm}^2$, une transmission qui dépasse 90% entre 400 à 1000 nm, et une rugosité de 0.8 nm sur une surface de $4 \mu\text{m}^2$. La cathode utilisée est une couche d'aluminium déposée par évaporation sous vide.

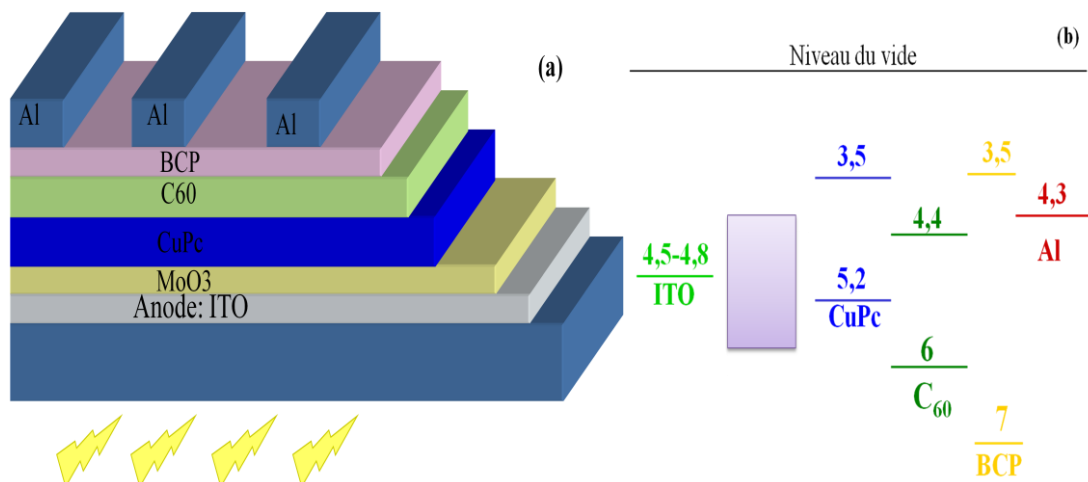


Figure II.5: a) Structure des cellules photovoltaïques organiques avec utilisation de MoO_3 comme couche tampon b) Niveaux d'énergie des différents matériaux

Le donneur et l'accepteur d'électrons utilisés sont le CuPc et le C₆₀ respectivement, et la couche tampon cathodique est le Bathocuproine, BCP, qui a montré son efficacité pour améliorer les performances des cellules dans nos travaux antérieurs [39]. Ces matériaux sont fournis par Aldrich, et ils sont utilisés sans purification, mais la succession de dépôts de ces matériaux par sublimation sous vide permet une autopurification de ces produits [40]. La vitesse de dépôt ainsi que les épaisseurs des différentes couches sont estimées in situ par un quartz (voir détail dans l'annexe intitulé méthodes et techniques).

Les matériaux organiques (CuPc, C₆₀, et BCP) sont déposés à une pression de 10⁻⁴Pa. La vitesse de dépôt et l'épaisseur déposée sont 0.05 nm/s et 35 nm pour le CuPc, 0.05 nm/s et 40 nm pour C₆₀, et 0.1 nm/s et 9 nm pour BCP. Ces vitesses et épaisseurs de dépôt ont été optimisées dans des travaux antérieurs [41,42]. La couche d'aluminium a été déposée à travers un masque, ce qui abouti à des cellules de surface 8x2 mm². Finalement, 100 nm de sélénium amorphe est déposé par évaporation thermique, ce qui permet d'encapsuler les cellules et de limiter la diffusion des molécules d'oxygène et d'eau lorsqu'elles sont exposées à l'air ambiant, au moins pour les premières heures, comme cela a déjà été montré par une étude précédente [43].

L'interface entre l'ITO et le CuPc est optimisée par une couche tampon anodique d'oxyde de molybdène déposée par sublimation sous vide. Nous avons fait varier l'épaisseur de cette couche entre 1 nm et 6 nm dans le but d'étudier l'effet de ce paramètre sur son rôle de couche tampon.

D'une façon générale, la structure finale de la cellule est la suivante :

Verre/ITO / MoO₃ (1 à 6 nm) /ou l'or (0.5 nm) /CuPc (35 nm) ou autres DE/C₆₀ (40 nm)/BCP (9 nm)/Al (100 nm)/Se

2. Résultats expérimentaux

2.1. Caractéristiques photovoltaïques des cellules

2.1.1. MoO₃ utilisé comme couche tampon anodique

Les caractéristiques I-V des cellules photovoltaïques organiques à base de petites molécules CuPc/C₆₀, avec l'utilisation de la couche de MoO₃ comme couche tampon anodique, sont représentées dans la figure II.6. Les performances des cellules obtenues avec différentes épaisseurs (ITO seul, 3 et 6 nm de MoO₃) de la couche de MoO₃ sont regroupées dans le tableau II-3.

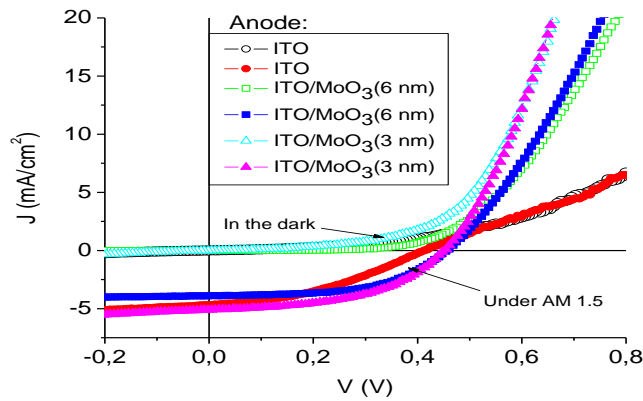


Figure II.6: Effet de l'épaisseur de MoO₃ sur les caractéristiques I-V des cellules sous illumination d'AM1.5 (100 mW/cm²)

On peut remarquer que l'insertion de la couche de MoO₃ conduit à l'augmentation de la densité de courant de court circuit J_{sc}, de la tension de circuit ouvert Voc ainsi que du facteur de forme FF, ce qui améliore par conséquent le rendement des cellules comme le montre le tableau II-3.

Tableau II.3: Performances photovoltaïques des cellules utilisant l'ITO, ITO/MoO₃ (3 nm), et ITO/MoO₃ (6 nm) comme anodes.

Anode	ITO	ITO/MoO ₃ (3 nm)	ITO/MoO ₃ (6 nm)
J _{sc} (mA/cm ²)	4.6	5.8	3.90
Voc (V)	0.44	0.48	0.46
FF (%)	42	60.5	54
η (%)	0.86	1.68	0.97

L'épaisseur optimale de MoO₃ est de l'ordre de 3±1 nm. Après l'insertion de cette épaisseur, on obtient un Voc qui passe de 0.44 à 0.48 V, une J_{sc} qui augmente de 4.6 mA/cm² à 5.8 mA/cm², un FF maximal de 60.5%, par conséquent, un rendement de 1.68%, qui est presque le double de ce qui est obtenu lorsque l'ITO seul est utilisé comme anode. Pour des couches de MoO₃ plus épaisses, le facteur de forme FF est supérieur par rapport à celui obtenu avec l'ITO seul, mais J_{sc} est inférieur et il diminue progressivement lorsque l'épaisseur de la couche tampon augmente. Dans le cas contraire, avec des épaisseurs plus faibles de MoO₃, le point d'inflexion dans les caractéristiques I-V (typiques à celui observé pour l'ITO seul) est encore présent. En conclusion, il convient de souligner que la principale amélioration induite par MoO₃ est liée à la densité de courant de court circuit J_{sc} et au facteur de forme FF. Il est à noter que la présence d'un point d'inflexion dans les caractéristiques J-V témoigne d'un mauvais contact anode/DE.

Chapitre II : Application des couches minces d'oxyde de molybdène déposées par sublimation sous vide comme couches tampons anodiques des cellules photovoltaïques organiques

Afin de comparer l'effet de cette couche d'oxyde sur les performances des cellules, et d'après des travaux antérieurs au sein de notre laboratoire, une couche tampon d'oxyde de molybdène déposée par électrodéposition [44, 45], est utilisée pour optimiser l'interface ITO/CuPc.

Les couches déposées par ces techniques sont caractérisées par XPS, et les résultats sont présentés dans la figure II.7 et le tableau II.4. Cette étude a montré que lorsque les films sont déposés par voltamétrie cyclique, le spectre de Mo3d correspond à un seul doublet qui peut être attribué à MoO₃, tandis qu'il correspond à plus d'un doublet lorsque les films sont déposés par la méthode potentiostatique. Ce doublet « dédoublé » peut être expliqué par la présence de deux degrés d'oxydation de Mo.

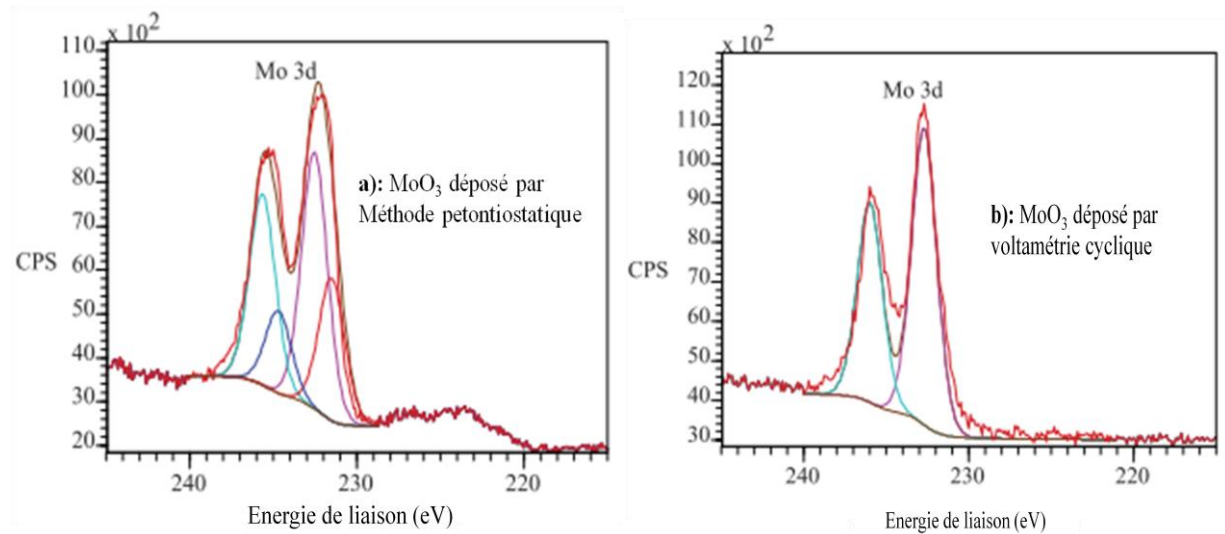


Figure II.7: Spectre XPS Mo3d_{5/2} des couches minces de MoO₃ déposées par (a) méthode potentiostatique (b) voltamétrie cyclique [44]

Tableau II.4: Energie de liaison de Mo3d_{5/2} pour les films de MoO₃ déposés par électrodéposition [44]

MoO ₃	Mo 3d (eV)			
	Mo ⁶⁺		Mo ⁵⁺	
	Mo 3d _{5/2}	Mo 3d _{3/2}	Mo 3d _{5/2}	Mo 3d _{3/2}
MoO₃ déposé par VC (1 cycle)	232.8	236	--	--
MoO₃ déposé par méthode potentiostatique	232.5	235.65	231.5	234.7

Le pic principal de Mo 3d 5/2 est attribué à MoO₃ dans lequel le Mo est oxydé à Mo⁶⁺ (232,8 eV), tandis que le second pic observé à 231,5 eV correspond à un état d'oxydation Mo⁵⁺ [46], provenant du manque d'oxygène.

La figure II.8 présente les caractéristiques I-V, et le tableau II.5 regroupe les résultats obtenus en utilisant les couches d'oxyde de molybdène déposées par les différentes techniques.

Chapitre II : Application des couches minces d'oxyde de molybdène déposées par sublimation sous vide comme couches tampons anodiques des cellules photovoltaïques organiques

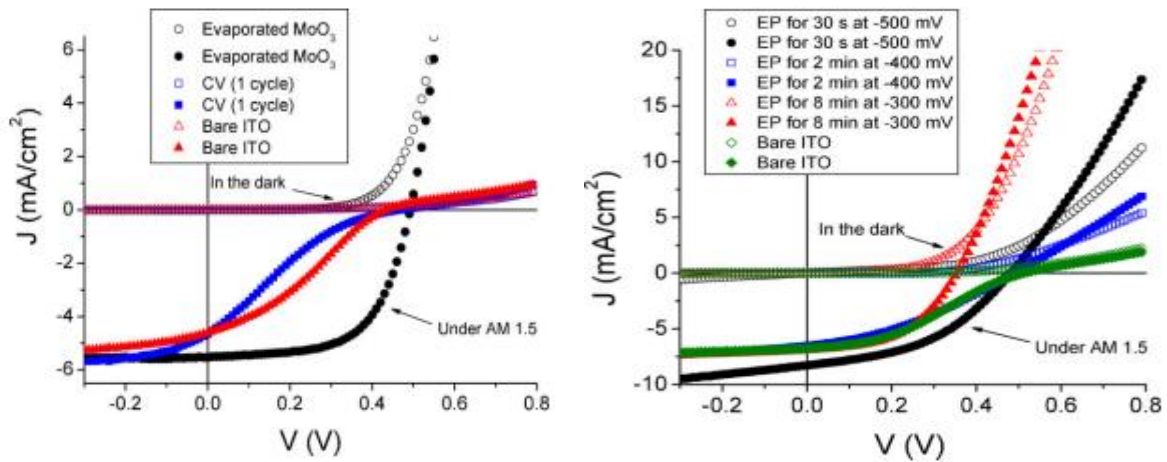


Figure II.8: Caractéristiques photovoltaïques des cellules à base de CuPc sous illumination d'AM1.5 (100 mW/cm²) utilisant le MoO₃ déposé par (a) voltamétrie cyclique (b) méthode potentiostatique

Tableau II.5: Performances photovoltaïques des cellules.

Anode	ITO	ITO/MoO ₃ (3 nm)	ITO/MoO ₃ (CV: 1 cycle)	ITO/MoO ₃ (Pot) 30s à 500mV
Jsc (mA/cm²)	4.6	5.8	6.27	7.91
Voc (V)	0.44	0.48	0.465	0.485
FF (%)	42	60.5	18.5	43.2
η (%)	0.86	1.68	0.54	1.66

Lorsque le MoO₃ est déposé par voltamétrie cyclique (CV), les caractéristiques montrent un faible courant et un point d'inflexion, similaire à celui observé lorsque l'ITO seul est utilisé comme anode (figure II.8.a). Ces problèmes sont observés même en utilisant différentes gammes de potentiel, ce qui conduit à de mauvaises performances inférieures même à celles obtenues sans couche tampon. Lorsque le MoO₃ est déposé par la méthode potentiostatique, les caractéristiques I-V des cellules ne montrent aucun point d'inflexion. Le rendement des cellules est égal à celui obtenu avec le MoO₃ déposé par évaporation. En conclusion, le MoO₃ déposé par la méthode potentiostatique est une couche tampon anodique efficace contrairement à celle déposée par CV.

Après avoir comparé l'efficacité de la couche tampon de l'oxyde de molybdène déposée par évaporation avec celle déposée par les techniques électrochimiques, nous allons comparer ces résultats avec ceux obtenus lorsqu'une fine couche d'or, d'épaisseur égale à 0.5 nm, est utilisée comme couche tampon anodique [41, 47,48].

Chapitre II : Application des couches minces d'oxyde de molybdène déposées par sublimation sous vide comme couches tampons anodiques des cellules photovoltaïques organiques

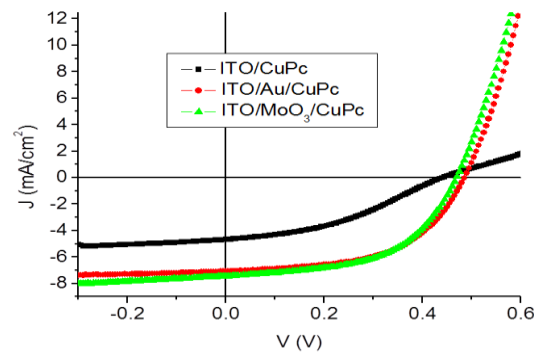


Figure II.9: Caractéristiques photovoltaïques des cellules à base de CuPc sous illumination d'AM1.5 (100 mW/cm²) utilisant le MoO₃ et l'Au comme couche tampon

Tableau II.6: Les paramètres photovoltaïques des cellules sont regroupés dans le tableau II.

Anode	Jsc(mA/cm ²)	Voc(V)	FF (%)	η (%)
ITO	4.6	0.44	42	0.86
ITO/MoO ₃ (3 nm)	8.1	0.48	60.5	1.68
ITO/Au	7.25	0.516	55	2.45

Les performances des cellules sans couches tampon sont les plus faibles à cause de la barrière d'énergie entre l'ITO et le CuPc (figure II.10.a). D'après ces résultats, l'introduction de la couche tampon d'or conduit à l'amélioration des paramètres photovoltaïques des cellules (Jsc, Voc, ainsi que FF), conduisant à une amélioration de rendement de presque 300% par rapport aux cellules sans couches tampon. Cet effet est dû au fait que l'or conduit à un contact ohmique entre l'ITO et le CuPc (figure II.10.b) [41].

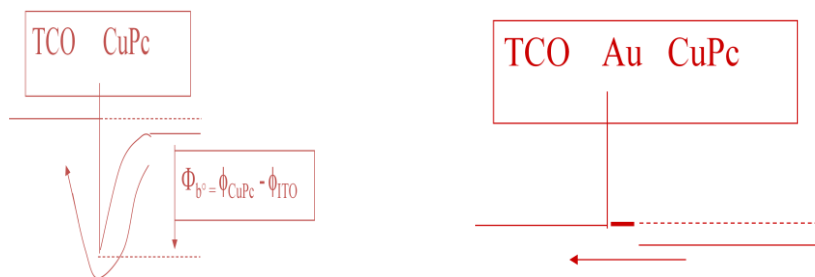


Figure II.10 : Schéma de structure de bande après contact anode/ED: transfert des trous de DE à l'anode avec et sans Au comme couche tampon

Afin d'étudier l'influence effective de niveau HOMO des donneurs d'électrons sur l'effet de ces deux couches tampons (MoO₃ et Au), différents matériaux ED ont été utilisés, avec le fullerène comme accepteur. Pour cela, des cellules à base de triphenylamine TDCV-TPA (voir chapitre I) et le Pentacene dont les structures

Chapitre II : Application des couches minces d'oxyde de molybdène déposées par sublimation sous vide comme couches tampons anodiques des cellules photovoltaïques organiques

chimiques sont présentées dans la figure II.11, ayant des HOMO de 5.8 eV et 5 eV, sont étudiés. Les épaisseurs de couches des ces matériaux sont optimisées à 20 nm et 25 nm pour le TDCV-TPA et le Pentacene.

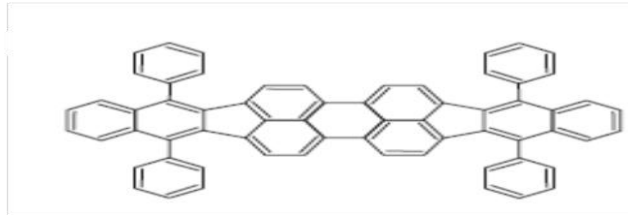


Figure II.11: Structure chimique de Pentacene

Les caractéristiques J -V des cellules avec le Pentacene, utilisant comme couches tampons l'or et l'oxyde de molybdène, sont représentées dans les figures II.12.

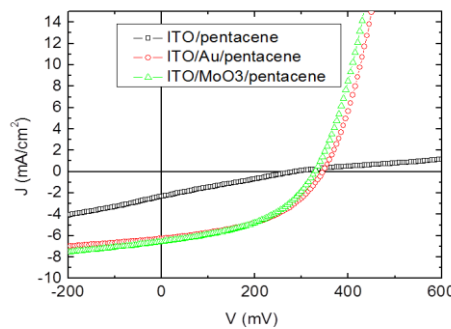


Figure II.12: Caractéristiques photovoltaïques des cellules à base de Pentacene sous illumination AM1.5 (100 mW/cm²) utilisant le MoO₃ et l'Au comme couche tampon

Comme dans le cas de CuPc, l'absence de la couche tampon induit un point d'inflexion dans les caractéristiques J-V dû à la barrière d'énergie entre l'ITO et le Pentacene, qui est minimisée après l'introduction des deux couches tampons.

Les paramètres photovoltaïques des cellules avec les deux matériaux sont regroupés dans le tableau.

Tableau II.7: paramètres photovoltaïques des cellules à base de Pentacene et TDCV-TPA utilisant différentes configuration de l'anode

	Anodes	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF (%)	η (%)
Pentacene 5eV	ITO	2.35	0.29	24	0.16
	ITO/Au	6.22	0.35	47	1.02
	ITO/MoO _x	6.6	0.33	45	0.94
TDCV-TPA 5.8	ITO/Au	1.96	0.64	26	0.33
	ITO/MoO _x	2.55	0.94	47	1.13

On remarque que l'effet de la nature de la couche tampon est différent avec les deux matériaux : l'or est très efficace avec le Pentacene qui a un HOMO proche de celui de CuPc, mais son efficacité est médiocre dans le cas de TDCV-TPA, tandis que le MoO₃ est efficace pour les deux matériaux, permettant ainsi l'amélioration des paramètres photovoltaïques (J_{sc}, Voc et FF) des deux cellules. Ce résultat montre que l'effet des couches tampons est affecté par la valeur de l'HOMO des matériaux organiques.

Dans le cas de l'or, de travail de sortie est 5.2 eV, et les meilleures performances sont obtenues avec le CuPc et le Pentacene ayant des HOMO de 5.0 et 5.2 eV respectivement (figure II.13.a). Par contre, de faibles résultats ont été obtenus avec le TDCV-TPA, dont le HOMO (5.8 eV) est supérieur au travail de sortie d'Or (figure II.13.b).

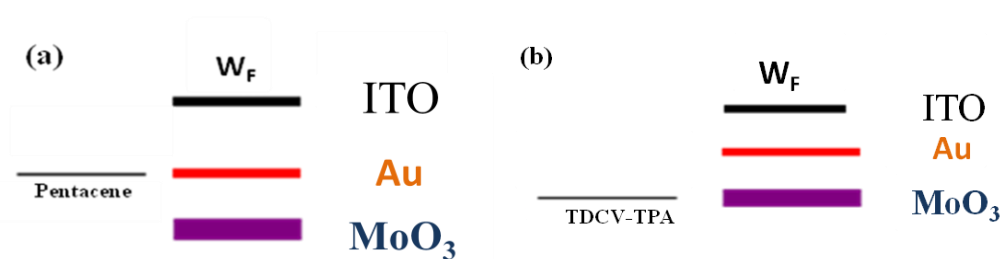


Figure II.13: Diagramme de niveau d'énergie des interfaces des différents matériaux avec MoO₃, Au et l'ITO

Donc, ces résultats montrent clairement que l'efficacité de l'or comme couche tampon n'est pas universelle, puisque une bonne adaptation de bande entre le travail de sortie de l'anode et le HOMO de donneur d'électrons est nécessaire. Dans le cas de MoO₃, et quelque soit le niveau HOMO des différents donneurs d'électrons, les performances des cellules sont améliorées. Ce résultat montre « l'universalité » de cette couche tampon lorsqu'elle insérée entre l'ITO et une large gamme de donneurs d'électrons [49-51].

2.1.2. MoO₃ utilisé comme couche tampon cathodique

Après avoir testé l'effet des couches de l'oxyde de molybdène déposées par sublimation thermique en tant que couches anodiques, nous avons étudié aussi leur effet comme couche tampon cathodique. La structure des cellules utilisées est la suivante ITO/MoO₃/CuPc/C₆₀/Alq₃/MoO₃/Al, dans laquelle la couche tampon de BCP sera remplacée partiellement par celle de MoO₃. D'après les caractéristiques I-V des cellules montrées dans la figure II.14, la présence de MoO₃ comme couche tampon cathodique induit systématiquement une dégradation des performances des cellules, cette dégradation s'aggrave avec l'augmentation de son épaisseur.

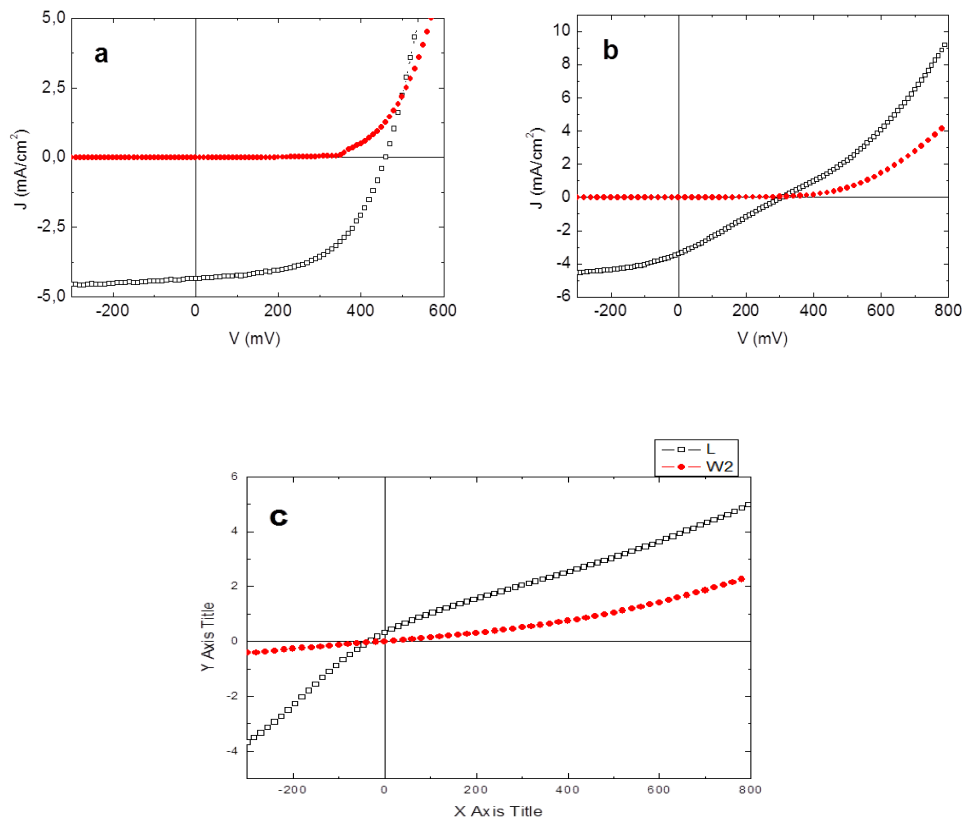


Figure II.14: Caractéristiques IV des cellules utilisant (a) Alq₃ (9 nm), (b) Alq₃ (6 nm) / MoO₃ (3 nm) and Alq₃ (3 nm)/MoO₃ (6 nm) comme couche tampon cathodique, à l'obscurité (symboles remplis) et sous illumination AM1.5 (symboles ouverts).

Lorsque l'épaisseur de la couche de MoO₃ est de 3 nm (figure II.14.b), les caractéristiques I-V présentent un point d'inflexion, typique observé lors de la formation des diodes inverses formées lors du contact entre l'électrode et le matériau organique [42,52]. Cet effet est amplifié lorsque l'épaisseur de MoO₃ augmente (6 nm) (figure II.14.c). Ces résultats montrent que le MoO₃ n'est pas efficace comme couche tampon cathodique.

Afin d'expliquer les résultats obtenus ci-dessus, nous avons procédé à la caractérisation des couches d'oxydes de molybdène déposées par évaporations sous vide par différentes techniques, et c'est l'objet de la prochaine partie.

2.2. Caractéristiques des couches de l'oxyde de molybdène déposées par évaporation

2.2.1. Analyse structurale, optique et électriques des couches de MoO₃

Dans le but d'expliquer l'effet positif des couches tampons d'oxyde de molybdène sur les performances des cellules, les propriétés de couches sublimées ont été étudiées. L'analyse d'une épaisseur de 300 nm de ces films par diffraction des rayons X a montré qu'ils sont amorphes.

La résistivité des couches est mesurée par la méthode de van der Pauw. Les films montrent une résistivité de $\rho = 4.5 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$, ce résultat est en bon accord avec ce qui est proposé par Matsushima et al [53] qui ont utilisé des couches de MoO_3 comme couche tampon dans les OLED. Ces films ont aussi été caractérisés en utilisant l'analyse par microsonde électronique, et il est montré qu'ils sont fortement déficitaires en oxygène, ainsi ont-ils une composition comprise entre $\text{MoO}_{2.7}$ et $\text{MoO}_{2.9}$. Cette constatation est en accord avec des études antérieures qui ont montré que les couches de MoO_3 sublimées par effet joule sont déficitaires en oxygène, ce qui affecte leur travail de sortie [29], et permet d'avoir un semi-conducteur de type n [54].

Les propriétés optiques des couches de MoO_3 d'épaisseur de 200 nm ont aussi été déterminées. La figure II.15 représente le spectre de transmission, et pour comparaison, le spectre de transmission d'une couche de 100 nm d'ITO est aussi reporté. On peut remarquer que la transmission de l'ITO diminue dans la région du proche infrarouge, mais celle de MoO_3 reste presque stable.

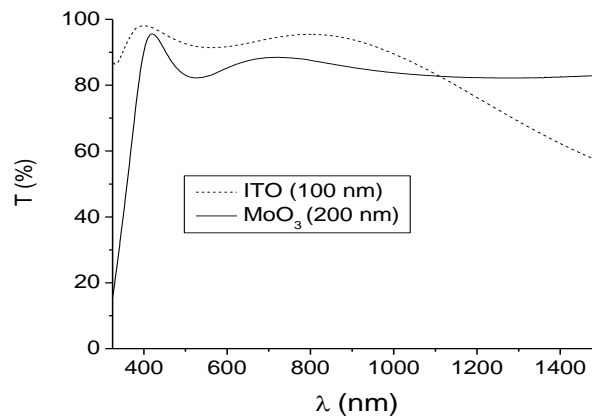


Figure II.15: Transmission des couches de MoO_3 et d'ITO

Dans le cas des semi-conducteurs dégénérés, il est connu que dans la région du proche infrarouge au-dessus de la fréquence de résonance plasma, les électrons libres réfléchissent la lumière [55], donc les résultats de transmission obtenus sont en accord avec les propriétés électriques du MoO_3 et de l'ITO, puisque les couches d'ITO sont conductrices et que celles de MoO_3 sont résistives. Le calcul de la valeur de la bande interdite de MoO_3 à partir de son seuil de transmission donne une valeur estimée de l'ordre de 3eV, ce qui est en accord avec les valeurs reportées dans la littérature [34]. Il est important aussi de noter que la transmission des films de MoO_3 d'épaisseur 200nm est située entre 80% et 90% ce qui est inférieur à celle de l'ITO, mais l'utilisation d'une couche interfaciale de quelques nanomètres seulement minimise son absorption.

2.2.2. Caractérisation des couches d'oxyde de molybdène par spectroscopie Raman

Les couches déposées par évaporation sous vide ont été caractérisées par spectroscopie Raman, cette technique, comme nous l'avons cité auparavant, permet d'identifier les différentes phases présentes dans

les couches d'oxyde de molybdène. La puissance utilisée est 4 mW, et la figure II.16 présente les pics Raman des couches.

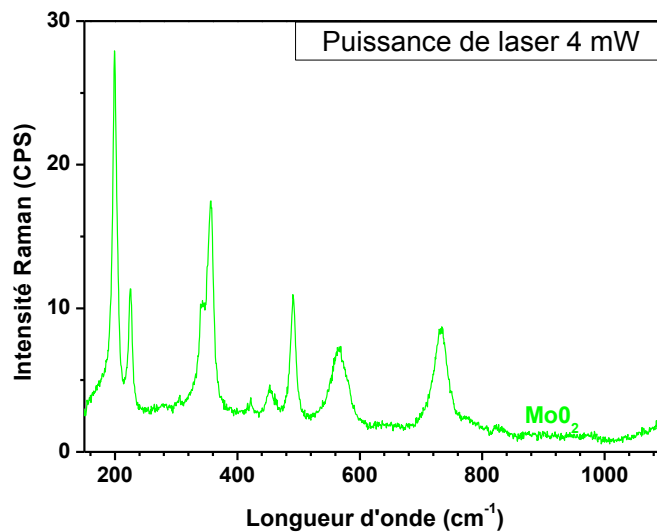


Figure II.16: Spectre Raman des couches de MoO_x déposées par évaporation

Lorsque la puissance de laser est faible, plusieurs pics sont observés sur le diagramme. D'après l'identification des pics avec les valeurs reportées dans le tableau II.2, on conclue qu'ils correspondent aux phases MoO₂ (740, 570, 495, 460, 360, 230, 200) et MoO₃ (340, 295, 821). Ceci montre que les couches de MoO₃ sont constituées de plusieurs phases, une phase cristalline de MoO₂ et une phase amorphe de MoO₃ [33].

Ces résultats sont confirmés par des études antérieures, puisque les caractérisations par XPS des films déposés par sublimation sous vide ont montré qu'ils sont déficitaires en oxygène, avec la présence de Mo⁵⁺ et Mo⁴⁺ [32].

2.2.3. Propriétés de l'interface ITO/MoO₃

Pour essayer de nous situer dans le débat concernant les valeurs des énergies B_v, B_c et du travail d'extraction des couches minces de MoO₃, nous avons procédé à une étude XPS de l'interface ITO/MoO₃. Les couches de MoO₃ déposées sur l'ITO ont été caractérisées par XPS dans le but d'étudier les propriétés de l'interface entre ces deux matériaux. Pour cela, la différence des niveaux d'énergie des bandes de valence et de conduction ΔB_v et ΔB_c de l'hétérojonction ITO/oxyde de molybdène ont été estimées en utilisant la technique XPS dite semi-directe (voir détail dans l'annexe intitulé méthodes et techniques), une méthode qui a l'avantage d'être applicable pour toutes sortes d'interfaces [56]. Pour cela, nous avons mesuré les niveaux de cœur d'In4d et Mo4p ainsi que les valeurs maximales de la bande de valence (V_{Bm}) E_v . L'incertitude de cette méthode analytique indirecte est estimée par Hashimoto et al [56] et Chichibu et al [57] à ± 0.05 eV pour chaque mesure.

Les différences des valeurs de B_v et B_c sont données par les relations suivantes (1) et (2) :

Chapitre II : Application des couches minces d'oxyde de molybdène déposées par sublimation sous vide comme couches tampons anodiques des cellules photovoltaïques organiques

$$\Delta E_V = (E_{Mo4p} - E_{V_{MoO3}}) - (E_{In4d} - E_{V_{ITO}}) - \Delta E_{CL} \quad (1)$$

$$\Delta E_c = \Delta E_V - E_{g_{MoO3}} + E_{g_{ITO}} \quad (2)$$

E_{Mo4p} (E_{In4d}) est l'énergie de liaison de MoO₃ (ITO), $E_{V(MoO3)}$ ($E_{V(ITO)}$) est la bande de valence maximale de MoO₃ (ITO), et ΔE_{CL} est la différence d'énergie entre les niveaux Mo4p et In4d au niveau de l'interface de l'hétérojonction ITO/MoO₃. ΔE_{CL} est mesurée sur un échantillon dont la couche de MoO₃ est d'une épaisseur suffisamment faible pour pouvoir détecter le signal émis par la couche inférieure, tandis que E_{Mo4p} (E_{In4d}) et $E_{V(MoO3)}$ ($E_{V(ITO)}$) sont calculées en utilisant des films de MoO₃ (ITO).

Les figures II.17 donnent la valeur de la bande de valence de MoO₃ et de l'ITO. La valeur absolue de l'énergie est corrigée en utilisant le signal de C1s (C1s = 284.6 eV). La bande interdite de MoO₃ est de 3.3 eV.

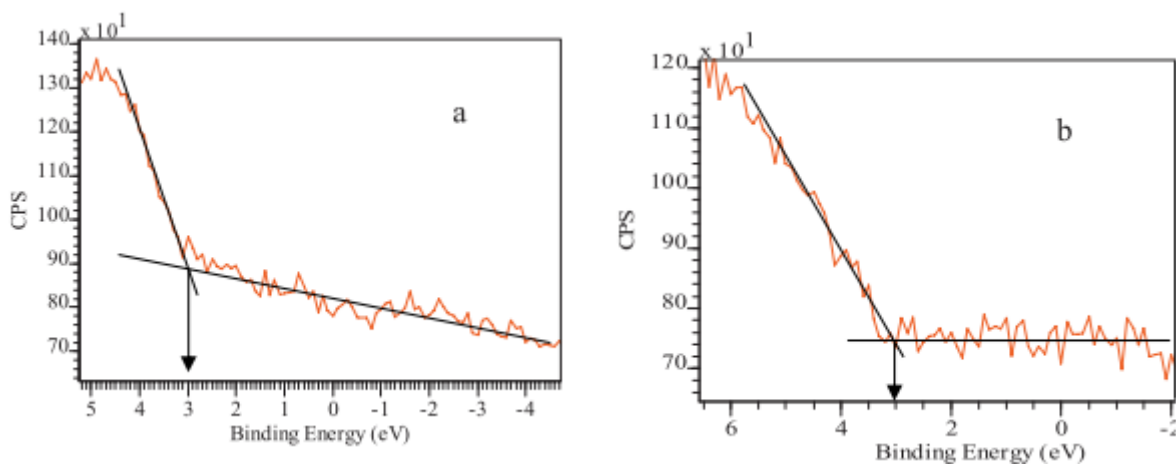


Figure II.17: Bande de valence E_v de (a) ITO et (b) MoO₃

D'après la figure II.17.b, on peut conclure que les films minces de MoO₃ sont systématiquement de type n, ce qui est dû à la présence des lacunes d'oxygène.

La différence des niveaux d'énergie ΔE_{CL} peut être déduite de la figure II.18 qui présente le spectre XPS de l'hétérojonction ITO/MoO₃, et qui donne une différence de 22,15 eV.

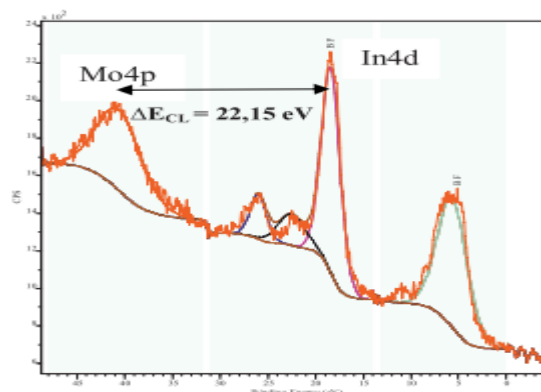


Figure II.18: Spectre XPS des couches minces déposées de MoO₃ déposées sur l'ITO (épaisseur égal à 3 nm)

Toutes les valeurs sont reportées dans la figure II.19. Ce diagramme de bande d'énergie nous permet d'estimer les valeurs respectives de ΔE_v et ΔE_c avec une incertitude de ± 0.05 eV.

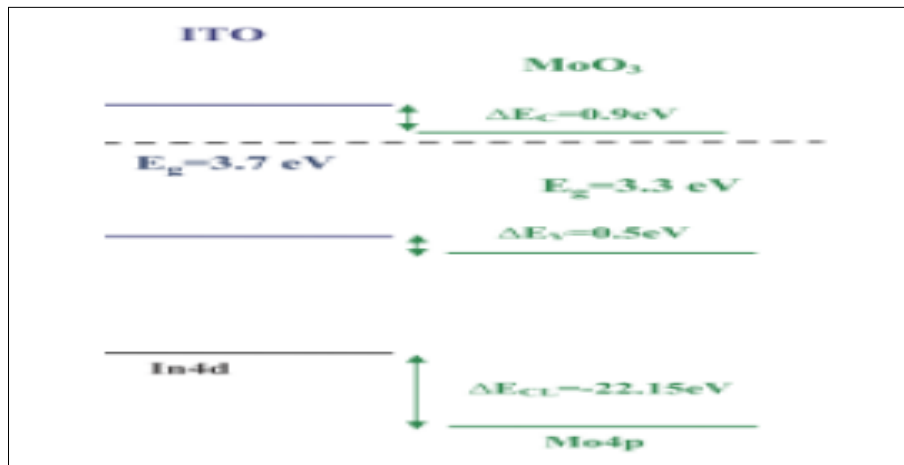


Figure II.19: Diagramme de bande de l'interface ITO/MoO₃ (énergie en eV) ^[59]

En utilisant la méthode semi-directe XPS, nous avons estimé les discontinuités de bandes à l'interface ITO/MoO₃ ($\Delta E_v = 0,50$ eV, $\Delta E_c = 0,9$ eV).

Par ailleurs, en utilisant la technique de la sonde de Kelvin, nous avons mesuré le travail de sortie de l'ITO (4,7 eV). D'après ces résultats, nous pouvons estimer les valeurs B_v et B_c de MoO₃ à 8,4 et 5,8 eV. Ces mesures sont très proches des valeurs élevées mesurées par les autres groupes, parmi eux, Kröger et al ^[28], ou celles trouvées après la contamination des couches minces de MoO₃ par l'air ^[31,32].

3. Interprétation et discussion des résultats

3.1. MoO₃ utilisé comme couche tampon anodique

L'insertion d'une couche tampon d'oxyde de molybdène entre l'anode (ITO) et le donneur d'électrons (CuPc) permet d'améliorer les performances des cellules photovoltaïques organiques conventionnelles. A l'aide des résultats de nos caractérisations des couches d'oxyde de molybdène et des modèles proposés dans la bibliographie, nous allons discuter le rôle de cette couche dans les cellules photovoltaïques organiques.

