

Développement et application de méthodes de caractérisation pour la compréhension de la stabilité de modules photovoltaïques organiques fabriqués au déroulé Marc-Antoine Llobel

▶ To cite this version:

Marc-Antoine Llobel. Développement et application de méthodes de caractérisation pour la compréhension de la stabilité de modules photovoltaïques organiques fabriqués au déroulé. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Grenoble Alpes, 2019. Français. NNT: 2019GREAI024. tel-02170042

HAL Id: tel-02170042 https://theses.hal.science/tel-02170042

Submitted on 1 Jul2019

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.

Communauté UNIVERSITÉ Grenoble Alpes

THÈSE

Pour obtenir le grade de DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie** Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Marc-Antoine LLOBEL

Thèse dirigée par Stéphane CROS, HDR, Ingénieur Docteur, CEA/LITEN,

codirigée par Muriel MATHERON, Ingénieur Docteur, CEA/LITEN,

codirigée par **Stéphanie COURTEL, Ingénieur Docteur, ARMOR**,

codirigée par Guillaume RIVIERE, Ingénieur Docteur, ARMOR

Préparée au sein du CEA/LITEN/Laboratoire des Modules Photovoltaïques Organiques (LMPO)

Dans l'École Doctorale IMEP-2 – Ingénierie – Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production

Développement et application de méthodes de caractérisation pour l'étude de la stabilité sous illumination de modules OPV fabriqués au déroulé

Thèse soutenue publiquement le 2 Avril 2019, devant le jury composé de : Monsieur, Jean-Jacques, SIMON Professeur, IM2NP, Université d'Aix-Marseille, Rapporteur Monsieur, Johann, BOUCLE Maître de conférences, Université de Limoges, Rapporteur Monsieur, Yvan, BONNASSIEUX Professeur, Ecole Polytechnique, Président Monsieur, Stéphane, CROS Ingénieur Docteur, HDR, CEA-LITEN-LMPO, Directeur de thèse Madame, Muriel, MATHERON Ingénieur Docteur, CEA-LITEN-LMPO, Invité Madame, Stéphanie, COURTEL Ingénieur Docteur, ARMOR, Invité Monsieur, Guillaume, RIVIERE Ingénieur Docteur, ARMOR, Invité



i

Remerciements

Je tiens à remercier dans un premier temps Monsieur Yvan Bonnassieux, Professeur à l'école Polytechnique, pour avoir présidé mon jury de thèse. Mes remerciements vont également à Monsieur Johann Bouclé Maitre de conférences à l'université de Limoges et Monsieur Jean-Jacques Simon Professeur à l'université d'Aix Marseille qui ont accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs.

Ce travail n'aurait jamais pu voir le jour sans l'implication de la société Armor et celle du CEA-INES, je remercie tout d'abord ces deux entités qui m'ont fait une confiance presque aveugle pour mener mes recherches.

Passer du domaine universitaire à celui de l'industrie fut pour moi un changement radical et je ne pensais pas en apprendre autant en me lançant dans cette aventure. J'ai pu découvrir un bon nombre de contraintes lorsqu'il s'agit d'appliquer la recherche au milieu industriel et pour cela je remercie vivement mes encadrants d'Armor qui ont assuré le suivi de ce travail de près (Charline, Guillaume et Stéphanie) comme de loin (Damien et Mélanie).

Ce travail a été réalisé dans les locaux du Laboratoire des Modules Photovoltaïques Organiques (LMPO) au sein du CEA-INES. Je remercie tout particulièrement Muriel Matheron, ingénieur au CEA, pour nos interactions quotidiennes qui ont permis à ce manuscrit d'exister. Un grand merci à Stéphane Cros, un directeur de thèse pas comme les autres qui a su apporter ses conseils et était toujours ouvert à la discussion. Je remercie également Noëlla pour le ravitaillement en caféine, Matthieu pour toutes ces discussions sur la physique du dispositif et les débats que nous pouvions avoir café en main, enfin merci à Solenn pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Cette expérience fut riche en rencontres et je tiens à remercier tous ces docteurs (et futurs docteurs) croisés durant ces 3 ans : Sacha, Guillaume, Vincent pour les sorties pas comme les autres, Thibault et Manon pour m'avoir supporté durant la rédaction, Pia pour les soirées pinard, Mathilde pour sa joie de vivre. Un gros merci à tous les stagiaires qui sont passés dans les locaux et un merci particulier aux stagiaires de l'ESPCI (Lucas, Julien et JBB) pour les parties de pétanque au Brock Art. Je remercie finalement les gens de l'Ap'INES avec qui j'ai partagé de bonnes soirées.

Chambéry est connue pour être le carrefour Alpin et j'ai pu profiter de la montagne comme il se doit grâce au Club Alpin Français qui m'a permis de pratiquer un bon nombre de sports de montagnes. Je remercie tous les gens que j'ai rencontrés durant ces 3 années (la bande de jacky, le GAZ, les encadrants et guides). Sur cette thématique sport je remercie également les services hospitaliers pour m'avoir refait à neuf des épaules qui se sont avérées fragiles.

Enfin et pour finir je voudrais remercier mes parents, mon frère et ma sœur qui m'ont toujours encouragé malgré ma pratique de l'abonné absent.

Table des matières

Introduction générale1					
Chapitre 1 : Etat de l'art5					
1.	1. Généralités				
1.1	. Le spectre solaire	5			
1.2	. Evaluation des performances – Formalisme JV	6			
2.	Les cellules photovoltaïques organiques	7			
2.1	. Semi-conducteurs organiques	7			
2.2	. Nature de la couche active	8			
2.3	. Mobilité et extraction des charges	10			
3.	Fonctionnement et limitations	12			
3.1	. Principe de fonctionnement	12			
3.2	. Phénomènes limitants – Mécanismes de recombinaisons	13			
3.3	. Inégalité des mobilités	16			
3.4	. Limite d'efficacité d'un dispositif PV	19			
4.	Modélisation des dispositifs	21			
4.1	. Modèle à une diode	21			
4.2	. Modèles à deux diodes	28			
4.3	. Limitation de la mobilité	30			
5.	Modules photovoltaïques organiques	30			
5.1	. Effet de l'interconnexion des cellules	30			
5.2	. Géométrie des dispositifs	32			
5.3	. Limitation de la résistance série	32			
6.	Caractérisations avancées	33			
6.1	. Variation des performances avec le niveau d'illumination	33			
6.2	. Spectres de luminescence	35			
6.3	. Imagerie d'électroluminescence	38			
7.	Stabilité des dispositifs – Origine des dégradations	42			
7.1	. Stabilité sous illumination	43			
7.2	. Stabilité des couches d'interfaces et des électrodes	48			
Chapitre 2 : Partie expérimentale51					
1.	Elaboration des cellules et modules	51			

	1.1.	Format et architecture des dispositifs	. 51
	1.2.	Matériaux utilisés	. 52
	1.3.	Préparation des dispositifs	. 53
	1.4.	Encapsulation	. 55
2.	. (Caractérisations IV	. 56
	2.1.	Simulateur Solaire Xénon	. 56
	2.2.	LED-VIM	. 58
3.	. (Dutils d'analyse spectrale	. 59
	3.1.	Spectroscopie d'absorption UV-Visible	. 59
	3.2.	Spectroscopie de Luminescence	. 60
4.	. N	Vléthode d'imagerie	. 61
	4.1.	Imagerie EL & PL	. 61
	4.2.	Microscopie à balayage électronique & microanalyse X	. 62
	4.3.	Traitement des images	. 62
С	hapitro	e 3 : Modélisation des dispositifs OPV	.64
1.	. (Choix du modèle et méthode de résolution	. 64
	1.1.	Modèle à une diode	. 64
	1.2.	Méthode de Newton	. 65
2.	. I	mpact des paramètres – Echelle de la cellule	. 66
	2.1.	Influence de la résistance série	. 66
	2.2.	Influence de la résistance parallèle	. 68
	2.3.	Influence du facteur d'idéalité	. 69
	2.4.	Influence de l'illumination	. 70
3.	. (Cas de figure des modules	. 75
	3.1.	Impact de la Rs d'une bande sur les performances du module	. 76
	3.2.	Impact de la Rp d'une ou plusieurs bandes sur les performances d'un module	. 77
	3.3.	Impact de l'illumination sur les modules PV (cas idéal)	. 79
4.	. \	/érification expérimentale et écart à l'idéalité	. 82
	4.1.	Présentation de l'étude	. 82
	4.2.	Application du modèle à une diode	. 82
	4.3.	Vérification de l'optimum d'efficacité	. 87
	4.4.	Modélisation du module résultant de la connexion série des cellules 1 et 2	. 88
5.	. (Conclusions sur la modélisation	. 89

Chapitre 4 : Spectroscopie et imagerie91				
1.	Spectroscopie d'absorption et de luminescence	91		
1.1.	Absorption des matériaux composant l'empilement	91		
1.2.	Spectres d'émission PL des matériaux et du mélange BHJ1:PCBM	92		
1.3.	Spectres d'émission EL des matériaux et du mélange BHJ1:PCBM			
1.4.	Conclusion sur la spectroscopie			
2.	Imagerie d'électroluminescence et de photoluminescence			
2.1.	Identification des défauts			
2.2.	Traitement des images – Comptage des défauts			
2.3.	Localisation des bandes défectueuses			
2.4.	Cas du module homogène			
2.5.	Conclusions sur l'imagerie			
Chapit	re 5 : Vieillissement intrinsèque des dispositifs	122		
1.	Introduction			
2.	Performance initiale des cellules et modules OPV			
2.1.	Cellules enduites			
2.2.	Modules encapsulés			
2.3.	Conclusion sur les performances initiales			
3.	Vieillissement sous illumination des cellules	139		
3.1.	Stabilité de la couche active sous illumination	139		
3.2.	Stabilité des cellules	141		
4.	Vieillissement des modules encapsulés			
4.1.	Vieillissement à la lumière des modules			
4.2.	Imagerie des modules			
4.3.	Comparaison avec les cellules - Pertes additionnelles			
4.4.	Cartographie de la résistance série	164		
5.	Conclusion sur le vieillissement des modules	170		
Conclu	ision et perspectives			
Référe	Références			
Liste des figures				
Liste des tableaux				
Annexe Chapitre 3				
Annexe Chapitre 5				