Si on suppose que, comme proposé dans différents travaux ^[50,60,61], que la structure de bandes de l'oxyde de molybdène est celle représentée dans la figure II.4.a, c'est à dire que les valeurs de B_v , B_c et W_F sont proches de 5.3 eV, 2.2 eV et 5.1 eV respectivement, l'amélioration des performances des cellules avec le MoO₃ utilisé comme couche tampon anodique, peut être expliqué par la bonne adaptation des niveaux d'énergies entre l'ITO et la plupart des matériaux organiques ayant des niveau HOMO aux environs de 5 eV, utilisés comme donneurs d'électrons (figure II.20.a). Avec une telle structure de bande, la collection (injection) des trous du (vers le) matériau organique vers (de) l'ITO utilisé comme électrode se fait avec aisance. Pour autant si l'on peut concevoir qu'une amélioration de l'alignement des bandes est obtenue pour des matériaux organiques dont l'HOMO est de l'ordre de 5-5.3 eV, cela est plus difficile à admettre pour un HOMO de 5.5 eV ou plus.

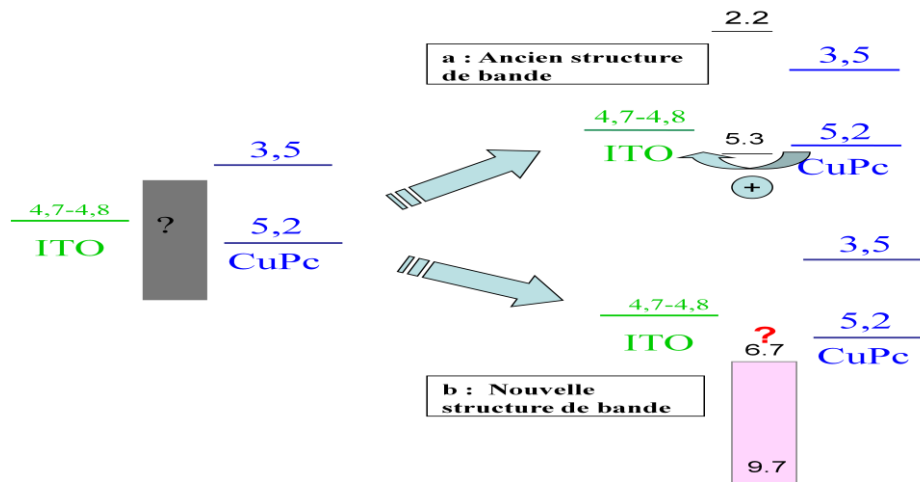


Figure II.20: Ancien (a) et nouveau (b) schéma de bande des interfaces ITO/MoO₃/CuPc:

Ceci fait que la structure de bande proposée dans la figure dans la figure II.4.b et II.20.b apparaît plus plausible. En effet, d'après nos résultats d'XPS, la bande de valence de MoO₃ ne peut pas être située entre le W_F de l'ITO et l'HOMO du donneur d'électrons puisque que le ΔE_v est égale 0.5 eV (voir figure II.19), ce qui signifie que la Bv de MoO₃ est plus proche de la Bv de l'ITO que de la Bc et de W_F . En fait, comme nous l'avons montré ci-dessus, en utilisant la valeur du travail de sortie de l'ITO mesurée par la sonde de Kelvin et les valeurs de ΔE_v et ΔE_c déduites des mesures XPS, nous pouvons estimer les valeurs de Bv et Bc à 8,4 et 5,8 eV. Ces mesures sont en conformité avec les valeurs mesurées par M. Kröger et al [28], et par conséquent, la structure de bande la plus probable est proche de celle présentée dans la figure II.2.b [1, 28,30, 62-66].

Etant donné que l'oxyde de molybdène est de type n, avec une Bv= 8.4 eV, le transport des trous via la bande de valence est interdit alors que celui d'électrons via sa bande de conduction est plus probable [1, 28] (figure II.21). Donc afin de justifier l'effet de ces couches tampons, et en reprenant l'hypothèse de Kröger [28], nous pouvons proposer l'interprétation suivante : les trous photogénérés se recombinent avec un électron à l'interface entre MoO₃ et la couche organique, ce qui veut dire que le MoO₃ joue le rôle d'une couche de recombinaison des charges. Lorsqu'une tension positive est appliquée à l'anode, l'injection des trous dans les films organiques procède via un transfert d'électrons de l'HOMO du matériau organique vers la bande de conduction du MoO₃ comme le montre la figure II.21. Donc il ressort que le MoO₃ ne peut pas former une couche bloqueuse d'électrons puisque le bord de sa bande de conduction est très faible.

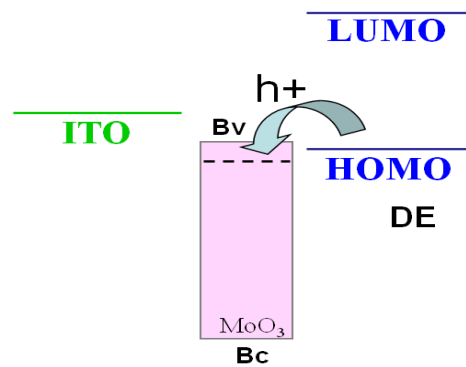


Figure II.21: Collection (injection) des trous à travers l'interface ITO/MoO₃/ED.

En plus du transport de charge via la bande de conduction de MoO₃, le transport de charge via des états présents dans sa bande interdite peut être actif. Ces états sont dus au déficit d'oxygène mis en évidence dans les couches de MoO₃. Même si le comportement au niveau de l'interface peut être expliqué par le transfert de charge à travers la bande de conduction de MoO₃ [1], la contribution au transport à travers ces états de bande interdite ne peut pas être exclue, comme le montrent différents auteurs qui utilisent cette proposition pour justifier le rôle de MoO₃ comme couche tampon anodique.

En fait, les défauts d'oxygène jouent un rôle crucial puisque l'oxyde de molybdène est sous-stoechiométrique. D'après nos résultats, la présence de ces défauts dans les couches de MoO₃ déposé par évaporation conduit à une amélioration des paramètres photovoltaïques des cellules, ce qui peut être expliqué par l'amélioration de la collection d'électrons de matériaux organique à l'ITO à travers un chemin supplémentaire créée par la présence de ces défauts d'oxygène.

D'après les résultats de caractérisation des couches de MoO₃, déposées par évaporation sous vide, par spectroscopie Raman et XPS, nous avons montré la présence d'une phase de MoO₂ dans le film de MoO₃ qui est déficitaire en oxygène, ce qui conduit à l'apparition des états dans la bande interdite. Ces états servent comme passage intermédiaire pour le passage d'électrons CuPc à l'ITO, ce qui augmente remarquablement l'efficacité de collection des charges [67,61]. L'intérêt de ce second chemin de transport des charges est confirmé par l'efficacité des couches de MoO₃ déposées par la méthode potentiostatique par rapport à celles déposées par voltamétrie cyclique [44]. En effet, la présence, dans la couche de MoO₃ déposée par la méthode potentiostatique, d'une autre phase dans la quelle le Mo est oxydé +V à cause de la déficience d'oxygène, comme montré par XPS, a permis de renforcer le rôle des états créés dans la bande interdite pour le transport de charge. L'absence de ces états dans les couches tampons déposées par voltamétrie cyclique conduit à des mauvaises résultats.

Nous pouvons conclure que l'utilisation des couches de l'oxyde de molybdène déposées par évaporation sous vide comme couches anodiques a permis l'amélioration des performances des cellules. Cette amélioration est due au fait que cette couche tampon a permis une collection d'électrons à travers deux chemins comme présenté dans la figure II.22. La première possibilité (1) est l'injection d'électrons dans le donneur

d'électrons ED via la bande de conduction de MoO_3 , et le second chemin de transfert des charges (2) est l'injection d'électrons via les états de la bande interdite du MoO_3 [68].

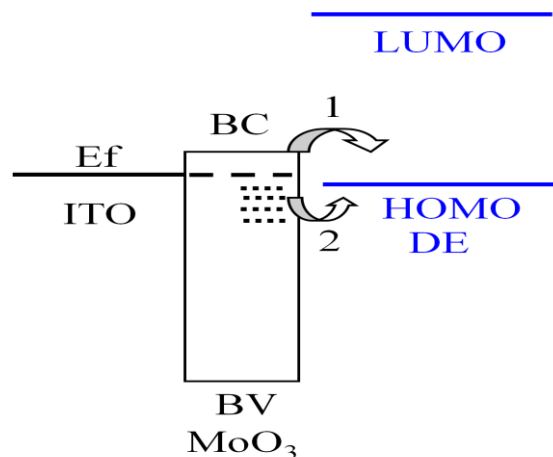


Figure II.22: Injection de trous de l'ITO au matériau organique, après la création des défauts à la surface, deux voies sont possibles:

- (1) injection d'électrons dans l'DE via la bande de conduction de MoO_3 .
- (2) injection d'électrons des Etats défauts remplis de MoO_3

3.2. MoO_3 utilisé comme couche tampon cathodique

A propos de son effet en tant que couche tampon cathodique, du fait des grandes valeurs de IE , χ , la couche de MoO_3 ne peut être efficace que lorsque des conditions expérimentales très spécifiques sont respectées. Ces conditions sont reliées à : (i) la présence d'un dipôle de valeur élevée au niveau de l'interface, (ii) une grande concentration d'états dans la bande interdite, (iii) la présence de chemins pour les électrons. Nous avons montré que le remplacement de l' Alq_3 , utilisé comme couche tampon cathodique, par le MoO_3 déposé par évaporation, contribue à la dégradation des performances des cellules. Cet effet peut être expliqué par le fait que les conditions citées précédemment ne sont pas respectées, contrairement à ce qui a été obtenu Jin et al [69]. Il est connu que les valeurs de B_v , B_c et W_F ainsi que la densité d'états dans la bande interdite dépendent fortement des conditions de dépôt ainsi que de la contamination des films de MoO_3 . Par conséquent, probablement les conditions expérimentales de déposition et de stockage sont différentes. Nos cellules photovoltaïques organiques ont été étudiées immédiatement après la réalisation sans aucun effet de vieillissement, ce qui peut conduire de grandes valeurs de B_v , B_c et W_F , ainsi qu'à la formation d'une grande barrière à l'interface entre le C_{60}/Al d'où la faiblesse des rendements obtenus. Dans le cas de Jin et al, ils ont procédé à une étude de longue durée, ce qui a probablement conduit à des valeurs de B_v , B_c et W_F inférieures, ce qui justifie un possible effet positif des couches de MoO_3 utilisées comme couche tampon cathodique.

IV Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre l'effet de l'utilisation d'une couche d'oxyde de molybdène comme couche tampon anodique des cellules photovoltaïques organiques à structure conventionnelle. D'après ce travail, le MoO_3 est confirmé comme étant une couche tampon anodique « universelle ». De fait, dans le cas des cellules photovoltaïques organiques, et quel que soit la technique de dépôt, la couche d'oxyde de molybdène permet d'améliorer leurs performances, au moins, lorsque le HOMO des donneurs est inférieur à 6 eV, ce qui correspond à celui de la majorité des donneurs d'électrons. Cette efficacité est due aux grandes valeurs de B_V , B_C et W_F , ainsi que la compensation des états électroniques créés dans sa bande interdite lorsqu'il est déficitaire en oxygène, ou lorsque les films sont contaminés. En fait, l'augmentation de la densité des états présents dans la bande interdite, permet un autre chemin de transport des charges, en plus de la collection d'électrons à travers la bande de conduction de la couche tampon anodique de MoO_3 . A propos de l'utilisation de MoO_3 comme couche cathodique, cela apparaît imprévisible due au fait qu'il doit avoir des propriétés très spécifiques pour qu'il soit efficace.

Dans le chapitre suivant, nous allons étudier l'effet d'une autre couche tampon de CuI sur les performances des cellules. Après cette étude, nous allons comparer l'effet des deux couches tampons MoO_3 et CuI sur les propriétés physicochimiques

Bibliographie du chapitre II

- [1] J. Meyer, S. Hamwi, M. Kröger, W. Kowalsky, T. Riedl, A. Kahn, Transition metal oxides for organic electronic: Energetics, device physics and applications, Adv. Mater. 24, 5408-5427, 2012.
- [2] S. K. Deb, J. A. Chopoorian, J. Appl. Phys. 37, 4818-4825, 1966.
- [3] N. Miyata, S. Akiyoshi, J. Appl. Phys. 58, 1651-1655, 1985.
- [4] P.F. Carcia, E. M. McCarron, Thins Solid Films, 155, 53-63, 1987.
- [5] A. F. Jankowski, L. R. Schrawyer, Thin Solid Films, 193/194, 61-71, 1990.
- [6] A. Abdllaoui, L. Martin, A. Donnadiou, Phys. Stat. Sol. (a) 109, 455- 462, 1988.
- [7] A. Abdllaoui, G. Lévêque, A. Donnadiou, A. Bath, B. Bouchikhi, Thin Solid Films 304, 39-44, 1997.
- [8] M. Regragui, A. Donnadiou, J. Phys. III 2, 383-394, 1992.
- [9] W. M. R. Divigalpitiya, R. F. Frindt, S. R. Morrison, Thins Sold Films 188, 173-179, 1990.
- [10] Z. K. Alaoui, J. C. Bernède, J. Pouzet, Vacuum, 46, 373-378, 1995.
- [11] Liqiang Maia, Fan Yanga, Yunlong Zhaoa, Xu Xua, Lin Xua,b, Bin Hua, Yanzhu Luo, and Hangyu Liua, materials today JULY-AUGUST 2011 | VOLUME 14 | NUMBER 7-8
- [12] Ramana, C. V., et al., Solid State Commun (2009) 149(1-2), 6.
- [13] Kim, M. C.; Kim, K. L. Korean J. Chem. Eng. 1996, 13, 1.
- [14] Grunert, W.; Stakheev, A. Y.; Feldhaus, R.; Anders, K.; Shpiro, E. S.; Minachev, K. M. J. Catal. 1992, 135, 287.
- [15] Grunert, W.; Stakheev, A. Y.; Morke, W.; Feldhaus, R.; Anders, K.; Shpiro, E. S.; Minachev, K. M. J. Catal. 1992, 135, 269.
- [16] Matralis, H.; Theret, S.; Bastians, P.; Ruwet, M.; Grange, P. Appl.Catal., B 1995, 5, 271.
- [17] Tangestaninejad S, Moghadam M, Mirkhani V, Mohammadpoor-Baltork I, Ghani K. Inorg Chem Commun 2008;11:270-4.
- [18] M. Ferroni, V. Guidi, G. Martinelli, M. Sacerdoti, P. Nelli, G. Sberveglieri, MoO₃ - based sputtered thin films for fast NO₂ detection, Sens. Actuators B 48 (1-3) (1998) 285-288.
- [19] S. S. Sunu, E. Prabhu, V. Jayaraman, K.I. Gnanasekar, T. Gnanasekaran, Gas sensing properties of PLD made MoO₃ films, Sens. Actuators B 94 (2) (2003) 189-196.
- [20] A.K. Prasad, P.I. Gouma, MoO₃ and WO₃ based thin film conductimetric sensors
- [21] Tao He, Jiannian Yao, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 4 (2003) 125-143

Chapitre II : Application des couches minces d'oxyde de molybdène déposées par sublimation sous vide comme couches tampons anodiques des cellules photovoltaïques organiques

- [22] Lee, S. H.; Kim, Y. H.; Deshpande, R.; Parilla, P. A.; Whitney, E.; Gillaspie, D. T.; Jones, K. M.; Mahan, A. H.; Zhang, S. B.; Dillon, A. C. *Adv. Mater.* 2008, 20, 3627.
- [23] S.S. Sunu, E. Prabhu, V. Jayaraman, K.I. Gnanasekar, T.K. Seshagiri, T. Gnanasekaran, Electrical conductivity and gas sensing properties of MoO₃, *Sens. Actuators B* 101 (1-2) (2004) 161-174.
- [24] C. Imawan, H. Steffes, F. Solzbacher, E. Obermeier, A new preparation method for sputtered MoO₃ multilayers for the application in gas sensors, *Sens. Actuators B: Chem.* 78 (1-3) (2001) 119-125.
- [25] P. A. Spevack, N. S. McIntyre, *Journ. Phys. Chem.* 96, 9029-9035, 1992.
- [26] J. Hwang, A. Wan, A. Kahn, *Mater. Science and Engin. R* 64, 1-31, 2009.
- [27] T. S. Sian, G. B. Reddy, *Sol. Energy Mater. and Sol. Cells*, 82 375-386, 2004.
- [28] M. Kröger, S. Hamwi, J. Meyer, T. Riedl, W. Kowalsky, A. Khan, *Appl. Phys. Lett.* 95, 123301, 2009.
- [29] M. T. Greiner, M. H. Helander, Z. B. Wang, W. M. Tang, J. Qiu, Z. H. Lu, *Appl. Phys. Lett.* 96, 213302, 2010.
- [30] I. Irfan, H. Ding, Y. Gao, C. Small, D. Y. Kim, J. Subbiah, F. So, *Appl. Phys. Lett.* 96, 243307, 2010.
- [31] M. C. Gwinner, R. Di Pietro, Y. Vaynzof, K. J. Greenberg, P. K. H. Ho, R. H. Friend, H. Sirringhaus, *Adv. Funct. Mater.* 21, 1432-1441, 2011.
- [32] J. Q. Zhong, H. Y. Mao, R. Wang, J. D. Lin, Y. B. Zhao, J. L. Zhang, D. G. Ma, W. Chen, *Organic Electronics*, 13, 2793-2800, 2012.
- [33] X.-Y. Jiang, Z.-L. Zhang, J. Cao, M.A. Khan, K.-ul-Haq, W.-Q. Zhu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40, 5553-5557, 2007.
- [34] H. You, Y. Dai, Z. Zhang, D. Ma, *J. Appl. Phys.* 101, 26105, 2007.
- [35] I. Yoo, M. Lee, C. Lee, D.-W. Kim, I. S. Moon, D.-H. Hwang, *Synthetic Metals* 153, 97-100, 2005.
- [36] M. Y. Chan, C. S. Lee, S. L. Lai, M. K. Fung, F. L. Wong, H. Y. Sun, K. M. Lau, S. T. Lee, *J. Appl. Phys.* 100, 094506, 2006.
- [37] M. Vasilopoulou, L. C. Palilis, D. G. Georgiadou, P. Argitis, S. Kennou, L. Sygeliou, I. Kostis, G. Papadimitropoulos, N. Konofaos, A. A. Liadis, D. Davazoglou, *Appl. Phys. Lett.* 98, 123301, 2011.
- [38] M. Vasilopoulou, L. C. Palilis, D. G. Georgiadou, S. Kennou, I. Kostis, D. Davazoglou, P. Argitis, *Appl. Phys. Lett.* 100, 013311, 2012.
- [39] P. Peumans, V. Bulovic, S.R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* 76, 2650, 2000.
- [40] R. F. Salzman, J. Xue, B. P. Rand, A. Alexander, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Org. Electron.* 6, 242, 2005.
- [41] J.C. Bernede, L. Cattin, M. Morsli, Y. Berredjem, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 92, 1508-1515, 2008.

- [42] B. Kouskoussa, M. Morsli, K. Benchouk, G. Louarn, L. Cattin, A. Khelil, and J. C. Bernède, *Phys. Status Solidi A* 206, No. 2, 311–315, 2009 / DOI 10.1002/pssa.200824343
- [43] A. Latef and J. C. Bernède, *Phys. Status Solidi A* 124, 243, 1991.
- [44] M. Gacitua, Y. Boutaleb, L. Cattin, S. Yapi Abe, Y. Lare, G. Soto, G. Louarn, M. Morsli, R. Rehamnia, M. A. del Valle, A. Drici, and J. C. Bernède, *Phys. Status Solidi A* 207, 1905–1911, 2010.
- [45] E. Gomez, E. Pellicer, and E. Valle's, *J. Electroanal. Chem.* 580, 238, 2005.
- [46] J.-G. Choi and L. T. Thompson, *Appl. Surf. Sci.* 93, 143, 1996.
- [47] J. C. Bernède, French Patent No. BF 07/05502.
- [48] Y. Berredjem, N. Karst, A. Boulmouk, A. H. Gheid, A. Drici, and J. C. Bernède, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 40, 163, 2007.
- [49] Y. Shi, S.-C. Luo, W. Fang, K. Zhang, E. M. Ali, F. Y. C. Boey, J. Y. Yinng, J. Wang, H. H. Yu, and L. J. Li, *Organ. Electron.* 9, 859 2008.
- [50] X. Tong, B. E. Lassiter, and S. R. Forrest, *Org. Electronics* 11, 705–709, 2010.
- [51] I. Hancox, P. Sullivan, K. V. Chauhan, N. Beaumont, L. A. Rochford, R. A. Hatton, and T. S. Jones, *Org. Electron.* 11, 2019–2025 2010.
- [52] Y. Lare, B. Kouskoussa, K. Benchouk, S. OuroDjobo, L. Cattin, M. Morsli, F. R. Diaz, M. Gacitua, T. Abachi, M. A. del Valle, F. Armijo, G. A. East, J. C. Bernède, *J. Phys. Chem. Solids*, 72, 97–103, 2011.
- [53] T. Matsushima, Y. Kinoshita, and H. Murata, *Appl. Phys. Lett.* 91, 253504, 2007.
- [54] M. Kröger, S. Hamwi, J. Meyer, T. Riedl, W. Kowalsky, A. Khan, *Appl. Phys. Lett.* 95, 123301, 2009.
- [55] K. L. Chopra, S. Major, and D. K. Pandya, *Thin Solid Films*, 102, 1, 1983.
- [56] Y. Hashimoto, K. ; Taheuchi, K. Ito, *Appl. Phys. Lett.* 67, 980, 1995.
- [57] S. Chichbu, R. Sudo, N. Yoshida, Y. Harada, M. Uchida, S. Matsumoto, H. Hugushi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 L286, 1994.
- [58] J. C. Bernède, S. Houari, D. Nguyen, P. Y. Jouan, A. Khelil, A. Mokrani, L. Cattin, P. Predeep, *Phys. Status Solidi A*, 1–7 (2012).
- [59] J. Mayer, A. Shu, M. Kröger, A. Khan, *Appl. Phys. Lett.* 96, 133308, 2010.
- [60] M. G. Varnamkhasti, H. R. Fallah, M. Mostajaboddavati, R. Ghasemi, A. Hassanzadeh, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 98, 379–384, 2012.
- [61] J.-Y. Sun, W.-H. Tseng, S. Lan, S.-H. Lin, P.-C. Yang, C.-I. Wu, C.-F. Lin, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 109, 178–184, 2013.
- [62] J. C. Bernède, S. Houari, D. Nguyen, P. Y. Jouan, A. Khelil, A. Mokrani, L. Cattin, P. Predeep, *Phys. Status Solidi A* 209, 1291–1297, 2012.

Chapitre II : Application des couches minces d'oxyde de molybdène déposées par sublimation sous vide comme couches tampons anodiques des cellules photovoltaïques organiques

- [63]** A. Buckley, D. Pickup, C. Yates, Y. Zhao, D. Lidzey, J. Appl. Phys. 109, 084509, 2011.
- [64]** S. W. Cho, L. F. J. Piper, A. DeMasi, A. R. H. Preston, K. E. Smith, K. V. Chauhan, R. A. Hatton, T. S. Jones, J. Phys. Chem. C 114, 18252-18257, 2010.
- [65]** P. Jeon, K. Han, H. Lee, H. S. Kim, K. Jeong, K. Cho, S. W. Cho, Y. Yi, Synthetic Metals, 158, 2502-2505, 2009.
- [66]** Y. Zhao, J. Chen, W. Chen, D. Ma, J. Appl. Phys. 111, 043716, 2012.
- [67]** P-S. Wang, I-W. Wu, W-H. Tseng, M-H. Chen, C-I Wu, Appl. Phys. Lett. 98, 173302, 2011.
- [68]** S. Y. Chiam, B. Dasgupta, D. Soler, M. Y. Leung, H. Liu, Z. E. Ooi, L. M. Wong, C. Y. Jiang, K. L. Chang, J. Zhang, Sol. Energy Mater. and Sol. Cells, 99, 197-203, 2012.
- [69]** F. Jin, B. Chu, W. Li, Z. Su, B. Zhao, X. Yan, F. Zhang, D. Fan, T. Zhang, Y. Gao, C. S. Lee, J. Wang, Sol. Energy Mater. and Sol. Cells, 117, 189-193, 2013.

Chapitre III

APPLICATION DES COUCHES MINCES D'IODURE DE CUIVRE COMME COUCHE TAMPON ANODIQUE DES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES ORGANIQUES, ETUDE COMPARATIVE AVEC L'OXYDE DE MOLYBDENE

I. L'utilisation de CuI comme couche tampon.

1. Généralités sur l'iodure de cuivre, CuI

C'est un composé inorganique de formule chimique CuI, connu sous le nom d'iodure de cuivre. Il est utilisé dans diverses applications, telles que les synthèses organiques. L'iodure de cuivre pur est blanc, mais les échantillons sont souvent colorés à cause de la présence d'impuretés.

Le CuI possède trois variétés allotropiques α , β et γ [1-3]. À une température inférieure à 643K, le CuI se cristallise dans un système blende (γ -CuI), entre 643 et 673K la structure de CuI devient ZnS Wurtzite (β -CuI), tandis que la phase α de structure cubique apparaît à une température supérieure à 673K [3-5]. Le passage d'une structure à une autre demande des apports énergétiques importants, et les entropies de ces transformations sont estimés à $\Delta S_{\gamma-\beta} = 1100 \text{Kj/mol.K}$ et $\Delta S_{\beta-\alpha} = 473 \text{Kj/mol.K}$ [6]. Lorsqu'une pression de 1.4 GPa est appliquée à CuI de structure ZnS blende à la température ambiante, il passe par une structure intermédiaire rhomboédrique, puis, lorsque la pression est supérieure à 4GPa, par une structure tétragonale symétrique, puis une structure orthorhombique à une pression de 18 GPa [6].

1.1. Techniques de dépôt des couches minces de CuI

Différentes méthodes ont été utilisées pour la fabrication des couches minces d'iodure de cuivre, CuI. La première technique a été reportée par Bädcker en 1907, puisque des couches de CuI ont été obtenues par une réaction chimique entre un film mince de cuivre avec la vapeur d'I₂ [7]. Le film de Cu a été complètement iodé et il est devenu transparent pour une épaisseur de 100 nm. Après, en 1909, des solutions organiques (chloroforme, benzène...) contenant des ions d'iode ont été utilisées comme source de l'ion iodure pour la formation de CuI dans la couche de Cu [8]. En 1972, des couches minces de CuI ont été obtenues par l'iodation des couches de cuivre déposées sur des substrats flexibles à base de polymère, cette iodation est réalisée soit par des solutions contenant des ions iodure [9], ou par la vapeur d'I₂ [10]. Shiojiri et al ont discuté le mécanisme de la réaction entre la vapeur d'I₂ et la couche de Cu, ce mécanisme dépend de la température ainsi que le débit de la vapeur d'I₂ [11].

Les films de CuI ont été aussi déposés par pulvérisation magnétron RF à une température de 200°C [12]. Les couches minces de CuI sont aussi déposées par trempage (dip coating) à partir d'une solution de précipité de CuI dissout dans l'acétonitrile [13]. Le précipité est obtenu par l'ajout de gouttelettes d'une solution d'iodure de potassium NaI sur un excès de sulfate de cuivre à la température ambiante en présence de l'acide sulfurique. La présence de cet acide a pour rôle d'éliminer l'iode libéré durant la réaction, et l'excès de sulfate de cuivre permet d'éviter la dissolution du précipité de CuI formé dans l'eau en présence des ions I⁻. Les couches de CuI obtenues sont transparentes et conductrices (semi-conducteur de type p), avec une bande interdite de l'ordre de 3.1 eV, et une résistance carrée minimale mesurée de 25Ω/cm², cette R_{sh} dépend de plusieurs paramètres tel que la température de recuit, et la concentration de I⁻.

Honglan Kang et al ont déposé les couches de CuI par électrochimie sur l'ITO par la réduction d'une solution de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ en présence de KI et l'EDTA (éthylène diamine tétra acétique) sous un pH de 3 [14]. La croissance des films se faisait préférentiellement suivant l'axe (111), sa bande interdite est de 2.98 eV.

La technique de pulvérisation chimique (Spray) est aussi utilisée pour le dépôt de CuI à partir d'une solution de CuI dissout dans l'acétonitrile. L'analyse par DRX a montré que les couches possèdent une structure de type Zinc blende avec une orientation préférentielle (111), et la taille de grains est de l'ordre de 35 nm. La transmission est de presque 75.4% et la bande interdite calculée est égale à 2.96 eV [15].

Kim et al [16] ont déposé le CuI sur du verre par évaporation (sublimation) sous vide. La croissance des couches se fait suivant l'axe (111), et la taille des grains est comprise entre 30 et 100 nm. La rugosité d'une surface de $10 \times 5 \mu\text{m}^2$ est de presque 2 nm, ce qui est inférieur à celle des couches obtenues par trempage [13], ce qui minimise la diffusion de la lumière, et par conséquent, augmente la transmission.

1.2. Propriétés des couches minces de CuI

1.2.1. Propriétés électroniques

Le γ -CuI stable en dessous d'une température de 350°C, est un semi-conducteur de type p ayant une bande interdite mesurée de 3.118 eV [17], ce qui est proche de 3.203eV calculé théoriquement [18]. Cette valeur de bande interdite change avec l'augmentation de la pression hydrostatique, et, de façon discontinue, avec le passage de CuI d'une phase à une autre [19]. Des caractérisations par XPS ont montré que la structure de la bande de valence de CuI est formée des bandes d de Cu et p de I [20]. En effet, le niveau 3d de Cu joue un rôle important dans les propriétés électroniques de CuI puisque sa bande de valence est dérivée d'une configuration $s^2p^6d^{10}$, contrairement aux éléments des colonnes III-V qui ont une configuration s^2p^6 . Cette configuration permet une forte hybridation p-d entre Cu et I [21].

1.2.2. Propriétés électriques

Comme nous l'avons discuté, le CuI possède plusieurs variétés allotropiques qui apparaissent à des températures différentes. À des températures supérieures à 392°C, le α -CuI de structure cubique est un conducteur mixte, dans lequel le transport de charges se fait majoritairement grâce aux ions de cuivres Cu^{2+} [22]. À des faibles températures (inférieures à 350°C), γ -CuI est un semi-conducteur de type p ayant une bande interdite de 3.1eV, dont la conductivité dépend de la présence d'ions iodure en excès. Les atomes d'iode jouent le rôle d'un accepteur d'électrons, ce qui crée des trous au niveau de la bande de valence.

La conductivité ionique α -CuI se situe entre 10-30 S/m à une température de 723K [23]. Cette conductivité ionique importante est attribuée à la grande distribution spatiale des ions de cuivres suivant la direction (111) [24]. Pour β -CuI, la conductivité des trous ne dépasse pas 0.016 S/m entre 225° et 450°C, ce qui représente une petite partie de la conductivité totale dans ce régime [25].

Bädeker et al ont étudié la conductivité des couches minces de CuI préparées par iodation des couches de Cu par la vapeur saturée d' I_2 . Une conductivité supérieure à 9.4×10^3 S/m a été déterminée, cette

conductivité est affectée par la concentration de la vapeur d'I₂ utilisée, puisque les résultats ont montré que la conductivité diminue avec la diminution de la pression partielle de la vapeur d'iode. La mesure de l'effet Hall a permis d'estimer la concentration des trous entre 10¹⁹ et 10²⁰ cm⁻³, et leurs mobilité à quelques cm²V⁻¹ s⁻¹ [21], résultats proches de ceux obtenus pour les couches minces de CuI préparées par Kokubun et al [26] (densité de trous de 5x10¹⁸ cm⁻³ et mobilité de trou (hole hall) de 6 cm²V⁻¹ s⁻¹).

1.3. Applications des couches minces de CuI

Grace à ces propriétés, le CuI présente plusieurs applications et ceci dans des domaines différents, surtout, l'électronique organique. Nie et al [27] ont utilisé le CuI comme couche interfaciale entre le métal et le semi-conducteur organique dans les transistors à effet de champs à base de Pentacene. Les résultats ont montré que le CuI réduit la barrière énergétique entre les deux couches, ce qui permet une injection efficace des trous.

La présence d'une couche mince de CuI facilite l'injection des trous de l'ITO dans l'Alq₃ et augmente le rendement d'électroluminescence des OLEDs [28]. Il peut aussi être utilisé pour le dopage de quelques matériaux organiques tel que le NPB (1,4-bis (N-(1-naphthyl)-N'-phenylamino)-4,4'-diamine), lorsqu'ils sont déposés par co-évaporation pour être utilisés comme couche interfaciale dans les OLEDs à base de Alq₃ [29].

Le CuI a aussi montré une efficacité lorsqu'il est utilisé dans le domaine du photovoltaïque organique. Des cellules solaires organiques à colorant de structure n-TiO₂/Cyanidine/CuI ont donné un rendement de 0.8% [30]. Il est aussi utilisé comme couche tampon entre l'anode, le plus souvent ITO, et les donneurs d'électrons dans les cellules photovoltaïques organiques pour une meilleure collection des trous [31]. Le rendement des cellules hétérojonctions à base de PbPc/C₆₀ est passé de 1.3 à 2.5% lorsque le CuI est inséré entre l'ITO et PbPc. L'effet de CuI sur les couches de ZnPc a été étudié, et les résultats ont montré que la couche de CuI influe sur la croissance de ZnPc et améliore ainsi son absorption de lumière [32].

2. Optimisation de l'interface ITO/CuPc par la couche tampon de CuI

2.1. Conditions expérimentales : structure et fabrication des cellules

Dans cette partie, nous avons utilisé la même structure de cellules photovoltaïques que celle mise en œuvre avec les couches tampons de MoO₃, et les mêmes matériaux (anode, donneur et accepteur d'électrons, couche tampon cathodique, et cathode), déposés par sublimation-évaporation sous vide. Nous avons déposé les mêmes épaisseurs que celles utilisées dans le chapitre précédent, en utilisant la même vitesse et la même procédure (la vitesse de dépôt et l'épaisseur déposées sont 0.05 nm/s et 35 nm pour le CuPc, 0.05 nm/s et 40 nm pour C₆₀, et 0.1 nm/s et 9 nm pour BCP).

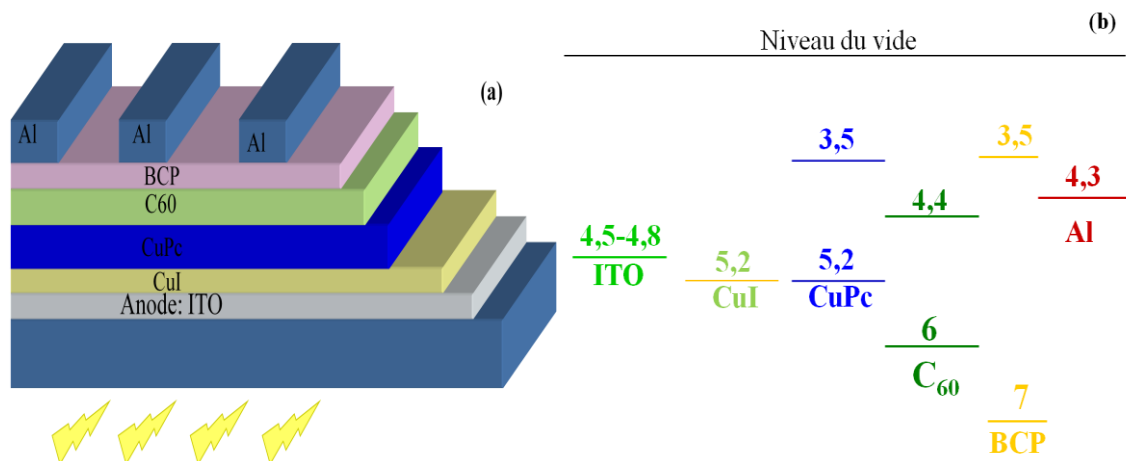


Figure III.1: (a) Structure des cellules photovoltaïques organiques avec utilisation de CuI comme couche tampon (b) Structure de bandes avant contact

La configuration de la cellule conventionnelle que nous avons étudié est détaillée dans la figure III.1. Il s'agit d'un empilement de type verre/ITO/CuI/CuPc/C₆₀/BCP/Al/Se. En se basant sur une étude antérieure de Cheng et al ^[31], nous avons choisi de travailler avec une épaisseur de CuI de 3 nm, et de nous concentrer sur l'étude de l'effet de la vitesse de dépôt de ce matériau sur les propriétés des cellules. L'effet de CuI comme couche tampon sera comparé avec celui de l'or ^[33-34] et du MoO₃ ^[35]. La structure finale de la cellule est la suivante :

Verre/ITO (100 nm)/ CuI (3 nm) ou Au (0.5 nm) ou MoO₃ (3 nm) /CuPc (40 nm)/C₆₀ (40 nm)/BCP (9 nm)/Al (120 nm)/Se

Pour étudier les propriétés des couches de CuI, des épaisseurs entre 3 et 500 nm ont été déposées ceci en fonction de la technique de caractérisation à utiliser, mais pour l'étude de l'hétérojonction ITO/CuI, nous avons utilisé une épaisseur de 3 nm.

2.2. Résultats expérimentaux

2.2.1. Caractéristiques photovoltaïques des cellules

Dans ce travail, nous avons étudié l'effet de l'insertion de 3 nm de CuI comme couche tampon entre l'ITO et CuPc, surtout, l'effet de la vitesse de dépôt du CuI sur les performances des cellules photovoltaïques à base de CuPc/C₆₀. La figures III.2 représente les caractéristique I-V des cellules en déposant le CuI aux différentes vitesses de 0.005 nm/s, 0.01 nm/s et 0.05 nm/s.

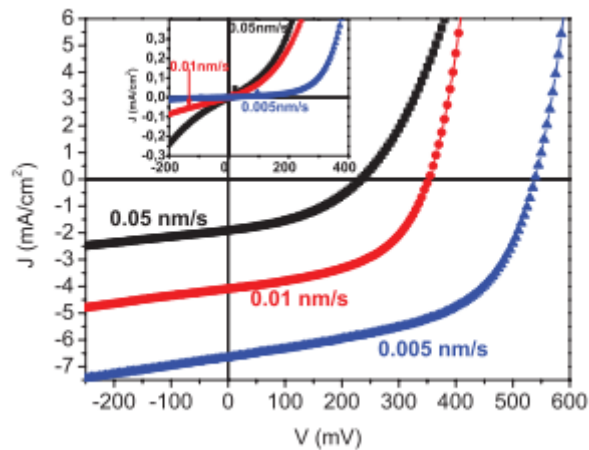


Figure III.2: Caractéristiques I-V des cellules sous illumination d'AM1.5 (100 mW/cm^2), cellules utilisant des couches tampon déposées à différentes vitesses (0.05, 0.01, 0.005 nm/s)

D'après les courbes I-V, on peut remarquer que les caractéristiques I-V des cellules présentent des courants de fuite sous obscurité (voir figure insérée), ce qui conduit à de faibles facteur de forme FF et tension de circuit ouvert lorsque les mesures sont faites sous illumination [36].

Le tableau III.1 regroupe les paramètres photovoltaïques des cellules sous l'effet de la vitesse de dépôt de CuI.

Tableau III.1: Performances photovoltaïques des cellules avec CuI déposé à différente vitesse

Anode	Vitesse de dépôt (nm.s^{-1})	Jsc (mA/cm^2)	Voc (V)	FF (%)	η (%)	R_s (Ω)	R_{sh} (Ω)
ITO/CuI	0.05	2.21	0.24	34	0.18	435	1838
ITO/CuI	0.01	4.90	0.35	42	0.73	125	3410
ITO/CuI	0.005	7.7	0.52	48	1.91	13	5425

On peut conclure que l'insertion d'une couche tampon de CuI entre l'ITO et CuPc améliore les performances des cellules par rapport à celles sans couche interfaciales, et que ces performances sont fortement dépendantes de la vitesse de dépôt de CuI. Les paramètres photovoltaïques des cellules (Jsc, Voc, FF, PCE) augmentent lorsque la vitesse de dépôt de CuI diminue, et les meilleurs résultats sont obtenus lorsque le CuI est déposé à une faible vitesse de 0.005 nm/s. Nous avons aussi calculé les résistances séries et shunt (voir l'annexe des méthodes et techniques), et on a trouvé que R_s diminue avec la diminution de la vitesse de dépôt de CuI, tandis que R_{sh} augmente, ce qui explique l'amélioration de Jsc et FF. Après optimisation des conditions de dépôt du CuI nos résultats sont en bon accord avec ce qu'a montré Cheng et al, puisque

l'insertion de 3 nm d'une couche tampon de CuI a permis d'apporter une amélioration de rendement d'environ 70% [31].

L'effet de la couche tampon de CuI sur les performances des cellules, après optimisation de la vitesse de sa déposition, est comparé avec celui de MoO₃. Le tableau suivant regroupe les paramètres photovoltaïques des cellules.

Tableau III.2: Les paramètres photovoltaïques des cellules sont regroupés dans le tableau II.

Anode	Jsc (mA/cm ²)	Voc(V)	FF (%)	η (%)
ITO	4.6	0.44	42	0.86
ITO/CuI (0.005 nm/s)	7.7	0.52	48	1.91
ITO/ MoO ₃	8.1	0.48	60.5	1.68

La barrière d'énergie entre l'ITO et le CuPc fait que les performances des cellules sans couche tampon anodique sont très inférieures à celles avec les couches tampons. L'introduction des différentes couches tampons (CuI, MoO₃) a amélioré tous les paramètres photovoltaïques des cellules [37].

Lorsque le CuPc est utilisé comme donneur d'électrons, l'introduction d'une couche tampon soit de MoO₃, soit de CuI, améliore le Voc, Jsc et FF. Il semble que le CuI soit plus avantageux que MoO₃. Le rendement des cellules est presque doublé lorsque l'interface entre l'ITO et CuPc est optimisée. Si on compare les résultats obtenus avec MoO₃ et CuI, on peut conclure qu'ils sont proches, sauf que Jsc et Voc obtenus avec CuI sont significativement améliorés tandis que le FF est un peu inférieur par rapport à celui obtenu avec MoO₃. En comparant les deux couches (MoO₃ et CuI), le CuI donne des performances supérieures à celles obtenues avec la couche tampon de MoO₃. Cela montre que l'effet de la couche tampon de CuI n'est pas lié seulement à son travail de sortie W_F, qui est proche du HOMO dans le cas de CuPc, mais il peut être expliqué par d'autres facteurs que nous allons discuter dans la partie consacrée à l'étude comparative des effets de CuI et MoO₃, utilisés comme couches tampons, avec les différents matériaux utilisés comme donneurs d'électrons.

Après l'étude de l'effet des deux couches tampons MoO₃ et CuI lorsqu'elles sont utilisées seules pour optimiser l'interface entre l'ITO/donneur d'électrons, nous avons étudié l'effet de la double couche tampon MoO₃/CuI sur les performances des cellules photovoltaïques organiques à base de CuPc/C₆₀ en utilisant les mêmes conditions expérimentales que précédemment, et en se basant sur les conditions optimisées durant le travail sur chaque couche séparément. Pour cela, nous avons utilisé une épaisseur de 3 nm de MoO₃, et 3 nm de CuI, celui-ci déposé à une vitesse de 0.005 nm/s.

La figure III.3 montre les caractéristiques I-V obtenues pour les trois couches (MoO_3 , CuI et MoO_3/CuI) des cellules à base de CuPc , et les paramètres photovoltaïques obtenus avec les trois types de couches tampons anodiques sont regroupés dans le tableau III.3.

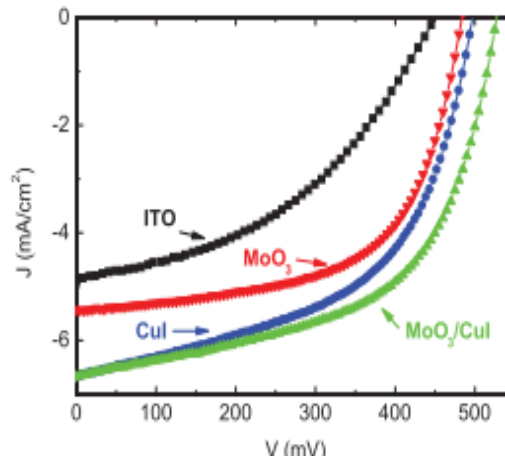


Figure III.3: Caractéristiques I-V des cellules utilisant différentes couches tampons

Table III.3: Caractéristique photovoltaïques des cellules avec les différentes couches tampons.

	Anode	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF (%)	η (%)	Rs (ohm)	Rsh (ohm)
CuPc	ITO/MoO₃	8.1	0.48	60.5	1.68	3.7	1900
	ITO/CuI	7.7	0.52	48	1.91	13	5425
	ITO/MoO₃/CuI (3nm)	6.71	0.53	57	2.01	9.5	4650

Lorsque le CuPc est utilisé comme donneur d'électrons, Les meilleures performances sont obtenues lorsque la double couche tampon est insérée entre l'ITO le CuPc , puisque le rendement s'est amélioré de 30% et 25% par rapport à celui obtenu lorsque MoO_3 et CuI seuls sont utilisés respectivement. Si l'ajout d'une couche de MoO_3 à celle de CuI ne permet pas une amélioration de J_{sc} , il conduit à l'obtention d'une valeur optimale de V_{oc} avec un facteur de forme FF proche de la valeur optimale obtenue lorsque MoO_3 est utilisé seul. Cependant, la meilleure absorption des couches est due à l'effet de CuI sur la couche du donneur d'électrons ^[38], et d'autre part, le MoO_3 permet d'avoir une résistance shunt plus importante, d'où l'amélioration de FF.

Dans ce qui suit, notre intérêt portera tout d'abord sur l'origine de l'effet de la vitesse de dépôt de CuI sur les performances des cellules. Pour cela, nous avons procédé à des caractérisations des couches de CuI par différentes techniques, dans le but d'étudier l'effet de la vitesse de déposition sur leurs propriétés structurales, morphologiques et optiques des couches de CuI ..., ainsi que l'influence de ces paramètres sur les propriétés des couches organiques et sur les performances des cellules. Puis, nous allons passer à étude

permettant de justifier la différence entre l'utilisation de MoO₃ et CuI comme couches tampons, en nous focalisant sur leur influence sur les propriétés physicochimiques des couches de CuI.

2.2.2. Propriétés structurales, chimiques, optiques et électriques des couches de CuI

a) Propriétés des couches de CuI

La figure III.4 montre les pics du diagramme de diffraction des rayons X d'une couche de CuI d'épaisseur 50 nm. Le pic le plus visible montre que la phase γ -CuI est obtenue (JCPDS: 060246) [39]. Deux pics sont présents sur le diagramme de DRX correspondant aux plans (111) et (222), avec une croissance préférentielle suivant l'axe (111), dont la largeur à mi-hauteur (FWHM) est égale à 0.2 degrés.

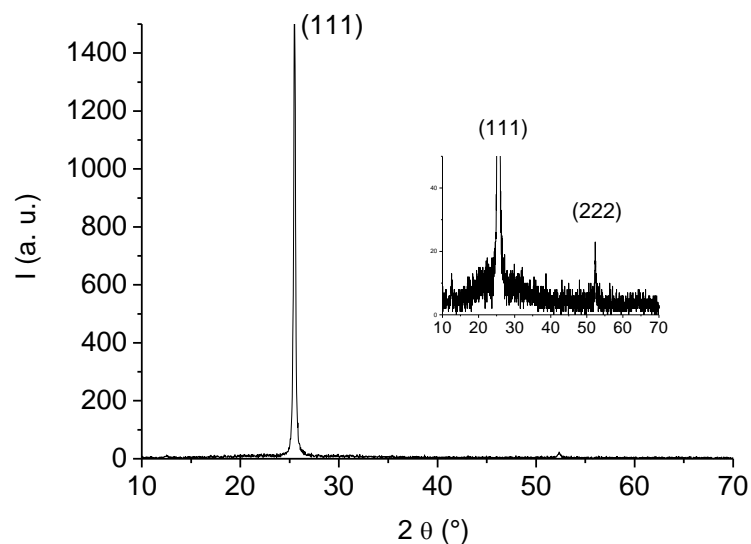


Figure III.4: diffraction des rayons X de film de CuI d'épaisseur de 50 nm

La taille des grains est calculée par la formule de Scherrer, elle est de l'ordre de 50 nm, ce qui veut dire que la hauteur des cristallites est de même ordre de grandeur que l'épaisseur de CuI. Le pic de diffraction (111) est situé à un angle $2\theta = 25.51$, ce qui correspond, en utilisant la formule de Bragg, à une distance réticulaire $d_{111} = 3.489 \text{ \AA}$, ce qui est en bon accord avec la valeur obtenue par P.M.Sirimanne et al [40].

La figure III.5 montre le spectre de transmission de film de CuI d'épaisseur 50 nm. La couche est transparente à partir d'une longueur d'onde égale à 400 nm.

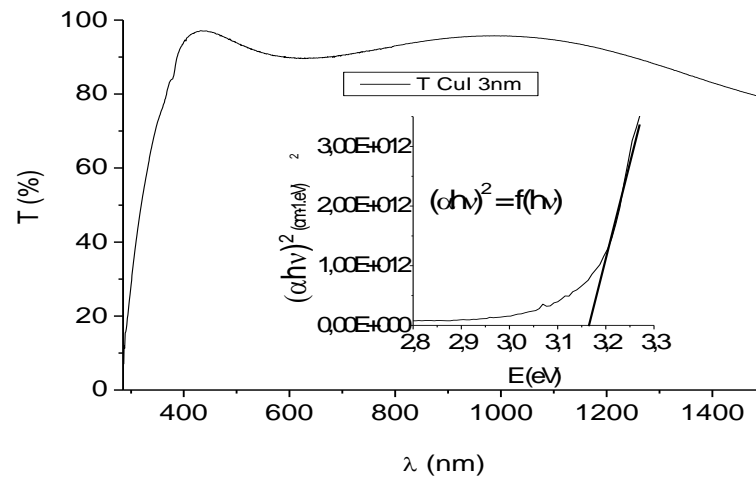


Figure III.5: Transmission des couches de CuI d'épaisseur 3nm

Le coefficient d'absorption α (dans le domaine de forte absorption) déduit du spectre de transmission est utilisé pour calculer la valeur de la bande interdite. Puisque le CuI est un semi-conducteur de bande interdite directe, sa bande interdite peut être connue en utilisant la relation $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$ dans la quelle $h\nu$ est l'énergie des photons. La figure insérée montre que la valeur de la bande interdite déduite du domaine de forte absorption est 3.16 eV, cette valeur est en bon accord avec des travaux antérieurs [40,41].

Les couches minces et épaisses de CuI d'épaisseurs 3nm et 50 nm déposées sur l'ITO ont été caractérisées par XPS. Dans le cas des couches épaisses, le substrat n'est pas détecté. Le pic de carbone C1s dû à la contamination de la surface est situé à 284.6 eV, ce qui montre l'absence d'effet de charge. La figure III.6 montre les pics correspondant à I3d et Cu2p. Le pic d'I3d_{5/2} à une énergie de liaison de 619.5 eV, valeur proche de celle reportée par la littérature [41]. Pour Cu2p_{3/2}, le pic apparait à 932.3 eV, ce qui correspond au Cu⁺ de CuI [42]. Comme on peut le voir aussi sur la figure III.6.a, chaque pic peut être attribué à un seul composé, ce qui indique qu'un seul type de CuI est présent dans le film. De plus, dans le cas du cuivre, la forme du pic de cuivre oxydé [43] est différente de celle observée dans la figure III.6.b. En plus, le pic d'oxygène O1s est observé à 531.5 eV, ce qui correspond à la contamination de la surface par l'oxygène et pas à l'oxydation de cuivre dont le pic apparait à 530-530.5 eV [43].

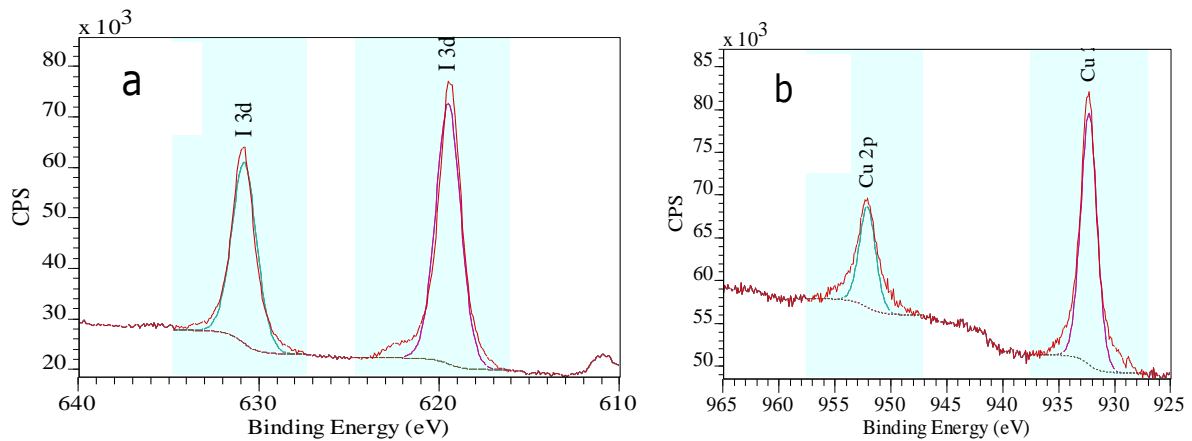


Figure III.6: Spectre photoélectron XPS de (a) d'I3d et (b) Cu2p

On peut conclure de cette étude par XPS que le cuivre est seulement lié à l'iode, même à la surface des couches, ce qui montre la stabilité chimique de ces couches déposées par sublimation sous vide. Cependant, la concentration atomique relative de la surface des films est de l'ordre de 52% de I et 48% de Cu. Les mêmes valeurs ont été mesurées utilisant l'analyse par microsonde, ce qui montre que les films sont homogènes puisque l'XPS est une technique d'analyse de surface tandis que la microanalyse permet d'analyser en volume. Reste à signaler que la conductivité électrique des films épais (50 nm) est de l'ordre de 10^{-3}S.cm^{-1} .

b) Propriétés des structures ITO/ CuI

La morphologie de la couche tampon a une forte influence sur la résistance shunt des cellules photovoltaïques organiques [36], et il est très connu que la morphologie des films de CuI dépend fortement de leurs conditions de dépôts. Comme nous l'avons montré précédemment, quand on dépose 50 nm de CuI, l'épaisseur des cristallites correspond exactement à l'épaisseur du film. Puisque les cristaux de CuI tendent à croître perpendiculairement au substrat [44], nous avons étudié la variation de la morphologie de surface des couches de CuI épaisses de 3 nm déposées sur l'ITO lorsqu'elles sont déposées à des vitesses 0.05, 0.01 and 0.005 nm/s.

• Diffraction des rayons X

Premièrement, nous avons caractérisé les couches de CuI d'épaisseur 3 nm déposées sur ITO par DRX. Comme on peut le voir sur la figure III.7, la forme des diagrammes est sensiblement différente de celle d'épaisseur égal à 50 nm.

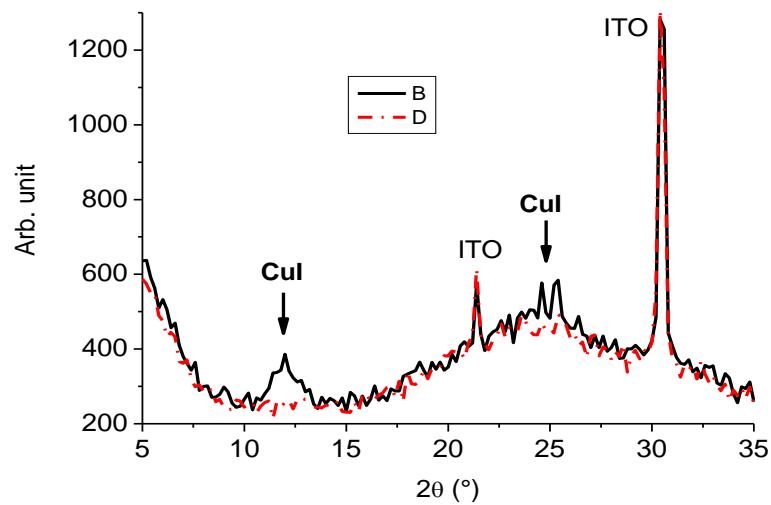


Figure III.7: Diagramme de diffraction des couches de CuI (épaisseur 3 nm) déposées à 0.05 et 0.005 nm/s.

Quoique les films soient très minces, on observe quelques pics de diffraction lorsqu'ils sont déposés à une vitesse de 0.05 nm/s. L'intensité de ces pics diminue lorsque les couches sont déposées à 0.01 nm/s, puis ils disparaissent complètement à une vitesse de dépôt égale à 0.005 nm/s.

- **Microscope électronique à balayage MEB**

La surface des couches de CuI déposées sur l'ITO à une vitesse de 0.05 nm/s et 0.005 nm/s sont visualisées par MEB. La figure III.8 montre l'existence de nombreux grains distribués aléatoirement sur la surface des films déposés à une vitesse de 0.05 nm/s (Figure III.8.a), ces grains disparaissent partiellement lorsqu'il est déposé à une vitesse de 0.005 nm/s, jusqu'à leur disparition totale à pour un dépôt à une vitesse de 0.005 nm/s (Figure III.8.b).

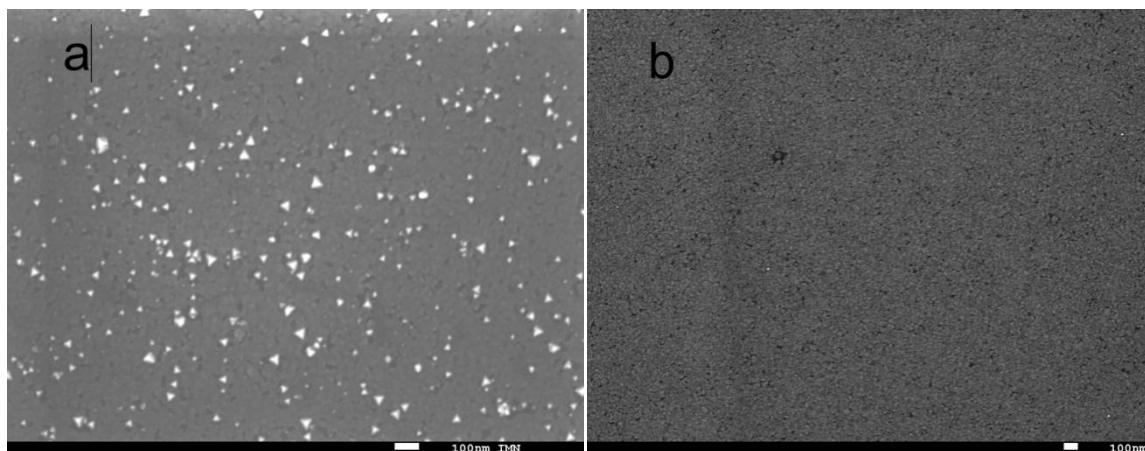


Figure III.8: Image MEB des couches de CuI déposées à 0.05 (a) et 0.005 nm/s (b).

Dans le but d'avoir une information qualitative sur leur homogénéité chimique, la surface de CuI déposée à 0.05 nm/s a été caractérisée par MEB en mode de rétrodiffusion électronique.

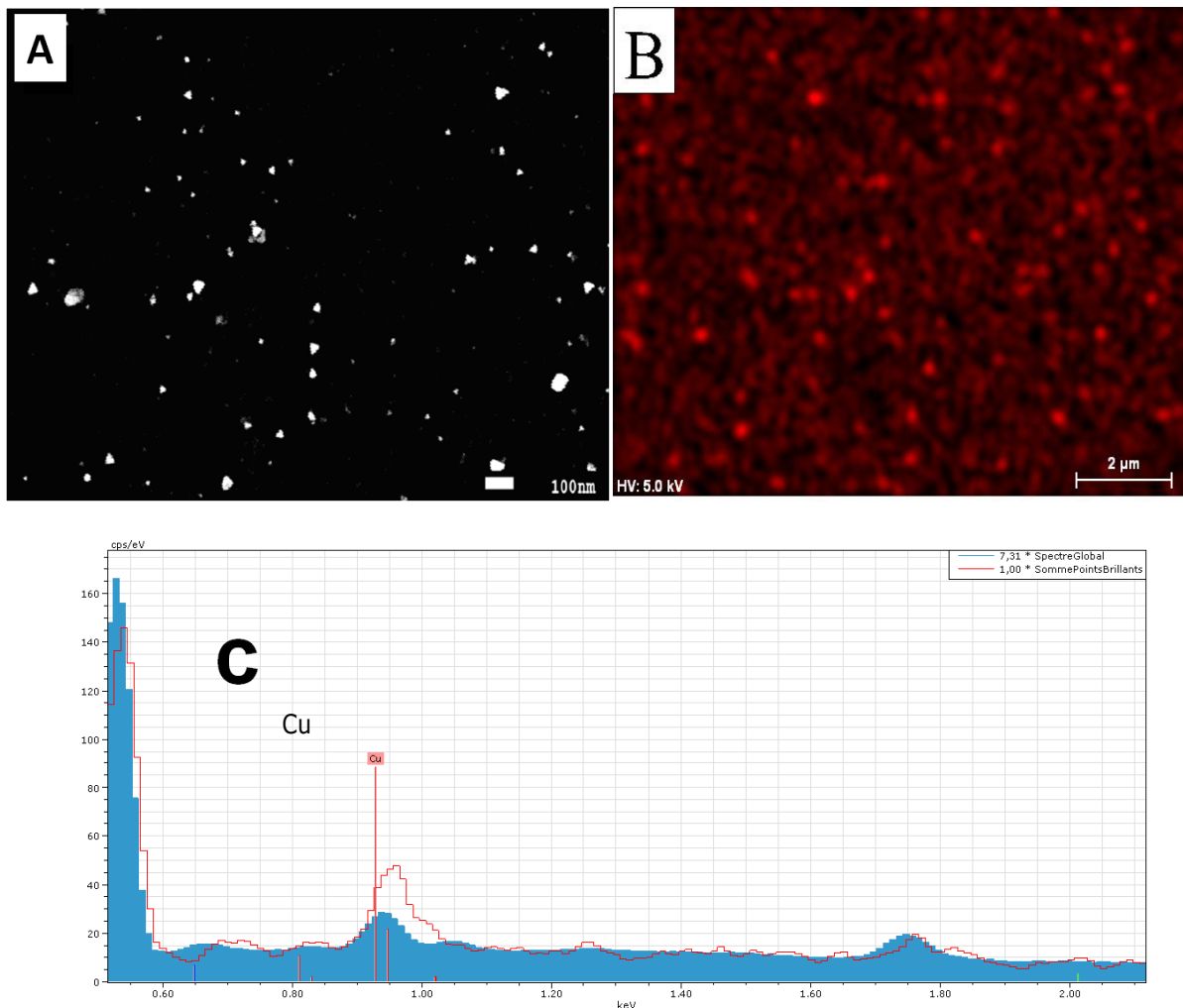


Figure III.9: Etude par MEB de la structure ITO/CuI (a) Image MEB en mode de rétrodiffusion électronique des couches de CuI déposées à 0.05 nm/s (b) Carte de distribution de Cu dans le film (c) analyse à la microsonde d'un grain (ligne)

Puisque le microscope électronique à balayage est équipé d'un système de microanalyse PGT X-ray, nous avons procédé à la réalisation de la cartographie des surfaces visualisées. La figure III.9.b présente la carte de distribution du cuivre dans le film. Il est clair que les points lumineux présents dans l'image obtenue en mode électrons secondaires sont dus à la grande concentration de Cu, ce qui confirme que les points blancs observés dans la figure III.9.a correspondent aux grains de CuI. Le spectre de la figure III.8.c correspond aux points blancs de la figure III.9.a. On peut conclure que la concentration de Cu est grande dans les points blancs, tandis que le reste de la courbe montre qu'il est présent sur toute la surface de l'ITO. Dans le but d'estimer le pourcentage de recouvrement du film d'ITO par les grains de CuI, nous avons utilisé le logiciel ImageJ [45], puisque les images obtenues dans le mode rétrodiffusion sont bien contrastées (Figure III.9.a).

Le logiciel ImageJ permet d'améliorer l'exploitation des images. Pour cela, les images obtenues dans le mode rétrodiffusion sont traitées afin de les convertir en des images binaires permettant de voir les zones couvertes par le CuI (en noir) et le substrat (en blanc), ainsi que de calculer le pourcentage de couverture de substrat [46]. Pour cela, nous avons cherché une image de grand contraste obtenue par le mode rétrodiffusion pour faciliter le traitement par le logiciel, et obtenir des images noires et blanches comme le montre la figure III.10.

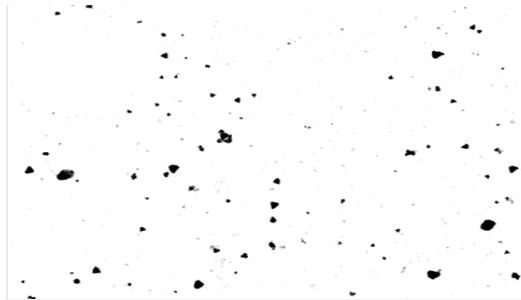


Figure III.10 : Image MEB traité par le logiciel ImageJ

Selon les calculs réalisés par le logiciel, le pourcentage de couverture de l'ITO par les grains de CuI est de seulement 2%. Lorsque le CuI est déposé à une vitesse de 0.01%, la densité des grains dans le film est trop faible pour être quantifiée.

- **Microscope à force atomique AFM**

Dans le but de vérifier les résultats obtenus par le MEB, les couches de CuI déposées à 0.05 nm/s et 0.005 nm/s ont été caractérisées par AFM. La figure III.11 montre la présence de quelques structures colonnaires sur la surface des films de CuI, surtout, lorsqu'ils sont déposés à 0.05 nm/s. La rugosité calculée pour une surface $6.2 \mu\text{m} \times 6.2 \mu\text{m}$ est 0.6 nm et 1.1 nm lorsque les films sont déposés à 0.005 nm/s et 0.05 nm/s respectivement. Plus précisément, lorsque les couches sont déposées à une vitesse de 0.005 nm/s, la surface de l'anode est homogène comme le montre la figure III.11.a, et lorsque la vitesse augmente, quelques cristaux sont présents à la surface de l'ITO couverte par 3 nm de CuI (Figure III.11.b).

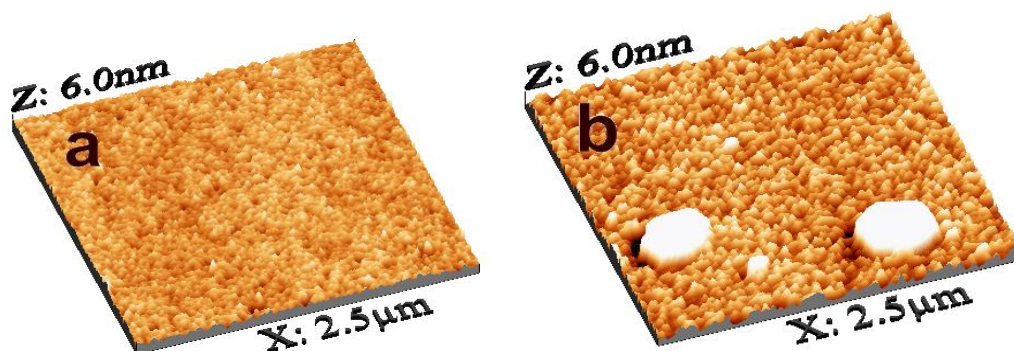


Figure III.11 : Image TM-AFM en 3D de la structure ITO/CuI structures dont le CuI est déposée à 0.005 nm/s et (a) 0.05 nm/s (b)

Les cristaux de CuI présents sur l'anode ont une hauteur de 100 nm comme le montre la figure III.12, et la présence de ces pics conduit à l'augmentation de la rugosité globale de la surface. Si on les soustrait du calcul, la rugosité de surface est 0.8nm, donc comparable à celle obtenue lorsque les couches sont déposées à 0.005 nm/s.

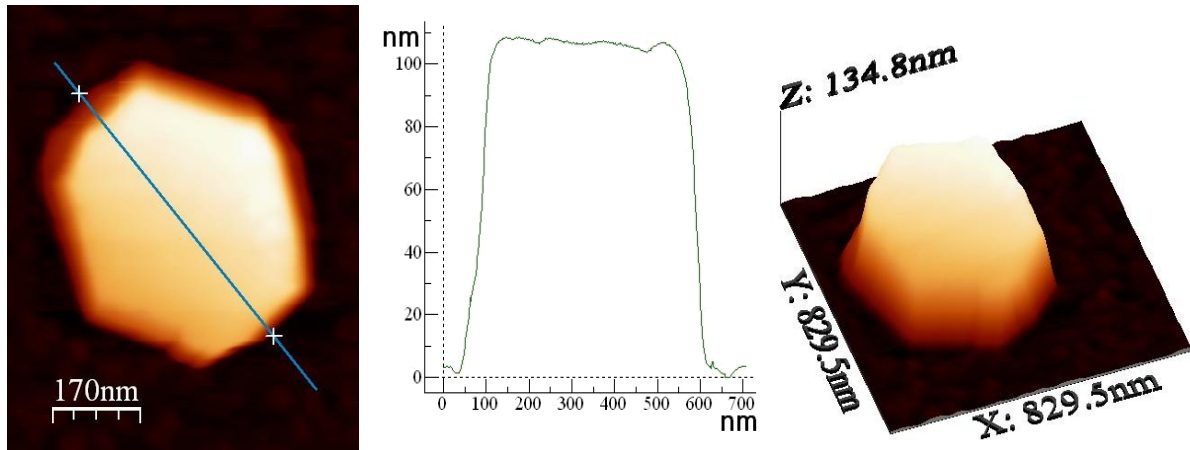


Figure III.12: Image AFM en 2D, 3D et de profile des cristallites de CuI déposé sur l'ITO à une vitesse 0.05 nm/s

Les résultats obtenus par DRX, MEB et AFM sont en bon accord, et nous permettent de conclure que lorsque les films de CuI sont déposés à des vitesses supérieures à 0.005 nm/s, des grains de CuI sont présents à la surface de film. Cependant, après l'optimisation des conditions de dépôt de la couche tampon CuI, c'est-à-dire après diminution de la vitesse de dépôt des couches, la rugosité de surface des structure ITO/CuI est petite et les films sont homogènes.

L'inhomogénéité de la surface de l'anode diminue les performances et la durée de vie des cellules photovoltaïques organiques [36]. En fait, les cristaux de CuI présents à la surface de l'anode peuvent avoir une hauteur de 100 nm (Figure III.12), ce qui est une épaisseur qui du même ordre de grandeur que celle de la totalité de la cellule solaire organique, d'où le risque de courant de fuites. De plus, la déposition sous vide des films organiques peut être affectée dramatiquement par l'effet d'ombrage. Lorsque la surface supérieure de l'anode est rugueuse du fait des pics discutés ci-dessus, il est difficile de couvrir uniformément l'anode par les couches organiques, ce qui conduit à la diminution de la résistance shunt et à la création de courants de fuites, d'où l'obtention des meilleurs résultats avec la couche tampon de CuI déposée à 0.005nm/s

c) Étude de l'alignement de bande à l'interface ITO/CuI par XPS

Comme dans le cas de MoO₃, nous avons aussi procédé à l'étude par XPS de l'interface entre l'ITO et le CuI déposé par évaporation sous vide. Dans le but de déterminer l'écart entre les bandes de valence ΔB_v et les bandes de conduction ΔB_c de l'ITO et CuI, nous avons mesuré les niveaux de cœur d'In4d et Cu3p avec une

incertitude de ± 0.05 eV pour chaque mesure [47,48]. La différence de la bande de valence est donnée par la relation (1) et celle de la bande de conduction est donnée par la relation (2).

$$\Delta E_V = (E_{Cu_{3p}} - E_{V_{CuI}}) - (E_{In_{4d}} - E_{V_{ITO}}) - \Delta E_{CL} \quad \text{Equation (1)}$$

$$\Delta E_C = \Delta E_V + E_{g_{CuI}} - E_{g_{ITO}} \quad \text{Equation (2)}$$

La figure III.13 représente le spectre XPS de la couche de CuI déposée sur l'ITO. La valeur absolue de l'énergie est corrigée en utilisant le signal de C1s (C 1s = 284.6 eV).

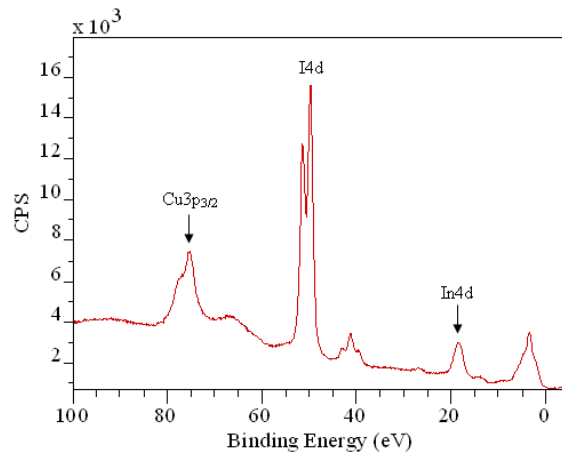


Figure III.13 : Spectre XPS de la couche de CuI déposée sur l'ITO (épaisseur 3nm)

La bande interdite du CuI est 3.16 eV et celle de l'ITO est 3.7 eV. Toutes les valeurs déduites des mesures expérimentales sont reportées dans le tableau III.4 et III.5 ainsi que dans la figure III.14.

Tableau III.4: énergies de liaison d'ITO et du CuI déterminées par XPS.

ITO (eV)	In4d	18.50
	BV	3.10
	In_{4d} - B_V	15.40
	E_g	3.7
CuI (eV)	Cu_{3d}	74.77
	BV	0.27
	Cu_{3d} - B_V	74.50
	E_g	3.16

Tableau III.5: Décalage des bandes d'énergie de liaison à l'interface ITO/CuI

ITO/CuI (eV)	In_{4d}	18.40
	Cu_{3d}	74.77
	ΔE_{CL}	57
	ΔE_V	2.10
	ΔE_C	1.56

La figure III.14 représente le diagramme de bande d'énergie de l'hétérojonction ITO/CuI en se basant sur les paramètres de bandes regroupés dans les tableaux III.4 et III.5. Ce diagramme nous permet d'estimer ΔE_v et ΔE_c à 2.10 eV 1.56 eV respectivement, avec une incertitude de ± 0.05 eV.

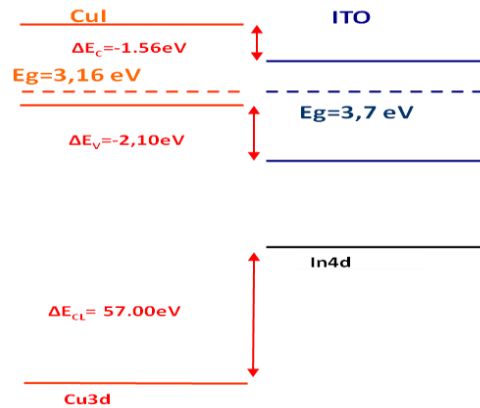


Figure III.14 : Diagramme d'énergie de bande à l'interface ITO/CuI

On peut remarquer que la bande de valence et de conduction de CuI sont en dessus de celles de l'ITO respectivement. On peut dire que l'introduction de CuI a permis une amélioration de l'ajustement des bandes d'énergie entre l'ITO ($WF_{ITO} = 4.8$ eV) et le niveau HOMO de CuPc (5.2 eV), puisque sa bande de valence est plus ou moins située au niveau HOMO du donneur d'électrons comme vérifié par les mesures faites par la technique de la sonde Kelvin (voir des détails sur la technique dans l'annexe des méthodes et techniques).

2.2.3. Propriétés de surface de MoO₃ et CuI

Avant de discuter l'effet de ces deux couches (MoO₃ et CuI) sur les propriétés morphologiques, structurales, optiques et électriques des cellules, nous avons étudié les propriétés de surface de ces deux couches, surtout, leur nature hydrophile et hydrophobe qui est liée à leur énergie de surface. Pour cela, nous avons étudié ce paramètre pour les des deux substrats ITO/MoO₃ et ITO/CuI en utilisant la méthode de la goutte sessile ^[49] dont le principe est discuté dans l'annexe intitulé « méthode et techniques ».

La figure II.15 montre que la surface de MoO₃ est hydrophile et celle de CuI est hydrophobe, indiquant que l'énergie de surface de MoO₃ est supérieure à celle de CuI.

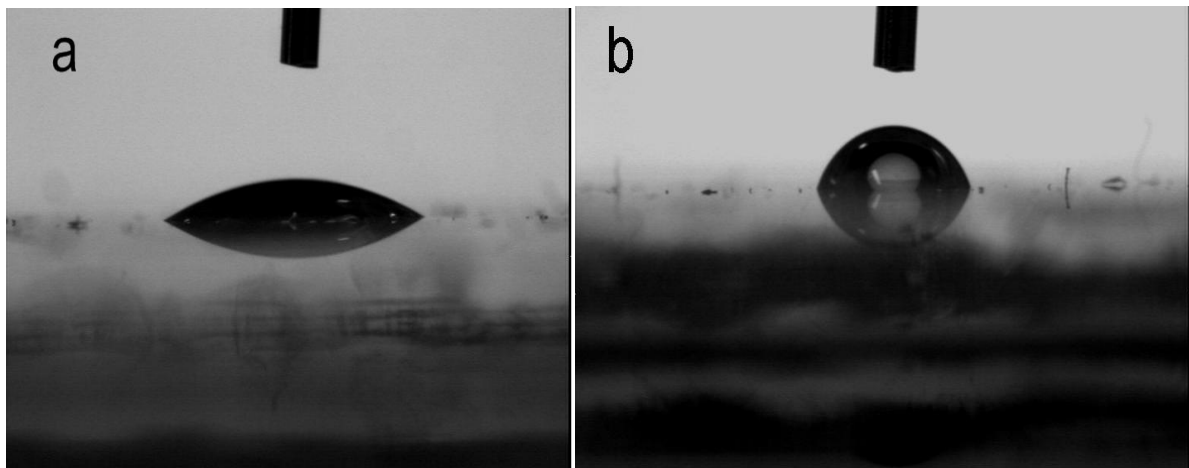


Figure III.15: Angle de contact de l'éthyle glycol sur ITO/MoO₃ (a) et ITO/CuI (b)

Selon la méthode d'Owens, Wendt, Rabel et Kaelble, la tension de surface est subdivisée en une fraction polaire et une autre de dispersion. Dans notre cas, la partie polaire de l'énergie de surface varie de 2.19 mJ/m² pour la couche CuI à 52.92 mJ/m² pour MoO₃.

Après avoir caractérisé les films de CuI déposés à différentes vitesses, ainsi que ses propriétés de surface en comparaison avec celle de MoO₃, nous sommes passés à l'étude de l'effet de ces deux couches tampons sur la couche organique de donneur d'électrons, et par conséquent à leurs influences sur les propriétés photovoltaïques des cellules.

2.2.4. Étude de l'effet de la nature de la couche tampon sur les propriétés des films de CuPc

a) Propriétés structurales

Nous avons caractérisé le CuPc déposé sur les deux substrats (ITO/MoO₃ et ITO/CuI) par diffraction des rayons X. La figure III.16 montre que le diagramme de diffraction du CuPc dépend de la couche tampon utilisée.

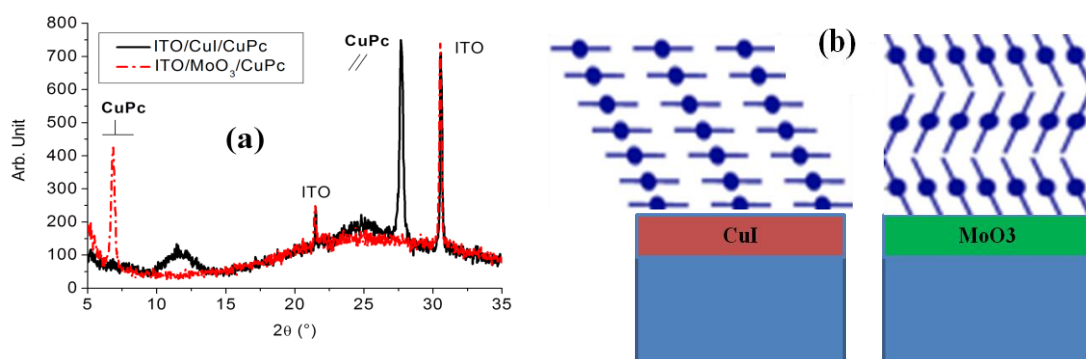


Figure III.16: (a) Diagramme de diffraction des couches de CuPc déposées sur ITO/MoO₃ et ITO/CuI, (b) configuration des molécules de CuPc déposées sur les deux substrats

Un pic centré à $2\theta = 6.8^\circ$ est visible dans le cas où le CuPc est déposé sur ITO/MoO₃, tandis que ce pic disparaît complètement lorsqu'il est déposé sur ITO/CuI, alors qu'un autre apparaît à $2\theta = 27.8^\circ$. Le pic à $2\theta = 6.8^\circ$ peut être attribué à l'orientation des molécules de CuPc suivant la direction (200), et celui de 27.8° correspond à une distance de plan réticulaire de 0.32 nm. Ces résultats montrent que la croissance des molécules de CuPc se fait parallèlement au plan de substrat ITO/CuI, et celle des molécules déposées sur ITO/MoO₃ se fait perpendiculairement au substrat (voir la figure III.16.b).

b) Propriétés optiques

Les propriétés optiques des couches de CuPc déposées sur les deux substrats ITO/MoO₃ et ITO/CuI ont aussi été étudiées. La figure III.17 montre que la densité optique des films de CuPc dépend fortement de la configuration de l'anode.

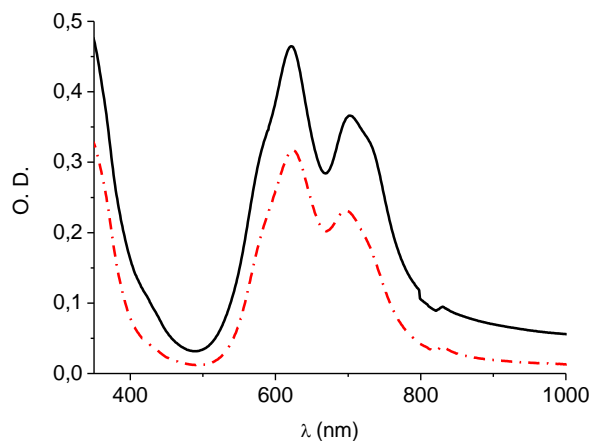


Figure III.17: Densité optique des couches de CuPc déposées sur ITO/MoO₃ (traits rouges) et ITO/CuI (ligne noire)

Dans la zone du visible, la bande d'absorption correspondant à la bande Q de la transition $\pi-\pi^*$ possède deux pics localisés aux longueurs d'onde 622 nm et 695 nm comme prévu pour les films de α -CuPc [31]. Lorsqu'il est déposé sur CuI, on remarque un élargissement et un déplacement de 5 nm vers le rouge du second pic. La largeur à mi-hauteur de pic Q du film déposé sur MoO₃ est 160 nm, et celle du film déposé sur CuI est 200 nm. Le même effet est observé par le travail de Kim et al [50], et expliqué par la diminution de la séparation intermoléculaire. L'information essentielle de ces résultats est que la surface de la bande Q augmente significativement lorsque le CuPc est déposé sur CuI, ce qui augmente l'absorption des rayons lumineux au niveau de donneur d'électrons, et par conséquent, la probabilité de formation des charges libres dans la cellule photovoltaïque organique.

c) Propriétés morphologiques

La morphologie des couches de CuPc déposées sur les deux substrats ITO/MoO₃ et ITO/CuI a été visualisée par AFM.