Introduction générale

Le climat terrestre a connu un nombre d'évolutions importantes depuis la formation du globe il y a 4,57 milliards d'années. Le taux de dioxyde de carbone (CO_2) a diminué sur plusieurs millions d'années avec l'augmentation de la surface des forêts, un long processus d'évolution permit alors à l'espèce humaine d'exister. Durant 400 000 années les températures moyennes du globe et les concentrations moyennes de CO₂ dans l'atmosphère ont varié de manière cyclique, ne dépassant jamais une valeur basse (180 ppm) et une valeur haute (300 ppm). Sur des temps plus courts de l'ordre de 1000 ans le taux de CO₂ dans l'atmosphère ainsi que la température moyenne peuvent être considérés constants (avec une légère tendance à la baisse). Nous pouvons observer que depuis le début de l'ère industrielle (1900) un point d'inflexion modifie cette tendance. Les températures et concentrations de CO2 se sont envolées depuis que l'homme utilise des énergies carbonées. Ce phénomène fut mis en évidence tardivement et est illustré par la fameuse courbe dite « en crosse de hockey » présentée par Mann et al en 1999 [1]. Les années 2000 à 2018 ont marqué les mémoires par la succession de journées affichant des températures records. La grande majorité des climatologues pointent dorénavant l'être humain comme principal responsable des changements observés sur l'évolution du climat terrestre durant le 20 ème et le début du 21 ème siècle.



Figure 1 : a) Variation de la température et de la concentration de CO₂ sur terre depuis 400 000 ans [2]. b) Courbe en crosse de Hockey - Evolution de la température du globe depuis 1000 ans [1].

Depuis plusieurs décennies les évolutions de la température ainsi que les variations de la surface de la banquise ne s'expliquent plus par les forçages naturels (phénomènes liés à l'activité solaire et aux paramètres de rotation de la terre autour du soleil). Ils sont dorénavant dépendants de l'activité humaine comme le présente le GIEC dans son rapport de 2013 [3]. Les émissions de gaz à effet de serre sont considérées comme un forçage anthropique venant s'ajouter aux forçages naturels présents et permettent d'expliquer les écarts entre les relevés de température réalisés et les modèles climatiques utilisés comme le démontre la Figure 2.



Figure 2 : Evolution de la température terrestre a), de la température terrestre et océanique b) et de la surface de la banquise c) entre 1910 et 2010 pour les deux modèles développés [3].

L'effet de serre est un phénomène naturel (lié principalement à la vapeur d'eau) qui permet à la terre de posséder une température moyenne de 15 °C. Ce phénomène a donc largement contribué à la formation de la vie telle que nous la connaissons et en son absence la température du globe n'excèderait pas -10 °C. Cependant une augmentation de la teneur en CO₂ entraine inévitablement une augmentation de la température, ces molécules possèdent des temps de vie de l'ordre du siècle et un pouvoir de réchauffement global nettement supérieur à la vapeur d'eau.

Les prédictions d'augmentation de la température de la terre sont réalisées à l'aide de 4 scénarios impliquant 4 lignes de conduite relativement différentes en termes de consommation et de production d'énergie. Les plus prometteurs impliquent une large place des énergies renouvelables dans le mix énergétique et une diminution nette des émissions de CO₂, se traduisant par une augmentation de la température inférieure à 2°C (RCP 2.6 - Figure 3). A l'inverse un scénario dévastateur montre que les températures du globe ne pourront se stabiliser avant une centaine d'années et des augmentations de température de plus de 4 °C seraient atteintes (RCP 8.5 - Figure 3).



Figure 3 : Evolution de la température moyenne sur terre sur les projetés selon le scénario de consommation [3]

Afin de limiter les dégâts un objectif a été signé suite à la COP21 à Paris par 195 délégations, le 12 décembre 2015. L'accord pour le climat prévoit de contenir d'ici à 2100 « la température

moyenne de la planète nettement en dessous de 2 °C par rapport aux niveaux préindustriels ».

L'enjeux du 21 ème siècle sera donc de répondre à une demande croissante en énergie, la plupart du temps électrique, tout en considérant l'aspect néfaste des énergies carbonées (qui émettent du CO₂ pour chaque KWh consommé). L'utilisation de ressources renouvelables représente à ce jour une des solutions permettant une rapide décarbonation du marché énergétique. Elles sont composées d'une multitude de branches permettant la transformation de l'énergie incidente en électricité (photovoltaïque, éolien...), gaz (méthanisation) et chaleur (solaire thermique, pompes à chaleur...).

Le photovoltaïque (PV) faisant l'objet de cette thèse est composé lui-même d'une multitude de technologies, chacune possédant ses avantages et inconvénients en termes de rendement, durée de vie et coûts de fabrication. Un graphique (Figure 4) produit par le NREL présente l'évolution des rendements certifiés des différentes technologies photovoltaïques [4]. Ce graphique permet de qualifier les technologies PV uniquement en termes de performance et ne prend pas en compte la durée de vie et le coût de production des dispositifs qui sont deux paramètres à considérer pour apprécier la maturité d'une technologie.



Figure 4 : Evolution des rendements des technologies PV certifiées par le NREL entre 1997 et 2019 [4].

Ce manuscrit porte sur la technologie des modules photovoltaïques organiques (ou OPV, dispositifs de 3è génération). Les progrès réalisés ces dernières années sur le rendement, la fabrication à grande échelle et la stabilité ont rendu possible d'envisager des applications

industrielles. Cette thèse porte sur des modules OPV produits au déroulé par la société Armor. L'objectif est de présenter et répondre aux questions portant sur la stabilité de ces modules. Le manuscrit est composé de 5 chapitres :

Dans le premier chapitre nous présenterons l'état de l'art des dispositifs photovoltaïques organiques (OPV). Nous détaillerons le principe de fonctionnement ainsi que les limitations de cette technologie avant d'aborder les méthodes de caractérisation et les phénomènes de dégradation connus de la littérature.

Le second chapitre présentera les matériaux et les procédés de fabrication utilisés pour la réalisation des dispositifs photovoltaïques étudiés dans cette thèse. Nous présenterons ensuite les équipements de caractérisation et les protocoles de mesures et de vieillissement utilisés.

Les chapitre 3 et 4 auront pour objectif de décrire le développement réalisé sur les méthodes de modélisation et de caractérisation permettant d'expliquer les différences de rendement pouvant être observées sur des cellules et des modules OPV.

Le dernier chapitre présentera l'étude de la stabilité de cellules et modules photovoltaïques organiques produits au déroulé. Nous présenterons l'application des méthodes développées dans les chapitres 3 et 4 afin d'expliquer les mécanismes de dégradations observés.

Chapitre 1. Etat de l'art

Dans les premières parties de ce chapitre nous décrirons la composition et le fonctionnement d'une cellule solaire organique ainsi que les mécanismes limitant l'efficacité de cette technologie. Nous aborderons dans un second temps la modélisation des dispositifs OPV avant de présenter les méthodes de caractérisation utilisées. La dernière partie détaillera les mécanismes de dégradation connus de la littérature.

1. Généralités

1.1. Le spectre solaire

Le soleil illumine la terre sur une gamme de longueurs d'onde s'étalant de la région ultraviolet (UV, 200 nm) jusqu'aux ondes radio (plus de 5 000 nm). La puissance incidente dépend bien évidement de la longueur d'onde des photons et sera majoritaire dans les domaines du visible et proche infrarouge comme le montre la Figure 5 représentant le spectre d'émission du soleil. Ce spectre variera principalement suivant l'épaisseur nuageuse d'où l'existence d'un standard pour la mesure des performances d'un système PV (puissance incidente de 1000 W/m² à 25 °C, AM1.5G). La puissance incidente entre 400 nm et 750 nm correspond à 50 % de la puissance totale, le domaine du proche infrarouge (compris entre 750 nm et 1400 nm) correspond à 34 % de celle-ci.



Figure 5 : Spectre d'émission du soleil (référence ASTMG173-03) [5]

Le concept initial d'une cellule PV repose sur la conversion de l'énergie incidente (transportée par les photons) en énergie électrique (liée à la circulation d'électrons). Ces systèmes devront donc maximiser leur absorption principalement dans les domaines du visible (et du proche infrarouge) afin de maximiser l'absorption des photons solaires.

1.2. Evaluation des performances – Formalisme JV

Suite à l'illumination un système photovoltaïque produira un courant, le calcul du rendement nécessite la connaissance de la puissance électrique obtenue via la mesure du courant (I) traversant le système à une tension (V) donnée (on parlera alors de caractéristiques IV). Un exemple typique des caractéristiques dans le noir et sous illumination est présenté sur la Figure 6. Le rendement (noté PCE pour Power Conversion Efficiency) des dispositifs va dépendre de 4 paramètres qui sont la tension de circuit ouvert (Voc), le courant de court-circuit (Isc), le facteur de forme (FF) et la puissance incidente (Plum). La description précise de ces paramètres sera réalisée dans la suite du chapitre, cette partie ne sera qu'introductive.

La Voc correspond à la tension aux bornes du dispositif à un courant nul, l'Isc correspond au courant traversant le dispositif à une tension nulle et est, dans le cas idéal, représentative du nombre de charges photo-générées. La puissance électrique produite par le dispositif se calcule avec la loi d'Ohm (P = V * I), le tracé de cette puissance en fonction de la tension présente un maximum (appelée Pmp) qui sera défini comme le point de fonctionnement des dispositifs (on y associera une tension Vmp et un courant Imp). Le FF peut se voir comme un facteur de mérite décrivant la courbure de la dépendance courant-tension (IV) mesurée. Il est défini comme le rapport entre la puissance électrique maximale délivrée et la puissance électrique maximale théorique (produit Voc*Isc).



Figure 6 : Dépendance courant-tension et puissance-tension d'un dispositif photovoltaïque

Le PCE représente la puissance électrique maximale produite par un dispositif PV divisée par la puissance lumineuse incidente, cette grandeur est normalisée par rapport à la surface du dispositif (S_{dispo}) et suit la relation :

(1)
$$PCE = \frac{Pelec}{Plum} = \frac{Vmp*Imp}{Plum*S_{dispo}} = \frac{Voc*Isc*FF}{Plum*S_{dispo}}$$

Bien qu'un courant se mesure en Ampère (A), il est commun dans les technologies PV d'utiliser la notion de densité de courant (notée J en A/m²), correspondant au courant rapporté par rapport à la surface du système étudié. Nous serons amenés à utiliser l'une ou l'autre de ces grandeurs dans ce manuscrit et les unités seront systématiquement précisées.

2. Les cellules photovoltaïques organiques

Le rayonnement impactant un dispositif PV permettra la formation de charges dans le milieu absorbant, ces charges doivent nécessairement être collectées afin d'obtenir une puissance en sortie. Pour garantir un fonctionnement optimal, les dispositifs photovoltaïques doivent donc absorber efficacement les photons et collecter efficacement les charges générées. L'empilement typique d'un dispositif photovoltaïque organique est représenté sur la Figure 7, l'absorption des photons se produit au cœur de la cellule dans un matériau semi-conducteur (appelé couche active ou absorbeur et notée CA). La collection des charges est assurée via l'utilisation de couches d'interfaces, appelées « couche n » ou ETL (Electron Transport Layer) et « couche p » ou HTL (Hole Transport Layer) en contact avec la couche active. Deux électrodes permettent d'évacuer les charges en dehors du dispositif. L'une d'elles doit être transparente (TCO) pour permettre la transmission des photons dans la couche active, l'autre pouvant être opaque ou transparente (Electrode supérieure). Lorsque l'HTL est en contact avec le TCO nous parlerons d'architecture « standard », lorsque l'ETL sera en contact avec celui-ci l'architecture sera dite « inverse ».



Figure 7 : Schéma de l'empilement d'une cellule photovoltaïque

2.1. Semi-conducteurs organiques

Les semi-conducteurs organiques sont caractérisables par l'alternance de liaisons simples et doubles entre deux atomes de carbone permettant la formation d'états électroniques délocalisés (appelés orbitales moléculaires). Dans le cas d'une structure possédant une seule liaison double les électrons pourront se loger sur deux niveaux énergétiques distincts : un niveau de faible énergie appelé HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et un niveau de haute énergie appelé LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) présentés sur la Figure 8. L'augmentation de la longueur de la chaine et l'alternance des liaisons simples et doubles (par exemple au sein d'un polymère conjugué) conduit à multiplier les niveaux énergétiques possibles et former deux bandes continues. L'écart énergétique existant entre les bandes LUMO et HOMO est défini comme la bande interdite dont la largeur gouvernera une des principales propriétés optiques des matériaux.



Figure 8 : Multiplication des niveaux HOMO et LUMO dans le cas du polyacetylene [6]

Ces deux bandes sont assimilables aux bandes de conduction et bandes de valence présentes dans les semi-conducteurs inorganiques. La largeur de la bande interdite (Eg) correspond à la limite d'absorption des matériaux (plus il sera grand et plus l'absorption sera décalée vers l'UV). Une variation de celui-ci permettra de jouer directement sur le courant généré qui variera avec le nombre de photon absorbés (Nph) et l'efficacité quantique externe (EQE) représentant le rendement de conversion d'un photon en un électron collecté :

(2)
$$J_{sc} = q \int_{Eq}^{\infty} Nph(E) * EQE(E)dE$$

2.2. Nature de la couche active

A priori, un dispositif photovoltaïque utilise un seul semi-conducteur pour absorber les photons et générer des charges libres. Les tentatives réalisées dans le cas de l'OPV utilisant ce concept se sont toutes soldées par des échecs. Les cellules solaires organiques utilisant un seul matériau ne permettent pas d'obtenir des rendements supérieurs à 0.5 % car ces dispositifs sont inaptes à générer suffisamment de charges libres [7].

Contrairement aux semiconducteurs inorganiques, suite à une excitation les matériaux organiques ont tendance à générer des paires électrons-trous fortement liées (quasi-particule appelée exciton de Frenkel) qui se dissocieront difficilement de manière spontanée. Ceci est directement lié à l'énergie de liaison des excitons n'excédant pas la dizaine de meV pour les matériaux inorganiques [8] contre plusieurs dizaines pour les matériaux organiques [9], [10]. La température ambiante permet de dissocier les excitons si leur énergie de liaison est inférieure à 25 meV, expliquant la génération spontanée de charges libres dans les semiconducteurs inorganiques performants (Si, AsGa). Afin de séparer les paires électrons-trous générées dans la couche active, les électrons doivent être transférés sur un niveau énergétique favorable sinon ils se recombineront et émettront un signal de luminescence (photoluminescence, PL) [11], [12]. La faible durée de vie des excitons impose une contrainte supplémentaire car elle limitera la longueur de diffusion à moins de 50 nm généralement [13], [14].

En 1986 Ching W. Tang présente un dispositif OPV utilisant le concept d'une jonction planaire (hétérojonction) entre deux matériaux organiques qui a permis d'atteindre un rendement de 1 % [15], [16]. L'accolement des deux matériaux a pour effet de générer un gradient d'énergie à l'interface lié à la différence entre les niveaux LUMO. Si cet écart est suffisamment grand les excitons peuvent se dissocier suite à leur création en transférant leurs électrons. Le transfert électronique a pour effet d'éteindre l'émission liée au phénomène de photoluminescence.

Le rendement des OPV est resté fortement limité durant une dizaine d'années en raison de la présence d'une seule interface permettant la séparation des excitons située au centre du dispositif (le reste de l'échantillon représente un volume mort). En 1995 Yu et al propose le concept de l'hétérojonction en volume où les matériaux sont mélangés dans un solvant afin d'obtenir un réseau interpénétré déposé en couche mince. Le mélange des matériaux a pour effet de multiplier les interfaces, dans ces conditions la couche active réalise son rôle de générateur de charges libres sur l'intégralité de son volume plutôt que dans une zone restreinte permettant l'obtention d'un rendement de 2.9 % [17]. Les différentes améliorations réalisées depuis les premiers dispositifs sont schématisées sur la Figure 9.



Figure 9 : Evolution de la structure des OPV : Simple jonction (gauche), hétérojonction planaire (milieu) et hétérojonction volumique (droite)

Le concept de l'hétérojonction volumique a été rendu possible après quelques années de développement. En 1985 Kroto et al synthétisent le fullerène C_{60} [18], un accepteur d'électrons dont les propriétés seront étudiées par Sariçiftçi et al au début des années 1990 [19], [20]. Les transferts des électrons entre un polymère et le C_{60} se produisent sur des échelles de temps de l'ordre de la femtoseconde [21], expliquant la diminution des recombinaisons d'excitons qui se produisent sur quelques nanosecondes. Pour des raisons de solubilité Yu et al utilisèrent un dérivé du C_{60} , le $PC_{60}BM$, synthétisé un an auparavant par Hummelen et al [22]. A partir de cette date le $PC_{60}BM$ fut utilisé comme une référence dans l'OPV car peu d'accepteurs d'électrons permettaient d'obtenir des performances équivalentes à l'époque. L'utilisation des hétérojonctions planaires est toujours d'actualité mais les dispositifs les plus performants à ce jour sont obtenus à partir d'une hétérojonction volumique qui est devenue un standard dans la communauté scientifique.

2.3. Mobilité et extraction des charges

Lorsque des charges libres sont présentes dans une cellule solaire elles doivent être extraites pour participer au courant généré. Afin d'optimiser l'extraction de ces charges plusieurs paramètres sont à prendre en compte.

2.3.1. Mobilité

La mobilité dans un semi-conducteur (notée μ) caractérise la capacité de celui-ci à transporter des charges lorsqu'il est soumis à un champ électrique (F) ou à un gradient de concentration lié à une distribution non-uniforme des charges dans celui-ci. Il s'agit d'un paramètre intrinsèque au matériau qui sera influencé par un nombre de facteurs multiples à l'échelle moléculaire (rupture de conjugaison, régularité de la chaine, ...) et à l'échelle de la couche mince (arrangement entre les molécules, présence d'impuretés...).

La description des niveaux énergétiques par des bandes plates n'est qu'une approximation grossière caractérisant un semi-conducteur idéal. Le caractère amorphe des semi-conducteurs organiques et la présence de défauts de différentes natures modifient les états énergétiques possibles. Une description plus complexe considère une répartition des états énergétiques suivant une gaussienne dont la largeur sera influencée par la pureté des matériaux. Le transport des charges dans ces structures se produit par sauts entre sites localisés [23] ayant pour effet de limiter la mobilité en comparaison avec les semi-conducteurs inorganiques. Une représentation du transport par saut des électrons dans la bande de conduction est présentée sur la Figure 10.



Figure 10 : Représentation schématique du transport par saut dans les semi-conducteurs organiques [23].