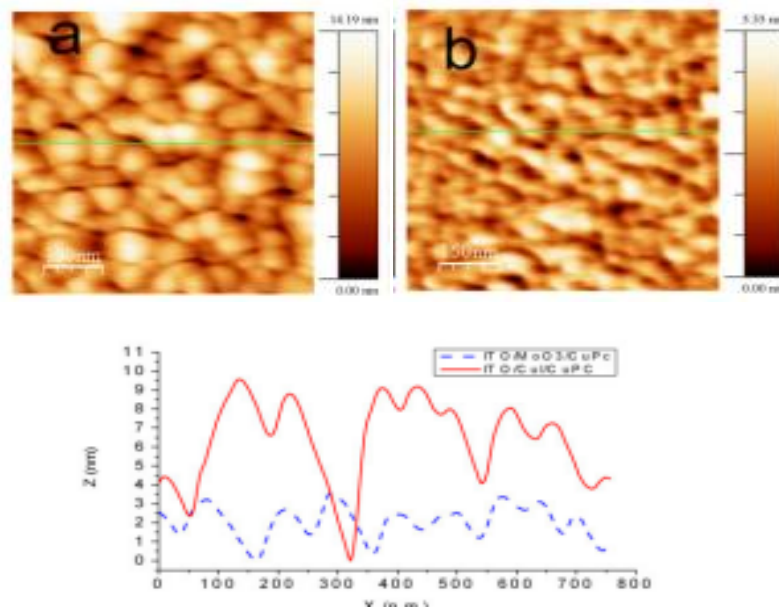


Figure III.18: Image AFM et profils correspondant aux couches de CuPc déposées sur ITO/MoO₃ (a- traits bleus) et ITO/CuI (b- ligne rouge)

D'après les figures III.18, on peut remarquer que les couches de CuPc déposées sur CuI présentent des creux de profondeur supérieure à celle mesurée pour les couches déposées sur MoO₃, ce qui fait que les courants de fuites sont plus importants par rapport au cas où MoO₃ est utilisé comme couche tampon car dans ce cas le CuPc présente une surface plus homogène.

2.3. Interprétation et discussion des résultats

Les performances des cellules photovoltaïques organiques à base de CuPc/C₆₀ sont améliorées lorsqu'une couche tampon est introduite entre l'anode et le donneur d'électrons. Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque le CuI est déposé à faible vitesse, ce qui peut être expliqué par l'homogénéité de la surface de CuI, ainsi que la faible rugosité de surface de l'anode ITO/CuI, ce qui permet d'améliorer la densité de courant de court circuit J_{sc} et le facteur de forme FF.

Sur l'effet de la couche tampon de CuI, nous avons mesuré les travaux d'extraction de l'ITO et ITO/CuI par la technique de la sonde de Kelvin, ceci dans les conditions atmosphériques. Les valeurs trouvées sont 4.8 eV et 5.2 eV respectivement. D'après ces résultats, le travail d'extraction de l'ITO augmente lorsqu'il est recouvert par 3 nm de CuI, ce qui contribue à un ajustement des niveaux d'énergie de l'anode et du CuPc dont le niveau HOMO est de 5.2 eV. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Cheng et al

[31], lorsqu'ils ont montré, en analysant la surface de l'ITO recouvert par 3 nm de CuI par la technique UPS, que le travail d'extraction de l'ITO augmente par 0.7 eV.

Par comparaison des deux couches tampons, l'introduction de CuI améliore le rendement des cellules plus que ne le fait le MoO₃. Cependant, et après avoir étudié l'effet de l'insertion des couches tampons de MoO₃ et CuI entre l'ITO et le CuPc, les résultats ont montré que ceux obtenus avec CuI sont meilleurs à cause de la forte amélioration de la densité de courant de court circuit J_{sc} et de Voc. D'après la caractérisation des couches de donneur d'électrons déposées sur les deux substrats, ITO/MoO₃ et ITO/CuI, on peut expliquer l'augmentation de J_{sc} par l'amélioration de l'absorption des donneurs d'électrons déposés sur ITO/CuI, puisque l'ordre imposé par la couche de CuI est favorable à l'absorption de plus de rayonnement solaires.

En effet, le caractère hydrophobe de film de CuI peut entraîner une meilleure compatibilité lorsqu'il est mis en contact direct avec une couche organique de caractère hydrophobe telle que le CuPc [51,52]. Des études antérieures ont montré que l'énergie de surface d'une électrode peut modifier le réarrangement des molécules organiques, ce qui affecte par conséquent la mobilité des charges et la densité des pièges dans le film organique, ainsi que la résistance de contact entre l'électrode et la couche organique [53].

Concernant la réactivité de CuI avec les molécules organiques, il a déjà été rapporté qu'il est beaucoup utilisé dans le domaine de la catalyse, par exemple, pour la conversion des aryles, hétéro aryles et des bromures de vinyle aux iodures correspondants [54,55], et que le CuI et d'autres dérivés du cuivre peuvent interagir facilement avec les molécules organiques [56-60]. En effet, le CuI possède une grande tendance à réagir avec les atomes donneurs d'une molécule organique telle que l'azote, le soufre, l'oxygène..., lorsqu'ils sont en contact. Dans le cas de nos matériaux, il est possible de considérer qu'une interactivité entre eux et le CuI est probable ce qui explique son effet sur leurs propriétés physiques et photovoltaïques.

L'amélioration des performances de ces cellules est due aussi à l'augmentation de la tension de circuit ouvert Voc lorsque CuI est utilisé comme couche tampon. Cette augmentation peut être attribuée à l'augmentation de la différence LUMO_{EA}-HOMO_{ED} (LUMO_{EA} est le niveau LUMO de l'accepteur d'électrons et HOMO_{ED} est le niveau HOMO du donneur d'électrons). En fait, il a déjà été montré que le niveau HOMO des couches organiques est modifié sous l'effet de l'orientation des molécules, et dans le cas de CuPc, il varie de 4.75 eV à 5.15 eV lorsque leur orientation passe d'une configuration perpendiculaire à une autre parallèle au plan de substrat [31]. Ainsi, la valeur supérieure de Voc obtenue avec CuI peut être attribuée à la plus grande différence LUMO_{EA}-HOMO_{ED} lorsque l'orientation des molécules est parallèle au plan de substrat ITO/CuI.

Après avoir étudié l'effet de chacune des deux couches tampons, nous avons comparé leurs effets séparément, ces deux couches sont rassemblées et utilisées comme couche tampon anodique. Les résultats ont montré que l'utilisation de la double couche tampon nous a permis d'avoir un bon compromis des paramètres photovoltaïques J_{sc}, Voc et FF, et par conséquent, un meilleur rendement des cellules. On propose que cela peut être expliqué par la double fonction des deux couches tampons, vu leurs pouvoir de

réduire la barrière d'énergie entre l'ITO et les donneurs d'électrons pour la collection des charges (par rapport à l'ITO seul). En plus de cela, le rôle de chaque une des deux couches est complémentaire à celui de l'autre, puisque le CuI améliore la J_{sc} et V_{oc} via l'augmentation de l'absorption des couches et en jouant sur leurs configurations, et le MoO_3 qui évite les courant de fuite d'où l'amélioration de facteur de forme FF.

Afin de confirmer nos résultats, des cellules à base de porphyrines, dont la structure est proche de celle des phtalocyanines, ont été étudiées [61], et nous avons montré que l'introduction de la double couche tampon MoO_3/CuI améliore les performances des cellules, conduisant à un rendement doublé par rapport à celui obtenu avec MoO_3 seul, à cause de l'amélioration de V_{oc} et J_{sc} . Ce résultat encourageant nous a amené à élargir notre étude à d'autres molécules de structures totalement différentes de celle des phtalocyanines.

II. Application des couches tampons de MoO_3 , CuI et MoO_3/CuI à de nouveaux matériaux.

Afin d'élargir l'application des couches tampons de CuI, nous avons réalisé des cellules photovoltaïques organiques à base d'autres familles de matériaux organiques, familles présentées dans le chapitre I.

1. Conditions expérimentales

Afin de comparer et comprendre l'effet des deux couches tampons sur les performances des cellules photovoltaïques organiques à base d'autres matériaux, des cellules à base de TTB (HOMO égal à 5.91 eV) et TDVC-TPA (HOMO égal à 5.8 eV) ont été étudiées. Ces matériaux sont utilisés comme donneurs d'électrons, avec le fullerène utilisé comme accepteur. Des couches tampons de MoO_3 et CuI ont été insérées entre l'ITO et les donneurs d'électrons, tandis que l'interface entre la cathode et le C_{60} est optimisée par le BCP.

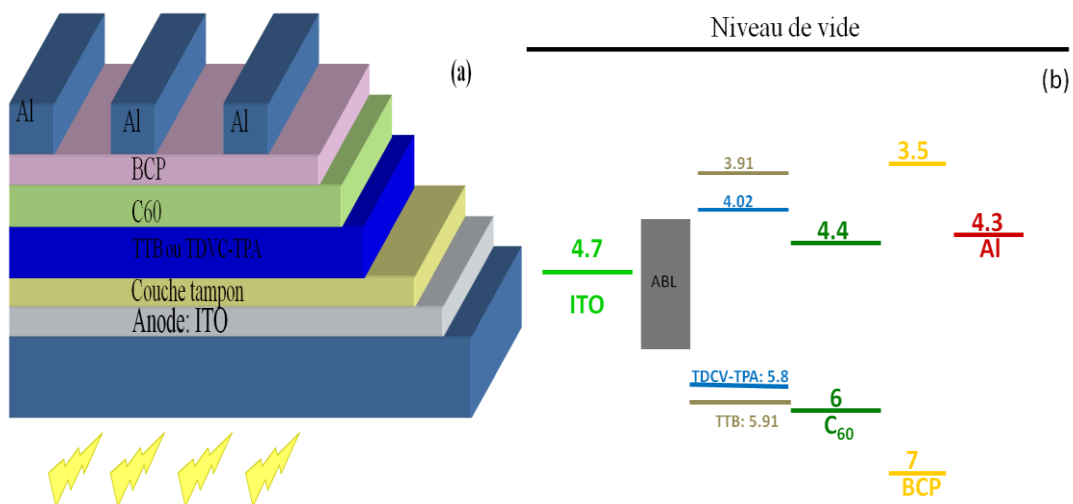


Figure III.19: a) Structure des cellules photovoltaïques organiques à base de différents donneurs d'électrons, b) Structure de bandes des différentes couches avant contact

Nous avons repris les mêmes conditions expérimentales que les parties précédentes, et la structure des cellules sont représentée dans la figure III.19. Les épaisseurs de MoO_3 et CuI utilisées comme couche tampons, sont fixées à 3 nm, sachant que le CuI est déposé à une vitesse optimisée de 0.005 nm/s. Les épaisseurs des TDCV-TPA et TTB sont fixées à 20 nm^[62] et 25 nm^[63] selon des études précédentes, déposés à une vitesse de 0.1nm/s^[64].

L'effet des différentes couches tampons sur la conductivité des donneurs d'électrons a été aussi étudié. Pour cela, on a étudié les caractéristiques I-V des structures dites à conduction par trous « hole only » avec MoO_3 et CuI comme couches tampons (voir figure III.20).

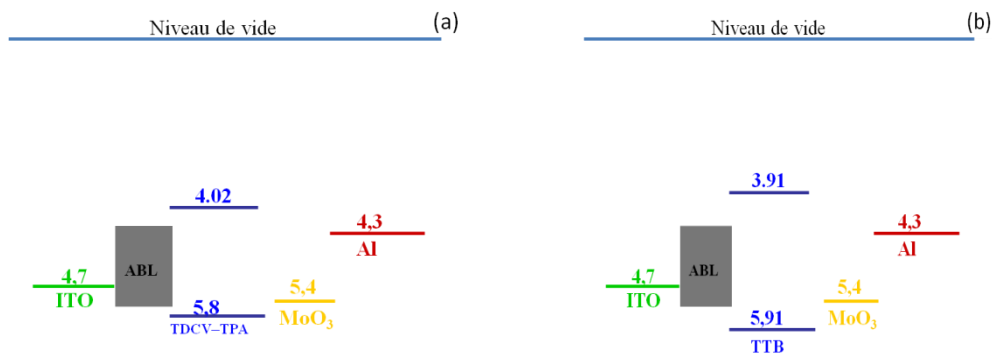


Figure III.20: Structure à conduction par trous des différents donneurs

Ces structures sont réalisées en utilisant des couches tampons cathodiques à grand travail de sortie. Dans notre cas, nous allons remplacer le C_{60} et le BCP par le MoO_3 , ce qui fait que ces dispositifs sont réservés seulement au transport des trous^[65]. Donc l'injection d'électrons à partir de l'aluminium peut être négligée due à la barrière électronique élevée introduite par la couche de MoO_3 , par conséquent, le transport de charge dans la structure est limité au transport des trous à travers l'interface entre l'anode et les différents donneurs d'électrons, d'où le nom de la techniques à conduction par trous. Ces structures sont réalisées en utilisant le même ITO que celui utilisé pour la fabrication des cellules. Après la déposition de la couche tampon, une épaisseur de 40 nm de donneur est ensuite déposée, puis elle est recouverte avec 7 nm de MoO_3 , et l'aluminium est utilisé comme seconde électrode.

2. Résultats expérimentaux

2.1. Caractéristiques photovoltaïques des cellules à base des différents matériaux

La figure III.21 présente les caractéristique I-V de la cellule à base de TTB utilisant les différentes couches tampons (MoO_3 , CuI).

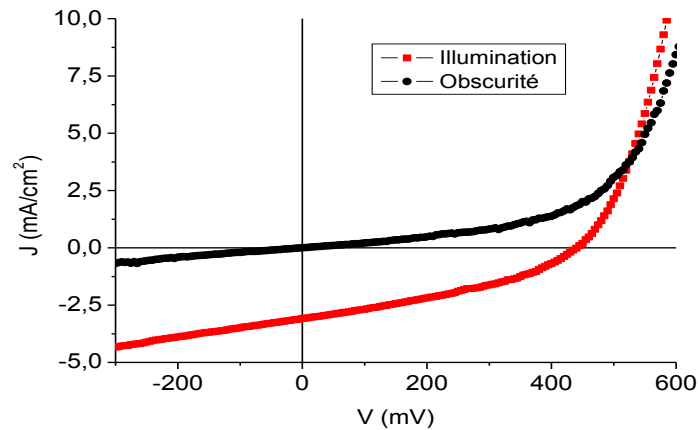


Figure III.21: Caractéristique (J-V) sous éclairement (AM1.5 (100 mW cm^{-2}) et à l'obscurité de la cellule à base de TTB utilisant les différents couches tampons.

Les paramètres photovoltaïques des cellules sont regroupés dans le tableau III.6.

Tableau III.6: Performances photovoltaïques des cellules à base des différents donneurs d'électrons, utilisant MoO_3 et CuI comme couches tampons

		Jsc (mA/cm²)	Voc(V)	FF (%)	η (%)
TDCV-TPA	MoO₃	2.55	0.93	47	1.13
	CuI	5.3	0.55	57	1.65
TTB	MoO₃	0.3	0.43	43	0.059
	CuI	0.35	0.79	46	0.128

Pour le TDCV-TPA, l'utilisation de CuI comme couche tampon améliore le rendement des cellules par rapport à celles obtenues avec le MoO_3 . L'insertion de cette couche augmente surtout la J_{sc} qui passe de 2.55 à 5.3 mA/cm^2 , et le FF de 47 à 57%, tandis que la tension de circuit ouvert a diminué de 0.93V avec le MoO_3 à 0.55V avec le CuI . Lorsque le MoO_3 est utilisé, un grand V_{oc} est obtenu, avec des valeurs faibles de J_{sc} et FF. D'après le tableau III.7, le CuI induit non seulement une diminution de R_s mais aussi de R_{sh} , tandis que le MoO_3 induit des grandes valeurs de R_s et R_{sh} .

Dans le cas de TTB, le CuI donne des résultats deux fois supérieurs à ceux obtenus avec MoO_3 . L'utilisation de MoO_3 seul donne un rendement faible de 0.06% due aux faibles valeurs de J_{sc} et de V_{oc} . Quand une couche seule de CuI est utilisée, J_{sc} et de V_{oc} et FF sont améliorées, par conséquent, le rendement de la cellule est presque doublé.

Comme dans le cas de CuPc , la double couche tampon MoO_3/CuI est aussi utilisée pour optimiser l'interface entre l'ITO et les deux donneurs d'électrons TTB et TDCV-TPA. Par exemple, la figure III.22 montre les caractéristiques I-V obtenues pour les trois couches (MoO_3 , CuI et MoO_3/CuI) des cellules à base TDCV-TPA,

et les paramètres photovoltaïques obtenus avec les deux matériaux (TDCV-TPA et TTB) sont regroupés dans le tableau III.7.

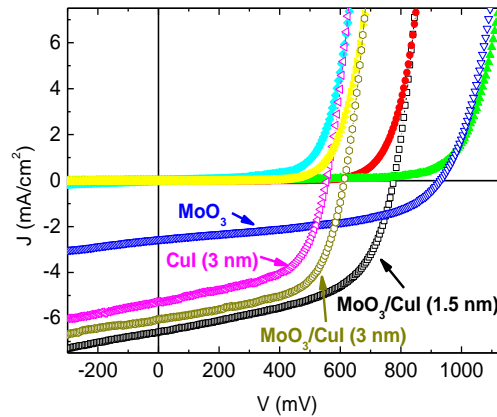


Figure III.22: Caractéristiques I-V des cellules utilisant différentes couches tampons

Table III.7: Caractéristique photovoltaïques des cellules avec les différentes couches tampons.

	Anode	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF (%)	η (%)	Rs (ohm)	Rsh (ohm)
TTB	ITO/MoO ₃	0.3	0.43	43	0.059	--	--
	ITO/CuI	0.35	0.79	46	0.128	--	--
	ITO/MoO ₃ /CuI (3nm)	3.08	0.44	36	0.49	5	300
TDCV-TPA	ITO/MoO ₃	2.55	0.93	47	1.13	495	8000
	ITO/CuI	5.3	0.55	57	1.65	143	3750
	ITO/MoO ₃ /CuI (3nm)	6.1	0.61	60	2.2	133	4300

Les meilleures performances sont obtenues avec la double couche tampon MoO₃/CuI. Pour le TTB, l'origine de cette amélioration est due à l'augmentation des valeurs de Voc et Jsc, sachant que la valeur de FF est relativement faible. Les valeurs de Rs et Rsh calculées sont 5 ohms et 300 ohms respectivement, cette valeur de Rsh, peut expliquer la diminution de la valeur de FF.

Pour le TDCV-TPA, l'insertion de la double couche MoO₃/CuI conduit à une augmentation importante de la densité de courant Jsc, du facteur de forme FF ainsi que de la tension de circuit ouvert Voc. Ces améliorations peuvent être expliquées par la diminution de la résistance série et la légère augmentation de la résistance shunt puisque elles passent de 143Ω et 3750 Ω à 133 Ω et 4300 Ω lorsque le CuI et MoO₃/CuI sont insérés respectivement entre l'ITO et le TDVC-TPA.

Nous avons étudié l'effet de l'épaisseur de CuI, sur les paramètres photovoltaïques des cellules et nous avons trouvé que les meilleurs résultats sont obtenus avec une épaisseur de 1.5 nm. Avec cette épaisseur, les résultats sont encore améliorés, avec une grande densité de courant J_{sc} de 6.60 mA/cm^2 , et une V_{oc} de 0.78V, sauf que le FF a légèrement diminué.

Table III.8: Effet de l'épaisseur de CuI dans la double couche tampon MoO_3/CuI sur les caractéristiques photovoltaïques des cellules à base de TDCV-TPA

Anode	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)	R_s (ohm)	R_{sh} (ohm)
ITO/MoO3/CuI (3nm)	6.1	0.61	60	2.2	133	4300
ITO/MoO3/CuI(1.5nm)	6.6	0.78	55	2.5	145	5100

En regardant les valeurs mesurées de R_s et R_{sh} , on observe que la R_s n'a pas trop changé, alors que la R_{sh} a augmenté (5100Ω). Le fonctionnement de cette double couche peut être mis en lumière dans le cas de TDCV-TPA, lorsque la diminution de l'épaisseur de CuI dans la double couche tampon MoO_3/CuI conduit à une augmentation de V_{oc} , ce qui peut s'expliquer par le fait que lorsque l'épaisseur de CuI est réduite, la surface de l'anode n'est pas totalement recouverte, ce qui renforce le rôle de MoO_3 dans l'optimisation de l'interface entre l'ITO et le TDCV-TPA.

D'après ces résultats, on peut conclure que l'insertion des couches tampons anodiques de MoO_3 et CuI dans les cellules à base de ces matériaux donneurs d'électrons conduit à l'amélioration des paramètres photovoltaïques des cellules. Mais la remarque la plus importante, c'est que le CuI améliore la J_{sc} dans tous les cas. Dans le but d'expliquer cette différence, nous avons étudié l'effet de chacune des couches tampons sur la couche de TDCV-TPA et TTB, déposée sur les substrats ITO/ MoO_3 ou ITO/CuI.

2.2. Effet de la nature de la couche tampon sur les films donneurs d'électrons

2.2.1. Cas de TTB

a) Propriétés de surface de TTB: analyse par XPS

La surface de TTB déposé sur les deux couches a été caractérisée par XPS. Comme prévue, tous les éléments attendus sont présents à la surface de film, avec un excès d'oxygène provenant de la contamination à l'air. Il est important de noter que l'on n'a pas procédé à un décapage de la surface puisque cela peut induire des destructions de liaisons chimiques au niveau du matériau organique (TTB).

La figure III.23 présente les spectres XPS de la couche mince de TTB déposée par évaporation sous vide. Le spectre de chaque élément est décomposé suivant les différentes contributions correspondant aux liaisons de chaque élément chimique présent dans la couche de TTB.

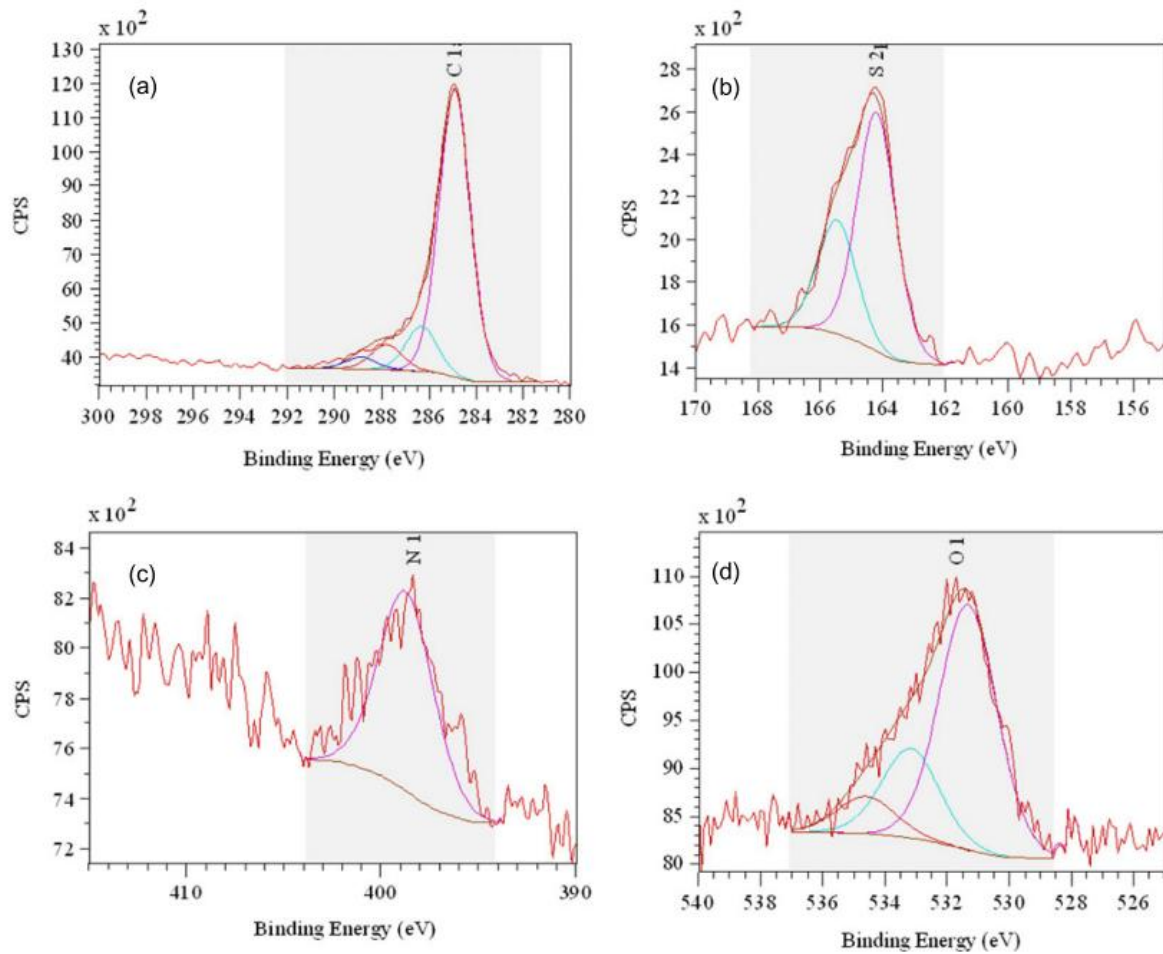


Figure III.23 : Spectre XPS des éléments C1s (a), S2p (b), N1s (c) and O1s (d) de film de TTB déposé par sublimation sous vide

Il est important de noter que l'énergie de liaison de l'ensemble du spectre XPS augmente avec la résistivité de substrat à analyser, ce qui correspond à ce qu'on appelle 'l'effet de charge'. Avec le spectromètre utilisé, l'énergie de liaison carbone-carbone est de 284.5 eV, tandis que la valeur déduite de la figure III.23 est de 284.9 eV, ce qui correspond à un effet de charge de l'ordre de $\Delta E = 0.4$ eV. Donc pour identifier et comparer les différentes énergies de liaison déterminées à partir du spectre avec celles des tableaux de référence, on doit soustraire ΔE des valeurs estimées de la figure III.23.

Comme le montre la figure III.23.a, le pic de C1s peut être décomposé en 4 parties : le pic à 284.5 eV correspond à la liaison C-C, celui de 286 eV correspond à C-N, le troisième à 287 eV peut être attribué à la liaison C-O-C, et le dernier situé à 288 eV à la double liaison C=O.

Lors des mesures de XPS, les échantillons doivent être transférés dans l'air de la chambre de déposition à la chambre de mesure, ce qui justifie la contamination de la surface du TTB. Après soustraction de la valeur de ΔE causée par l'effet de charge, les bandes d'énergie de S2p et N1s correspondent aux liaisons covalentes de TTB. Le pic d'O1s lui provient de trois contributions : une bande d'énergie située à 533.1 eV qui correspond aux liaisons C-O-C et C-OH cette dernière étant induite par la contamination de surface, le pic

situé à 532 eV peut être attribué à la liaison C=O du TTB, tandis que de dernier pic à 534.6 eV est dû à la contamination de la surface par H₂O.

Des résultats similaires sont obtenus quelque soit la couche tampon utilisée, et on peut conclure que les molécules de TTB sont préservées lors de leur sublimation sur les substrats

2.2.2. Effet de la nature de la couche tampon anodique sur les propriétés structurales

La figure III.24 montre la diffraction des rayons X (DRX) de film de TTB déposés sur les couches tampons anodiques de CuI et de MoO₃ (ITO/MoO₃/TTB ou ITO/CuI/TTB). On peut conclure qu'un petit pic apparaît lorsque le film de TTB est déposé sur le MoO₃. Dans ce cas, le pic situé à $2\theta = 4.9^\circ$ correspond au pic le plus intense lorsque le TTB est déposé par couchage rotatif [63].

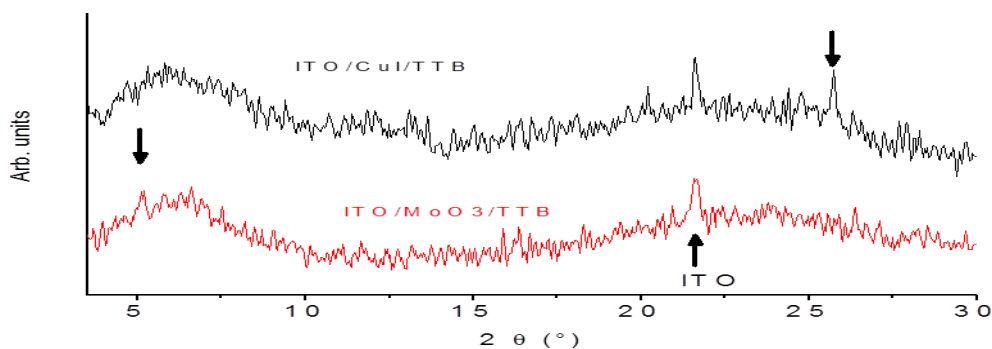


Figure III.24 : Diagramme de diffraction des rayons X des films de TTB déposés sur ITO/CuI et sur ITO/MoO₃

D'après la figure III.24, lorsque le TTB est déposé sur le CuI, un autre pic apparaît à 25.7°. Comme le pic de CuI est situé à 25.1°, ce pic qui apparaît à 25.7° correspond à une nouvelle orientation de TTB imposée par le CuI. Ce changement de l'orientation des molécules de TTB induit par la couche de CuI peut être expliqué, comme dans le cas de CuPc, par la tendance que possède le CuI à s'interagir avec les atomes des donneurs d'électrons tel que l'azote, l'oxygène et le soufre..., lorsque ils sont en contact [66,67]. On peut conclure que l'empilement des molécules de TTB lorsqu'elles sont déposées sur le CuI est différent de celui observé lorsqu'elles sont déposées sur le MoO₃, et cette différence de croissance influe sur la morphologie, la conductivité et les propriétés optiques de films de TTB, comme nous allons le voir ci-dessous.

a) Effet sur les propriétés optiques

La figure III.25 illustre les spectres d'absorption de 35 nm de TTB déposés sur les différentes couches tampons.

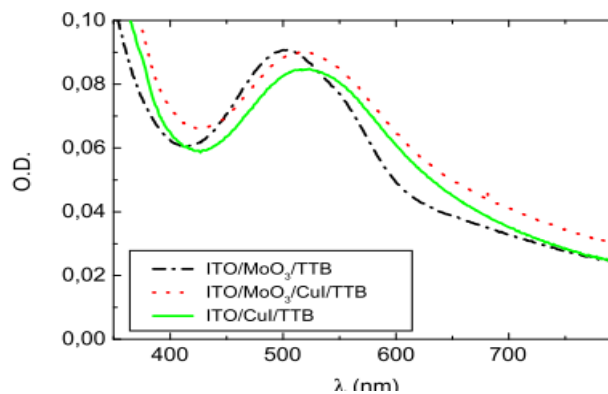


Figure III.25 : Spectre de densité optique de film de TTB (35 nm) déposé sur différents anodes.

L'analyse optique de l'absorption de différentes couches de TTB relève la présence d'un pic d'absorption à 505 nm et 523 nm lorsque le TTB est déposé sur le MoO_3 et le CuI respectivement, avec la présence d'un effet bathochrome dans le cas de CuI . Un second pic est aussi présent à 390 nm, mais il n'est pas visible à cause de l'absorption de substrat.

Comme montré dans le travail de Siram et al ^[63], le spectre d'absorption de TTB, lorsqu'il est déposé par couchage rotatif, présente deux bandes d'absorption à 517 et 390 nm. La première qui est la plus forte, correspond à la bande de transitions $n-n^*$ et l'autre, moins forte, au transfert de charge intramolécule ICT dans le système D-A-D. La configuration adoptée par les molécules en couche mince induit un effet bathochrome de la bande d'absorption, et d'après les résultats obtenus, on peut conclure que cet effet devient plus important lorsque les molécules sont déposées sur le CuI .

b) Effet sur les propriétés morphologiques

La section de films de TTB déposés sur le MoO_3 et CuI est visualisée par microscope électronique à balayage MEB (figure III.26). Les différentes couches sont visibles dans la section, et on peut observer que les couches tampons sont continues et homogène, tandis que le film de TTB est moins uniforme lorsqu'il est déposé sur le MoO_3 , ce qui peut causer des courants de fuites qui diminuent la J_{sc} .

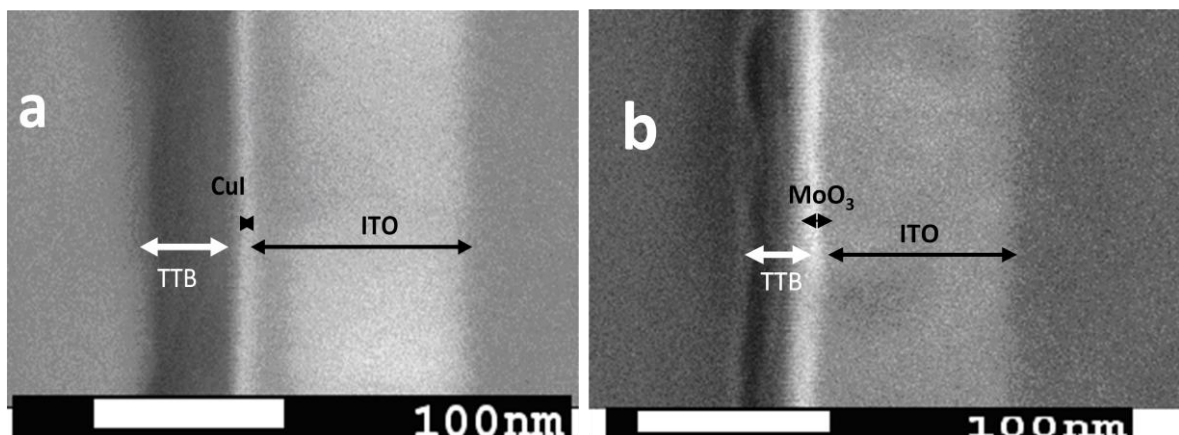


Figure III.26: Visualisation de la section des structure ITO/ CuI /TTB (a) and ITO/ MoO_3 /TTB (b)

La morphologie de la surface de la couche de TTB déposée sur l'une des deux couches tampons a été observée par microscope électronique à balayage MEB. La figure III.27 montre les images MEB de cette configuration dans les cas de dépôt sur le MoO_3 pour deux modes de grossissement -électrons secondaires et électrons rétrodiffusés- ceci pour deux tensions 5kV et 10kV, sachant que des résultats similaires sont obtenus lorsque le TTB est déposé sur le CuI .

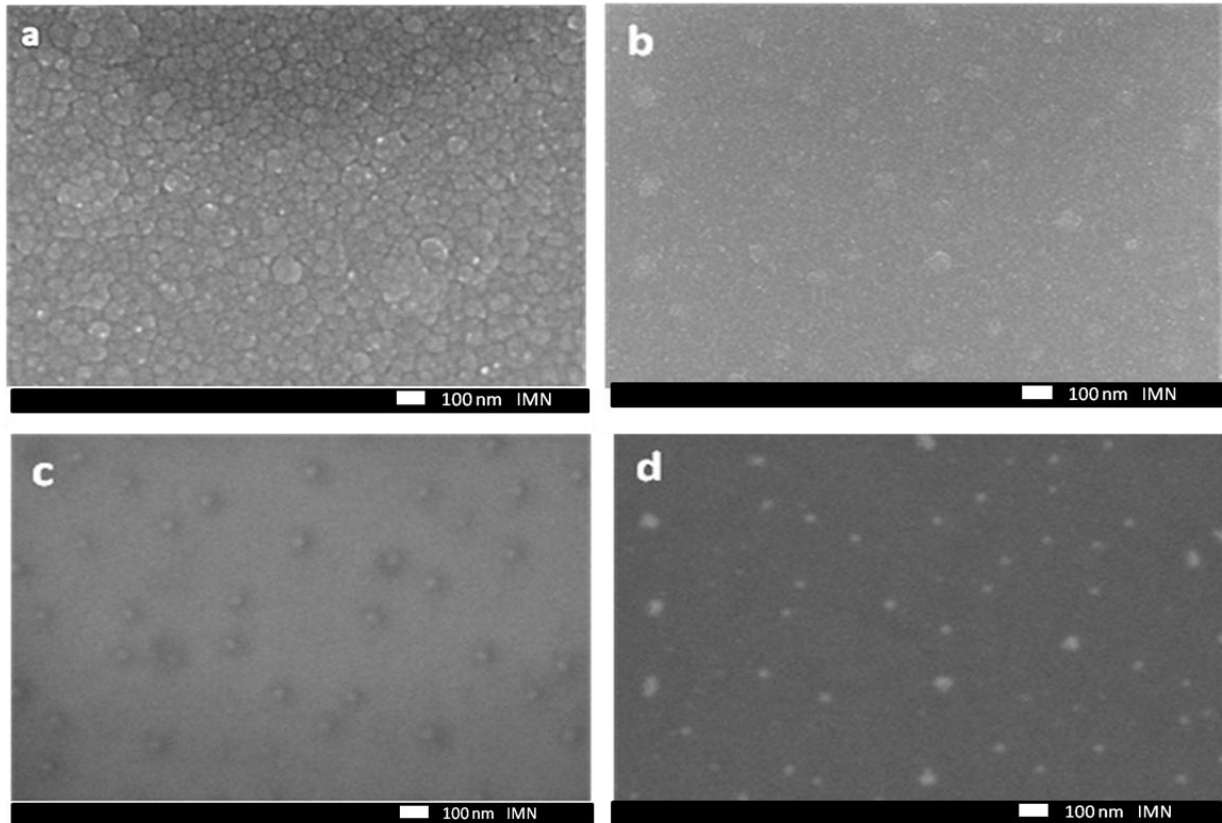


Figure III.27 : Image MEB de $\text{ITO}/\text{MoO}_3/\text{TTB}$ en mode secondaire à différents grossissements: (a) large (b) petit, et en mode rétrodiffusé utilisant (c) 5 kV et (d) 10 kV.

On relève sur les images la présence des grains visibles et distribués aléatoirement, quelque soit le grossissement utilisé. Dans le but d'étudier si ces grains correspondent au matériau organique ou à d'autres composés, les surfaces sont visualisées dans le mode rétrodiffusé avec des tensions différentes. Sur les images (c) et (d), on observe des atomes lourds plus clairs, qui deviennent plus contrastés lorsque la tension d'accélération est doublée, ce qui montre que ces grains sont présents, non pas en surface des films, mais au cœur de ces films, plus probablement à l'interface entre le TTB et le substrat, pour autant, comme la figure III.27.c le montre, ils introduisent une certaine rugosité de surface.

Pour comparer les effets de chaque couche tampon, MoO_3 et CuI , sur la couche de TTB, la figure III.28 représente les images MEB en mode rétrodiffusé des deux structures $\text{ITO}/\text{MoO}_3/\text{TTB}$ et $\text{ITO}/\text{CuI}/\text{TTB}$.

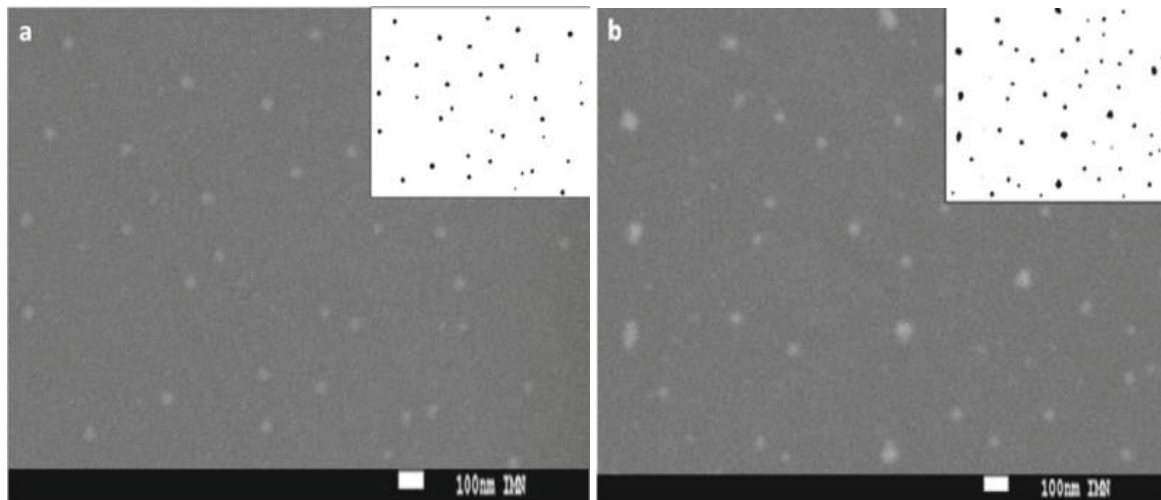


Figure III.28: Image MEB en mode rétrodiffusé des structure ITO/CuI/TTB (a) and ITO/MoO₃/TTB (b).

On peut conclure que les couches de TTB ont le même aspect quelque soit la couche tampon utilisée. Les figures (a) et (b) insérées sur les images ont été traitées en utilisant le logiciel Image J qui permet d'améliorer l'exploitation des images. Pour cela, les images en mode rétrodiffusé sont converties en des images binaires pour voir les zones correspondant aux grains (en noir) et au substrat (en blanc). Le pourcentage de couverture de substrat ainsi que le diamètre moyen des particules sont calculés par le logiciel Image J [68].

Lorsqu'on a traité ces images par le logiciel, la taille moyenne calculée des particules est de l'ordre de 44 nm et 42 nm, et le pourcentage de couverture de surface est de 2% et 1.2% lorsque le TTB est déposé sur le MoO₃ et CuI respectivement. La principale différence entre le dépôt de TTB sur le MoO₃ et CuI est celle liée à la grande densité des particules (bosses) présentes à la surface de film lorsqu'il est déposé sur le MoO₃, ce qui peut expliquer le non uniformité de la couche de TTB déposée sur MoO₃ par rapport à celle déposée sur CuI.

La morphologie de la surface des couches de TTB déposées sur les différentes couches tampons a aussi été caractérisée par microscopie à force atomique, AFM. La figure III.29 montre les images en 3 dimensions d'une surface de 1µm×1µm de TTB déposé sur les structures ITO/MoO₃ (a) et ITO/CuI (b).