2.3.2. Transport des charges

L'extraction des charges peut être réalisée avec des métaux en contact avec la couche active mais sera optimale lorsque des couches d'interfaces (généralement des oxydes métalliques et des matériaux organiques dopés) sont insérées entre la couche active et les couches métalliques. Les métaux utilisés en tant que contacts électriques possèdent des travaux de sortie (noté Wf) qui ne sont pas toujours adaptés avec les niveaux énergétiques des couches actives. L'utilisation d'une couche d'interface permet de modifier le travail de sortie de l'électrode et garanti la collection d'un seul type de charge. Nous verrons par la suite que ces couches joueront un rôle multiple dans le fonctionnement du système en plus d'adapter les niveaux d'énergies. La différence de potentiel entre les travaux de sorties des contacts (notée Vbi) engendre un champ électrique au sein du dispositif. En considérant la couche active comme un matériau uniforme d'épaisseur d_{CA}, le champ électrique (F) pourra s'écrire en fonction de la tension imposée (V) aux bornes du dispositif :

$$(3) F = \frac{V - V_{BI}}{d_{CA}}$$

Le transport des charges dans un semi-conducteur peut se produire par diffusion (lié à une distribution non-uniforme des charges dans celui-ci) et par dérive (à l'aide d'un champ électrique). Kirchartz et al montre qu'il est possible d'estimer le mode de transport dominant dans une cellule photovoltaïque en comparant les longueurs parcourues par les charges si elles sont soumises à la diffusion ou à la dérive [24]. Ces longueurs se calculent à l'aide des équations (4) et (5) :

(4)
$$L_{diffusion} = \sqrt{\frac{\mu \tau k_b T}{q}}$$
 (5) $L_{dérive} = \mu \tau F$

Le temps de vie (τ) et la mobilité (μ) des charges doivent être maximisés pour optimiser les performances d'une cellule. Le produit de ces deux grandeurs est considéré comme un facteur de mérite traduisant la qualité d'une couche active, initialement pour le silicium amorphe [25] et plus récemment pour l'OPV [26] [27]. Les épaisseurs mises en jeux dans les technologies OPV sont de l'ordre de la centaine de nanomètre (100 nm à 300 nm) permettant l'établissement de champ électrique excédant 10⁵ V.cm⁻¹. La Figure 11 nous montre que les courants issus des mécanismes de diffusion sont négligeables devant les courant issus de la dérive des porteurs dans les cellules OPV (Le produit $\mu\tau$ pour la technologie P3HT:PC₆₀BM a été mesuré à 10⁻⁹ cm².V⁻¹ [27]).



Figure 11 : Evolution des longueurs de diffusion et de dérive des porteurs de charges en fonction du produit $\mu \tau$ pour une épaisseur de 10⁻⁶ m

3. Fonctionnement et limitations

3.1. Principe de fonctionnement

Lorsqu'une cellule solaire est soumise à un flux de photons, si l'énergie des photons incidents est supérieure à la largeur de la bande interdite ils seront absorbés par le semi-conducteur. Les électrons situés au niveau HOMO seront promus alors à un niveau supérieur (LUMO) et des excitons sont générés. (Figure 12-A1).

Suite à la génération d'excitons, il est nécessaire de les séparer en paire électrons-trous pour observer la production d'un courant (les excitons ont une charge neutre). La séparation des excitons en électrons et en trous libres se produira à l'interface donneur/accepteur (DA) ou la différence des niveaux LUMO permet une dissociation efficace. Après avoir diffusé, les excitons ayant atteint cette interface verront leurs électrons être transférés vers l'accepteur. Ils se trouvent dans un état appelé état de transfert de charge (CT pour charge transfert) (Figure 12-B1). Dans le cas où la largeur des domaines donneurs ou accepteurs est supérieure à la longueur de diffusion des excitons ceux-ci se recombineront radiativement (Figure 12-B2, flèches verte et violette).



Figure 12 : Schématisation du fonctionnement et des points limitants d'un dispositif OPV.

L'électron et le trou dans l'état CT sont encore liés et peuvent se recombiner de manière radiative ou non (Figure 12-C2, flèche rouge). Si les excitons dans l'état CT ne se recombinent pas ils se dissocieront en trous et électrons libres. (Figure 12-C1)

Une fois les charges dissociées, elles sont transportées dans leurs matériaux respectifs grâce au champ électrique présent et seront collectées par les électrodes (Figure 12-D1). Durant cette phase de transport certaines charges libres peuvent se recombiner ou être piégées (dans le donneur, l'accepteur ou les matériaux d'interfaces) et ne participeront donc pas au courant généré par le dispositif (Figure 12-D2, flèche jaune).

3.2. Phénomènes limitants – Mécanismes de recombinaisons

Nous venons de voir que pour générer efficacement un courant, les charges libres générées doivent s'extraire du système avant de se recombiner. Les recombinaisons sont inévitables dans une cellule photovoltaïque, certains mécanismes sont radiatifs (émission de photons) d'autres sont non-radiatifs et se manifestent par des vibrations à l'échelle moléculaire. Selon l'ampleur des recombinaisons radiatives et non-radiatives on retrouvera une influence sur la Voc, la Jsc et le FF.

3.2.1. Recombinaisons d'excitons

La recombinaison d'un exciton correspond à la relaxation de l'électron du niveau LUMO au niveau HOMO suite à l'illumination du semiconducteur et avant séparation des excitons (Figure 12-B2). Il s'agit d'un mécanisme de recombinaison radiatif qui se manifestera par un phénomène de photoluminescence.

Les recombinaisons des excitons se produisent rarement dans le cas des cellules solaires organiques performantes car ce mécanisme dépendra principalement de la morphologie de la couche active. Une morphologie optimale implique des réseaux D/A du même ordre de grandeur que les longueurs de diffusion des excitons. Rapprocher les sites de génération et de séparation permet multiplier le nombre de charges libres générées par une diminution de ces recombinaisons [21], [28].

L'influence de la morphologie sur les performances de dispositifs a été détaillée par Zusan et al (couche active à base de PBDTTT-C:PC₇₁BM). L'ajout d'une petite quantité de DIO est connu pour influencer la morphologie du mélange. Les couches actives possèdent initialement des agrégats de PC₇₁BM (Figure 13-c et Figure 13-d) visibles par une forte émission PL observée à 1.7 eV (Figure 13-b). L'ajout du DIO diminue l'intensité PL totale et l'émission liée aux fullerènes, la morphologie évolue et on observe la formation de chemins percolant entre fullerènes permettant d'optimiser le transport des électrons (augmentation de la mobilité (Figure 13-e)). Les performances (Figure 13-a) s'améliorent pour 0 % à 3 % de DIO suite à une amélioration du courant généré et du facteur de forme. Un trop fort pourcentage de DIO conduit à une réduction des performances liée à une diminution de la mobilité. Les spectres de PL ne présentent peu de variation entre 3 % et 10 % de DIO n'expliquant pas la diminution du courant (qui est due à la perte de chemin percolant) [29].



Figure 13 : a) Caractéristiques JV des dispositifs contenant 0 % à 10 % de DIO, b) Spectre de PL des dispositifs, c) morphologie de la couche active mesurée par AFM et d) schématisée ; e) influence du pourcentage de DIO sur la mobilité.

Ainsi lorsque la morphologie des OPV est optimisée, les excitons sont dissociés et les charges auront plus de chance de se recombiner suite au transfert de l'électron du polymère vers le fullerène [28], [30]. L'optimisation de la morphologie peut être réalisée à l'aide de la spectroscopie de photoluminescence, l'extinction de ce signal permet de conclure que la majorité des électrons excités dans le polymère sont transférés sur la LUMO du fullerène.

3.2.2. Recombinaisons des charges libres

Les recombinaisons des charges libres correspondent à tous les phénomènes de recombinaisons se produisant après la séparation des excitons. Elles peuvent se produire aussi bien en surface des matériaux que dans le volume et impacteront le FF, la Jsc et la Voc selon leur localisation dans l'empilement.

3.2.2.1. Recombinaisons dans le donneur ou l'accepteur

La théorie de Langevin est un formalisme permettant de décrire les recombinaisons entre un électron et un trou dans les semi-conducteurs de faible mobilité ($\mu < 1 \text{ V.cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) [31]. Cette théorie peut s'appliquer dans le cas des semi-conducteurs employés dans l'OPV car la mobilité excède rarement les 10⁻³ V.cm⁻²s⁻¹ [32], [33]. Langevin proposa que deux charges se recombineront si la distance les séparant est suffisamment proche pour que l'énergie d'interaction coulombienne (Ecb) supplante l'énergie thermique ambiante (Eth) responsable de leur mouvement. On peut de cette façon définir un rayon de coulomb (Rcb) qui correspondra à la distance où les énergies Ecb et Eth se compensent. Le rayon de coulomb

correspond à une section efficace décrivant la recombinaison d'un trou mobile avec un électron immobile et peut s'isoler de la manière suivante :

(6)
$$E_{cb} = E_{th}$$
 Et donc : (7) $\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r R_{cb}} = k_B T$
(8) $R_{cb} = \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r k_B T}$ Avec :
 ε_0 la permittivité du vide
 ε_r la permittivité du relative du matériau

La Figure 14-a) schématise le phénomène décrit par Langevin, la Figure 14-b) représente l'évolution du rayon de coulomb en fonction de la permittivité relative du milieu. A titre d'exemple la permittivité relative du PCBM est de 3.9 [34] ce qui fait que les électrons pourront se recombiner avec un trou si la distance les séparant est inférieure à 15 nm.



Figure 14 : a) Représentation du phénomène décrit par Langevin. b) Evolution de Rcb avec ε_r .[35]

Cette théorie suppose que les charges qui vont se recombiner se déplacent dans un milieu isotrope et permet de décrire correctement les recombinaisons prenant place dans un seul matériau organique [36]. La constante de recombinaison (noté $\gamma_{Langevin}$) dans ce cas s'exprime en fonction de la somme de la mobilité des charges dans le milieu et s'écrit :

(9)
$$\gamma_{Langevin} = \frac{q}{\varepsilon_r} (\mu_e + \mu_h)$$

3.2.2.2. Recombinaison à l'interface donneur/accepteur

L'optimisation des OPV tend à générer des tailles de domaines de l'ordre des longueurs de diffusion des excitons. Les électrons et les trous situés dans les fullerènes et les polymères peuvent encore s'attirer et se recombiner suite à la relaxation de l'électron dans le fullerène. Le taux de recombinaisons prévu par Langevin fait intervenir la mobilité des charges seulement dans le milieu de transport (Figure 15-a). Une modification a été proposée par Koster et al en 2006 afin de tenir compte de la différence de mobilité entre le donneur et l'accepteur (Figure 15-b) [37].

Si on considère qu'un électron (trou) dans le fullerène (polymère) est à une distance Re (Rh) de l'interface. Suivant les valeurs de Re et Rh, les charges auront une distance plus ou moins grande à parcourir avant de rencontrer l'interface. Le temps total pour que les deux charges se rencontrent à l'interface sera donc limité par les charges les moins mobiles dans leur milieu

de transport. L'équation du taux de recombinaisons ($\gamma_{Langevin}$) se verra modifiée dans le cas des recombinaisons aux interface DA et s'écrira :

(10)
$$\gamma_{Langevin} = \frac{q}{\varepsilon_r} min(\mu_e; \mu_h)$$

Lorsque les mobilités des trous dans le polymère et des électrons dans le fullerène sont différentes des pertes supplémentaires sont prévue sur le facteur de forme comme le montre la Figure 15-c.



Figure 15 : a) Phénomène décrit par Langevin. b) Phénomène décrit par Koster et al, b) Evolution du facteur de forme avec le rapport des mobilités selon Koster et al [37].

3.3. Inégalité des mobilités

Les pertes provoquées sur le FF liées à l'inégalité des mobilités entre trous et électrons ont été traitées par Tress et al de manière relativement détaillée via l'utilisation des équations de diffusion et dérive [38]. Dans le cas où la mobilité des électrons dans l'accepteur est égale à la mobilité des trous dans le donneur nous serons amenés à parler d'une mobilité effective. Lorsque la mobilité effective est faible la collection des charges libres sera fortement influencée par la tension imposée aux bornes du dispositif. L'application d'une tension modifie l'intensité du champ électrique régnant dans le dispositif. En Jsc, ce champ est relativement important alors qu'il est presque nul en Voc. Le facteur de forme sera limité par ce phénomène et une mobilité trop faible entrainera également une perte sur la Jsc (visible sur l'insert de la Figure 16-a).

Lorsque les mobilités sont inégales il faudra distinguer celle des trous dans le donneur (μ_h^D) et celle des électrons dans l'accepteur (μ_e^A) , la mobilité la plus faible limitant l'efficacité des dispositifs [38]. La modélisation d'une différence sur ces mobilités conduit à la formation d'un point d'inflexion proche du point de fonctionnement maximal sur les caractéristiques courant tension (Figure 16-a). Ceci provoquera une diminution drastique du facteur de forme. Une optimisation fine permet à l'inverse d'obtenir des FF records (Figure 16-b). De manière générale le rapport des mobilités $\left(\frac{\mu_h^D}{\mu_e^A}\right)$ ne doit pas être inférieur à 0.01 :



Figure 16 : Simulation d'une jonction planaire avec des mobilités variables. Lignes pleines : $\mu_h^D = 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ et μ_e^A varie de 10⁻⁶ à 10⁻² cm² · V⁻¹ \cdot s^{-1}Lignes pointillés : $\mu_e^A = 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ et μ_h^D varie de 10⁻⁶ à 10⁻² cm² · V^{-1} \cdot s^{-1} selon Tress et al [38].. b) Données expérimentales sur l'influence du ratio de mobilité sur le FF [39].

3.3.1.1. Sélectivité des contacts et recombinaisons de surface

Lorsque les excitons ont correctement été séparés en charges libres, on retrouvera un dernier mécanisme pouvant diminuer les performances des dispositifs PV, se produisant aux contacts. Nous avons vu que pour un fonctionnement optimal les trous et les électrons doivent être collectés sur deux électrodes distinctes. Afin de parfaire cette condition des couches d'interfaces sont introduites entre la couche active et les contacts métalliques.

Spies et al montre que l'utilisation d'un contact non optimal (à base de cuivre) provoque une perte de 0.2 Volt sur la Voc d'un dispositif OPV (couche active à base de PTB7-th:PC₇₁BM). Le contact décrit ici est parfaitement non-sélectif et impacte faiblement le FF et le courant [40]. Une interface non sélective pourra s'observer si les niveaux énergétiques ne sont pas optimisés, elle se traduira par la collection d'électrons et de trous sur un même contact, on parlera de recombinaisons de surface (schématisées sur la Figure 17-a). Les recombinaisons de surface sont caractérisées par une vélocité de recombinaison Sn (Sp) au contact avec la couche n (couche p). S possède les dimensions d'une vitesse (m.s⁻¹) et doit être idéalement le plus grand possible pour l'extraction des électrons par l'ETL et des trous par l'HTL et le plus petit possible pour l'extraction des trous par l'ETL et des électrons par l'HTL [40].



Figure 17 : Schéma a) et caractéristiques JV b) dans le cas d'un contact idéal (noir) et non idéal (rouge) [40] avec une vélocité de recombinaison infinie.

Une diminution de la vélocité des recombinaisons provoquera l'apparition d'un point d'inflexion autour de la Voc (Figure 18-a). Partant du cas idéal où S_p^A (la vélocité des trous à l'anode) est infinie, une forte réduction des performances s'observe suite à la diminution de la vitesse d'extraction [41]. Les porteurs de charges soumis au champ électrique dériveront selon leur signe jusqu'à rejoindre leurs électrodes. Dans le cas où le produit μ F est inférieur à la vélocité de recombinaisons (Sp), le contact fonctionnera de manière parfaite. A l'inverse si μ F> Sp le contact ne sera pas en mesure d'absorber le flot de charge qui s'accumuleront à l'interface (Figure 18-b).



Figure 18 : a) Effet des recombinaisons de surface sur la caractéristique JV d'un dispositif OPV. b) schéma des recombinaison de surface limitant l'extraction selon [41].

3.3.1.1. Recombinaisons non radiatives des charges libres - SRH

Les recombinaisons non radiatives correspondent à un cas de figure où les porteurs de charge se recombineront à cause de la présence de défauts dans le donneur, l'accepteur ou à une des interfaces. Les défauts dans un semi-conducteur peuvent se représenter comme des niveaux énergétiques discrets qui peuvent se comporter comme des pièges pour les électrons et les trous (Figure 19).

La première théorie sur le sujet a été présentée par Shockley et Read en 1952 qui publièrent un article concernant l'impact des défauts sur les propriétés électroniques des semiconducteurs inorganiques [42]. Le formalisme développé considère ainsi la capture d'un électron, d'un trou et leur émission par les pièges comme partie intégrante du fonctionnement d'une cellule solaire (Figure 19), on retrouvera des notions de section efficace et de temps de capture qui varieront suivant la nature des pièges.



Figure 19 : Procédé impliqué dans les recombinaisons SRH, a) capture et b) émission d'un électron, c) capture et d) émission d'un trou [42].

La quantification des recombinaisons radiatives et cruciale car la limite de la Voc d'une cellule solaire sera dépendante de ces mécanismes. Idéalement une cellule solaire doit maximiser les recombinaisons radiatives devant les recombinaisons non radiatives, la luminescence issue des transferts radiatifs est une des propriétés qui traduira l'absence de défauts dans une couche. La présence de pièges dans les OPV dépendra principalement de la pureté des matériaux, du procédé et de l'environnement de fabrication. Blom et al montre ainsi que les recombinaisons du type SRH peuvent s'imposer devant les recombinaisons radiatives, diminuant la Voc [43]. Street et al supposent la présence de recombinaisons radiatives [44].

La notion de mobilité mesurée sur un dispositifs PV complet ne sera pas forcément représentative de la mobilité des charges dans la couche active car les recombinaisons aux interfaces influenceront le transport des charges. Afin d'améliorer la compréhension sur cette variable des mesures résolues en temps sont nécessaires mais ne seront pas abordés ici.

3.4. Limite d'efficacité d'un dispositif PV

En 1961 Shockley et al présentent une étude portant sur la limite d'efficacité théorique d'un dispositif photovoltaïque en fonction de la largeur de la bande interdite [45]. Les hypothèses pour le calcul sont relativement simples ; on considère que chaque photon d'énergie supérieure à la bande interdite est absorbé avec une efficacité de 100 %, ils produisent des électrons qui sont collectés sans pertes. En Voc toutes les charges générées se recombinent et ceci doit se produire de manière radiative afin de maximiser cette tension. Le gap optique est l'unique variable influençant la Jsc, la Voc et le FF. Le courant généré suite aux hypothèses d'un fonctionnement idéal sera décrit par l'équation (11) :

(11)
$$J_{SC} = q \int_{E_g}^{\infty} \Phi_{soleil}(E) dE$$
 Avec : Φ_{soleil} : spectre solaire

La tension de circuit ouvert sera elle aussi proportionnelle au gap (via la Jsc), dans le cas idéal une relation logarithmique peut être définie (équation (12)) :

(12)
$$V_{OC} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{J_{SC}}{J_0} + 1 \right)$$
 Avec : J_0 : Courant de recombinaison

Le calcul du FF se fait en considérant que le courant traversant le système est redressé par une diode parfaite (n_{id}=1). Aucune perte résistive intervient pour son calcul et il correspondra au point optimum de l'équation (13) :

(13)
$$J = J_0 \left(e^{\left(\frac{qV}{kT}\right)} - 1 \right) - J_{SC}$$

Le cas des OPV utilisant le PCBM est différent, selon Kirchartz et al ces dispositifs possèdent une limite inférieure et nous devront prendre en compte [46]:

-Une réduction de 0.3 V sur la Voc liée à la différence des niveaux LUMO.