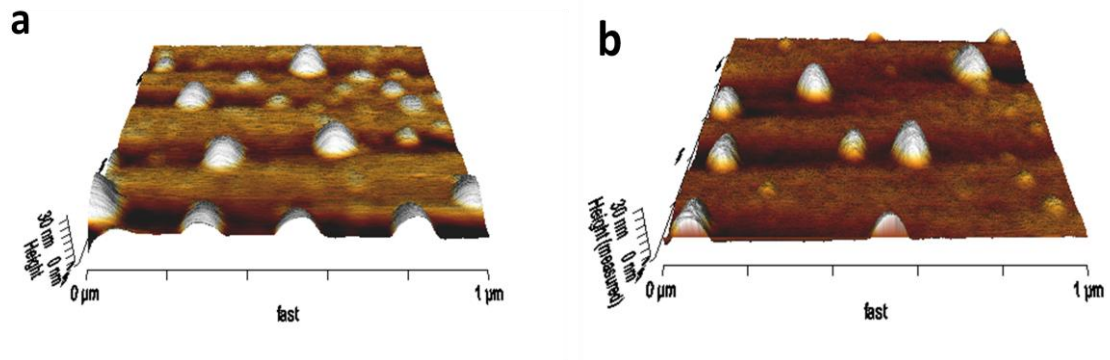


Figure III.29: Image AFM en trois dimensions de film de TTB déposé sur les structures ITO/MoO₃ (a) and ITO/CuI (b) structures.

Les images montrent l'existence d'une grande densité de grains superficiels quelque soit la couche tampon utilisée. Ces grains sont distribués arbitrairement, et leur densité à la surface est légèrement plus grande lorsque le TTB est déposé sur le MoO₃ que sur CuI, ce qui confirme ainsi les résultats observés par MEB. Et pour étudier avec précision la variation de la rugosité moyenne des films, on a mesuré ces valeurs sur une surface encore plus étendue.

La figure III.30 montre les images à deux dimensions des films de TTB déposés sur les structures ITO/MoO₃ (a) et ITO/CuI (b).

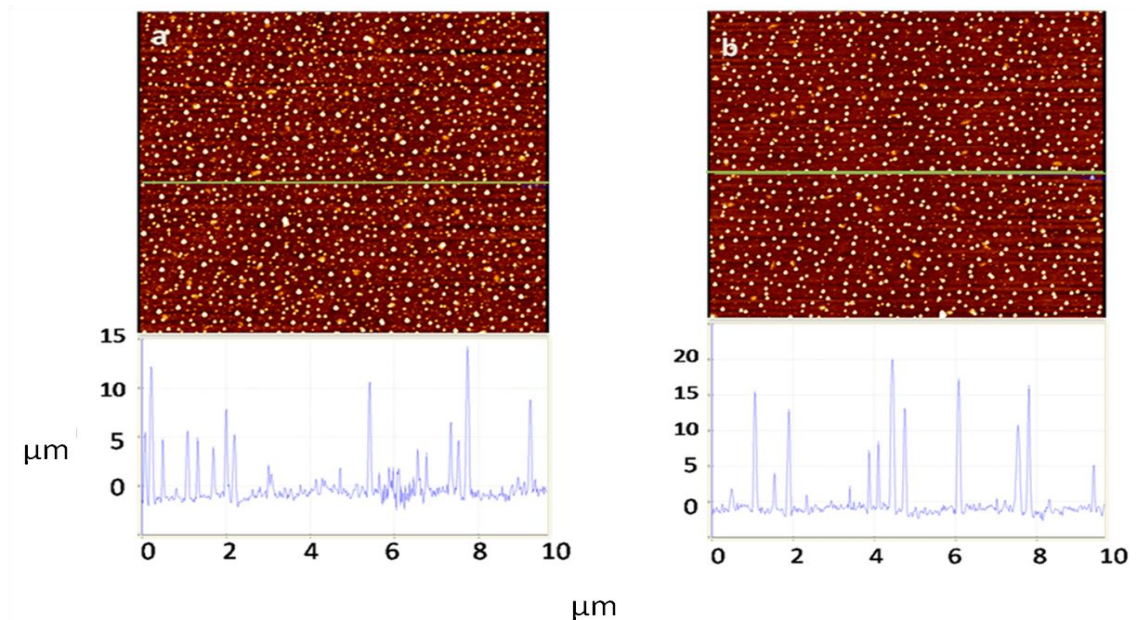


Figure III.30 : Image AFM à deux dimensions (10 μm × 10 μm) et profile de film de TTB déposé sur les structures ITO/MoO₃ (a) et ITO/CuI (b)

D'après les analyses par AFM, la rugosité de surface (RMS) de TTB est de l'ordre de 2.23 nm et 3.39 nm, tandis que la distance le « pic - vallée » de 17 nm et 23 nm, lorsqu'il est déposé sur le MoO₃ et CuI respectivement.

D'après les résultats de MEB et AFM, on peut conclure que la morphologie de TTB est affectée par la nature de la couche tampon utilisée. La densité grains superficiels présente dans les couches déposées sur le MoO₃ est supérieure à celles déposées sur le CuI, ce qui peut être la raison pour laquelle les couches déposées sur le MoO₃ ne sont pas uniformes (par rapport à celles déposées sur le CuI), quoique la rugosité de surface quand le TTB est déposé sur le CuI est plus importante.

Cette différence dans la morphologie peut influencer les propriétés électriques de TTB, et par conséquent, les performances des cellules solaires basées sur ce matériau et c'est ce qu'on va développer dans ce qui suit.

c) Effet sur les propriétés électrique

Comme cité auparavant, les caractéristiques I-V des couches de TTB déposées sur les différentes couches tampons sont déterminées grâce à la technique de conduction par trous. La figure III. 31 montre les courbes de variation de la densité de courant en fonction de la tension, obtenues lorsque les trous sont injectés du côté de l'ITO.

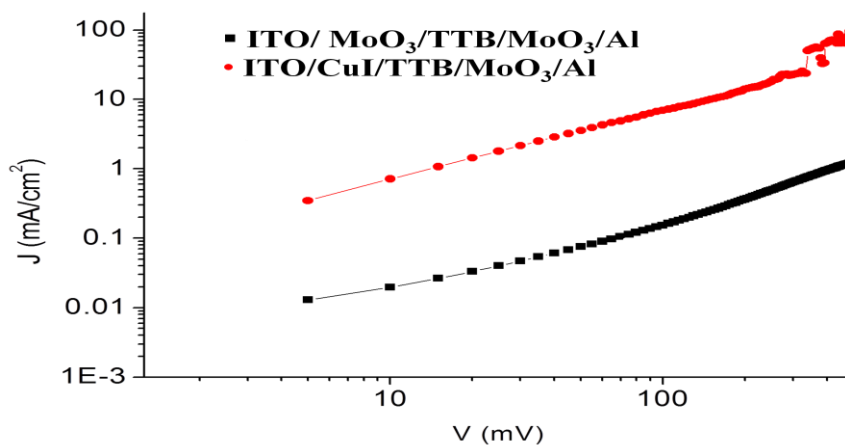


Figure III.31: Courbes de conduction par trous des structures ITO/CuI/TBB/MoO₃/Al et ITO/MoO₃/TBB/MoO₃/Al

Lorsque le CuI est utilisé comme couche tampon, la densité de courant est plus importante que celle obtenue avec MoO₃. On peut voir clairement que la conductivité est améliorée d'un ordre de grandeur. A noter que toutes les structures montrent un caractère de transport ohmique aux faibles densités de courant. Ceci peut être vérifié par la relation linéaire entre $\log(J) = f(\log(V))$ qui donne une pente $m=1$ dans le cas de CuI par exemple (voir figure III.32).

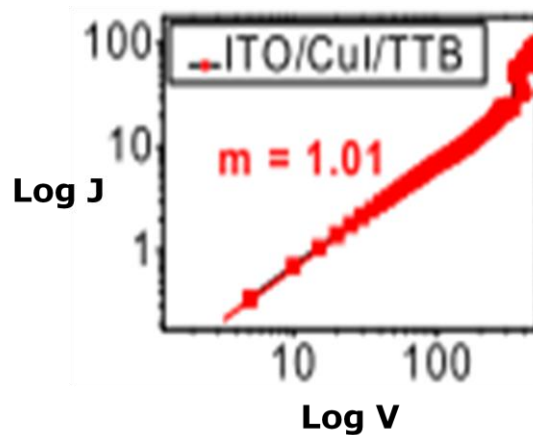


Figure III.32 : Courbe de $\log J$ - $\log V$ de la structure ITO/CuI/TTB/MoO₃/Al

A des densités de courant importantes, la pente du courbe $\log (J) = f(\log (V))$ augmente légèrement, ce qui correspond à la transition à un courant limité par charge d'espace (Space Charge Limited Current SCLC) [69]. Cependant, l'épaisseur de la couche de TTb est faible, ce qui fait qu'elle est soumise à des forts champs électriques, surtout dans le cas de la couche tampon en CuI, d'où le fait que la densité de courant devient instable lorsque la tension augmente et la structure ne peut pas être étudiée dans le domaine de courant limité par charge d'espace (SCLC).

On conclut que l'utilisation de CuI comme couche tampon améliore la conductivité de TTb par rapport à celle obtenue lorsque le MoO₃ est utilisé. L'amélioration de la conductivité par le CuI peut être expliquée par le changement de l'orientation des molécules organiques imposées par l'interaction avec le CuI. En plus de son effet sur la conductivité, la grande rugosité de surface induite par le CuI peut entraîner aussi une séparation de charge efficace au niveau de l'interface, à cause de l'augmentation des interfaces de séparation de charge.

2.2.3. Cas du TDVC-TPA

a) Effet sur les propriétés optiques

La figure III.33 montre le spectre d'absorption de film de TDVC-TPA d'épaisseur 35 nm déposé sur ITO/MoO₃, ITO/CuI et ITO/MoO₃/CuI. Comme le montre la figure, on remarque que le spectre d'absorption des couches de TDVC-TPA présente les mêmes bandes caractéristiques que celles observées lorsque ses propriétés optiques sont étudiées en phase liquide : deux bandes à presque 370 nm et 520 nm, qui correspondent à la transition π - π^* et au transfert de charge intramoléculaire ICT respectivement [62].

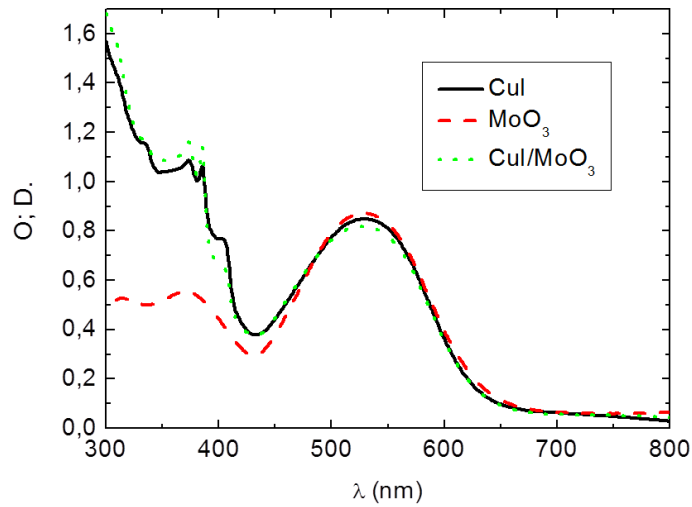


Figure III.33 : Densités optiques des couches minces de TDCV-TPA (35 nm) déposées sur les différents anodes

Les spectres d'absorption des films de TDCV-TPA sont similaires lorsqu'ils sont déposés sur ITO/CuI et ITO/MoO₃/CuI, tandis que la bande située à presque 380 nm diminue significativement lorsqu'il est déposé sur ITO/MoO₃.

b) Effet sur les propriétés morphologiques

La figure III.34 représente les images MEB de la surface de TDCV-TPA d'épaisseur 20 nm, déposé sur les deux substrats ITO/MoO₃ et ITO/CuI. Les images montrent que les films sont généralement homogènes quelque soit la couche tampon utilisée, mais on note la présence de formes géométriques que nous appelons « vallées lunaires » lorsque le film est déposé sur le MoO₃.

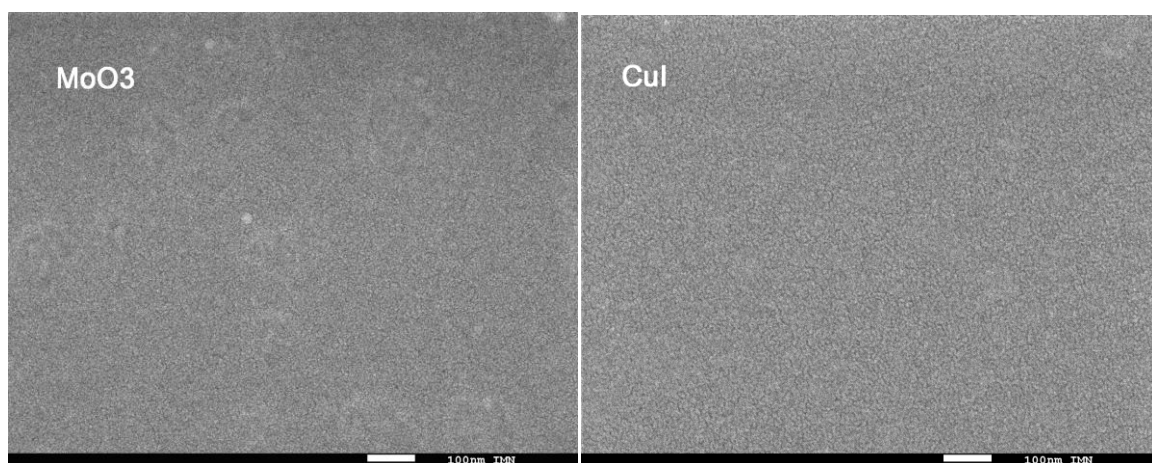


Figure III.34 : Images MEB de la surface de TDCV-TPA déposé sur (a) ITO/MoO₃, et (d) ITO/CuI

Pour voir de près la différence entre la morphologie des surfaces de TDCV-TPA déposé sur les deux structures analysées par MEB, nous les avons analysées par AFM. Les images AFM en 3D de ces films sont présentées dans la figure III.35.

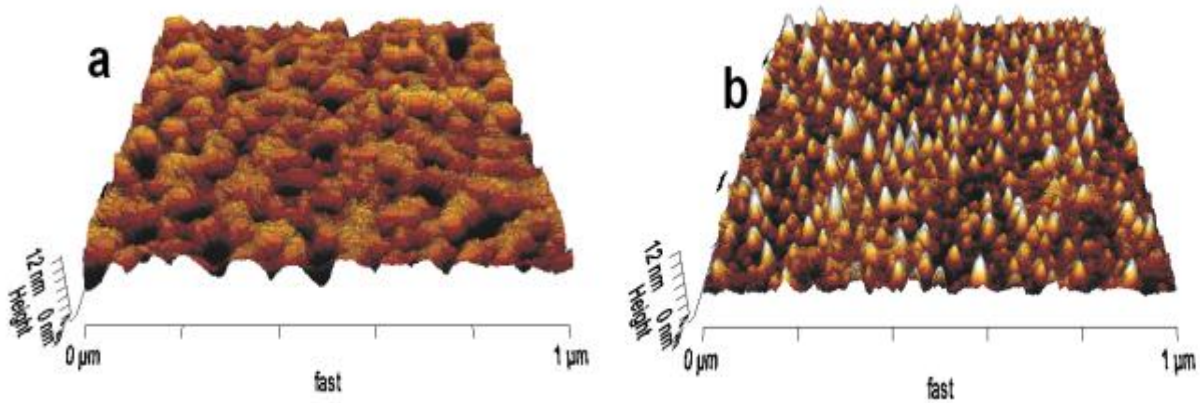


Figure III.35 : Images AFM en 3D de la surface de TDCV-TPA déposé sur (a)ITO/MoO₃, et (d) ITO/CuI

La différence de la morphologie apparaît plus claire sur ces figures, puisque elles montrent qu'elles correspondent à des profils très différents en fonction de la couche tampon. Sur le MoO₃, la couche organique semble présenter des creux, tandis que pour CuI la couche présente des pics. Ces différences apparaissent également dans les images AFM en 2 dimensions de la figure III.36 (a) et (b).

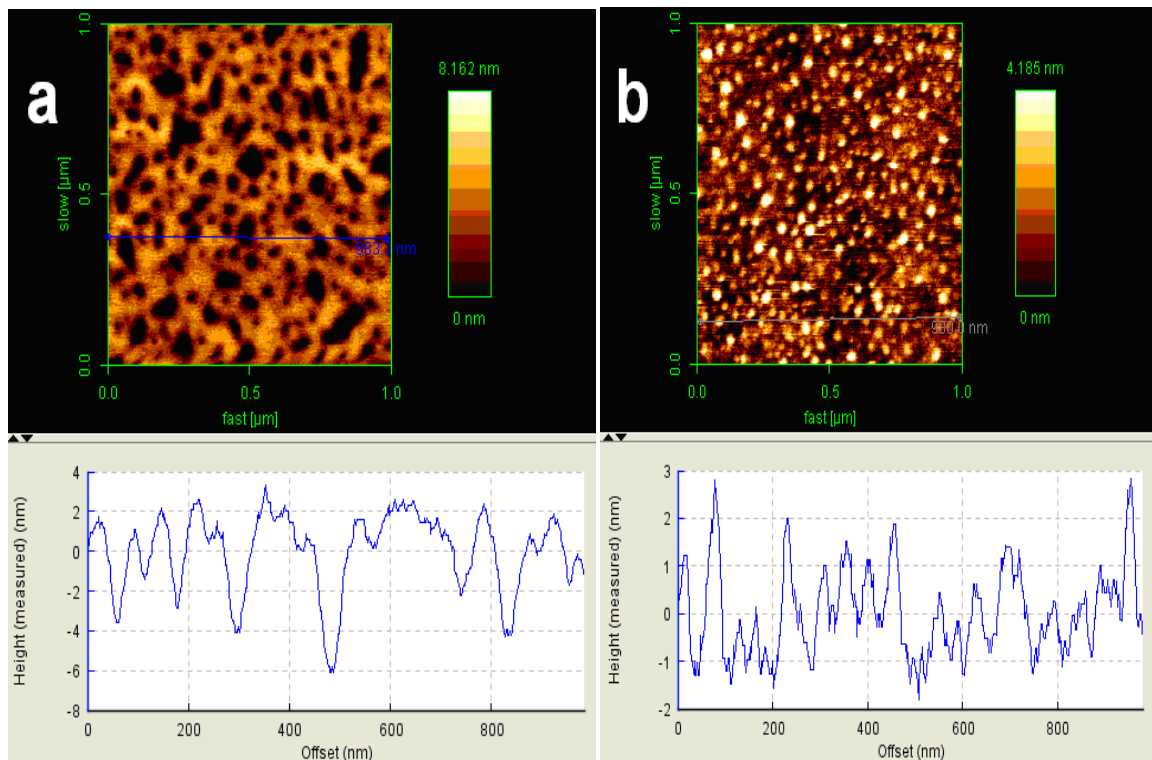


Figure III.36 : Images AFM en 2D de la surface de TDCV-TPA déposé sur (a)ITO/MoO₃, et (d) ITO/CuI

Les films présentent des rugosités très différentes avec une RMS de 2,20 nm pour MoO₃ et 1,26 nm pour CuI, ce qui confirme que la croissance des films organiques dépend de la sous-couche, ce qui est en bon accord avec les résultats SEM.

On peut conclure que la morphologie de la surface de TDCV-TPA déposée sur les deux structures ITO/MoO₃ et ITO/CuI sont différentes, ce qui peut expliquer la différence entre l'effet de ces couches tampons sur les performances des cellules photovoltaïques organiques à base de ce matériau, induit par leurs influence sur les propriétés de son interface avec l'anode.

c) Effet sur les propriétés électriques

Les caractéristiques J-V des structures à conduction par trous de TDCV-TPA sont présentées dans la figure III.37. En comparant les densités de courant pour la même tension, on remarque que celle de la structure dans lesquelles le CuI est utilisé comme couche tampon est plus forte que celle des structures avec MoO₃, conduisant à une conductivité cinq fois plus grande.

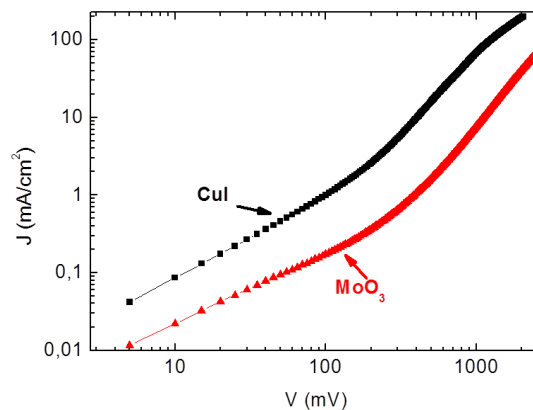


Figure III.37: Courbes I-V des structures hole only ITO/CuI/TDCV-TPA/MoO₃/Al (noir), et (d) ITO/ MoO₃/ TDCV-TPA/MoO₃/Al (rouge)

D'après la figure III.37, on observe que quelque soit la couche tampon (MoO₃ et CuI), le mode de transport est quasi ohmique à faible tension.

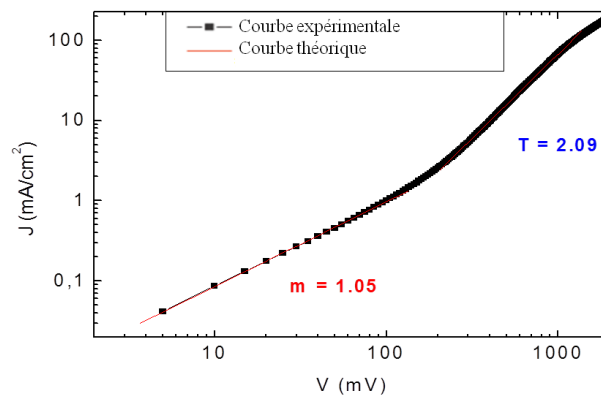


Figure III.38: Courbes I-V des structures à conduction par trous de la structure ITO/CuI/TDCV-TPA/MoO₃/Al

Dans le cas de CuI (et c'est la même chose pour MoO₃), la pente de la courbe I-V est égale à $m=1$ pour les faibles densités de courant, puis pour des densités plus élevées, la pente de la courbe augmente et est égale à 2 (figure III.38), ce qui correspond à une transition d'un mode de transport ohmique ($m = 1$), puis zone de remplissage des pièges puis limite par charge d'espace ($m = 2$) (SCLC) [70, 71].

3. Interprétation et discussion

Nous avons montré que le MoO₃ et CuI peuvent être utilisés efficacement comme des couches tampons anodiques dans des cellules à base de différents matériaux. Les performances des cellules avec l'ITO seul sont faibles par rapport au cas où l'interface anode/donneurs d'électrons est optimisée, ce qui est dû majoritairement au faible ajustement des niveaux d'énergie entre eux.

En effet, nous avons montré que le MoO₃ est efficace comme couche tampon anodique avec des donneurs d'électrons de grande valeur d'HOMO tel que TDCV-TPA et TTb. Et d'après les mesures par sonde de Kelvin que nous avons effectuées, le travail d'extraction de l'ITO recouvert par CuI est 5,19 eV, il est beaucoup plus élevé que celui de l'ITO seul (4,7 eV), mais il n'est que légèrement supérieur à celui l'ITO recouvert par MoO₃ (5,1 eV), par conséquent, le CuI est aussi un bon candidat qui peut assurer un contact ohmique entre l'ITO et les différents donneurs d'électrons. Mais les résultats ont montré que ceux obtenus avec CuI sont meilleurs à cause de la forte amélioration de la densité de courant de court circuit J_{sc} . D'après la caractérisation des couches de donneur d'électrons déposées sur les deux substrats, ITO/MoO₃ et ITO/CuI. Dans le cas de TTb, l'augmentation de J_{sc} peut être expliquée par l'amélioration de l'absorption des donneurs d'électrons déposés sur la couche de CuI, puisque l'ordre imposé par la couche de CuI est favorable à l'absorption de plus de rayonnement solaires. Mais pour les deux matériaux, cette amélioration peut être expliquée aussi par l'augmentation de la conductivité des films organiques.

La différence entre les propriétés des matériaux déposés sur les deux couches tampons, peut être expliquée par la grande différence de l'énergie de surface entre MoO_3 et CuI . La compatibilité de ces deux matériaux avec le CuI de caractère hydrophobe entraîne une modification de réarrangement des molécules par rapport au cas lorsqu'elles sont déposées sur le MoO_3 . Cette différence conduit à la modification de la croissance des films et de l'ordre des molécules, ce qui est corroboré par les analyses AFM et MEB de la morphologie de surface des films, ainsi que la conductivité des couches organiques.

D'après les courbes à conduction par trous des deux matériaux, la morphologie induite par la couche de CuI est plus favorable à la mobilité des trous dans le film, cette amélioration peut être expliquée par: i) l'amélioration de l'interface ITO/films organiques, ii) l'optimisation de la morphologie iii) ainsi que l'effet de dopage du film organique par le CuI , qui est un conducteur ionique. En effet, une injection ohmique de charge est obtenue lorsque les deux couches tampons sont utilisées, puisque la pente de la droite de J-V est à peu près égale à l'unité dans le régime de champ faible, mais la meilleure conductivité des films organiques est obtenue lorsqu'ils sont déposés sur le CuI , ce qui donne une grande densité de courant.

L'augmentation de la conductivité des films organiques est affectée par la morphologie imposée par CuI . Cependant, l'analyse par AFM a montré que, pour le TTB, la rugosité est importante, et pour le TDCV-TPA, des pics sont présents à la surface de CuI , ces deux facteurs qui peuvent contribuer à l'amélioration de J_{sc} à travers l'augmentation des zones interfaciale de séparation de charge [73-75].

Dans le but d'améliorer encore les performances des cellules, nous avons utilisé la double couche tampon MoO_3/CuI , et les résultats ont montré que tous les paramètres photovoltaïques sont améliorés. Cet effet peut être expliqué par l'effet dual des deux couches tampons, le MoO_3 qui permet une collection efficace des charges au niveau de l'interface entre l'anode et les donneurs, et le CuI qui permet d'avoir des densités de courant de court circuit importantes grâce à son effet sur les conductivité des films organiques.

III. Influence de la double couche tampon sur la durée de vie des cellules à base de TDCV-TPA

En parallèle avec l'utilisation des différentes couches tampons pour l'amélioration des performances photovoltaïques des cellules, nous avons étudié l'effet de ces couches tampons sur la durée de vie des cellules à base de TDCV-TPA, matériau qui a conduit au meilleur rendement de 2.5%. Pour cela, nous l'avons encapsulé avec 1 μm de sélénium amorphe, et nous avons suivi leurs performances en fonction de temps avec exposition à l'air. Les courbes de dégradation des paramètres photovoltaïques des cellules exposées aux conditions atmosphériques en fonction de temps sont représentées dans la figure III. 39.

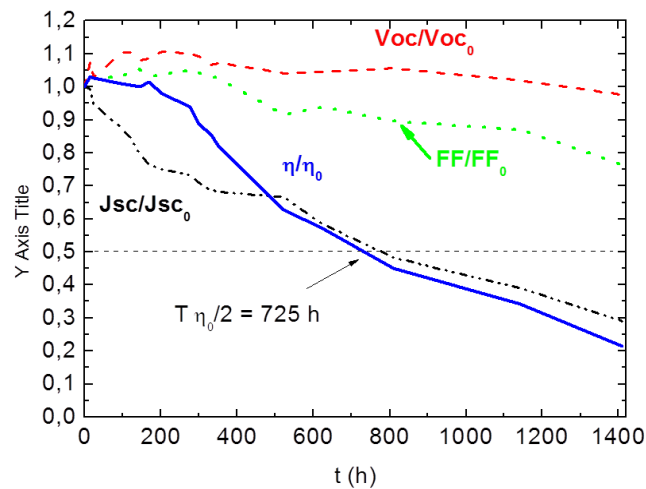


Figure III.39: Evolution des paramètres photovoltaïques des cellules à base de TDCV-TPA avec la double couche tampon MoO₃/CuI

La tension de circuit ouvert V_{oc} reste à peu près constante au cours de temps de l'expérience, J_{sc} et η suivent plus ou moins la même tendance, tandis que le facteur de forme FF diminue. Des résultats similaires sont obtenus avec les autres couches tampons (MoO₃ et CuI seules).

La durée de vie opérationnelle des cellules $T_{\eta_0/2}$ est définie comme le temps au bout duquel le rendement de la cellule est égal à la moitié du rendement initial [76]. D'après la figure III.39, l'encapsulation des cellules avec la double couche tampon MoO₃/CuI par 1 μm de Se-a permet d'avoir un $T_{\eta_0/2}$ supérieur à 720h, égale à celui des cellules lorsque MoO₃ est utilisée comme couche tampon [77].

Les variations des performances des cellules avec les différentes couches tampons en fonction du temps ont été analysées lorsqu'elles sont encapsulées par une couche protectrice plus mince de Se d'épaisseur égale à 100 nm. La figure III.40 représente l'évolution de rendement des cellules utilisant les trois couches tampons exposées aux conditions atmosphériques, en fonction du temps. On remarque que les performances de ces cellules diminuent très vite, et le $T_{\eta_0/2}$ est plus faible que dans le cas où les cellules sont encapsulé par 1 μm de Se-a, ce qui montre l'importance de la couche protectrice de Se dans la préservation des propriétés des cellules photovoltaïques organiques. Les résultats montrent aussi que le taux de diminution de rendement des cellules dépend des couches tampons, il est presque similaire avec les deux couches tampons MoO₃ ou MoO₃/CuI, sachant que le taux de dégradation de rendement des cellules avec CuI est plus important.

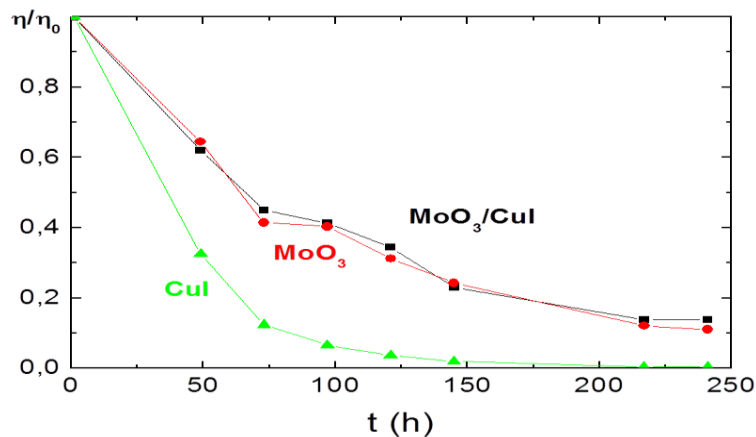


Figure III.40: Taux de variation de rendement des cellules avec les différentes couches tampons en fonction de temps

$T_{\eta_0/2}$ est seulement 30h pour le CuI et est presque le double que les cellules avec MoO_3 et MoO_3/CuI . Toutes les cellules ne diffèrent que par la nature des couches tampons utilisées, et les différences de durée de vie sont clairement liées à leurs propriétés spécifiques.

Le taux de dégradation de rendement des cellules avec le CuI peut être expliqué par sa tendance à faciliter les courants de fuites aux seins des cellules, induits par la morphologie des films de donneur d'électrons déposés sur le film de CuI. Cette hypothèse peut être justifiée par le fait que cette couche tampon conduit à des courts circuits. L'allure des courbes de vieillissement des cellules avec les différentes couches tampons (les figures III.39 et III.40), montre que deux effets différents affectent la durée de vies des cellules. Le premier présent systématiquement quelque soit la couche tampon, est l'effet original de vieillissement des cellules (figure III.39), et qui est présent quelque soit la nature de la couche tampon. Quand le temps d'exposition des cellules à l'air augmente, la diffusion de l'oxygène et de vapeur d'eau à travers la cathode, ceci sous illumination ou à l'obscurité, conduit à la contamination de C_{60} , ce qui affect négativement sa conductivité [78], et donc le rendement des cellules. Pour cette raison, il est supposé que la diminution de la conductivité de C_{60} est due à l'oxygène et à la vapeur d'eau qui traverse facilement la couche de l'aluminium déposée par évaporation thermique comme le montre la figure III.39.

Cependant, cette contribution ne peut pas justifier la différence de la durée de vie des cellules suivant que le MoO_3 soit présent ou non dans la couche tampon (figure III.40). Le transfert de charge à travers les électrodes est très sensible à la dégradation de l'anode. Cependant, la dégradation des performances des cellules avec le CuI est plus rapide, sauf dans le cas où une couche de MoO_3 est introduite entre l'ITO et CuI, ce qui nous permet de conclure que la dégradation de la durée de vie des cellules est essentiellement due à l'état de l'interface entre ITO/CuI, ce qui peut être le résultat de quelques réactions progressives entre l'ITO et CuI. Par ailleurs, comme l'on a montré que le CuI affecte la croissance des films organiques, la

morphologie résultantes peu faciliter la formation de chemins de fuites, ce qui conduit à la dégradation de Voc et de la durée de vie des cellules photovoltaïques organiques.

VI. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'utilisation de CuI comme couche tampon permettant d'optimiser l'interface entre l'anode et les donneurs d'électrons dans les cellules solaires organiques à base de CuPc/C₆₀. Nous avons entamé notre étude par l'optimisation de la vitesse de dépôt de CuI d'épaisseur égale à 3 nm. Nous avons trouvé que la vitesse optimale qui permet d'avoir une morphologie homogène et uniforme est 0.005 nm/s. La caractérisation des couches de CuPc déposées sur l'ITO recouvert par le CuI nous a permis d'expliquer l'origine de l'amélioration de la densité de courant de court circuit des cellules, qui est due à l'augmentation de l'absorption de la couche donneur d'électrons, induite par l'orientation des molécules de CuPc imposée par le CuI.

En suite, nous avons mené une étude comparative entre l'utilisation de MoO₃ et CuI comme couches tampons anodiques, des cellules à base de plusieurs matériaux. L'analyse des couches organiques déposées sur le MoO₃ et CuI nous a permis de découvrir que la nature hydrophilique de MoO₃ et hydrophobique de CuI est un facteur agissant sur la morphologie des couches. La compatibilité du CuI avec le caractère hydrophobe des matériaux organiques, en plus de leurs possibles interactions font que les couches des donneurs adoptent une structure qui augmente leur absorption, ce qui conduit à l'augmentation Jsc. Dans le cas de CuPc, la visualisation de la surface de CuPc déposée sur les deux couches tampons, nous avons pu montrer que la morphologie du CuPc déposée sur MoO₃ est plus uniforme que ceux de CuPc déposé sur CuI. Cette constatation explique l'absence des courant de fuite dans les caractéristiques des cellules lorsque la surface de l'ITO est modifiée par le MoO₃, par rapport à celles des cellules de CuPc déposé sur CuI, surtout, lorsque la vitesse de dépôt de CuI est grande.

Les caractéristiques J-V des structures à conduction par trous des différents matériaux donneur d'électrons ont montré que la densité de courant est beaucoup plus élevée avec la couche interfaciale de CuI par rapport à MoO₃, cette amélioration qui peut s'expliquer par la modification de la structure et la morphologie des films organiques, ce qui améliore d'autant plus leurs conductivité, tandis que l'utilisation MoO₃ permet d'assurer une adaptation des niveaux d'énergie entre l'ITO et les donneurs, ce qui améliore les paramètres photovoltaïques des cellules.

Puis, et afin de bénéficier des avantages des deux couches tampons, nous avons utilisé la double couche MoO₃/CuI comme couche tampon anodique. Nous avons montré que l'utilisation de la double couche tampon MoO₃/CuI permet d'avoir des résultats reproductibles et meilleurs. L'ensemble des avantages des deux couches a permis d'avoir un bon compromis des paramètres photovoltaïques des cellules par rapport à l'utilisation des deux couches seules.

L'effet de la durée de vie des cellules à base de TDCV-TPA avec les différentes couches tampon a été aussi étudié. Le vieillissement des cellules correspond à deux processus de dégradation. Le premier qui est dû à la contamination de la couche de C_{60} à cause de la diffusion de l'oxygène et l'eau, ce qui augmente sa résistivité, et le second qui est lié à l'effet de la couche tampon de CuI elle-même, puisque on a montré que MoO_3 stabilisé l'interface ITO/CuI.

Après avoir optimisé l'interface entre l'ITO et les différents donneurs d'électrons (CuPc, TTB, TDCV-TPA), nous allons les utiliser, dans ce qui suit, pour optimiser l'interface entre des nouvelles électrodes conductrices et transparentes, utilisées comme anode des cellules photovoltaïques à base de CuPc. Avant d'utiliser ces nouvelles anodes, nous allons donner un aperçu général sur ces structures, par la suite nous allons passer à l'étape permettant leur utilisation dans les cellules photovoltaïques organiques, avec une attention spéciale à l'amélioration de leurs performances par l'optimisation de l'interface anode/donneur d'électrons.

Bibliographie du chapitre III

- [1] J.X.M. Zheng-Johansson, R.L. McGreevy, *Solid State Ionics*, 83, 35, 1996.
- [2] J.X.M. Zheng-Johansson, I. Ebbsjo, R.L. McGreevy, *Solid State Ionics*, 82, 115, 1995.
- [3] W. Buhner, W. Halg, *Electrochim. Acta* 22, 701, 1977.
- [4] Y. Yuda, H. Boysen, H. Schulz, *Z. Kristallographie* 191, 79, 1990.
- [5] D. A. Keen, S. Hull, *J. Phys: Condens. Matter* ,7, 5793, 1995.
- [6] M. Hofmann, S. Hull, D. A. Keen, *Phys. Rev. B* 15, 120022, 1995.
- [7] K. Badeker, *Ann. Physk* 327, 749-766, 1907.
- [8] K. Badeker *Ann. Physk* 334, 566-584, 1909.
- [9] US patent 3,677,816, Method for making electrically conductive layer for copper iodide (1972).
- [10] Y. Kokubun, H. Watanabe, M. Wada, *Jpn. J. App. Phys.* 10, 864, 1971.
- [11] M. Shiojiri, *J. Electrochem. Soc.* 122, 689, 1967.
- [12] T. Tanaka, K. Kawabata, M. Hirose, *Thin Solid films*, 179, 281-282, 1996.
- [13] K. Tennakone, G. R. R.A. Kumara, I. R. M. Kottegoda, V.P.S. Perera, G.M.L.P. Aponsu, K.G.U. Wijayantha, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 55, 283-289, 1998.
- [14] Honglan Kang, Run Liu, Keli Chen, Yifan Zheng, Zhude Xu, *Electrochimica Acta*, 55, 8121-8125, 2010.
- [15] YAN You-hua, LIU Ying-chun, FANG Ling, LU Zhi-chao, LI Zheng-bang, ZHOU Shao-xiong, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 21, 359-363, 2011.
- [16] D. Kim, M. Nakayama, O. Kojima, I. Tanaka, H. Ichida, T. Nakanishi, H. Nishimura, *Phys. Rev. B* 60, 13879, 1999.
- [17] O. V. Gogolin, J. L. Deiss, E. G. Tsitichvili. *Il Nuovo Cimento D* 11, 1525, 1989.
- [18] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* 110, 6158, 1999.
- [19] S. Ves, D. Glotzel, M. Cardona, H. Overhof, *Phys. Rev. B* 24, 3073, 1981.
- [20] K.-S. Song, *J. Phys. Chem. Solids* 28, 2003, 1967.
- [21] H. Feraoun, H. Aourag, M. Certier, *Materials Chemistry and Physics*, 82, 597-601, 2003.
- [22] J.X.M. Zheng-Johansson, R.L. McGreevy, *Solid State Ionics*, 83, 35, 1996.
- [23] O. P. Srivastava, A. K. Srivastava, H. B. Lal, *J. Mat. Sci.* 20, 1763, 1985.
- [24] M. Yashima, Q. Xu, A. Yoshiasa, S. Wada, *J. Mater. Chem.* 16, 4393, 2006.
- [25] T. Jow, J. B. Wagner, *J. Electrochem. Soc.* 125, 613, 1978.