-Une réduction de la Jsc de 20 % et du FF de 15 % pour prendre en compte les limitations des semiconducteur organiques (mobilité faible, conduction des charges libres influencé par le champ électrique, ...).

Les comparaisons des limites théoriques des paramètres des caractéristiques JV pour les matériaux inorganiques (noir) et pour les OPV à base de fullerènes (bleu) sont représentées sur les Figure 20-a) à Figure 20-d). L'optimum de fonctionnement est plutôt large et une couche active possédant un gap compris entre 1.1 eV et 1.5 eV permettrait d'obtenir des rendements supérieurs à 30 % si on utilise les calculs de Shockley et al. Les performances sont réduites à 14 % si on tient compte des limites liées à la technologie OPV, le rendement optimal sera obtenu pour des semi-conducteurs organiques de plus grand gap (1,3 eV - 1,7 eV).



Figure 20 : Evolution du PCE (a), de la Voc (b), de la Jsc c) et du FF d) en fonction de Eg [46]. Le trait noir (bleu) correspond à la limitation pour les matériaux inorganiques (organiques).

Les rendements de la technologie OPV ont dépassé ces prévisions durant l'année 2018. Depuis quelques années de nombreux groupes se sont intéressés à l'utilisation de nouveaux accepteurs autres que les fullerènes (appelés NFA, Non-Fullerènes Acceptor). La principale motivation pour le développement des NFA vient de la faible absorption du PC₆₀BM dans le visible, limitant la quantité de courant généré.

L'utilisation des NFA par l'équipe de Song et al permis d'obtenir des Jsc de 27.5 mA.cm⁻² en utilisant une jonction à base de PTB7:IEICO-4F absorbant le rayonnement jusqu'à 1000 nm [47]. A ce jour, un bon nombre d'équipes sont maintenant capables de réaliser des cellules NFA dépassant les 12 % [47]–[50] et le rendement record de 14.2 % a été publié en mars 2018 (certifié à 13.9 %) [51]. Un autre record pour l'OPV a été annoncé dans Science en Aout 2018 par Meng et al en qui ont obtenu un rendement de 17.3 % via l'utilisation d'une structure tandem (empilement de deux systèmes PV sur une même surface) dont une des cellules utilisait un NFA comme accepteur (l'autre étant un fullerène).

4. Modélisation des dispositifs

Nous avons vu précédemment qu'un dispositif photovoltaïque verra le courant le traversant évoluer suivant la tension imposée. La modélisation de ce comportement peut permettre de prédire les limites d'efficacité dans le cas réel, tenant compte de la totalité des paramètres du système plutôt que ceux incombant l'absorbeur seul. Les modèles permettant d'expliquer la variation du courant avec la tension sont nombreux, certains utilisent les lois de génération et recombinaison et feront appel à un nombre de paramètres difficilement accessibles expérimentalement (modèles de « drift-diffusion »). D'autres modèles reposent sur l'utilisation de circuits électriques équivalents, ils permettent une description plus grossière mais s'avèrent utiles pour comprendre les principales limitations d'une technologie à l'échelle de la cellule et du module.

4.1. Modèle à une diode

Les exploitations des caractéristiques courant tension des dispositifs PV sont la plupart du temps réalisées via l'interprétation du modèle à une diode présenté sur la Figure 21. Dans ce modèle la couche active est représentée par un générateur de courant décrivant la propriété d'absorption (I_{ph}). Ce générateur est connecté en parallèle avec une diode décrivant les propriétés de redressement de la jonction (I_{diode}) et une résistance (Rp) décrivant la présence de court-circuit dans le système. L'électrode transparente et l'électrode supérieure possèdent une résistance interne et influenceront la résistance globale du dispositif, cela se traduit par la présence d'une résistance en série (Rs).



Figure 21 : a) Schéma du modèle à une diode

L'équation régissant l'intensité du courant à une tension donnée s'obtient suite à l'application de la loi des nœuds et de la loi des mailles (équation (14)). La dépendance courant-tension dans le noir sera modélisée par un circuit équivalent semblable où le générateur de courant n'existe plus (I_{ph}=0), dans ces conditions l'équation (14) devient l'équation (15) :

(14)
$$I = -I_{PH} + I_{01} \left(e^{\frac{q(V-I*R_S)}{n_{id}KT}} - 1 \right) + \frac{V-I*R_S}{R_p}$$

(15)
$$I = I_{01} \left(e^{\frac{q(V-I*R_S)}{n_{id}KT}} - 1 \right) + \frac{V-I*R_S}{R_p}$$

Ces équations font intervenir les résistances (Rp, Rs) ainsi que les paramètres n_{id} et l₀₁ qui décrivent le mécanisme de recombinaison dominant dans les systèmes PV. Ce modèle permet de décrire la caractéristique JV des dispositifs PV efficaces qu'ils soient issus des premières générations de cellules PV (silicium) ou des dernières (pérovskites, organiques) comme l'illustre la Figure 22 [52].



Figure 22 : Caractéristiques courant-tension expérimentales des dispositifs PV de différentes technologies (données issues de [53], [54]) et modèle à une diode (lignes pointillées noires).

L'équation (15) expliquant les dépendances JV dans le noir est constituée de trois régimes de fonctionnement suivant la tension imposée. Ces régimes peuvent être mis en évidence via l'utilisation d'une échelle semi-logarithmique pour le courant visible sur la Figure 23. La région 1 est dominée par la résistance parallèle, plus elle est faible et plus le courant dans ce régime sera important. La région 2 correspond à un régime où les charges sont injectées dans le dispositif, gouvernée par les paramètres de la diode. La région 3 caractérisera les pertes résistives dans la résistance série suite à l'injection de charges.



Figure 23: Caractéristique IV dans le noir avec présence de 3 régimes de fonctionnement

4.1.1. Facteur d'idéalité

Le facteur d'idéalité est un des paramètres clés permettant de caractériser un dispositif photovoltaïque. La méthode la plus utilisée pour la détermination de ce facteur consiste à mesurer la pente de la tension en fonction du courant (dans le noir). Une partie de cette dépendance possède une croissance exponentielle qui correspond au courant rectifié par la diode (région 2), on peut extraire le facteur d'idéalité et le courant de saturation via une simple mesure dans le noir si cette région est suffisamment large.

Afin d'améliorer la mesure du facteur d'idéalité, il est nécessaire d'augmenter la plage de tension accessible. Une des solutions est de calculer ce facteur comme la pente de la Voc en fonction du Isc (ou de la Jsc). En V=Voc, les effets de la résistance série sont nuls (toutes les charges se recombinent annulant le courant généré) ce qui permet d'élargir la région 2 et donc la gamme de tension viable pour déterminer n_{id} (la région 3 n'existe plus). Ce type de mesure est plus complexe que l'acquisition d'une simple caractéristique courant tension et nécessite plusieurs mesures dans des conditions d'illumination variables (pour obtenir plusieurs points Voc-Isc). En écrivant l'équation (14) en V=Voc, on obtient l'équation (16).

(16)
$$I_{sc} = I_{01} \left(e^{\frac{qV_{oc}}{n_{id}KT}} - 1 \right) + \frac{V_{oc}}{R_p}$$
(15) $I = I_{01} \left(e^{\frac{q(V-I*R_s)}{n_{id}KT}} - 1 \right) + \frac{V-I*R_s}{R_p}$

La comparaison des équations (15) et (16) nous montre qu'un recouvrement des caractéristiques courant tension dans le noir (15) avec les caractéristiques Voc-Isc (16) se produira dans les régions 1 et 2. L'écart attendu dans la région 3 est lié à la présence de la Rs dont l'effet est dominant dans les mesures dans le noir.

L'influence de la température sur la détermination du facteur d'idéalité par une mesure dans le noir ou sous illumination variable a été traitée sur différents matériaux de couche active par Carsten Deibel et Kristopher Tvingstedt [55]. Les dépendances Voc-Jsc des dispositifs utilisant le P3HT et le PTB7 superposées aux mesures JV dans le noir sont représentées sur les Figure 24-a) et Figure 24-b). Ces graphiques nous montrent que les dispositifs OPV suivent la superposition prévue par les équations (15) et (16). Le facteur d'idéalité est calculé comme étant la pente de chaque point de mesure Voc-Jsc et est présenté sur les Figure 24-c) et Figure 24-d). Ce facteur est relativement constant sur une large zone et la température ne l'influence pas ou peu. La chute observable aux fortes densités de courant s'expliquera par la présence de recombinaisons de surface qui réduisent la Voc. Le changement de comportement dans les faibles illuminations (< 0.1 A/m²) est inévitable et est lié à la présence de court-circuit.



Figure 24 : Correspondance entre caractéristiques JV dans le noir et caractéristiques Voc-Jsc pour a) le P3HT:PC₆₀BM et b) le PTB7:PC₆₀BM. c) et d) Evolution de la pente de la Voc en fonction de la Jsc pour le calcul du facteur d'idéalité

Une autre équation couramment utilisée pour calculer n_{id} utilise la dépendance de la Voc avec l'illumination plutôt qu'avec le courant généré. Cette méthode est proposée par Koster et al qui ont démontrés que la Voc pouvait s'exprimer en fonction des termes de génération, de dissociation et de recombinaisons sous la forme suivante [56] :

(17)
$$V_{oc} = \frac{E_g}{q} - \frac{KT}{q} ln\left(\frac{(1-P)\gamma N_c}{PG}\right)$$

Avec γ une constante de recombinaison, P la probabilité de dissociation des charges, G le taux de génération d'exciton, Nc la densité d'état dans la bande de conduction et Eg le gap.

Selon Koster et al, le taux de génération est la seule variable dépendante de l'illumination et donc l'équation (17) relie directement la Voc à l'intensité lumineuse. En V=Voc, toutes les charges se recombinent pour annuler le courant généré, cette équation prédit une pente de kT/q dans le cas de recombinaisons radiatives de charges libres (n_{id}=1). Si la pente est supérieure à 1, on a alors la présence de plusieurs mécanismes de recombinaisons (radiatives

et non-radiatives). L'équation (17) permet de simplifier le calcul de n_{id} car il s'agit ici d'un calcul de pente, l'utilisation de l'équation (18) est ainsi préférée [57], [58] :

(18)
$$V_{oc} = \frac{q}{KT} \frac{dVoc}{dln(illumination)}$$

Un facteur d'idéalité supérieur à l'unité a été vérifié expérimentalement par Heeger et al comme dû la présence de pièges dans la couche active [59]. Pour cela ils ont comparés un système de référence (PCDTBT:PC₆₀BM) et un système ternaire (PCDTBT:PC₆₀BM:PC₈₄BM), l'ajout du PC₈₄BM dans la couche active modifie la structure du système, le niveaux LUMO diminue avec l'augmentation du taux de PC₈₄BM. L'ajout de ce matériau n'est pas favorable pour la dissociation et le transport des charges dans la couche active car il provoque des barrières énergétiques comme le présente la Figure 25-a). La comparaison du facteur d'idéalité en fonction du taux de PC₈₄BM met en évidence une augmentation de n_{id} (et une diminution du J₀) avec le taux de PC₈₄BM (Figure 25-b et Figure 25-c) traduisant la sensibilité de ce facteur avec la morphologie/les recombinaisons dans la couche active. Le facteur d'idéalité est ainsi utilisé pour caractériser le degré de recombinaison assistée par des pièges dans les cellules solaires organiques [60].





Figure 25 : Diagramme des niveaux énergétiques du système PCDTBT:PC₆₀BM:PC₈₄BM. b) Dépendances de la Voc avec l'illumination du système PCDTBT:PC₆₀BM pour différents taux de PC₈₄BM

4.1.2. Courant de saturation

Le courant de saturation de la diode à historiquement été introduit par Shockley et al pour décrire les mécanismes de transport des porteurs de charge minoritaires dans les semiconducteurs inorganiques. Dans la physique des semi-conducteurs organique bien que le formalisme du modèle à une diode ait été réutilisé, les définitions du I₀ ne sont pas toujours claires et on retrouvera des variations suivant la nature de la couche active (hétérojonction planaire ou volumique).

Les travaux de Potscavage et al utilisent des hétérojonctions volumique et incriminent la présence d'un mauvais courant de saturation comme l'injection thermique d'électrons de la HOMO du polymère vers la LUMO du fullerène menant à des recombinaisons à l'interface donneur/accepteur [61], [62]. D'après leurs études, le courant de saturation de la diode dépendra de la température et d'une énergie d'activation. Afin de comprendre l'évolution de ce paramètre des mesures sous illumination variables contrôlées en température sont nécessaires.

Stephan Forrest et son équipe s'appuient sur un modèle à deux diodes et des mesures sous illuminations variables contrôlées en température pour décrire la présence des courants de saturation dans les OPV. Ils proposent que ces courants seraient dus aux recombinaisons des charges dans le donneur et dans l'accepteur suivant le niveau d'illumination, ce modèle sera décrit dans les prochains paragraphes [63], [64].

4.1.3. Résistance parallèle

Les caractéristiques Voc-Jsc présentées par Deibel et al (Figure 24) montrent une perte de la pente exponentielle aux faibles Jsc (et donc aux faibles niveaux d'illumination). Le facteur de mérite pour le fonctionnement des dispositifs PV sous les faibles irradiances est lié à la présence de court-circuit et se caractérise par la Rp.

Pour les dispositifs utilisant le mélange P3HT:PCBM la Rp doit être de l'ordre de 100 kOhm.cm² pour leurs permettre de conserver une bonne Voc sous les faibles régimes d'illumination selon Brabec et al [65]. La Rp n'aura presque pas d'effet sur la Voc à 1000 W.m-2 tant qu'elle reste suffisamment élevée (2 kOhm.cm² dans l'exemple Figure 26-a), elle symbolisera en premier lieu tout mauvais contacts dans un dispositif. Elle traduira dans certains cas l'absence d'une ou plusieurs couches et augmentera le courant dans le noir de la région 1 comme l'illustre la Figure 26-b [66].



Figure 26 : Influence de la Rp sur les caractéristiques Voc-illumination selon Brabec et al [65], influence du manque d'une couche sur la caractéristique dans le noir [66]

La résistance parallèle est un paramètre inhérent au procédé de fabrication d'un système PV, elle variera d'une technologie à l'autre et d'un fabricant à l'autre (avec un écart type plus ou moins important suivant la qualité du procédé) [67]. L'utilisation de couche d'interface permet de limiter les court-circuits et favorise le fonctionnement sous les faibles illuminations.

4.1.4. Résistance série

La résistance série traduira les phénomènes de pertes durant le transport des charges de la couches actives jusqu'aux contact extérieurs. Elle sera liée à la résistivité de l'électrode transparente, de l'électrode supérieur et à la résistivité des matériaux donneur et accepteur et des couches d'interfaces [68].

L'impact de la résistance série sur les performances d'un dispositifs PV se traduira par une diminution du facteur de forme puis du courant généré dans les cas les plus drastiques comme le montre Servaites et al [69] (Figure 27-a). Le courant sera influencé par la Rs uniquement lorsque le FF aura atteint sa valeur minimal (0.25) dans le cas du modèle à une diode. Les performances des dispositifs en fonction de la Rs (Figure 27-b) continuent de décroitre en raison de la diminution du courant lorsque le FF sera de 0.25.



Figure 27 : Influence de la Rs sur la Jsc et le FF a), le PCE et le FF b) d'une OPV à base de P3HT:PC₆₀BM.

La résistance série est une grandeur à optimiser en fonction de la quantité de courant qui sera générée par le dispositif. Les technologies silicium génèrent des Jsc autours de 40 mA/cm² et verront leurs FF limités pour des Rs supérieures à 1 Ohm.cm². La technologie OPV utilisant le PC₆₀BM sera plus tolérante sur les valeurs de Rs car les dispositifs génèrent 3 fois moins de courant généralement, ces différences sont présentées à titre d'exemple sur la Figure 28-a. Une résistance série de 10 Ohm.cm² dans le cas d'une OPV générant 10 mA/cm² garantit un FF de 0.70 à condition que la Rp soit suffisamment haute.



Tableau 1 : Evolution du FF en fonction de la Rs pour deux courants photogénérés

Rs Ohm.cm²	Jph = 40 mA.cm ⁻²	Jph = 10 mA.cm ⁻²
0.1	0.82	0.81
1	0.69	0.78
10	0.42	0.70
25	0.26	0.55
40	0.25	0.42
100	0.25	0.26

Figure 28 : a) Caractéristiques JV présentant l'évolution de la Rs pour une cellule générant 40 mA.cm-2 (bleu) et 10 mA.cm-2 (orange). b) Résumé de l'évolution du FF en fonction de la Rs calculé avec le modèle à 1 diode

b)

4.2. Modèle à deux diodes

Le modèle à deux diodes a été introduit dans le but d'obtenir une meilleure adéquation entre résultats expérimentaux et théoriques. La présence de défauts ou d'inhomogénéités dans une cellule provoquera des déviations sur les caractéristiques courant tension qui ne suivront plus le modèle à une diode. Une seconde diode (Figure 29) est donc insérée en parallèle avec la première, mathématiquement cela permet d'ajouter une croissance exponentielle (et donc un régime supplémentaire au fonctionnement) ou d'influencer la croissance induite par la première diode. L'équation du système est modifiée par l'ajout des paramètres de la deuxième diode (n_{id2} et l_{02}) et devient :



Figure 29 : Schéma du modèle à deux diodes

L'ajout d'une deuxième diode correspond à ajouter un deuxième facteur d'idéalité et un deuxième courant de saturation qui caractériseront les recombinaisons dans les zones défectueuses. Les défauts dans les couches des dispositifs PV peuvent avoir plusieurs origines suivant la technologie. Pour les cellules solaires utilisant des matériaux inorganiques on retrouvera des dislocations, changement de paramètre de maille, changement d'orientation de la maille (Figure 30) [70].