- [26] Y. Kokubun, H Watanabe, M. Wada, Jpn. J. App. Phys. 10, 864, 1971.
- [27] G.-Z. Nie, J.-B. Peng, R.-L. Zhou, Acta Phys. sin. 60, 127304, 2011. (in chinese)
- [28] P. Stakhira, V. Cherpak, D. Volyniuk, F. Ivastchyshyn, Z. Hotra, V. Tataryn, g. Luka, Thin Solid Films 518, 7016, 2010.
- [29] J.-H. Lee, D.-S. Leem, J.-J. Kim, Org. Electr. 9, 805, 2009.
- [30] K. Tonnakone, G. R. R. A. Kumara, A. R. Kumarasinghe, K. G. U. Wijayantha, P. M. Sirimanne, Semicond. Sci. Technol. 10, 1689, 1995.
- [31] C. H. Cheng, J. Wang, G. T. Du, S. H. Shi, Z. J. Du, Z. Q. Fan, J. M. Bian, M. S. Wang, Appl. Phys. Lett. 97, 083305, 2010.
- [32] Y. Zhou, T. Taima, T. Miyadera, T. Yamanari, M. Kitamura, K. Nakatsu, Y. Yoshida, Nano Lett. 12, 4146, 2012.
- [33] J. C. Bernède, French Patent No. BF 07/05502.
- [34] Y. Berredjem, N. Karst, A. Boulmoxh, A. H. Gheid, A. Drici, and J. C. Bernède, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 40, 163, 2007.
- [35] L. Cattin, F. Dahou, Y. Lare, M. Morsli, R. Tricot, S. Houari, A. Mokrani, K. Jondo, A. Khelil, K. Napo, 3 and J. C. Bernède, Journal of Applied physics, 105, 034507, 2009.
- [36] F. Dahou, L. Cattin, J. Garnier, J. Ouerfelli, G. Louarn, A. Bouteville, A. Khelil, and J. C. Bernède, Thin Solid Films, 518, 6117, 2010.
- [37] J. C. Bernède, L. Cattin, M. Morsli, Y. Berredjem, Solar Energy Materials & Solar Cells, 92, 1508–1515, 2008.
- [38] Kim. T-M, Kim J W, Shim. H-S, Kim. J-J, Appl phys let, 101, 112201, 2012.
- [39] B.L. Zhu, X.Z. Zhao, Phys. Stat. Sol. (a) 208, 91, 2011.
- [40] P.M. Sirimanne, T. Shirata, L. Damodare, Y. Hayashi, T. Soga, T. Jimbo, Sol. Energy Mater. and Solar Cells, 77, 15, 2003.
- [41] B.R. Sankapal, A. Ennaoui, T. Guminskaya, Th. Dittrich, W. Bohne, J. Röhrich, E. Strub, M. Ch. Lux-Steiner, Thin Solid Films, 142, 480-481, 2005.
- [42] R.V. Siriwardane, J.A. Poston, Appl. Surf. Sci. 68, 65, 1993.
- [43] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, in: J. Chastain 'Ed., Handbook of X-ray photoelectron Spectroscopy, Published Perkin-Elmer, USA, 1992.
- [44] P. Li, S. Wang, Y. Jia, Z. Li, C. Ji, L. Zhang, H. Li, E. Shi, Z. Bian, C. Huang, J. Wei, K. Wang, H. Zhu, D. Wu, A. Cao, Nano Res. 4, 979. 44, 2011.
- [45] <http://rsb.info.nih.gov/ij/>

- [46]** F.Papadopoulos, M. Spinelli, S. Valente, L. Foroni, C. Orrico, F. Alviano, G. Pasquinelli, *Ultrstructural Pathology*, 31, 401, 2007.
- [47]** S. Chichbu, R. Sudo, N. Yoshida, Y. Harada, M. Uchida, S. Matsumoto, H. Hugushi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 L286, 1994.
- [48]** J. Meyer, A. Shu, M. Kröger, A. Khan, *Appl. Phys. Lett.* 96, 133308, 2010.
- [49]** J. Garnier, A. Bouteville, J. Hamilton, M.E. Pemble, I.M. Povey, *Thin Solid Films*, 518, 1129, 2009.
- [50]** H. J. Kim, H-S. Shim, J. W. Kim, H.H. Lee, J-J.Kim, *Appl. Phys. Lett*, 100, 263303, 2012.
- [51]** Meng-Dan Jianga, Pei-Yu Leeb, Tien-Lung Chiub, Hong-Cheu Lina, Jiun-Haw Lee, *Synthetic Metals*, 161, 1828, 2011.
- [52]** A. Sharma, P.J. Hotchkiss, S.R. Marder, B. Kippelen, *J. Appl. Phys.* 105, 084507, 2009.
- [53]** D-J. Yun, D-K. Lee, H-K. JJeon, S-W. Rhee, *Org. Electronics*, 8, 690, 2007.
- [54]** A. Klapars, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc*, 124, 14844, 2002.
- [55]** J.A. Marshall, C.A. Sehon, *Org Synth*, 76, 263, 1999.
- [56]** A.J. Blake, N.R. Brooks, N.R. Champness, P.A. Cooke, M. Crew, A.M. Deveson, L.R. Hanton, P. Hubberstey, D. Fenske, M. Schröder, *Crystal engineering*, 2, 181, 1999.
- [57]** T. S Lobana, S. Khanna, A. Castineiras, G. Hundal, *Z. Anorg. Allg. Chem*, 636, 454, 2010.
- [58]** A. Gallego, O. Castillo, C. J. Gomez-García, F. Zamora, S. Delgado. *Inorg. Chem*, 51, 718, 2012.
- [59]** Li-Sha Song, Qing-Li Wang, Yun-Yin Niu, *Syntheses, Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 41, 1080, 2011.
- [60]** Zhen-Lan Fang, Jian-Gang He, Qi-Sheng Zhang, Qi-Kai Zhang, Xiao-Yuan Wu, Rong-Min Yu, Can-Zhong Lu, *Inorg. Chem*, 50, 11403, 2011.
- [61]** Jorge H. Velez, M. Jesus Aguirre, P. P. Zamora, M. B. L. Cattin, M. Makha, J. C. Bernede, *Open Journal of Applied Sciences*, 2013, 3, 136-144
- [62]** S. Roquet, A. Cravino, P. Leriche, O. Alèveque, P. Frere, J. Roncali, *Journal of the American Chemical Society* 128, 2006.
- [63]** Raja Bhaskar Kanth Siram, Kristen Tandy, Marta Horecha, Petr Formanek, Manfred Stamm, Suren Gevorgyan, Frederik C. Krebs, Anton Kiriya, Paul Meredith, Paul L. Burn, Ebinazar B. amdasa, Satish Patil, *J. Phys. Chem*, 115, 14369–14376, C 2011.
- [64]** J.C. Bernede, Y. Berredjem, L. Cattin, M. Morsli, *Applied Physics Letters*, 92, 083304, 2008.
- [65]** Nishimura, K.; Kobata, T.; Inada, H.; Shirota, Y. *J. Mater. Chem*, 1, 897, 1991.
- [66]** F. Papadopoulos, M. Spinelli, S. Valente, L. Foroni, C. Orrico, F. Alviano, G. Pasquinelli, *Ultrastruct. Pathol.* 31, 401, 2007.

- [67] D.-J. Yun, D.-K. Lee, H.-K. Jeon, S.-W. Rhee, *Org. Electr*, 8, 690, 2007.
- [68] F. Papadopoulos, M. Spinelli, S. Valente, L. Foroni, C. Orrico, F. Alviano, G. Pasquinelli, *Ultrastruct. Pathol.* 31, 401, 2007.
- [69] J.-H. Lee, D.-S. Leem, H.-J. Kim, J.-J. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, 94, 123306, 2009
- [70] D. Chirvase, Z. Chiguvare, M. Knipper, J. Parisi, V. Diakonov, J.C. Hummelen, *Journal of Applied Physics*, 93, 3376–3383, 2003.
- [71] S.C. Jain, T. Aernout, A.K. Kapoor, V. Kumar, Wim Greens, J. Poortmans, R. Mertens, *Synthetic Metals*, 148, 245–250, 2005.
- [72] 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 (2011) 1989–1994.
- [73] A. Fujii, H. Mizukami, Y. Hashimoto, T. Umeda, Y. Nishihara, M. Ozaki, K. Yoshino, *Synth. Met*, 152, 121, 2005.
- [74] Z. Liu, Q. Liu, Y. Huang, Y. Ma, S. Yin, X. Zhang, W. Sun, Y. Chen, *Adv. Mater*, 20, 3924, 2008.
- [75] S.W. Tong, C.F. Jiang, Q.D. Ling, E.T. Kang, D.S.H. Chan, C. Zhu, *Appl. Phys. Lett*, 93, 043304, 2008.
- [76] G. Dennler, C. Lungenschmied, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, M. Latreche, G. Czeremuszkin, M.R. Wertheimer, *Thin Solid Films*, 511–512, 349–353, 2006.
- [77] Y. Lare, B. Kouskoussa, K. Benchouk, S. Ouro Djobo, L. Cattin, F. R. Diaz, M. Gacitua, T. Abachi, M.A. del Valle, F. Amijo, G.A. East, J. C. Bernede, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 72, 97–103, 2011.
- [78] A. Hamed, Y.Y. Sun, Y.K. Tao, R.L. Meng, P.H. Hor, *Physical Review B* 47, 10873–10880, 1993.

Chapitre IV

UTILISATION DES DIVERS ELECTRODES TRANSPARENTES ET CONDUCTRICES COMME ANODE DES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES ORGANIQUES, OPTIMISATION DES INTERFACE ANODE/DONNEUR D'ELECTRONS PAR LE BIAIS DES COUCHES TAMPONS

Dans les chapitres précédents, nous avons étudié l'effet de l'insertion des couches tampons de MoO_3 et CuI sur l'amélioration des performances des cellules photovoltaïques organiques à base de plusieurs matériaux organiques appartenant aux familles des phtalocyanines, triphénylamine, Oligothiophene et porphyrines, utilisés comme donneur d'électrons, avec le C_{60} comme accepteur, ces couches sont insérées à l'interface entre l'ITO utilisé comme anode et ces matériaux actifs.

Dans ce chapitre, nous allons utiliser d'autres électrodes conductrices et transparentes, aussi bien des anodes à structures multicouches Oxyde/Métal/Oxyde déposées sur verre et substrats flexibles, que des oxydes conducteurs et transparents autres que l'ITO. Pour cela, ce chapitre sera divisé en deux grandes parties :

La première partie sera consacrée à l'utilisation des oxydes conducteurs et transparents ZnO et FTO comme anode. Nous allons présenter leurs propriétés ainsi que leur application comme anode de cellules photovoltaïques organiques à base de $\text{CuPc}/\text{C}_{60}$, avec optimisation de l'interface entre ces anodes et le CuPc par des couches tampons.

Dans la deuxième partie, nous allons présenter les nouvelles électrodes conductrices et transparentes de structures multicouches Oxyde/Métal/Oxyde. Nous allons rappeler succinctement les résultats obtenus dans le travail de Nguyen Duc Tang ^[1], surtout, leurs propriétés optiques et électriques en fonction des épaisseurs et de la vitesse de dépôt des différentes couches. Après optimisation de tous ces paramètres, ces structures ont été utilisées comme anode des cellules photovoltaïques organiques, après introduction de couches tampons entre ces anodes et le matériau actif en vue d'améliorer leurs performances.

I. Utilisation de AZO et FTO comme anode des CPVO

Comme signalé auparavant, nous avons aussi utilisé différents oxydes transparents et conducteurs, OTC, tels que l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium AZO, déposé localement, et l'oxyde d'étain dopé fluor FTO acheté (Solems). Le ZnO dopé Al est déposé par pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron sur un substrat de verre à température ambiante. Les conditions expérimentales de dépôt de l'AZO sont décrites dans le travail de Morsli et al ^[2]. Les valeurs de la conductivité, la densité et la mobilité des charges, la transmission, la rugosité de surface des deux OTC sont reportées dans le tableau IV.1. Pour comparaison, les propriétés de l'ITO sont aussi reportées.

On peut remarquer que les propriétés d'AZO et ITO sont similaires, tandis que le FTO possède une transmission inférieure, ainsi qu'une grande rugosité de surface.

Tableau IV.1: Propriétés optiques et électriques des différents OTC (a : Valeur mesurée à 300K)

OTC	Transmission (%) (350 et 1000 nm)	Conductivity ^a ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	Mobilité des charges ^a ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Densité des charges ^a (cm^{-3})	RMS de surface (nm)
ITO	93.5	2.5×10^3	16.2	1.3×10^{21}	0.8
AZO [2]	91.2	1.8×10^3	16.5	7×10^{20}	1.5
FTO	84	2.3×10^3	10.7	1.35×10^{21}	5.15

Ces OTC sont ensuite utilisés comme anode des cellules hétérojonction à base de petites molécules dans la structure: OTC/couche tampon/CuPc/C₆₀/BCP/Al. Nous avons travaillé avec les mêmes paramètres que dans le chapitre II et III, et les épaisseurs de CuPc, C₆₀ et BCP sont respectivement 35 nm, 40 nm et 9 nm. Une cathode d'Al d'épaisseur de 100 nm est utilisée, et la surface des cellules est de l'ordre de 0.15 cm².

D'après les résultats des chapitres II et III, l'interface entre ces anodes et le donneur d'électrons est optimisée en utilisant des couches tampons de MoO₃ et CuI. L'épaisseur de ces deux couches est 3 nm, et la vitesse de dépôt de CuI est 0.005 nm/s. Dans le but de comparer les résultats obtenus avec ces anodes (AZO et FTO) et ceux obtenus avec l'ITO des cellules réalisées dans les mêmes conditions avec ITO comme anode, seront aussi réalisées.

La figure IV.1 présente les caractéristiques I-V des cellules utilisant le FTO et le ZnO comme anode, avec différentes couches tampons.

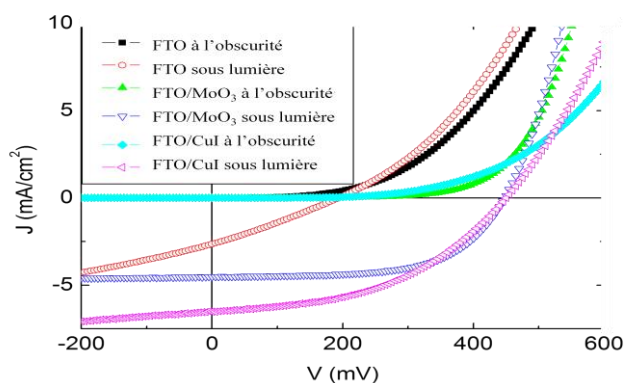


Figure IV.1: Exemple de caractéristiques I-V des cellules photovoltaïques organiques à base de CuPc/C₆₀ utilisant le FTO comme anode avec des différentes couches tampons.

Le tableau IV.2 regroupe l'ensemble des résultats que nous avons obtenus avec les différentes anodes, utilisant différentes couches tampons. Les performances des cellules s'améliorent lorsque les couches tampons sont insérées, quelque soit l'anode utilisée.

Tableau IV.2: paramètres photovoltaïques des cellules avec les différentes anodes et couches tampons.

Anode	Voc	Jsc	FF	%	Rs	Rsh
ITO	0.44	4.6	42	0.86	209	640
ITO/MoO₃	0.48	4.8	60.5	1,39	3.7	1900
ITO/CuI	0.525	7.7	48	1.95	13	490
FTO	0.35	4.5	38.5	0.64	11.5	290
FTO/MoO₃	0.44	4.6	60	1.22	4.5	2130
FTO/CuI	0.46	6.5	45	1.33	11	334
AZO	0.43	4.49	29	0.56	204	440
AZO/CuI	0.46	4.94	40	0.91	14	590
AZO/MoO₃/CuI	0.49	4.65	53	1.2	5.5	665

On observe que le FF est amélioré lorsque MoO₃ est utilisé comme couche tampon par rapport à FTO et AZO seuls ou avec CuI. Avec CuI, les rendements sont doublés avec des densités de courant Jsc qui sont significativement améliorées, une légère amélioration des Voc, tandis que le FF est inférieur. Ces résultats sont en bon accord avec ce que nous avons montré dans les chapitre II et III avec l'ITO, et avec les résultats obtenus par Cheng et al ^[3], qui ont montré que l'insertion de 3 nm de CuI entre l'anode et le donneur d'électrons améliore les résultats de 70%, par rapport aux cellules sans couche tampon.

L'amélioration de Jsc par l'introduction la couche tampon de CuI peut être attribuée, comme nous l'avons montré auparavant, à l'augmentation de l'absorption du film de CuPc déposé sur cette couche (CuI), augmentation qui est due à la modification de l'orientation des molécules de CuPc. Concernant le Voc, l'amélioration est due, comme nous l'avons montré au deuxième chapitre, au fait que le changement de l'orientation de CuPc induit aussi un changement de son HOMO, puisqu'il passe de 4.75 eV à 5.15 eV lorsqu'il passe d'une orientation perpendiculaire au substrat lorsqu'il est déposé sur MoO₃, à une configuration parallèle ^[4].

D'autre part, on peut observer aussi que la valeur de la résistance série est toujours inférieure avec MoO₃, ce qui explique les valeurs élevées de FF par rapport à celles obtenues avec le CuI ou les OTC nus ^[5]. Cette augmentation peut être attribuée à l'interface anode/CuPc, puisque, et comme nous l'avons prouvé dans le chapitre II, le MoO₃ assure un meilleur alignement des bandes avec le donneur d'électrons ^[6]. Donc, si le CuI améliore l'ajustement des bandes à l'interface ITO/CuPc, il n'est pas aussi efficace que le MoO₃. Mais les performances élevées obtenues avec CuI sont dues essentiellement à l'augmentation significative de Jsc.

Lorsque la double couche tampon est utilisée dans le cas où l'AZO est utilisé comme anode, des meilleures performances sont atteintes. La résistance série est faible et la résistance shunt augmente, conduisant à une amélioration de facteur de forme par rapport au cas où seul CuI est utilisé pour optimiser l'interface

AZO/CuPc. Ce résultat est en accord avec ce que nous avons montré dans le chapitre précédent, dans lequel la double couche tampon MoO₃/CuI permet une meilleure amélioration des performances des cellules lorsque l'ITO est utilisée comme anode avec les différents donneurs d'électrons, et ce qui est expliqué par le double effet des deux couches, ce qui est discuté dans le chapitre III.

II. Anode à structures multicouches

1. Généralités

Au départ, l'idée de structures multicouches était d'augmenter la conductivité des films d'ITO. En effet, si l'ITO permet la réalisation des dispositifs très efficaces dans le cas de petite surface, dans le cas des grandes surfaces, sa conductivité limitée induit l'apparition d'une résistance série, ce qui réduit les performances de ces dispositifs [7]. Pour remédier à ce problème, il a été proposé d'augmenter la conductivité de l'ITO par l'introduction d'une couche mince métallique prise en sandwich entre deux couches minces d'ITO (ITO/M/ITO) [8]. Puis, afin de limiter l'utilisation de l'ITO, il a été proposé d'utiliser d'autres oxydes conducteurs et transparents OTC. Enfin, et afin d'éviter la pulvérisation cathodique comme technique universellement de dépôt des OTC, et pour tenir en compte le travail d'extraction des électrodes, des structures multicouches de type Oxyde/Métal/Oxyde (O/M/O') et même Diélectrique/Métal/Diélectrique (D/M/D') sont proposées [7].

Les premières études ont été consacrées aux structures multicouches dans lesquelles l'ITO joue le rôle de OTC. Plusieurs métaux ont été insérés entre les deux couches de l'ITO tel que l'or, le Cu, et le Ni [9], mais le plus utilisé est l'Ag, puisque ce métal possède la plus faible résistivité ($\rho_{Ag} = 1.6 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, $\rho_{Au} = 2.4 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, $\rho_{Cu} = 1.7 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ à 20°C). Si on considère le circuit équivalent de ces structures multicouches représentée dans la figure IV.2, leur résistivité est donnée par la relation suivante :

$$1/R = 1/R_M + 2/R_O$$

Avec R est la résistivité des structures, R_M est celle de métal, R_O est celle de l'oxyde. Puisque la résistivité de métal est plus faible que celle des OCTs de plus d'un ordre de grandeur, la résistance de ces structures est reliée essentiellement à celle de film de métal.

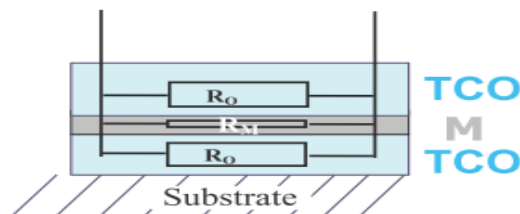


Figure IV.2: Schéma équivalent des structures O/M/O

Pour des structures exemptes d'indium, le ZnO a été utilisé comme OCT. Avec la possibilité de dopage de ZnO par des éléments tels que Al et Ga, les performances des structures multicouches ZnO (40 nm)/Ag(12 nm)/ZnO(40 nm) utilisant soit AZO ou GZO ont été comparées [10]. Tous les films sont déposés par pulvérisation cathodique. Les propriétés optiques et électriques des structures utilisant les films de GZO sont meilleures que celles avec AZO, ce qui conduit à une grande valeur de facteur de mérite ($40 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$ pour GZO, $22 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$ pour AZO). L'oxyde d'étain (OT) a été aussi étudié dans électrode conductrice et transparente multicouches [11].

Cependant, si l'on compare la résistance des différentes structures multicouches à celle de la couche mince d'argent seuls, les valeurs sont presque identiques [12], ce qui montre que la résistivité des structures multicouches ne dépend que légèrement de la résistance de l'oxyde. Par conséquent, il est possible d'utiliser d'autres films d'oxyde que les OTC, sans dégrader la conductivité des structures. Cette extension de la liste des oxydes qui peuvent être introduites dans les structures multicouches permet, non seulement de choisir des oxydes qui peuvent être déposés simplement, mais aussi avoir des travaux d'extractions compatibles avec leur utilisation soit anode ou soit cathode.

Au départ, l'idée en développant ces structures était l'utilisation d'oxydes qui pouvaient être déposés par simple évaporation thermique. La structure multicouche $\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{MoO}_3$ a été étudiée comme anode dans une cellule photovoltaïque organique dans notre laboratoire. Linda Cattin et al [13] ont montré que les épaisseurs optimisées des couches supérieure et inférieure de MoO_3 sont 45 nm et 37.5 nm respectivement, tandis que la variation de l'épaisseur de l'Ag entre 5 et 10 nm a montré que l'épaisseur optimum est 10-11 nm. La structure MoO_3 (45 nm)/Ag (10 nm)/ MoO_3 (37.5 nm) montre une résistivité de $8 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$.

L'effet de la nature des deux couches, supérieures et inférieures, a été aussi étudié. Pour cela, plusieurs anodes de structures $\text{WO}_3/\text{Ag}/\text{MoO}_3$ [14], $\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{WO}_3$ [15] $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Ag}/\text{V}_2\text{O}_5$ [16] ont été proposées. Les épaisseurs des différentes couches ont été modifiées dans le but d'avoir les épaisseurs de couches optimales permettant d'avoir la transmission et la conductivité la plus importante.

Afin d'améliorer la conductivité des ces anodes ainsi que leurs performances optiques, plusieurs métaux ont été testés dans ces structures, parmi eux le cuivre, dont les propriétés électriques et optiques sont très proches de celles de l'argent, mais dont le prix est largement inférieur [17-19]. Pour cela, nous avons aussi étudié l'effet de l'épaisseur de la couche de Cu sur les propriétés des anodes $\text{MoO}_3/\text{Cu}/\text{MoO}_3$ à travers le travail d'I. P. Lopéz et al [20].

Dans la présente étude, nous allons utiliser ces structures multicouches comme anode des cellules photovoltaïques organiques. Ces structures sont réalisées par dépôt thermique sous vide sur des substrats de verre et substrats flexibles. Le dépôt sous vide permet la fabrication de dispositifs multicouches facile et un contrôle simple de l'épaisseur et de la vitesse de dépôt des couches à l'aide d'une balance à quartz. Une attention particulière sera consacrée à l'optimisation de leurs interfaces avec le donneur d'électrons par le biais des couches tampons.

2. Réalisation des anodes de structures Oxyde/Métal/Oxyde (MAM) par évaporation sous vide

Comme présenté auparavant, beaucoup d'anodes de type O/M/O ont été proposées comme électrode conductrice et transparente, utilisant différents oxydes et métaux, ce qui a abouti à des anodes de structures très diversifiées. Dans notre travail, nous avons utilisé, comme anode des cellules photovoltaïques organiques à base de CuPc/C₆₀, la structure MoO₃/Ag/MoO₃. Les propriétés optoélectroniques de ces anodes sont présentées dans les parties suivantes, et le protocole expérimental est décrit en détail dans l'annexe intitulé : « méthode et techniques ».

Les épaisseurs et la vitesse de dépôt des différentes couches sont optimisées dans le travail de D-T Nguyen [21,22]. Dans ces travaux antérieurs, les épaisseurs des deux couches de MoO₃ sont optimisées de telle façon à avoir la conductivité et la transmission maximales.

La variation des épaisseurs des couches supérieure et inférieure de MoO₃ ainsi que celle d'Ag modifie fortement les propriétés optiques des structures multicouches. En utilisant une épaisseur de 10 nm d'Ag, l'optimisation des épaisseurs des deux couches de MoO₃ conduit à une augmentation de la transmission. En effet, des épaisseurs respectives de 35 nm et 20 nm des couches supérieure et inférieure conduit à une transmission de 86% à la longueur d'onde de 465 nm, et une transmission moyenne dans le domaine du visible (350 nm-800 nm) de 70%, conduisant à une structure verre/ MoO₃(20 nm)/Ag (10 nm)/MoO₃(35 nm) caractérisée par une conductivité de l'ordre de $\sigma=1.1 \times 10^5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ [22].

Après avoir optimisé et étudié l'effet des épaisseurs des deux couches d'oxydes dans des travaux antérieures, l'effet de l'épaisseur et la vitesse de dépôt de l'argent a été étudié. Pour cela, la vitesse a été variée entre 0.2 nm/s à 0.5 nm/s, et l'épaisseur entre 3 nm à 12 nm. Les résultats ont montré que, pour des grandes vitesses, une épaisseur de 10 nm permet d'avoir une transmission maximale à une longueur d'onde entre 440-460 nm. Lorsque l'épaisseur d'Ag augmente, un décalage des spectres de transmission vers le rouge est observé.

La conductivité des structures en fonction de la vitesse de dépôt de l'argent a été étudiée. En effet, avoir une structure conductrice est fortement lié au film de l'argent, surtout, l'épaisseur critique permettant le passage, au seuil de percolation, d'un film discontinu à un film continu. La figure IV.3 montre que la conductivité de structure varie à la fois en fonction de la vitesse de dépôt ainsi que l'épaisseur déposée, puisque, et quelque soit cette vitesse, l'augmentation de l'épaisseur de l'Ag est accompagné par une brusque augmentation de la conductivité de 1×10^{-6} à plus de $10^4 (\Omega \text{cm})^{-1}$.

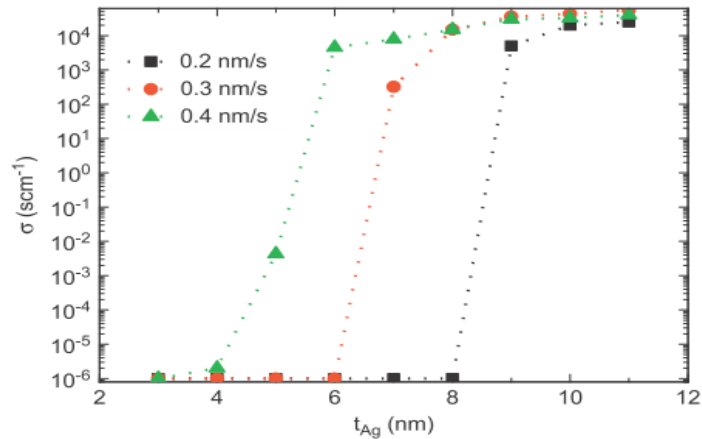


Figure IV.3: Effet de la vitesse de dépôt d'Ag sur la conductivité des structures MAM.

L'épaisseur d'Ag permettant d'avoir le seuil de percolation diminue lorsque la vitesse de dépôt augmente, tandis que la conductivité maximale est obtenue pour une vitesse de dépôt de 0.3 nm/s. Le calcul du facteur de mérite ^[23] en fonction de l'épaisseur d'Ag entre 400–700 nm a montré que le facteur maximal est obtenu pour une épaisseur de 11 nm, et une vitesse de dépôt entre 0.3–0.4 nm/s (presque $16^{-17} 10^{-3} \Omega^{-1}$).

Afin d'expliquer ces phénomènes, la structure bicouche MoO₃/Ag dans lesquelles les films d'Ag d'épaisseur 11nm sont déposés à différentes vitesses ont été caractérisées par MEB. Les images (figure IV.4) montrent que la morphologie varie significativement en fonction de la vitesse de dépôt. Tous les films sont continus, ceux déposés à 0.4 nm/s sont plus uniformes, ce qui explique la grande transmission obtenue dans ce cas, tandis qu'on la percolation est juste atteinte lorsque les films sont déposés à 0.2 nm/s.

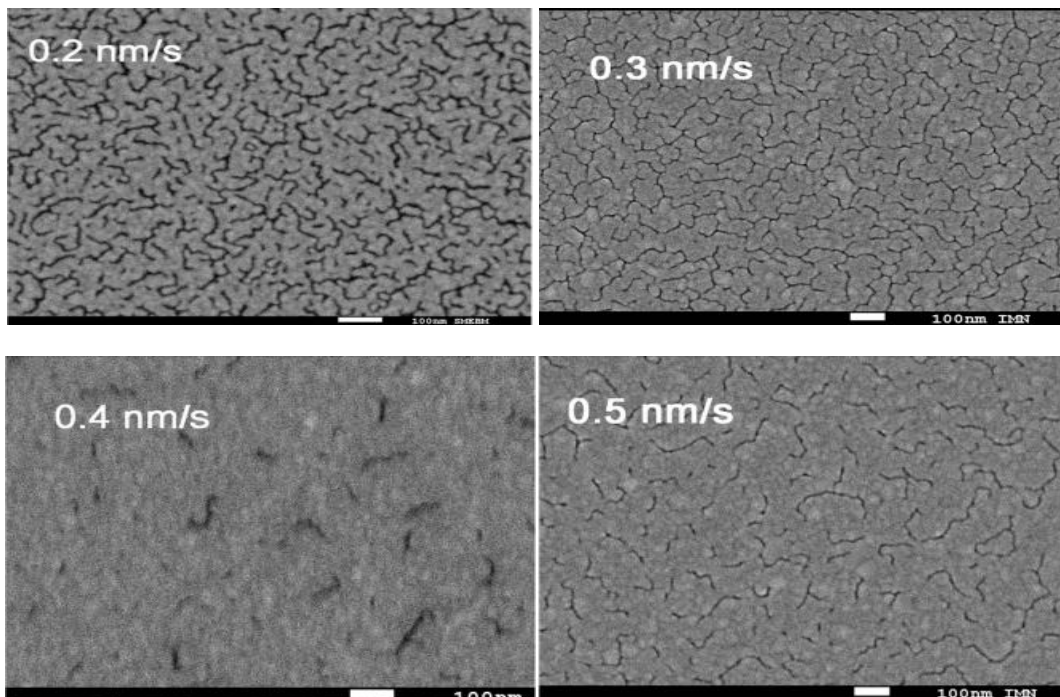


Figure IV.4: Image MEB des structures MoO₃/Ag, dans les quelles Ag est déposé à différentes vitesses (entre 0.2 et 0.5 nm/s).

On peut conclure que la vitesse de dépôt de l'Ag est un paramètre majeur qui influe sur la totalité des propriétés des structures MAM. L'influence de ce paramètre apparait depuis les premières étapes de la formation de film [24]. Cependant, les différents aspects des structures MAM en fonction de la vitesse de dépôt d'Ag peuvent être attribués au fait qu'à faible vitesse de dépôt, la formation de film à travers la diffusion et la réorganisation des atomes prend plus de temps, ce qui conduit à la formation d'un film granulaire discontinu, comme le montre l'image de MEB. Pour des vitesses plus importantes, la forte densité de centres de nucléation conduit à la formation de films d'argent continus.

Reste à signaler que la bonne adhérence des structures MAM déposées sur le verre a été vérifiée en utilisant la « méthode du scotch » [25].

3. Anode de structure MoO₃/Ag/MoO₃ (MAM) déposées sur substrats flexible

Suite à l'optimisation des structures MAM déposées sur des substrats de verre, nous avons généralisé la réalisation des électrodes conductrices et transparentes aux substrats flexibles. Nous allons présenter les résultats d'optimisation des épaisseurs des différentes couches, dans le but d'avoir des structures possédant des propriétés électriques, optiques et morphologiques optimales, et adaptées aux propriétés des substrats flexibles de PET (polyéthylène téréphtalate) d'épaisseur égale à 50 µm.

Le tableau IV.3 résume les propriétés optiques et électriques des structures en fonction des épaisseurs des trois couches.

Tableau IV.3: Propriétés optiques et électriques des couches en fonction des épaisseurs des trois couches de la structure PET/MoO₃/Ag/MoO₃.

MoO ₃ (nm)	Ag (nm)	MoO ₃ (nm)	λ _{TM} (nm)	T _{Max} (%)	T (300–700 nm) (%)	Rs _q (Ω/sq)	F ³ _M ×10 (Ω/sq)–1
10	11	35	465	74	63	21.5	0.55
13.5	11	35	468	82	70	22.5	1.45
16	11	35	475	81	72	13	3.26
17.5	11	35	475	84	74	13	4.21
18.5	11	35	483	80	71	14	2.77
20	11	35	485	78	67	20	1.07
17.5	11	20	360	82	64	8	1.43
17.5	11	25	440	84	70	10	2.94
17.5	11	30	473	84	71	10	3.31
17.5	11	35	475	85	74	13	4.22
17.5	15	35	485	66	55.5	3.5	0.78

En effet, l'influence des épaisseurs des deux couches de MoO₃ sur les propriétés optiques des structures MAM déposées sur le PET a été étudiée. D'après les analyses, les épaisseurs optimisées des trois couches sont MoO₃ (17.5 nm)/Ag (11 nm)/MoO₃ (35 nm) [26], dont les propriétés optiques et électriques dépendent de la vitesse de dépôt de film d'Ag.

Tableau IV.4: Variation de la Resistance carrée des structure PET/MoO₃ (17.5 nm)/Ag(11 nm)/MoO₃ (35 nm) en fonction de la vitesse de dépôt d'Ag

Vitesse de depot d'Ag (nm/s)	Rsq(Ω/sq)
0.1	320
0.2	13
0.3	16
0.4	14
0.5	80

Lorsque l'Ag est déposé à une vitesse en dessous de 0.2 nm/s, les MAM sont très résistives, mais le dépôt de l'Ag à une vitesse entre 0.2 et 0.4 nm/s rend ces anodes conductrices. Pour des vitesses de dépôt supérieures à 0.4 nm/s, la conductivité des MAM diminue.

Les structures PET/MAM ont été caractérisées par MEB en fonction de la vitesse de dépôt d'Ag. La figure IV.5 montre que lorsque la vitesse varie entre 0.2 nm/s and 0.4 nm/s (Figure IV.5 a-c), les films sont homogènes bien qu'ils soient déposés sur un substrat en plastique. Pour une vitesse plus élevée (plus de 0,5 nm/s), la morphologie de surface des structures en PET/MAM montrent que l'homogénéité des films diminue et que des fissures apparaissent clairement (Figure IV.5.d), ce qui justifie la diminution de la conductivité de la structure d'après le tableau IV.4.

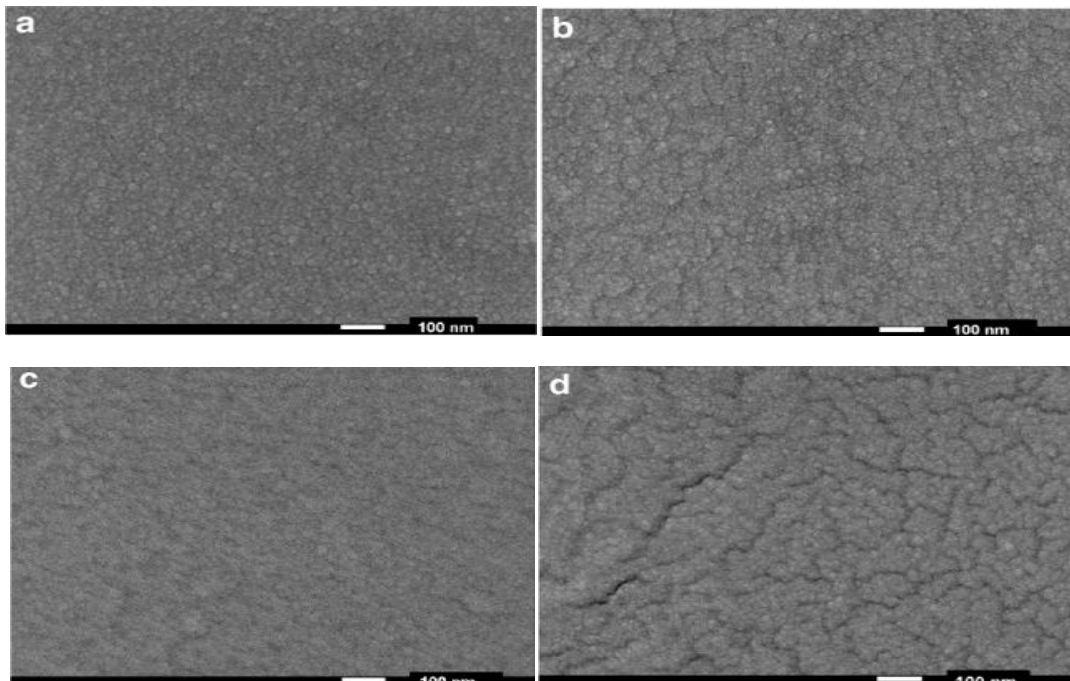


Figure IV.5: Image MEB des structures PET/MAM en fonction de la vitesse de dépôt d'Ag : (a) 0.2nm/s, (b) 0.3nm/s, (c) 0.4 nm/s, (d) 0.5 nm/s.

La flexibilité des structures MAM déposées sur le PET a été testée, et les résultats obtenus ont été comparés aux substrats commerciaux d'ITO (100 nm) déposé sur PET. La variation de la résistance de PET/MAM et PET/ITO a été mesurée comme suit : la variation de résistance est exprimée en $(R-R_0)/R_0$ (R_0 est la résistance initiale et R la résistance mesurée après pliage des structures PET/MAM). La figure IV.6 montre la variation de la résistance des deux types d'échantillons avec des l'augmentation de nombre de cycles de flexion.

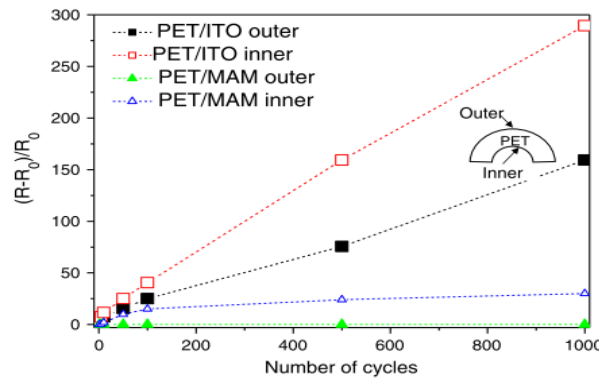


Figure IV.6: Evolution de la résistance après flexion intérieure (\square, Δ) et extérieure ($\blacktriangle, \blacksquare$) en fonction de nombre de cycle de flexion des structures (\blacktriangle) PET/MAM et (\blacksquare) PET/ITO. La figure insérée représente un dessin schématique des deux différentes configurations de flexion.

On remarque que la valeur de $(R-R_0)/R_0$ de PET/ITO augmente régulièrement dès les premiers cycles, tandis que la réponse des échantillons de PET/MAM dépend du type de torsion. Pour une torsion en extension, les échantillons ne présentent aucune variation de leur valeur de résistance, indiquant une résistance constante de la structure tri couche, même après 5000 cycles de flexion. Dans le cas des cycles de compression, une petite augmentation de la résistance des structures PET/MAM est observée pendant les premiers cycles, alors qu'elle tend à se stabiliser après 50 cycles. Quoiqu'il en soit, il faut souligner que la dégradation de la conductivité des structures PET/MAM après les cycles de compression est beaucoup plus faible que celle des structures PET/ITO. Par exemple, après 10 cycles, la valeur de $(R-R_0)/R_0$ observée avec ITO est 6 fois plus grande que celle obtenue avec MAM.

La bonne stabilité de la résistance de couche de la structure PET/MAM est généralement attribuée à la présence de la couche de métal ductile d'Ag entre les deux couches de MoO_3 [271]. En outre, le MoO_3 étant amorphe, sa déformation limite de rupture est plus élevée que celle des films cristallins.

Pour estimer l'adhérence des structures MAM sur le PET, pour comparaison avec MAM sur verre, nous avons procédé au même test « scotch » [25], tel que décrit dans le cas des MAM déposées sur le verre. Ici, les MAM déposées sur le PET ne sont pas arrachées, ce qui montre leurs bonnes adhérences sur le substrat de PET.

III. Utilisation des différentes structures MAM comme anode des cellules solaires organiques à base de CuPc/C₆₀

1. Protocole expérimental

Après avoir optimisé les propriétés des électrodes conductrices et transparentes (dans le cas des structures multicouches verre/MAM et PET/MAM), nous sommes passé à l'étape qui concerne leur utilisation comme anodes de cellules hétérojonction à base de petites molécules dont la structure est la même que celle utilisées lorsque les OTCs sont utilisées comme anode (MAM/CuI/CuPc/C₆₀/BCP/Al). Dans ce cas, seulement la couche tampon de CuI est utilisée pour optimiser l'interface entre les MAM et le CuPc, puisque celle de MoO₃ est déjà présente sur la surface des anodes

Dans le but de comparer les résultats obtenus avec ces anodes (verre/MAM et PET/MAM), avec ceux obtenus avec l'ITO, des cellules utilisant l'ITO ont été réalisées dans les mêmes conditions, et seront utilisées comme référence.

2. Résultats expérimentaux

2.1. Résultats obtenus avec les structures MAM déposées sur le verre.

2.1.1. Propriétés photovoltaïques des cellules

Les caractéristiques I-V des cellules photovoltaïques organiques utilisant les MAM, MAM/CuI et l'ITO comme anodes sont représentées dans la figure IV.7, et les paramètres photovoltaïques des différentes cellules sont regroupés dans le tableau IV.5. On peut remarquer que la couche tampon de CuI permet d'avoir des résultats presque équivalents quelque soit l'anode utilisée, tandis que celles obtenues avec la MAM nue sont faibles.

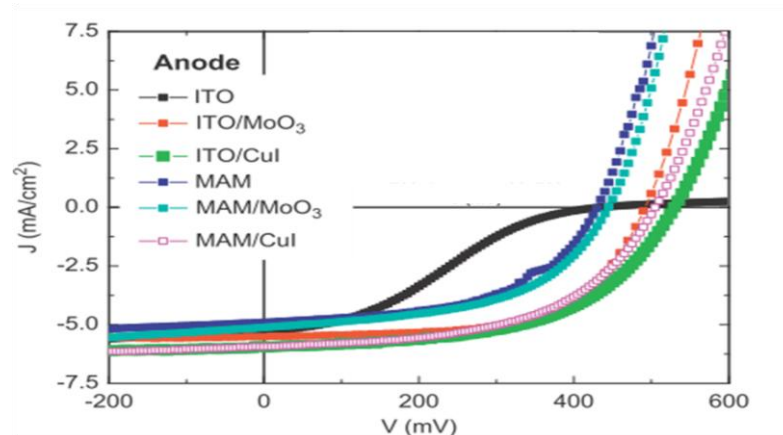


Figure IV.7: Caractéristiques I-V des cellules photovoltaïques organiques à base de CuPc/C₆₀ utilisant différentes anodes.

Tableau IV.5: performances photovoltaïques (sous illumination AM1.5 avec les différentes anodes

Anode	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
MAM	0.405	4.95	52.5	1.07
MAM/MoO ₃	0.444	5.12	52	1.19
MAM/CuI	0.49	6.26	52	1.6
ITO	0.437	5.28	30	0.68
ITO/MoO ₃	0.495	5.26	60	1.56
ITO/CuI	0.53	6.3	54	1.8

La présence de CuI améliore essentiellement la densité de courant de court circuit Jsc et la tension de circuit ouvert Voc, puisque ils passent de 4.95mA/cm² et 0.405V à 6 mA/cm² et 0.495 V respectivement, alors que le facteur de forme FF reste le même.

Vu la contamination probable de la surface lorsque les structures MAM sont transférées de l'enceinte où elles sont réalisées à celle destinée à la fabrication des cellules, nous avons décidé de les recouvrir par une couche fine de MoO₃ d'épaisseur égale à 3 nm déposée par évaporation sous vide afin d'atténuer ces contaminations. Des résultats similaires sont obtenus lorsque la MAM est couverte ou non par la fine couche de MoO₃, ce qui signifie que la contamination des structures MAM n'est pas trop pénalisante ou qu'il s'agit d'un processus réversible sous vide [28].

Afin d'étudier les effets de CuI sur les performances des cellules, les structures MAM/CuI/CuPc et MAM/CuPc ont été caractérisées par spectroscopie UV-Vis et diffraction des rayons X. Les MAM recouvertes par la couche de CuI sont aussi caractérisées par AFM, afin de voir l'effet de cette couche sur la croissance des couches organiques et, par conséquent, leur effet sur les performances des cellules.

2.1.2. Effet de CuI sur les propriétés des couches organiques et des structures MAM

Comme le montrent les figures IV.8 et IV.9, la présence de CuI sur la structure MAM modifie fortement les propriétés structurales et optiques de la couche de CuPc déposée sur l'électrode. Le diagramme de DRX de CuPc dépend de la présence ou non de la couche de CuI. Un pic centré à $2\theta=6,8^\circ$ est visible dans le cas des anodes MAM, tandis qu'un pic centré à $2\theta= 27,8^\circ$ est visible dans le cas de MAM/CuI, alors que le pic paru à 6.8° disparaît complètement.

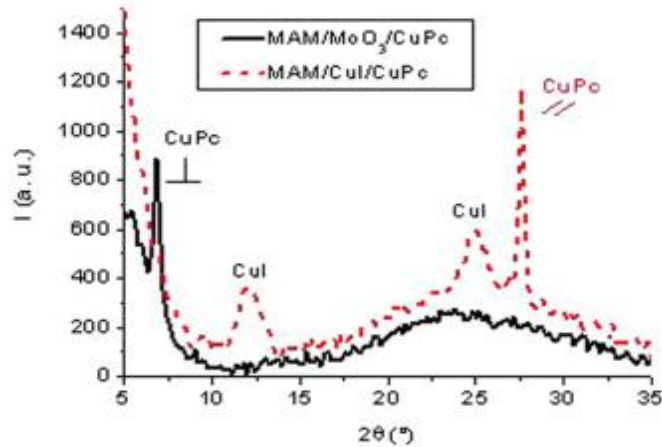


Figure IV.8: Diagramme de DRX des couches minces de CuPc déposées sur MAM/MoO₃ (—) et MAM/CuI (---)

Il convient de noter aussi que les deux pics caractéristiques de film minces de CuI sont visibles. Le pic situé à $2\theta=6,8^\circ$ peut être attribué à la croissance de la phase α -CuPc suivant la direction (200), tandis que le pic qui se situe à $27,8^\circ$ correspond à une séparation des plans réticulaires d'une distance de 0,32 nm. Par conséquent, comme on l'a déjà démontré dans le cas de substrats de verre, ces résultats indiquent que les molécules de CuPc déposées sur CuI se déposent parallèlement au plan du substrat, alors que sur MoO₃, elles se déposent perpendiculairement [29].

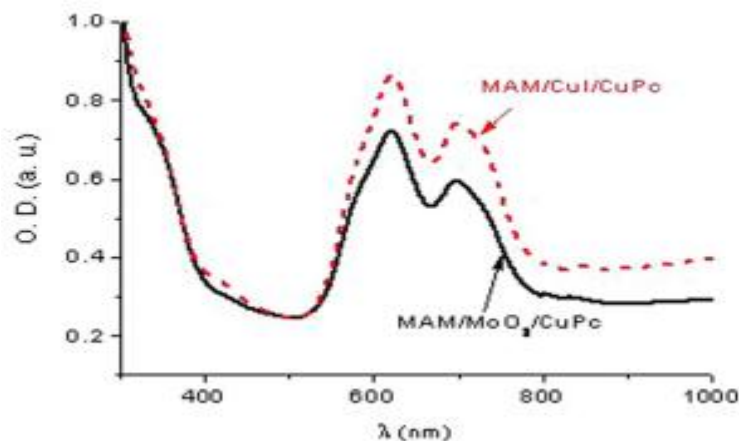


Figure IV.9: Densité optique de CuPc déposé sur MAM/MoO₃ (—) et MAM/CuI (---)

L'effet du CuI sur l'orientation des molécules de CuPc a une grande influence sur les propriétés optiques des films. La figure IV.9 montre que la densité optique des films de CuPc dépend de la configuration de l'anode. Lorsqu'il est déposé sur le CuI, le pic d'absorption de CuPc situé à 695 nm s'élargit de 30 nm avec un décalage vers le rouge de 5 nm du second pic.

Nous avons aussi étudié l'effet de la couche de CuI sur les propriétés morphologiques des structures verre/MAM. La figure IV.10 représente les images AFM des structures MoO₃/Ag/MoO₃ avant et après dépôt de la couche de CuI. La valeur moyenne de la rugosité RMS est de l'ordre de 1,5 nm \pm 0,5 nm, et elle est

indépendante de la vitesse de dépôt d'Ag. Lorsque les structures MAM sont recouvertes par une couche de CuI (épaisseur de 3 nm), une augmentation significative de la rugosité de surface jusqu'à environ 9 nm est observée.

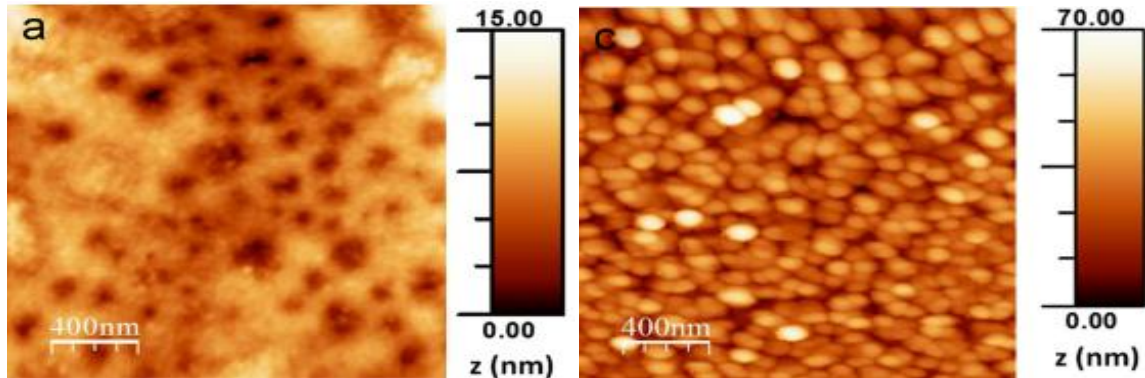


Figure IV.10: Image AFM des structures (a) MAM et (b) MAM/CuI

Le travail d'extraction W_F , correspondant à la surface visualisée dans la figure IV.11, est de l'ordre de 5.27 ± 0.1 eV, déterminé par les mesures par SKPM. On observe aussi que l'image SKPM est homogène. Lorsqu'une couche de 3 nm de CuI est déposée sur la structure MAM, le travail d'extraction s'élève à 5.47 ± 0.1 eV.

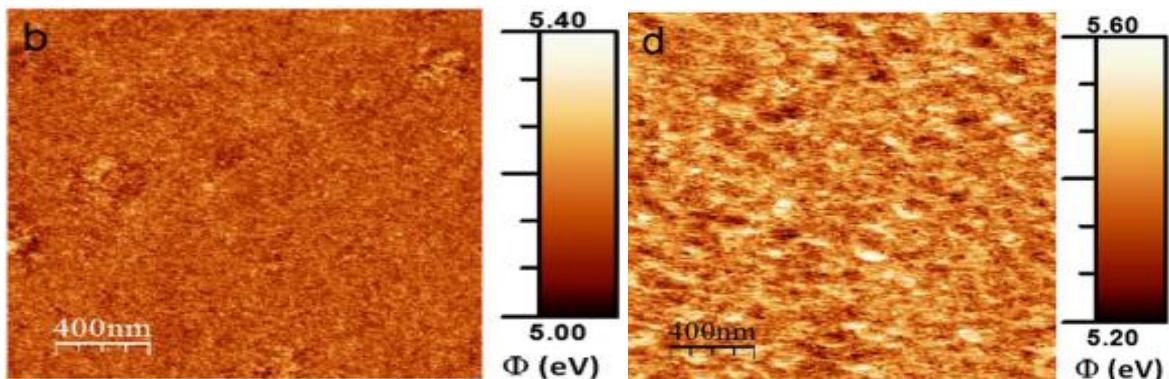


Figure IV.11: Image SKPM des structures (a) MAM et (b) MAM/CuI

Après avoir validé l'applicabilité des structures MAM déposées sur verre, et caractériser les films minces organiques déposés sur les anodes de différentes configurations (MAM et MAM/CuI), nous allons passer à la partie permettant de présenter les résultats de l'étude des cellules photovoltaïques organiques flexibles utilisant les structures MAM déposées sur des substrats flexibles.

2.2. Résultats obtenus avec les structures MAM déposées sur le PET.

En partant des résultats obtenus avec les structures MAM déposées sur le verre ^[30], nous avons utilisé une structure MAM avec une épaisseur d'Argent égal à 11 nm comme anode, couverte avec 3 nm de CuI avant le dépôt des couches organiques.

Les caractéristiques I-V et les différents paramètres photovoltaïques des cellules sont présentés sur la figure IV.12, et résumés dans le tableau IV.6. Les performances des cellules réalisées à base de PET/ITO commercial (60 Ω /sq) sont aussi reportées.

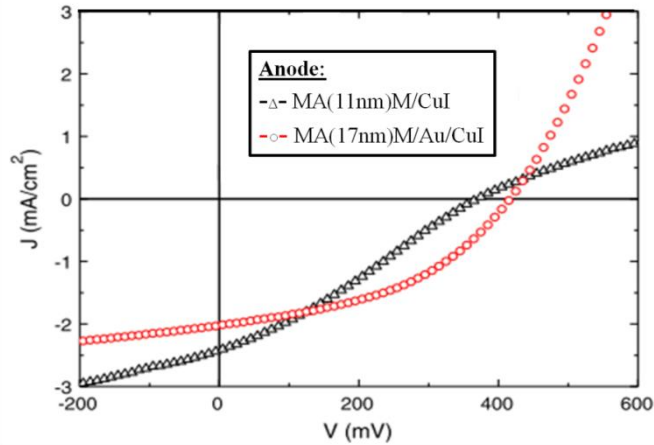


Figure IV.12: Caractéristiques I-V des cellules photovoltaïques organiques à base de CuPc/C60 utilisant différents anodes.

Tableau IV.6: performances photovoltaïques (sous illumination AM1.5 avec les différent anodes

Anode	Voc (V)	Jsc (mA/cm^2)	FF (%)	η (%)	Rs
MA(11 nm)M/CuI	0.37	2.4	29	0.26	250
MA(17 nm)M/Au/CuI	0.43	2.1	43	0.37	25
ITO	0.41	2.4	25	0.25	60
ITO/CuI	0.425	4.4	36	0.67	13

Lorsqu'une structure MAM recouverte avec 3 nm de CuI est utilisée comme anode, un rendement comparable à celui de PET/ITO flexible est obtenu, mais il est inférieur à celui obtenu avec PET/ITO/CuI, puisque le courant de court circuit est plus important et FF et Voc sont légèrement supérieurs dans ce dernier cas. Lorsque l'épaisseur de la couche d'Ag est augmentée jusqu'à 17 nm, les paramètres photovoltaïques sont nettement améliorés avec une diminution de Rs, sauf que le Jsc a diminué du fait de la dégradation de la transmission de l'anode avec l'augmentation de l'épaisseur d'argent.

3. Interprétation et discussion

Nous avons montré que les structures MAM peuvent être utilisées comme anode des cellules photovoltaïques organiques, conduisant à des rendements qui sont améliorés par l'insertion d'une couche tampon entre la structure MAM et le CuPc utilisé comme donneur d'électrons.

Dans le cas des anodes (PET/MAM et verre/MAM), l'insertion d'une couche de CuI entraîne une augmentation de la surface de la bande Q correspondant à la transition $n-n^*$ et, par conséquent,

l'augmentation de l'absorption de film de CuPc, ce qui conduit à la génération de plus de charges. Cette augmentation de l'absorption est due à la modification du mode de croissance des molécules, suite à l'introduction de la couche tampon de CuI. Cependant, en comparant les résultats obtenus avec les structures MAM (déposées sur verre et sur PET), à ceux obtenus avec l'anode de configuration ITO/CuI, le Jsc est plus élevé avec l'ITO en raison de sa transmission plus élevée.

D'autre par, la valeur plus élevée du Voc obtenue avec CuI peut être attribuée à la plus grande valeur de $LUMO_{EA} - HOMO_{ED}$, puisque les molécules de CuPc sont parallèles au substrat de CuI [31].

Dans le cas des structures verre/MAM, les courbes I-V des cellules utilisant ces structures comme anode sont caractérisées par une bonne adaptation de bande entre le travail d'extraction de l'anode et l'HOMO du matériau organique. Une telle constatation est en bon accord avec nos résultats de chapitre II, et avec les études antérieures [32-34]. Les résultats obtenus lorsqu'une fine couche de MoO₃ d'épaisseur égale à 3 nm est introduite entre la MAM et CuPc sont semblables, ce qui montre que la contamination de la surface de la couche supérieure de MoO₃ durant le transfert des couches de l'enceinte de réalisation des MAM à celle de réalisation des cellules organiques est un processus réversible [28]. Les résultats obtenues sont tout à fait cohérents avec les propriétés spécifiques des diverses structures.

L'analyse par AFM a montré que la présence de la couche de CuI sur les structures verre/MAM augmente significativement la rugosité des anodes. Dans le cas des cellules photovoltaïques organiques de structures multicouches, une rugosité élevée de la surface entraîne une diminution de la Rsh des cellules. Donc, le Voc et le rendement des cellules sont limités par la présence des courants de fuite induits par la faible Rsh [35-37]. De plus, nous avons déjà montré que le dépôt d'une couche de CuI sur l'ITO entraîne l'apparition des courants de fuites et la réduction de la reproductibilité des performances des cellules [38]. Et pour surmonter ce problème, nous avons montré que l'utilisation de la double couche tampon MoO₃/CuI réduit les courant de fuite, vue que le MoO₃ évite la formation des chemins de shunt [38]. En regardant les caractéristiques J-V des cellules, on peut conclure que la présence systématique de MoO₃ dans la couche supérieure de l'anode peut expliquer la valeur de FF supérieure obtenue avec l'anode verre/MAM/CuI (Tableau IV.6).

Les mesures par KPFM ont montré que les couches de CuI modifient non seulement l'orientation des molécules de CuPc, mais augmentent aussi le travail d'extraction de l'anode de 5.2 eV à 5.4 eV. Une telle augmentation facilite la collection des trous à travers l'anode, ce qui peut justifier aussi les valeurs importantes de Jsc obtenues.

Dans le cas des anodes flexibles déposées sur le PET, nous avons observé qu'avec l'anode M/A(11 nm)/M les caractéristiques J-V des cellules présentent un point d'inflexion (forme en S) comme le montre la figure IV.12, ce qui entraîne une diminution de FF et Voc et, par conséquent, la diminution du rendement des cellules. Il est connu que cet effet peut être expliqué par l'accumulation des charges aux interfaces, ce qui peut être induit par la présence d'une barrière s'opposant à leur passage. Cette barrière peut être issue de la résistance de contact et/ou d'un déséquilibre des mobilités des charges [39,40].

Cependant, cet effet (forme S) n'est pas observé dans le cas de MAM déposées sur le verre [30] quoique les propriétés physiques des deux structures soient similaires. La seule différence entre les deux structures MAM est l'épaisseur et la rugosité des substrats. Le substrat de verre a une épaisseur de 1 mm, et celle de PET est 50 μm , tandis que la RMS des deux est 0.5 nm et 2.5 nm respectivement. La faible épaisseur de PET par rapport à celle du verre fait qu'à la fin de chaque processus de déposition des cellules, la température du substrat est 80°C dans le cas du verre et 110°C pour le PET. Une telle différence de température, avec la grande rugosité de surface de PET, peut engendrer plus de chemins favorisant la diffusion de l'argent, ce qui entraîne sa migration vers la surface de la structure MAM durant le dépôt des couches organiques.

Cette hypothèse a été confirmée par les mesures XPS. En effet, les couches des structures MAM déposées sur PET résistent lors du « test du Scotch » alors que les couches organiques peuvent être enlevées facilement en utilisant ce même procédé. On peut donc avoir accès à la surface des MAM utilisées comme anodes par le retrait des couches organiques. La figure IV.13 montre que pour une structure vierge, c'est-à-dire non recouverte de couches organiques, le signal de l'Ag à la surface des MAM observé par l'XPS est très faible. Par contre, il devient plus important après le dépôt des cellules organiques. La diffusion de l'Ag dans les deux couches de MoO_3 induit une augmentation de la résistance carrée des électrodes, ainsi que la formation d'un contact bloquant à l'interface entre l'anode et le donneur des électrons, à cause du faible travail d'extraction de l'Ag (4.3eV).

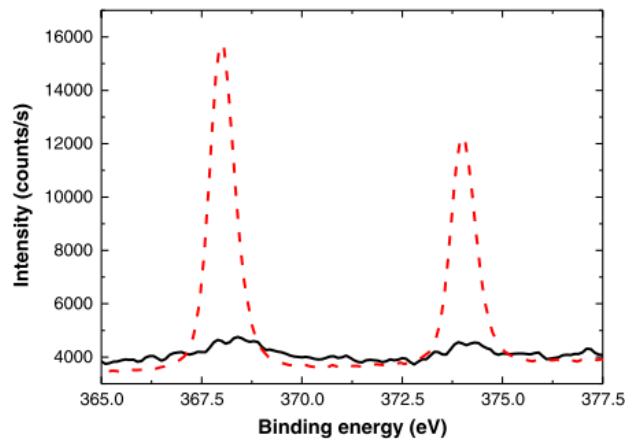


Figure IV.13: Spectre XPS de Ag3d avant (—) et après (---) dépôt des couches organiques.

Dans le but d'éviter un tel effet, nous avons modifié l'anode. Pour préserver sa conductivité, nous avons augmenté l'épaisseur d'Ag de 11 nm à 17 nm. De plus, dans des études antérieures [41], nous avons montré que l'introduction d'une couche ultrafine de l'or entre l'ITO et les couches de CuPc conduit à un contact ohmique, et surprime la forme S des caractéristiques I-V des cellules [42,43]. De ce fait, une couche de Au épaisse de 0.7 nm est déposée sur la MAM utilisée comme anode, avant le dépôt de CuI et des couches organiques.

La figure IV.12 montre que l'utilisation d'une anode de structure PET/ MoO_3 (17.5 nm)/Ag (17 nm)/ MoO_3 (35 nm)/Au (0.7 nm)/CuI (3 nm) conduit à un meilleur contact entre l'anode et le donneur d'électrons. En comparant ces résultats avec ceux obtenus avec des anodes de PET/ITO, on peut conclure que le rendement

est plus élevé que celui obtenu avec PET/ITO, mais inférieur à celui obtenu par une anode d'ITO recouverte par CuI. L'augmentation de l'épaisseur de l'Ag et la présence d'une couche de Au supprime totalement la forme S, à travers la diminution de la résistance carré de l'électrode ainsi que la suppression de la barrière d'énergie à l'interface entre l'anode et le donneur d'électrons. Cependant, si le CuI améliore l'absorption des couches organiques à travers le changement de leur mode de croissance [3,38], l'augmentation de l'épaisseur d'Ag diminue la transmission de l'anode, comme le montre le tableau IV.6, ce qui diminue le J_{sc} , ainsi que le rendement des cellules.

IV Conclusion

Dans ce chapitre, des structures $\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{MoO}_3$ déposées sur substrats de verre et substrats flexibles sont fabriquées, caractérisées, et utilisées comme anode dans des cellules photovoltaïques organiques. Cette étude a montré que les propriétés des structures multicouches dépendent des épaisseurs des différentes couches, ainsi que de la vitesse de dépôt de la couche métallique d'argent. Nous avons montré que pour une épaisseur critique d'Ag, la structure passe d'un état isolant à un état conducteur, c'est-à-dire lorsque le seuil de percolation est atteint. Cette épaisseur diminue lorsque la vitesse de dépôt d'Ag augmente. Nous avons montré aussi que les meilleurs facteurs de mérite sont atteints avec les structures verre/ MoO_3 (20 nm)/Ag(10-11 nm)/ MoO_3 (35 nm) et PET/ MoO_3 (17.5 nm)/Ag(11 nm)/ MoO_3 (35 nm), avec une vitesse de dépôt d'Ag entre 0.3 nm/s et 0.4 nm/s, tandis qu'une augmentation de l'épaisseur de la couche d'Ag induit sa diminution du fait de son absorption.

La stabilité des propriétés de ces structures a été étudiée, et les résultats ont montré qu'elles sont adhérentes aux substrats. Dans le cas des MAM flexibles, les résultats ont montré qu'après flexion, la diminution de la conductivité est plus faible que celle de l'ITO, soumis aux mêmes conditions expérimentales.

Les structures optimisées sont ensuite testées comme anode dans des cellules photovoltaïques organiques. Nous avons montré qu'elles peuvent être utilisées comme anode transparente efficace pour les cellules solaires organiques. Elles permettent d'atteindre des rendements comparables à ceux obtenus avec l'anode commerciale d'ITO déposé sur verre ou substrat flexible, ceci, après introduction d'une couche d'interface de CuI entre la structure MAM et le donneur d'électrons. Cette couche tampon de CuI joue le même rôle que lorsqu'elle est déposée sur l'ITO, puisqu'elle modifie l'orientation des molécules de CuPc d'une configuration perpendiculaire à une parallèle au plan des substrats lorsqu'elles sont déposées sur CuI et MoO_3 respectivement. Mais malgré ces améliorations, les rendements obtenus lorsque les structures MAM sont utilisées comme anode sont plus faibles que ceux obtenus avec l'ITO, du fait que la transmission moyenne de ces structures multicouches est plus faible que celle de l'ITO.

Dans le cas des structures flexibles PET/ $\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{MoO}_3$, les résultats expérimentaux ont montré qu'il est nécessaire d'augmenter l'épaisseur de l'argent pour préserver leur conductivité, et l'ajout d'une fine couche d'or conduit à de meilleurs caractéristiques I-V.

Bibliographie du chapitre IV

- [1] Duc-Tuong NGUYEN: « Utilisation d'un oxyde comme couche tampon à l'interface électrode/semi-conducteur organique dans une cellule photovoltaïque ». Thèse de physique, Université de Nantes, 2013.
- [2] M. Morsli, C. Amory, A. Bougrine, L. Cattin, J. C. Bernède, J. Phys, D 40, 7675, 2007.
- [3] C. H. Cheng, J. Wang, G.T. Du, S.H. Shi, Z.J. Du, Z.Q. Fan, J.M. Bian, M.S. Wang, Appl. Phys. Lett, 97, 083305, 2010.
- [4] W. Zhao, J.P. Murdrick, Y. Zheng, W.T Hammond, Y. Yang, J. Xue, Organics Electronics, 13, 129-135, 2012.
- [5] C. Kulshreshtha, J.W. Choi, J.-K. Kim, W.S. Jeon, M.C. Suh, Y. Park, J.H. Kwon, Appl. Phys. Lett, 99, 023308, 2011.
- [6] M. Zhang, Irfan, H. Ding, Y. Gao, CC.W. Tang, Appl. Phys. Lett, 96, 183301, 2010.
- [7] L. Cattin, J. C. Bernède, M. Morsli, Phys. Status Solidi A 210, No. 6, 2013.
- [8] C. Guille ´n and J. Herrero, Thin Solid Films 92, 938 (2008).
- [9] J. C. Kim, C. H. Shin, C. W. Jeong, Y. J. Kwon, J. H. Park, and D. Kim, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 268, 131, 2010.
- [10] H.-K. Park, J.-W. Kang, S.-I. Na, D.-Y. Kim, and H.-K. Kim, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 93, 1994, 2009.
- [11] J.-D. Yang, S.-H. Cho, T.-W. Hong, D. I. Son, D.-H. Park, K.-H. Yoo, and W.-K. Choi, Thin Solid Films 520, 6215, 2012.
- [12] C. Guille ´n and J. Herrero, Thin Solid Films 520, 1, 2011.
- [13] L. Cattin, M. Morsli, F. Dahou, S. Yapi Abe, A. Khelil, J.C. Bernède, Thin Solid Films 518, 4560-4563, 2010.
- [14] Mehdi Zadsar, Hamid Reza Fallah, Morteza Haji Mahmoodzadeh, Seyed Vahid Tabatabaei Journal of Luminescence, 132, 992-997, 2012.
- [15] Fumin Li, Shengping Ruan, Yang Xu, Fanxu Meng, Jialue Wang, Weiyu Chen, Liang Shen, Solar Energy Materials & Solar Cells, 95, 877-880, 2011.
- [16] Liang Shen, Yang Xu, Fanxu Meng, Fumin Li, Shengping Ruan, Weiyu Chen, Organic Electronics, 12, 1223-1226, 2011.
- [17] D. R. Sahu, J.-L. Huang, Thin Solid Films, 516, 208, 2007.
- [18] S. Song, T. Yang, M. Lv, Y. Li, Y. Xin, L. Jiang, Z. Wu, S. Han, Vac. 85, 39, 2010.
- [19] K. Sivaramakrishnan, T.L. Alford, Appl. Phys. Lett, 94, 052104, 2009.
- [20] I. Pérez Lopéz, L. Cattin, D.-T. Nguyen, M. Morsli, J.C. Bernède, Thin Solid Films, 520, 6419-6423, 2012.
- [21] L. Cattin, M. Morsli, F. Dahou, S. Y. Abe, A. Khelil, J. C. Bernède, Thin Solid Films, 518, 4560-4563, 2010.
- [22] D-T. Nguyen, S. Vedraïne, L. Cattin, P. Torchio, M. Morsli, F. Flory, J.C. Bernède, Journal of Applied Physics, 112, 063505, 2012.
- [23] G. Haacke, Journal of Applied Physics, 47, 4086, 1976.

- [24] M. I. Ionescu, F. Bensebaa, B.L. Luan, , Thin Solid Films, 525, 162–166, 2012
- [25] K. L. Mittal, Electrocomponent Science and Technology, 3, 21–42, 1976.
- [26] G. Haacke, J. Appl. Phys, 47, 4086, 1976.
- [27] S.-W. Cho, J.-A. Jeong, J.-H. Bae, J.-M. Moon, K.-H. Choi, S.W. Jeong, N.-J. Park, J.-J. Kim, S.H. Lee, J.-W. Kang, M.-S. Yi, H.-K. Kim, Thin Solid Films, 516, 7881, 2008.
- [28] I. Irfan, A.J. Turinske, E.Z. Bao, Y. Gao, Work function recovery of air exposed molybdenum oxide thin films, Applied Physics Letters, 101, 093305, 2012.
- [29] Y.-C. Chen, P.-C. Kao, Y.-C. Fang, H.-H. Huang, and S.-Y. Chu, Appl. Phys. Lett. 98, 263301, 2011.
- [30] M. Makha, L. Cattin, Y. Lare, L. Barkat, M. Morsli, M. Addou, A. Khelil, J.C. Bernède, Appl. Phys. Lett, 101, 2233307, 2012.
- [31] W. Chen, H. Huang, S. Chen, Y. L. Huang, X. Y. Gao, and A. T. S. Wee, Chem. Mater. 20, 7017, 2008.
- [32] D-T. Nguyen, S. Vedraïne, L. Cattin, P. Torchio, M. Morsli, F. Flory, J. C. Bernède, Journal of Applied Physics, 112, 063505, 2012.
- [33] 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.
- [34] N. Zhou, X. Guo, R.P. Ortiz, S. Li, S. Zhang, R.P.H. Chang, A. Facchetti, T.J. Marks, Advanced Materials, 24, 2242–2248, 2012.
- [35] H. Pan, L. Zuo, Wi. Fu, C. Fan, B. Andreasen, X. Jiang, K. Norrman, F.C. Krebs, H. Chen, Organic Electronics, 14, 797–803, 2013.
- [36] 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.
- [37] P. C. Lansäker, K. Gunnarsson, A. Roos, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, Thin Solid Films, 519, 1930–1933, 2011.
- [38] L. Cattin, J. C. Bernède, Y. Lare, S. Dabos-Seignon, N. Stephan, M. Morsli, P. P. Zamora, F.R. Diaz, M.A. del Valle, Physica Status Solidi, A 210, 802–808, 2013.
- [39] C. C. Kulshreshtha, J.W. Choi, J.-K. Kim, W.S. Jeon, M.C. Suh, Y. Park, J.H. Kwon, Appl. Phys. Lett, 99, 023308, 2011.
- [40] J. C. Wang, X.C. Ren, S.Q. Shi, C.W. Leung, P.K.L. Chan, Org. Electron, 12, 880, 2012.
- [41] B. Kouskoussa, M. Morsli, K. Benchouk, G. Louarn, L. Cattin, A. Khelil, J.C. Bernède, Phys. Status Solidi, A 206, 311, 2009.
- [42] J. C. Bernède, French Patent No. BF 07/05502.
- [43] J. C. Bernède, Y. Berredjem, L. Cattin, and M. Morsli, Appl. Phys. Lett, 92, 083304, 2008.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail de thèse concernait l'amélioration des performances des cellules photovoltaïques organiques, par l'optimisation de l'interface entre les donneurs d'électrons et divers électrodes conductrices et transparentes, par le biais des couches tampons.

Lorsque l'oxyde d'indium dopé étain ITO est utilisé comme anode des cellules, différents matériaux appartenant aux familles des phtalocyanines (CuPc), Oligothiophene (TTB) et triphénylamine (TPA) ont été utilisés comme donneurs des électrons.

Nous avons montré que l'utilisation d'une couche d'oxyde de molybdène comme couche tampon anodique dans des cellules à base CuPc, a permis l'amélioration des performances des cellules. Cette amélioration est due aux propriétés électroniques des couches de MoO₃, puisque la grande valeur de Bv permet une collection efficace d'électrons. En plus, nous avons montré que les couches sont déficitaires en oxygène avec la présence de MoO₂. Cette déficience a introduit des états électroniques dans la bande interdite, ce qui induit un autre chemin de transport des charges.

Ensuite, nous avons étudié l'effet de l'utilisation de CuI à la place de MoO₃. Nous avons montré la vitesse optimisée de dépôt d'une épaisseur de 3 nm est 0.005 nm/s, puisque cela permet d'avoir une morphologie homogène et uniforme. En effet, les résultats ont montré que l'amélioration des paramètres photovoltaïques des cellules avec cette couche tampon est due essentiellement à l'augmentation de la densité de courant de court circuit, ce qui est le résultat l'augmentation de l'absorption de la couche donneur d'électrons, induite par des possibles interactions qui font que les couches des donneurs adoptent une structure qui augmente leur absorption, ce qui conduit à l'augmentation de Jsc

Après avoir étudié l'effet de chacune des couches, une étude comparative entre l'effet des deux couches tampons est menée afin d'investiguer d'avantage l'effet de chacune d'elles sur les performances des cellules. Afin d'élargir notre étude, d'autres matériaux ont été aussi utilisés comme donneurs d'électrons, avec le C₆₀ utilisé accepteur. Nous avons montré que la morphologie des couches organiques est différente lorsqu'elles sont déposées sur les deux couches tampons. Cette différence est due au caractère de chaque couche, le MoO₃ de nature hydrophilique, et le CuI de nature hydrophobique.

Dans le cas de CuPc, les couches déposées sur le MoO₃ sont plus uniformes et homogènes, ce qui explique l'absence des courants de fuite dans les caractéristiques I-V des cellules, ainsi qu'une grande valeur de facteur de forme FF.

Pour les autres donneurs d'électrons (TTB et TDA), les résultats ont montré que la densité de courant est beaucoup plus élevée lorsqu'ils sont déposés sur CuI par rapport à MoO₃, ce qui peut être expliqué par son effet sur leurs croissances et morphologies, ainsi que leurs conductivités. Lorsque le MoO₃ est inséré entre ces matériaux et l'anode (ITO), une bonne adaptation des niveaux d'énergie est atteinte vu leurs HOMO ainsi que la Bv de MoO₃, ce qui a permis aussi d'améliorer les paramètres photovoltaïques des cellules.

Ensuite, nous avons utilisé la double couche MoO₃/CuI comme couche tampon anodique dans le but de bénéficier des avantages des deux couches. D'après notre étude, nous avons montré que des meilleurs résultats sont obtenus, puisque le rassemblement des deux couches a permis d'avoir un bon compromis des

paramètres photovoltaïques des cellules par rapport à l'utilisation des deux couches seules, le CuI qui améliore la J_{sc} , et le MoO_3 qui permet d'avoir des meilleurs V_{oc} ainsi que FF.

Après avoir étudié l'effet des différentes couches tampons (CuI, MoO_3 et MoO_3/CuI), nous avons étudié l'effet de ces couches sur la durée de vie des cellules à base de triphénylamine TDCV-TPA. La dégradation des performances des cellules est due essentiellement à la contamination des couches organiques, ainsi que celui de la couche tampon de CuI, puisque les performances sont plus stables lorsqu'il est séparé de l'ITO par la couche de MoO_3 . Cet effet peut être expliqué par la dégradation des caractéristiques de l'ITO sous l'effet de CuI.

Comme signalé précédemment, les différentes couches tampons ont été insérées entre les donneurs d'électrons et l'ITO utilisé comme anode. Dans le but d'étudier plus largement l'applicabilité de ces couches interfaciales, elles ont été insérées à l'interface anode/donneurs d'électrons lorsque différents électrodes conductrices et transparentes ont été utilisées comme anode des cellules à base de couple CuPc/ C_{60} .

Lorsque des oxydes conducteurs et transparents (AZO et FTO) sont utilisés comme anode, nous avons montré que l'insertion d'une couche tampon de MoO_3 et CuI améliore les paramètres photovoltaïques des cellules, le MoO_3 qui permet des valeurs importantes de FF, et le CuI qui augmente la densité de courant de court circuit. Lorsque la double couche tampon MoO_3/CuI est insérée à l'interface AZO/CuPc, le rendement des cellules s'est amélioré par rapport au cas où les couches tampons sont utilisées séparément, ce qui en accord avec les résultats obtenus avec l'ITO et les différents donneurs d'électrons.

D'autres électrodes, $MoO_3/Ag/MoO_3$ déposées sur substrats de verre et substrats flexibles, ont été utilisées comme anodes des cellules. D'après les résultats obtenues, il est montré que les propriétés optoélectroniques de ces structures dépendent des épaisseurs des différentes couches ainsi que la vitesse de dépôt de la couche métallique d'argent, et les meilleurs facteurs de mérite sont atteints avec les structures verre/ MoO_3 (20 nm)/Ag(10-11 nm)/ MoO_3 (35 nm) et PET/ MoO_3 (17.5 nm)/Ag(11 nm)/ MoO_3 (35 nm), dans les quelles l'argent est déposé par une vitesse entre 0.3 nm/s et 0.4 nm/s. Après avoir optimisé les différents paramètres physicochimiques et morphologiques, les structures qui ont montré une bonne stabilité de propriétés ont été utilisées comme anode des cellules à base de couple CuPc/ C_{60} .

D'après nos résultats, ces nouvelles structures peuvent être utilisées comme anode transparente efficace pour les cellules photovoltaïques organiques, puisque l'optimisation de leurs interfaces avec le donneur d'électrons par une couche tampon de CuI permet d'avoir des rendements comparables à ceux obtenus avec l'anode commerciale d'ITO déposé sur verre ou substrat flexible. Cette amélioration est due, comme dans le cas de l'ITO, à la couche de CuI qui modifie le mode de croissance des molécules, et conduit l'augmentation de leurs absorptions. Dans le cas des structures flexibles PET/ $MoO_3/Ag/MoO_3$, les résultats expérimentaux ont montré qu'il est nécessaire d'augmenter l'épaisseur de l'argent pour préserver leur conductivité, et l'ajout d'une fine couche d'or conduit à de meilleurs caractéristiques I-V.

ANNEXE :

METHODES ET TECHNIQUES

Nous allons décrire dans cette partie les techniques expérimentales qui nous avons utilisées durant les différentes étapes d'élaboration et de caractérisation dans notre travail. Nous parlerons de la préparation des substrats, du dispositif de réalisation du vide, des procédés utilisés pour la réalisation des cellules, nous citerons les différentes méthodes de caractérisation structurale, morphologiques, optique et électrique en précisant l'appareillage et les conditions d'expérimentation.

I. Elaboration des échantillons

1. Préparation des substrats : Gravure des anodes des cellules

Pour éviter les problèmes de court-circuit lors de la prise de contact électrique de nos structures, nous avons procédé à la gravure des substrats d'OTC, une fois gravées, ces dernières ont été nettoyées.

Dans notre travail, la gravure chimique des substrats, qui est une technique simple et efficace, a été utilisée pour la préparation des couches minces d'OTC est décrite selon ce protocole ^[1]:

- Protection de la surface à conserver, par un ruban adhésif aux dimensions de l'électrode souhaitée.
- Mettre du zinc en poudre sur la partie non cachée par le ruban adhésif.
- Faire agir avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique (HCl 10N à température ambiante pendant quelque secondes.
- Rinçage de l'échantillon avec l'eau distillée.
- Retrait du ruban adhésif et suppression des traces de colle avec un solvant (l'acétone).
- Sélectionner les couches d'OTC dont le bord est bien net.

Le schéma de la gravure d'ITO est présenté sur la figure V.1.

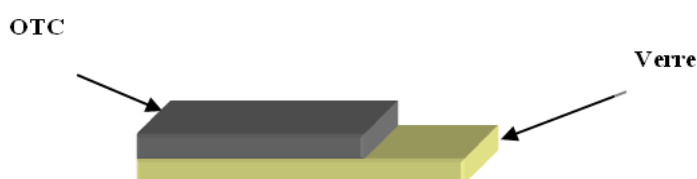


Figure V.1 : Substrat OTC après gravure

Après la gravure, les substrats sont ensuite nettoyés. Cette opération qui se révèle d'une extrême importance dans la mesure de sa contribution aux propriétés des couches minces formées sur ces substrats ^[2,3]. De telles propriétés influent significativement sur les caractéristiques optoélectroniques des couches photovoltaïques basées sur ces couches, et c'est ce que nous avons montré auparavant ^[4]. Dans le cas de substrats d'oxyde d'indium et d'étain (ITO), plusieurs techniques sont utilisées, nous citons : Des solutions chimiques, eau régale ^[5, 6] (HNO₃, HCl, H₂O₂, H₃PO₄) ^[5,7], des plasmas oxygène ^[5,8], l'argon ^[9,6], l'hydrogène ^[9], le traitement par UV ozone ^[6]. Mais durant notre travail, les substrats sont nettoyés avec l'acétone, pour le dégraissage, et un détergent (savon), puis séchés par l'air ou à l'argon.

2. Réalisation des cellules :

La technique utilisée pour l'élaboration de nos cellules est l'évaporation ou sublimation thermique sous vide, qui consiste à chauffer un creuset contenant le produit à évaporer. La technique est basée sur le fait que lorsqu'on abaisse la pression, la température d'évaporation d'un matériau diminue aussi, car sa pression de vapeur devient supérieure à la pression dans l'enceinte. D'autre part, une faible pression permet d'éviter la contamination de la couche et la formation de composés tels que les oxydes.

2.1. Obtention du vide.

L'obtention du vide se déroule en deux étapes, un pompage primaire puis un pompage secondaire (Figure V.2).

La pompe primaire utilisée est une pompe mécanique dite à palettes Leybold Trivac. Cette dernière est constituée d'un rotor contenant deux palettes maintenues en contact, sur un stator excentré, par un ressort. Ainsi les gaz entraînés dans un compartiment sont comprimés à une pression supérieure à la pression atmosphérique pour permettre leur refoulement au travers de la vanne de sortie qui évacue vers l'atmosphère. L'étanchéité est obtenue grâce à un bain d'huile. La pression d'amorçage d'une telle pompe est la pression atmosphérique et sa pression limite est de l'ordre de 10^{-3} mBar. Elle est utilisée pour effectuer un pré vidage de l'enceinte.

Après ce pré vidage, une pompe secondaire est ensuite utilisée. Il s'agit ici d'une pompe à diffusion d'huile à plusieurs étages qui permettent de refouler les gaz vers l'orifice de la pompe primaire. En effet, la pression de refoulement d'une pompe à diffusion est de 10^{-2} mBar qui est également sa pression d'amorçage. La pompe à diffusion utilisée, nous amène à des pressions de 2.5×10^{-5} à 6.5×10^{-8} bar, dans l'enceinte.

La mesure du vide primaire s'effectue à l'aide d'une jauge Pirani et la mesure du vide secondaire s'effectue à l'aide d'une jauge de Penning. La jauge primaire est une jauge à fil chaud, son principe est de mesurer la température d'un conducteur placé dans le gaz, celle-ci dépend de la conduction thermique du gaz, or il existe une relation entre la température et la pression. La jauge secondaire crée une décharge entre deux électrodes et mesure le courant ionique ainsi créé, ce courant est associé à la pression de telle sorte que plus le courant augmente moins le vide est bon.

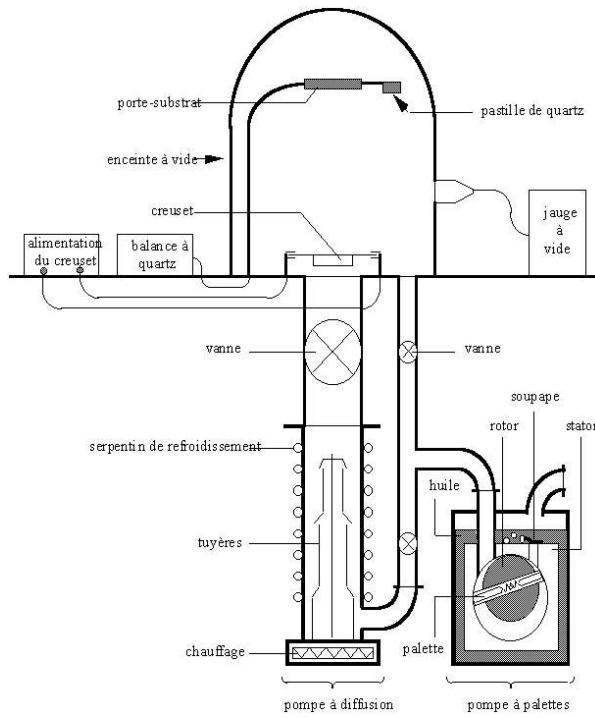


Figure V.2: L'enceinte à vide et ses accessoires.

L'épaisseur et la vitesse du dépôt est contrôlée par une balance à quartz. Son fonctionnement est basé sur l'effet piézo-électrique. Le quartz est suspendu en regard des substrats. Ce quartz est intégré à un circuit oscillateur. Lors du dépôt, la matière s'accumule sur la pastille de quartz, la masse de la pastille varie, ce qui entraîne une modification de la fréquence d'oscillation du quartz. La pastille à quartz est reliée à un appareil programmable (densité du matériau...) qui associe à ces variations de fréquences une épaisseur déposée et une vitesse de dépôt.

2.2. Dépôt des produits organiques et inorganiques.

Pour le dépôt des différentes couches, chaque matériau à déposer est placé dans un creuset spécial soumis à un fort ampérage:

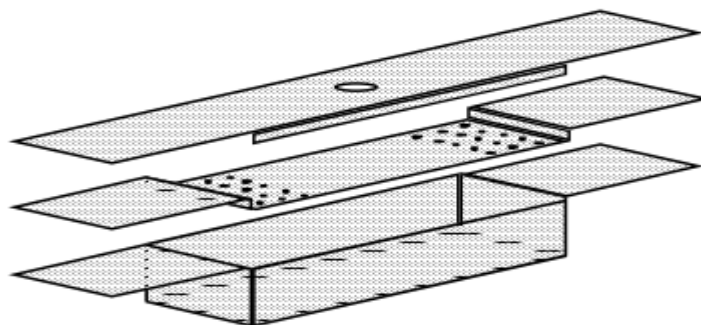
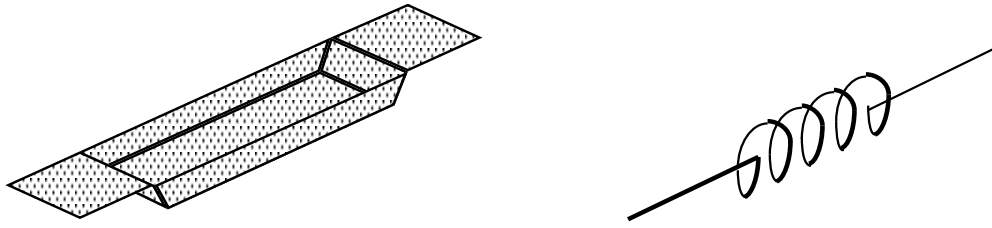


Figure V.3 – Creusets utilisés pour les dépôts organiques



a- Creuset d'évaporation des inorganiques

b- Filament de W pour l'évaporation d'Al

Figure V.4 – Creusets utilisés pour les dépôts inorganiques

Le dépôt des électrodes d'aluminium, sur les substrats recouverts des couches organiques, permet d'effectuer les mesures courant-tension (I-V). Trois électrodes d'aluminium de 2 mm de large sont déposés, ce qui permet d'obtenir trois cellules sur chaque substrat, ainsi que de limiter le risque de court circuit entre les électrodes.

Comme présenté dans la figure ci dessous, la source utilisée pour l'évaporation de l'aluminium est un filament de tungstène. Ce dernier est chargé de 3 à 4 cavaliers d'aluminium de 1 cm de longueur et 1 mm de diamètre.

II. Méthodes de caractérisation

Dans ce qui suit, nous décrivons succinctement toutes les techniques que nous avons utilisées afin de caractériser les couches minces élaborées. Nous présenterons dans un premier temps les techniques permettant de déterminer les propriétés physico-chimiques des couches minces: diffraction de Rayons X, microscopie électronique à balayage (MEB), microscope à force atomique AFM, spectroscopie photoélectronique (XPS) et spectroscopie Raman. Ensuite, nous décrivons la technique de mesure d'absorption optique. Enfin, nous présenterons les moyens mis en œuvre pour déterminer des caractéristiques I-V des cellules.

1. Caractérisations physico-chimiques.

1.1. Diffraction des rayons X

L'analyse des spectres de diffraction des rayons X a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre d'une anticathode de cuivre de raie $K\alpha = 1,542 \pm 0,002$. L'échantillon présente un certain nombre de groupes de cristaux avec différents plans réticulaires (hkl) faisant des angles θ avec le rayon incident.

La méthode consiste à enregistrer les intensités de diffraction pour chaque groupe de rayon ayant le même plan réticulaire. Le faisceau de longueur d'onde λ tombe sur un échantillon et sera diffracté par des plans (hkl) de distance réticulaire $d(hkl)$ suivant la loi de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin \theta = k\lambda$$

n : ordre de réflexion

λ : longueur d'onde du rayonnement incident

d : distance inter-réticulaire

θ : angle d'incidence

La figure V.5 représente le schéma de principe de cette technique

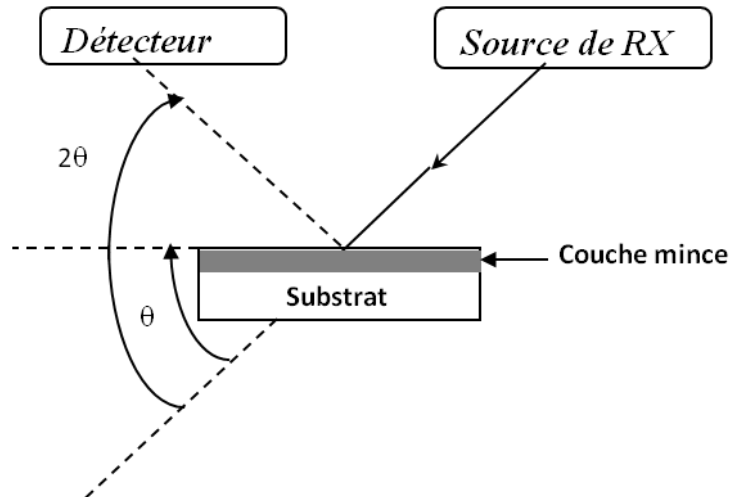


Figure V.5 : Schéma de principe de la diffraction des rayons X

La détection et l'enregistrement des rayons diffractés sont réalisés à l'aide d'un compteur.

Le dispositif expérimental est conçu de telle façon que le compteur tourne autour d'un cercle centré sur le porte échantillon (le cercle goniométrique). L'échantillon est déposé sur une plaque tangente à un cercle passant par la source de RX et le compteur, de manière que la plaque porte échantillon reste toujours bissectrice des rayons incidents et diffractés.

Le spectre résultant de l'opération (intensité diffractée en fonction de 2θ) peut nous apporter plusieurs informations. Les pics correspondant aux conditions de Bragg ($2d\sin\theta = k\lambda$ avec λ est la longueur d'onde correspondant à la raie K_α du cuivre) nous informent sur les phases présentes.

Pour cette étude, nous disposons d'un système analytique de diffraction de rayons X du type DIFFRACT AT V3.1 Siemens Instrument associé à un programme graphique EVA. Le diffractomètre utilise une radiation monochromatique $CuK\alpha$. Le temps d'accumulation était de $5 \text{ s}/^\circ$ avec une résolution de $0,03^\circ$.

1.2. Microscopie électroniques à balayage MEB ^[10,11]

La microscopie électronique à balayage est une technique d'imagerie qui permet de voir des objets petits et invisibles à l'œil nu. Elle permet aussi de mettre en évidence l'évolution de la cristallinité et de la texture des matériaux. Elle constitue aussi une méthode assez précise pour l'accès à l'épaisseur du matériau.

Un filament chauffé au rouge produit un faisceau quasi-monochromatique d'électrons, concentré par un système de trois lentilles électromagnétiques de focalisation placées en série. Suivant la tension d'accélération appliquée entre le filament "source d'électrons" et le porte-échantillons, le diamètre du faisceau varie de 3 à 20 nm. Cette tension régulée peut varier progressivement de 0 à 45 kV. La meilleure résolution est obtenue aux hautes tensions. La surface de l'échantillon est balayée ligne par ligne par le faisceau d'électrons. L'ensemble est maintenu sous un vide de 10^{-5} à 10^{-6} Pa. Un dispositif de traitement d'image assure la visualisation sur écran du relief de la surface de l'échantillon balayée (Figure V.6).

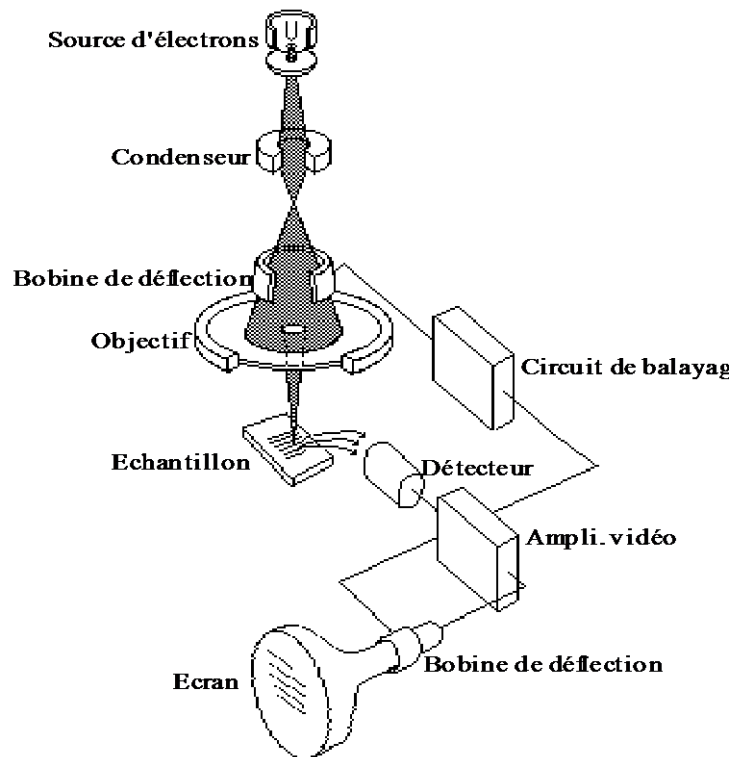


Figure V.6: Microscope Électronique à Balayage.

L'échantillon à étudier est porté sur une plaque goniométrique permettant des mouvements de translations et de rotations. Avant son analyse, l'échantillon est introduit dans une enceinte à vide afin de réaliser un film conducteur généralement de l'or, qui a pour rôle d'assurer l'écoulement des charges électriques apportées par le bombardement électrique.

Cependant, l'information portée par le microscope électronique à balayage est généralement sous forme d'une image qui est une distribution de charges dans un plan. Cette distribution est traduite en grandeur utile par un système de détection qui a pour rôle aussi d'apporter l'information la plus complète possible.

On distingue trois modes de fonctionnement du MEB :

1°) Par mise en œuvre d'électrons secondaires: on polarise la grille G (située devant le détecteur) à 10 kV. Ce potentiel permet d'attirer tous les électrons secondaires et aussi une partie des rétrodiffusés. Ce fonctionnement n'est pas sélectif.

2°) Par mise en œuvre d'électrons rétrodiffusés: on n'applique plus de tension sur la grille G. Seuls les électrons rétrodiffusés, émis dans l'angle solide interceptant le détecteur, peuvent produire un signal. Les électrons secondaires vrais n'ont pas suffisamment d'énergie pour pouvoir être détectés. Ce mode est généralement utilisé pour contrôler l'homogénéité de la composition chimique, car, plus l'élément est lourd, plus il y a d'électrons réfléchis.

3°) Par la mesure d'un courant absorbé: on mesure le courant qui traverse l'échantillon.

Pour notre travail, l'observation de la morphologie des couches a été faite à l'aide d'un microscope électronique à effet de champ JEOL 6400F après dépôt d'une très fine couche de platine. La microanalyse a été faite à l'aide d'un microscope électronique à balayage JEOL 5600LV équipé d'un système de microanalyse à rayons X PGT

dans lequel les rayons X sont détectés par un cristal de germanium. Les échantillons sont préalablement recouverts d'une très fine couche de carbone. L'incertitude sur les mesures était de l'ordre de 1 %.

1.3. Microscopie à force atomique AFM

Le principe de l'AFM consiste à balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'une pointe très fine, placée à une distance très proche, ou au contact, de la surface de l'échantillon afin qu'elle soit sensible aux forces d'interaction. En observant l'implantation de la pointe sur un bras de levier, nous comprenons qu'en fonction des forces attractives, répulsives, ou de contact, le bras de levier va plus ou moins fléchir en fonction de sa constante de raideur K .

Les mouvements du cantilever sont mesurés à l'aide d'un système optique simple (Figure V.7) : un faisceau laser est réfléchi sur le dessus du cantilever et capté par une photodiode, dont la caractéristique principale est une très grande résolution spatiale permettant de mesurer des déplacements du levier aussi faibles que 0,1nm [12].

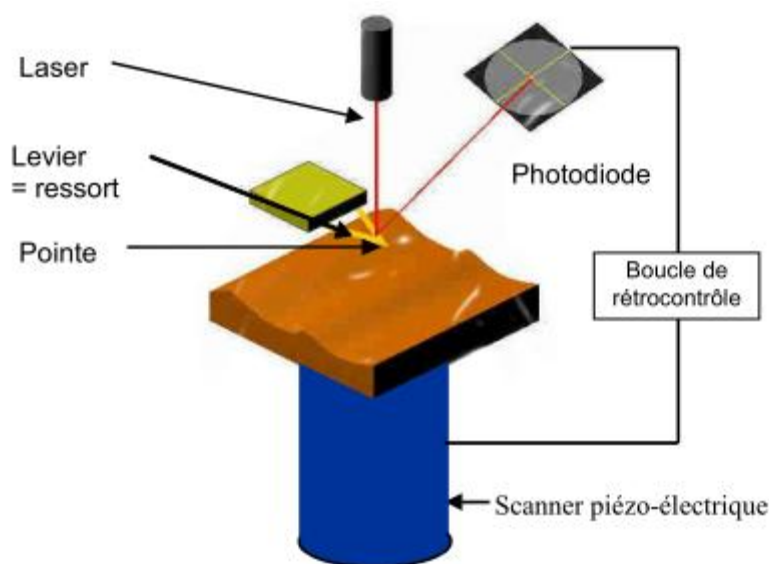


Figure V.7: Principe de l'AFM

Cette photodiode est composée de 4 quadrants de façon à décomposer les mouvements normaux et latéraux de la pointe (dus aux forces de friction) lorsque celle-ci balaye la surface.

Il existe deux modes d'obtention de l'image brute.

- Dans un premier cas, l'échantillon à étudier est placé sur le scanner qui est composé de trois cales piézo-électriques. Deux de ces cales assurent le balayage de l'objet selon les axes x et y et la troisième permet les mouvements suivant l'axe z . Les mesures des déplacements obtenus avec ces matériaux piézo-électriques ont une précision théorique de l'ordre de $10^{-10}m$. Les principaux problèmes liés aux cales piézo-électriques résultent de phénomènes d'hystérésis et de non-linéarité de la relation déformation-tension sur l'ensemble du domaine d'utilisation de la cale. Afin de pallier ces limitations, le scanner est régulièrement étalonné à l'aide de réseaux de tailles connues.

Annexe: Méthodes et techniques

- Dans un deuxième cas l'échantillon est fixe et c'est le cantilever qui est relié au tube piézo-électrique, l'animant d'un mouvement X, Y et Z. Le tube peut se déplacer sur une course maximale de 100µm suivant X et Y. Selon Z, nous avons au maximum 8µm. L'incertitude sur le déplacement est inférieure à 1%.

La déflexion du bras de levier est là encore mesurée par une diode photo détectrice à quatre cadrans.

Quel que soit le type d'AFM, les interactions entre la pointe et l'objet génèrent des forces de contact qui sont à la source des déflexions du levier que l'on mesure à l'aide de la photodiode. En ajustant la hauteur de la cale piézo-électrique on peut conserver une déflexion constante et donc une force de contact constante. Ceci s'effectue au moyen de la boucle de rétrocontrôle qui relie la photodiode au scanner.

1.4. Spectroscopie photoélectronique XPS

On soumet l'échantillon à une onde électromagnétique (faisceau de photons X). Des photoélectrons sont alors émis, permettant d'obtenir des informations sur la nature et l'environnement chimique d'un atome, en mesurant avec précision l'énergie de ses niveaux électroniques. La spectroscopie XPS permet aussi l'analyse de la composition de l'échantillon.

Deux domaines de fréquences pour les photons incidents peuvent être utilisés:

- Rayons X d'énergie supérieure à 1 keV (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy): pour l'étude des niveaux de valence et de cœur de l'atome.
- Rayons UV d'énergie inférieure à 50 eV (UPS: Ultra-violet Photoelectron Spectroscopy): pour l'étude des niveaux de valence de l'atome.

Le spectromètre XPS utilisé pour nos analyses comprend une source de rayonnement X avec une anticathode de Mg ($E = 1253,6$ eV), un porte-échantillon, un détecteur d'électrons et un système de traitements des données.

La mesure des énergies cinétiques (E_{cin}) des photoélectrons émis conduit aux valeurs des énergies de liaison E_L , en vertu de la conservation de l'énergie. On a accès à tous les électrons pour lesquels $E_L < h\nu$. Dans le cas d'un atome libre, cette conservation est donnée par :

$$h\nu = E'_{cin} + E_L + E_r$$

$h\nu$: énergie primaire fournie par le faisceau incident.

E'_{cin} : énergie cinétique du photoélectron au départ de l'atome (différente de E_{cin} , qui est l'énergie cinétique au moment de la détection).

E_L : énergie de liaison du photoélectron dans l'atome.

E_r : énergie de recul de l'atome (négligeable).

L'énergie cinétique E'_{cin} n'est pas accessible directement, car le spectromètre intervient par sa fonction de travail (ϕ_{sp}).

On a alors :

$$E_L = h\nu - (E_{cin} + \phi_{sp})$$

Avec E_{cin} : énergie cinétique effectivement mesurée.

Ceci est résumé Figure V.8 :

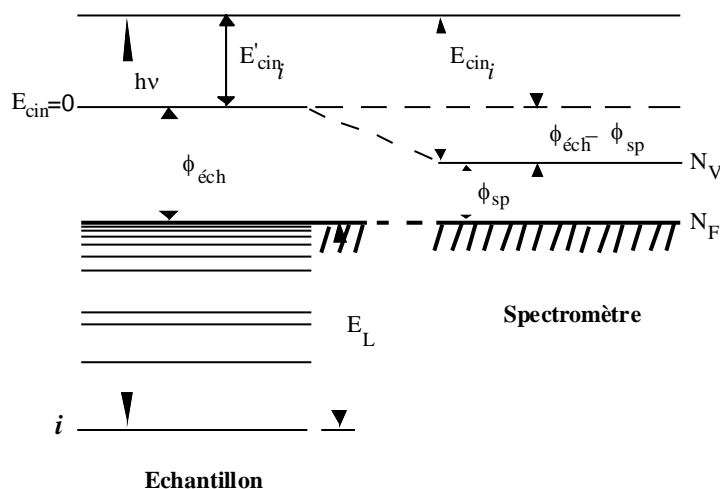


Figure V.8: Schéma de principe de la mesure de l'énergie de liaison en XPS (cas du solide).

Avec :

E'_{cin} : énergie cinétique d'électrons au départ de l'atome

E_L : énergie de liaison

$\phi_{éch}$: travail de sortie de l'échantillon

ϕ_{sp} : travail de sortie du spectromètre

E_{cin} : énergie cinétique au moment de la détection

N_F : niveau de Fermi

N_V : niveau du vide

L'analyse XPS est une méthode essentiellement non destructive. Dans le cas où il est nécessaire d'étudier les couches en profondeur (composition en volume, interface), il convient de réaliser un profil. Celui-ci est fondé sur le décapage ionique de l'échantillon; c'est donc une technique destructive qui permet par décapages successifs de creuser l'échantillon. Une analyse est effectuée entre chaque décapage. Le décapage se fait par canon à ions argon (courant : 10 mA, accélération : 3 kV) sur toute la surface de l'échantillon.

L'émission des photoélectrons provoque la création de charges positives à la surface de l'échantillon. Si celui-ci est un isolant, l'évacuation des charges est impossible et il se charge positivement. Les électrons émis sont donc ralentis par l'existence de ce potentiel et il y a déplacement des pics du spectre vers les hautes énergies. On peut corriger cet effet de charge en prenant pour référence un pic dont on connaît la position précise en énergie lorsque l'effet de charge est négligeable. Une autre possibilité consiste à réaliser un contact électrique (avec de la laque d'argent) entre le support métallique et la couche, ou encore de déposer directement les couches sur des supports métalliques.

Pour notre travail, les mesures par X-ray spectroscopie de photoélectrons (XPS) ont été réalisées à l'université de Nantes-CNRS (Leybold LHS12. Les analyses XPS ont été effectuées avec une source de rayons X de magnésium (1253,6 eV) fonctionnant à 10 kV et 10 mA. Pendant les mesures, le vide était de 10^{-7} Pa, et l'énergie utilisée pour avoir une haute résolution des spectres est 50 eV. Pour diminuer l'effet de charge, les échantillons ont été fixés par la pâte d'argent. À fin d'évaluer cet effet de charge sur les mesurées des énergies de liaison, les spectres ont été référés par rapport à celle de C1s, d'où le spectromètre a été calibré à 284,5 eV.

1.5. Spectroscopie Raman

Ce phénomène qui résulte d'une interaction lumière-matière, met en jeu différents niveaux d'énergie vibrationnels d'une molécule. Après excitation par la lumière et passage à un niveau de plus haute énergie, le système revient sur le niveau électronique initial, soit sur le niveau vibrationnel de départ, le photon est alors émis à la fréquence du photon excitateur, soit sur un autre niveau vibrationnel, d'énergie plus grande ou plus faible, et le photon émis aura une fréquence différente, plus ou moins grande selon les niveaux concernés. C'est ce changement de fréquence qui constitue l'effet Raman. Il est de très faible intensité, de l'ordre de la millionième partie de la lumière diffusée.

Le spectre du rayonnement diffusé est constitué par un ensemble de raies. Les fréquences des raies Raman, généralement exprimées en nombre d'onde, cm^{-1} , sont rapportées à la raie excitatrice prise comme origine. Ces valeurs sont reliées aux énergies de vibration dans la molécule et dépendent des atomes mis en jeu, des constantes de force et donc des distances interatomiques, des structures cristallines... Le spectre Raman est une empreinte vibrationnelle du composé qui permet son identification au niveau moléculaire et parfois cristallin.

Les intensités des raies Raman dépendent d'un certain nombre de facteurs, parfois difficilement maîtrisables, qui ne seront pas discutés dans ce cadre de cet exposé.

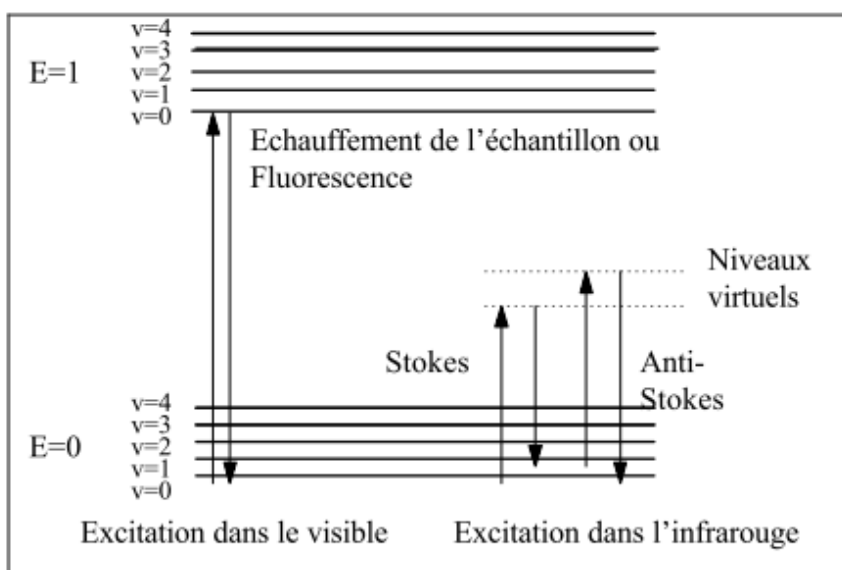


Figure V.9: Diagramme de Jablonski : Evolution de l'énergie de vibration d'un atome stimulé par un laser.

Pour notre travail, les spectres Raman des couches de l'oxyde de molybdène déposés par évaporation ont été obtenus et enregistrés sur un spectromètre multi canal Jobin-Yvon T64000 (HORIBA) spectromètre utilisant la

ligne de 514,5 nm de lasers à ions argon. Des filtres holographiques de SuperNotch © ont été utilisés pour enlever la diffusion de Rayleigh. La résolution spectrale, avec une excitation à 514,5 nm, et une fente d'entrée ouverte à 100 µm était de 2,5 cm⁻¹.

1.6. Mesures par la sonde de Kelvin ^[13]

Le travail de sortie des anodes (ITO, ITO/MoO₃, ITO/CuI) a été mesuré en utilisant un instrument à la sonde de Kelvin (KPTechnology Modèle SKP5050). Toutes les mesures sont effectuées dans des conditions ambiantes (température d'environ 23°C). La sonde vibrante est constituée d'une pointe en acier inoxydable de diamètre 10 µm, ayant un travail de sortie de 4,947 eV. La pointe est étalonnée par rapport à une surface d'or, avant et après chaque mesure.

La valeur obtenue lors d'étalonnages varie d'environ 20 à 30 meV, avant et après chaque mesure, ce qui fixe l'erreur de mesure à ± 30 meV. La surface de l'échantillon est éclairée par une lampe à décharge d'Hg-Cd-Zn donnant une longueur d'onde maximale à environ 253 nm (4,947 eV), qui est suffisamment courte pour être absorbées par l'ITO. Le mode nonscanning est utilisé pour mesurer la fonction de travail avec environ 500 répétitions pour un seul point. Le travail d'extraction de l'échantillon est donné par l'ajout de la fonction de travail mesurée (W_F) au facteur de correction (4,947 eV).

La technique de Kelvin permet la mesure de la différence de potentiel ddp de contact entre la pointe et la surface de l'échantillon qui sont mis en contact, suite à l'égalisation des niveaux de Fermi. Le condensateur vibrant se compose de la surface de l'échantillon soumis à l'essai, la surface de l'électrode qui joue le rôle de la référence ainsi que le milieu isolant entre eux (ici de l'air). La ddp est évaluée par la circulation d'un courant alternatif par la vibration de l'une des surfaces par rapport à l'autre dans le condensateur vibrant. La différence de potentiel de contact est alors mesurée en déterminant la tension de compensation nécessaire pour rendre ce courant nul ^[14]. La résolution des mesures est de 3 meV.

1.7. Mesure de l'angle de contact

La tension superficielle des couches a été mesurée par la technique de la goutte sessile. La technique consiste à placer une goutte de liquide (dont ses propriétés sont connues) sur la surface de l'échantillon, puis mesurer avec précision l'angle entre la surface de l'échantillon et la ligne tangente à la circonférence de la goutte. Quatre liquides de contact différents avec une gamme de tensions de surface ont été utilisés: l'éthylène glycol, le formamide, le glycérol et l'eau. Leur parties polaire et dispersive sont respectivement 29,3 et 19 mN/m pour l'éthylène glycol, 39,5 et 18,7 mN/m pour le formamide, 34 et 30 mN/m pour le glycérol, et enfin 26 et 46.8 mN/m pour l'eau.

Selon Owens et Wendt ^[15], l'énergie de surface du solide et du liquide peut être exprimée par les deux parties, polaire et dispersive:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \qquad \gamma_l = \gamma_l^d + \gamma_l^p$$

Annexe: Méthodes et techniques

γ_s est la tension de surface de solide, γ_s^d est sa partie dispersive et γ_s^p est sa partie polaire (de même pour un liquide γ_l). D'après la formule de Young $\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cdot \cos(\theta)$, et les considérations ci-dessus, on a :

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\left(\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p}\right)$$

Où γ_{sl} est la tension de surface entre le solide et la phase liquide. Par l'utilisation de l'équation de Young, l'équation ci-dessus, ainsi que la mesure de l'angle de contact, nous pouvons conclure les valeurs de γ_{sp} et γ_{sd} .

1.8. Densité optique

1.8.1. Description de l'appareil.

L'étude est faite à l'aide d'un spectromètre double faisceau " CARY 2300 " (Mesures effectuées au Laboratoire de Physique Cristalline, IMN). L'appareil couvre la gamme UV, visible et proche infrarouge (185-3152 nm) ; il est muni de deux détecteurs, un photomultiplicateur pour l'UV / visible et un détecteur au sulfure de plomb pour le proche infrarouge. Les sources utilisées sont une lampe au deutérium pour l'UV (185-340 nm) et une lampe au tungstène halogène pour la gamme visible, proche IR (340-3152 nm). Notons enfin que l'enregistrement et le stockage des spectres peuvent être exécutés entièrement par ordinateur.

1.8.2. Principe de la mesure.

Un faisceau de lumière d'intensité I_0 , qui tombe sur une lame mince d'épaisseur t , subit des réflexions multiples aux interfaces.

La figure V.10 représente le schéma simplifié de la mesure de la densité optique. Etant donné que les couches minces (CM) étudiées sont déposées sur un substrat de verre, l'influence de celui-ci est éliminée en comparant l'intensité I transmise par l'ensemble « couche mince-substrat » non pas à l'intensité I_0 du faisceau incident mais plutôt à l'intensité I_d transmise uniquement par le substrat témoin (S). Le spectromètre utilisé exploite cet artifice et donne directement la densité optique D_0 : $D_0 = \log(I_d/I)$. Il enregistre dans le même temps cette densité optique (DO) en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident. Tout le système est piloté par ordinateur.

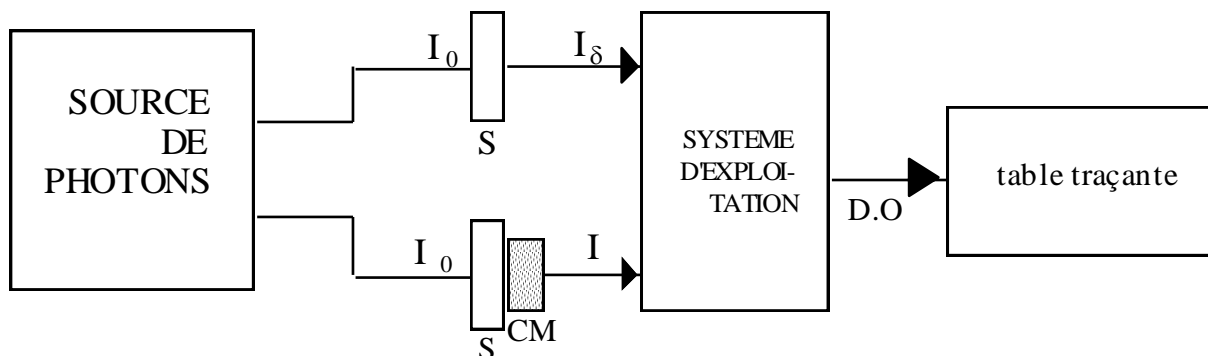


Figure V.10 : Mesure de l'absorption optique (schéma simplifié)

2. Mesures courant-tension (I-V) des cellules

Les caractéristiques courant-tension ont été mesurées à l'aide d'un multimètre Keithley 2601. Ce multimètre est piloté par un ordinateur sous un programme Lab View, nous permettant de choisir les valeurs maximale et minimale de la tension appliquée, le nombre de points d'acquisition pour chaque tension, le pas d'incrément.

Ce programme nous donne aussi accès aux paramètres photovoltaïques (V_{oc} , J_{sc} , FF, η , R_s et R_{sh}) par un ajustement polynomial des points de mesure (I , V).

Les caractéristiques I-V sont réalisées dans l'obscurité et sous 'éclairage poly chromatique.

Pour les mesures sous éclairage, nous disposons d'un simulateur solaire (ORIEL) équipé d'une lampe de 200-500 W aux halogénures métalliques.

Le dispositif de mesure $I = f(V)$ est présenté sur la figure V.11 :

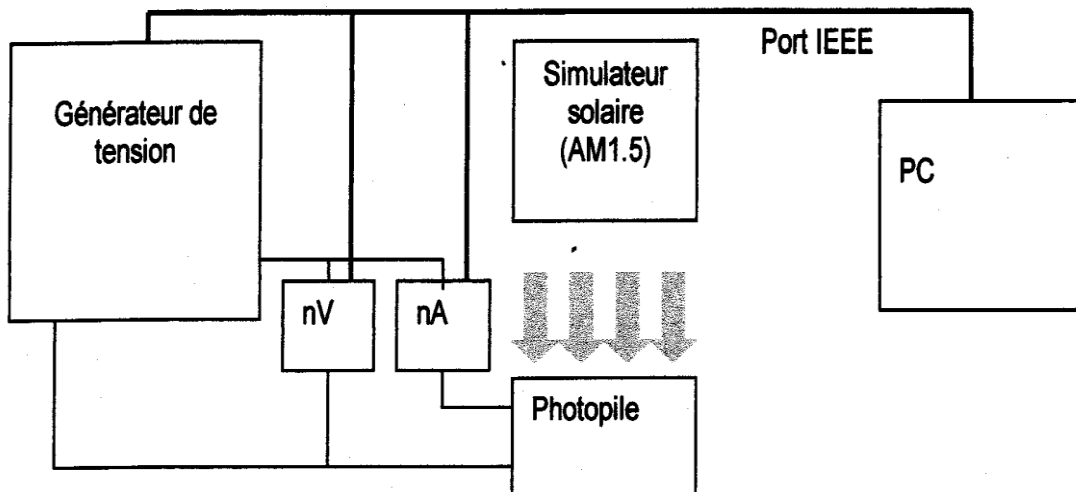


Figure V.11 – Schéma du montage expérimental pour les mesures de photocourant des cellules photovoltaïques.

Toutes ces techniques d'élaboration et de caractérisation des échantillons que nous venons de présenter nous ont permis d'obtenir les résultats expérimentaux que nous allons exposer et discuter dans les parties qui suivent.

Bibliographie de l'annexe

- [1] S.Alem-Boudjimiline Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques plastiques, thèse de Doctorat, université de Anger, (2004).
- [2] Taoudi. Lhassan , "Synthèse électrochimique et caractérisation physico-chimique comparative de couches minces de polycarbazole",Thèse de Doctorat, Université de Nantes, 1998
- [3] Y. Hamada Adachi, C. Tsutsumi, T.Saito. "Organic electroluminescent devices with bright blue emissive" *Optoelectronics Devices and Technologies* 7-1, 83-93, 1992.
- [4] L. Tang, H, Shinar, J. Resto, S. Z. Weisz "Effects of aquaregia treatment on indium-tin-oxide substrates on the behavior of double layered organic light-emitting-diodes" *Appl. Phys. Lett.* 70, 2741, 1997.
- [5] J.S. Kim, F. Cacialli, A. Cola, G. Gigli and R. Cingolani Increase of charge carriers density and reduction of Hall mobilities in oxygen-plasma treated indium tin oxide anodes *Appl. Phys. Lett.* 75, 19, 1999.
- [6] J.S. Kim, R.H. Friend and F. Cacialli Improved operational stability of polyfluorene based organic light emitting diodes with plasma treated indium tin oxide anodes *Appl. Phys. Lett.* 74, 3084, 1999.
- [7] F. Nuesch, L.J. Rothberg, E.W. Forsythe, Q.T. Le and Y. Gao A photoelectron spectroscopy study on the indium tin oxide treatment by acids and bases *Appl. Phys. Lett.* 74, 880, 1999.
- [8] Q.T. Le, F. Nuesch, L.J. Rothberg, E.W. Forsythe and Y. Gao Photoemission study of the interface between phenyl diamine and treated indium tin oxide *Appl. Phys. Lett.* 75, 1357, 1999.
- [9] F. Nuesch, L.J. Rothberg, E.W. Forsythe, and Y. Gao Importance of indium tin oxide surface acido basicity for charge injection into organic materials based light emitting diodes *J Appl. Phys.* 87, 7973, 2000.
- [10] J. D. Eberkard. *Méthodes physiques d'étude des matériaux solides.* Doin. 1976
- [11] LE Gressus C. *Micriscopie électronique à balayage.* Techniques De l'Ingénieur, 864, 1986.
- [12] *Nanoscope III AFM, Users manual,* Digital Instruments, 1995.
- [13] J. C. Bernède, S. Houari, D. Nguyen, P. Y. Jouan, A. Khelil, A. Mokrani, L. Cattin, P. Predeep, *Phys. Status Solidi A*, 1-7, 2012 / DOI 10.1002/pssa.201127428
- [14] J. S. Kim, B. Laïgel, E. Moons, N. Johansson, I. D. Baikie, W. R. Salaneck, R. H. Friend, and F. Cacialli, *Synth. Met.* 111/112, 311, 2000.
- [15] D.K. Owens, R.C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.* 13, 1741, 1969.

RÉSUMÉ

Notre travail consiste en l'utilisation de couches tampons anodiques pour l'amélioration des performances des cellules photovoltaïques organiques à base de petites molécules telles que les phtalocyanine, Oligothiophene et triphénylamine. L'utilisation d'une couche de 3 nm d'oxyde de molybdène à l'interface entre l'oxyde d'indium dopé étain ITO, utilisé comme anode, et les différents donneurs d'électrons, permet l'augmentation de l'efficacité de collection des charges, et par conséquent, l'amélioration des performances des cellules. Lorsqu'une couche de 3 nm de CuI est utilisée comme couche tampon, celle-ci permet l'augmentation de la conductivité des couches organiques, ce qui permet d'améliorer la densité de courant de court circuit J_{sc} . Lorsqu'une double couche tampon MoO_3/CuI est utilisée pour optimiser l'interface ITO/donneurs d'électrons, de meilleurs résultats sont obtenus quelque soit le donneur d'électrons utilisé, ce qui peut être expliqué par la double fonction de cette couche, le MoO_3 assure une collection des charges efficace, et le CuI améliore la J_{sc} grâce à son effet sur le mode de croissance des couches organiques.

Après avoir validé l'applicabilité de ces couches tampons avec l'ITO, d'autres électrodes conductrices et transparentes tel que l'oxyde de Zinc dopé aluminium, AZO, déposé par pulvérisation et l'oxyde d'indium dopé étain FTO commercial, ainsi que les anodes multicouches de structures $MoO_3/Ag/MoO_3$ déposées sur le verre et le PET (polyéthylène téréphtalate) ont été utilisées comme anode des cellules photovoltaïques organiques. Nous avons montré que ces électrodes peuvent être une bonne alternative permettant de remplacer l'ITO, surtout, après optimisation de leurs interface avec le CuPc, utilisé comme donneur d'électron, par les couches tampons MoO_3 , CuI et MoO_3/CuI .

mots-clés : Cellule photovoltaïque organiques, couche mince, couche tampon, petites molécules, oxyde de molybdène, iodure de cuivre, électrode conductrice et transparente, structure Oxyde/métal/oxyde

ABSTRACT

The aim of our work was the use of anode buffer layers to improve the performances of organic solar cells based on small molecules such as phtalocyanine, Oligothiophene and triphenylamine. The use of a 3 nm thick layer of molybdenum oxide at the interface between the tin-doped indium oxide ITO, used as anode, and the different electron donors allows the increase of charge collection efficiency, therefore, the efficiency of the cells. When a layer of CuI thick of 3 nm is used as buffer layer, it allows to an increase of the conductivity of the organic layers, which consequently improves the density of the short circuit current J_{sc} . When a double buffer layer MoO_3/CuI is used to optimize the interface ITO/electron donors, best results are obtained irrespective of the used electron donor, which can be explained by the double function of these layers, MoO_3 which provides a very good charge collection, and CuI which improves J_{sc} thanks to its effect on the growth mode of the organic layers.

After validating the applicability of these buffer layers with ITO and the different electron donors, other conductive and transparent electrodes such as sputtered aluminum-doped zinc oxide AZO and tin doped indium oxide FTO, as well as multilayer structures $MoO_3/Ag/MoO_3$ anodes deposited on the glass and PET (polyethylene terephthalate), were used as anode of the organic photovoltaic cells. We have shown that these electrodes can be a good alternative to replace ITO, especially after optimizing their interface with the CuPc used as electron donor using MoO_3 , CuI and MoO_3/CuI buffer layers.

Keywords: Organic solar cells, thin layer, buffer layer, small molecules, molybdenum oxide, copper iodide, transparent and conductive electrodes, oxide/metal/oxide structures.

ENGAGEMENT DE NON PLAGIAT

Je, soussigné(e) **Mohammed MAKHA**
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 **27 / 04 / 2014**

**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