Figure 30 : Représentation des défauts dans du silicium micro-cristallin expliquant la présence d'une seconde diode dans le circuit équivalent [70]

Dans l'OPV une étude réalisée par Forrest et al nous montre que l'introduction d'une deuxième diode permettrait d'expliquer la présence d'une seconde pente exponentielle sur les dépendances Voc-Jsc [63]. Selon eux si on tient compte des recombinaisons entre les charges libres et les charges piégées dans le donneur et dans l'accepteur, on doit alors définir deux facteurs d'idéalité et deux courants de saturation (chaque couple représentant les recombinaisons dans le donneur (n_D, I_{0D}) et dans l'accepteur (n_A, I_{0A})). Ainsi, le courant traversant le dispositif se calcul à partir de l'équation (20) :

(20)
$$I = I_{0A} \left(e^{\frac{q(V-I*R_S)}{n_A kT}} - 1 \right) + I_{0D} \left(e^{\frac{q(V-I*R_S)}{n_D kT}} - 1 \right) - I_{ph}$$

Ce modèle prévoit notamment l'apparition d'une seconde pente pour des faibles illuminations lorsqu'on regarde la dépendance entre la Voc et la Jsc ou les dépendances dans le noir (Figure 31). Les auteurs ont bien pris en compte l'effet de la résistance série mais n'ont pas considéré l'effet de la résistance parallèle. La description des performances via ce modèle ne permet donc pas de décrire l'influence de court-circuit ohmiques et correspondra au fonctionnement d'un dispositif proche de l'idéalité. Les échantillons utilisés pour valider leurs hypothèses sont des jonction planaire de petite molécules évaporés.



Figure 31 : a) Caractéristiques Voc-qJx et FF-qJx (qJx pouvant être approximé par la Jsc). b) Caractéristiques JV dans le noir pour différentes températures [63].

Le modèle à deux diodes reste complexe dans la mesure où deux paramètres vont s'ajouter aux 5 paramètres du modèle à une diode. Il permet dans le cas des cellules PV d'expliquer la présence de deux mécanismes de recombinaisons qui agiront dans les régions 1 et 2 des caractéristiques dans le noir. Son utilisation dans l'OPV reste rare car les mécanismes de recombinaisons ne sont pas entièrement maitrisés et la deuxième diode peut être masquée par la présence de court-circuit.

4.3. Limitation de la mobilité

Les recombinaisons décrites par les paramètres de la diode expliquent correctement les caractéristiques courant-tension des OPV dans le noir et les dépendances Voc-Jsc sous illumination variable. Lorsque ces paramètres sont appliqués pour modéliser les mesures sous illumination un écart plus ou moins important peut être observé sur le FF selon la qualité du dispositif. On introduit ainsi la définition d'une efficacité de collection [71] liée à la présence d'un courant de recombinaisons qui sera dépendante de la tension :

(21)
$$J(V) = J_{ph} - J_{rec}(V) = \eta(V)_{coll} * J_{ph}$$

Le modèle couramment utilisé pour décrire le transport et l'extraction des charges par un champ électrique dans des matériaux possédant une mobilité réduite utilise l'équation de Hecht qui définit $\eta(V)_{coll}$ comme :

(22)
$$\eta(V)_{coll} = \frac{2\mu\tau(V_{bi}-V)}{d^2} \left(1 - e^{\left(-\frac{d^2}{2\mu\tau(V_{bi}-V)}\right)}\right)$$

Ce modèle a fait ses preuves dans les domaines des cellules photovoltaïques inorganiques [72], [73] et organiques [44] même si l'utilisation d'une valeur unique de la mobilité n'est pas forcément représentative de la mobilité des charges dans la couche active [46]. Considérer une valeur macroscopique de celle-ci (via la mesure aux bornes) permet de différencier les pertes résistives des pertes liées au courant de recombinaisons mais ne permet pas de prendre en compte les aspects développés par Tress et al sur l'inégalité de la mobilité entre trous et électrons [38].

5. Modules photovoltaïques organiques

L'étude et la fabrication de modules photovoltaïques constitue la suite logique après la réalisation de cellules OPV. Certaines limitations vont s'ajouter à celles des cellules, suivant le procédé de fabrication et les interconnexions utilisées.

5.1. Effet de l'interconnexion des cellules

Les modules photovoltaïques sont composés d'un ensemble de cellules connectées en série ou en parallèle, la connexion en série (parallèle) tendra à augmenter la tension (le courant) tout en maintenant le courant (la tension) constant(e). Le choix réalisé par un grand nombre de fabricants de modules PV est de connecter les cellules en série afin d'élever la tension pour permettre l'alimentation de systèmes électriques. Il n'y a pas de pertes réelles provoquées par la connexion en parallèle ou en série tant que les cellules possèdent des caractéristiques semblables comme l'illustre la Figure 32 [74]. La Figure 32-a (Figure 32-b) représente la connexion en série (parallèle) de 4 cellules permettant de multiplier la tension (le courant) par le nombre de cellules. Les performances mesurées sur les modules mettent en évidence une faible variation sur le PCE qui sera en partie comprise dans l'écart-type lié à la mesure.



Figure 32 : Connexion de 4 cellules en série a) et en parallèle b) et caractéristiques JV résultante [74].

Idéalement la caractéristique courant tension d'un module sera modélisable avec le modèle à une diode dont les paramètres ($R_{smodule}$, $R_{pmodule}$, $n_{idmodule}$ et $I_{0module}$) dépendront uniquement du nombre de cellules connectées. Dans le cas des cellules connectées en série les paramètres du module se calculeront à l'aide des équations (23) à (26) [75] :

$$(23) \quad n_{id_{module}} = \sum_{k=1}^{n_{cellule}} n_{id_k}$$

$$(24) \quad R_{s_{module}} = \sum_{k=1}^{n_{cellule}} R_{s_k}$$

$$(25) \quad I_{0_{module}} = \prod_{k=1}^{n_{cellule}} I_{0_k}^{\frac{n_{id_k}}{n_{id_{module}}}}$$

$$(26) \quad R_{p_{module}} = \sum_{k=1}^{n_{cellule}} R_{p_k}$$

Lorsque le module est composé de cellules inhomogènes, la caractéristique courant tension n'est plus prévue par un modèle utilisant un seul jeu de paramètres. Le circuit du module consistera alors en la répétition du circuit équivalent d'une cellule par le nombre de cellules composant le module comme le montre la Figure 32.

Nous décrirons dans la suite les modules OPV résultant de la connexion en série de cellules car il s'agit du mode de connexion le plus répandu à ce jour.

5.2. Géométrie des dispositifs

La surface d'une cellule OPV est définie comme la surface correspondant à l'empilement des différentes couches la composant (appelée surface active). Les modules OPV posséderont une surface morte qui sera liée à la largeur de l'interconnexion entre deux cellules. Il est ainsi courant de définir au moins deux termes surfaciques pour caractériser un module OPV. On retrouvera la surface active (S_{active}) qui correspondra à la surface de l'empilement de chaque cellule et la surface inactive (S_{inactive}) correspondant la surface perdue à cause des interconnexions comme le montre la Figure 33.



Figure 33 : Représentation des surfaces active et inactives dans les modules OPV

On peut ainsi définir un taux de remplissage (appelé GFF) comme le rapport entre la surface active et la surface totale des modules (équation (27)). Le rendement de la surface totale $(\eta_{s_{total}})$ des modules s'écrira en fonction du GFF et du rendement de la surface active $(\eta_{s_{active}})$ et suivra l'équation (28) :

(27)
$$GFF = \frac{S_{active}}{S_{active} + S_{inactive}}$$
 (28) $\eta_{S_{total}} = GFF * \eta_{S_{active}}$

5.3. Limitation de la résistance série

La direction dans laquelle s'écoule le courant généré correspondra à la largeur des cellules et sera limitée par la résistivité du TCO utilisé. McGehee et al nous montre ainsi que les pertes liées à la résistance série du TCO provoqueront une diminution de la largeur optimale dans le cas d'une cellule générant un courant de 20 mA.cm⁻² (Voc = 0.71 V et FF = 0.71). La Figure 34 présente ainsi l'effet d'une variation de la largeur W pour différentes résistivités de l'ITO mettant clairement en évidence la présence d'un optimum sur les performances qui diminuera lorsque la résistivité du TCO augmentera [76]. Le faible rendement observé lorsque W tend vers 0 cm est lié aux pertes provoquées par le GFF, celui-ci n'étant pas optimisé pour les faibles largeurs.



Figure 34 : Effet de la Rs sur les performances normalisées d'une cellule OPV en fonction de la largeur W [76].

La résistivité du TCO influencera les pertes résistives dans les zones actives et inactives. Lorsque la largeur de l'interconnexion augmentera nous observerons des pertes supplémentaires liées à la résistivité de ce contact. En plus de diminuer les pertes liées au GFF, la diminution de la largeur d'interconnexion permettra d'obtenir des rendements élevés via une diminution de la Rs comme le montre Seeland et al (Figure 35) [77].



Figure 35 : Effet de la largeur d'interconnexion sur les performances d'une cellule OPV (PCDTBT:PC70BM) [77]

6. Caractérisations avancées

Le suivi des performances à l'aide d'une caractéristique courant tension permet seulement de connaitre les performances d'un dispositif. L'utilisation de méthodes de caractérisation supplémentaires permet d'améliorer la compréhension sur les possibles limitations présentes dans les systèmes PV.

6.1. Variation des performances avec le niveau d'illumination

La puissance solaire incidente traversant un dispositif PV variera du matin au soir. Elle sera influencée directement par le soleil et indirectement par la présence des nuages. Un système

PV possédera idéalement 5 régimes de fonctionnement suivant la puissance incidente. La Figure 36 représente les caractéristiques IV d'un dispositif PV mesuré sous une très faible illumination (A) jusqu'à une très forte illumination (E) [25]. Le dernier graphique présente la variation du FF et de la Voc associé aux différentes caractéristiques IV sur toutes les puissances d'illumination. Ce type de caractérisation permet, comme nous l'avons vu dans la partie 4, d'étudier avec plus de précision la présence des recombinaisons assistées par les pièges ou la présence de recombinaisons de surface qui peuvent être décrites par le facteur d'idéalité.



Figure 36 : Evolution de la caractéristique IV pour les différents régimes d'illuminations, caractéristiques Voc-Isc et FF-Isc correspondante (bas droite)

Dans le régime A, l'illumination est très faible, peu de charges libres sont générées dans le dispositif et la caractéristique IV est dominée par la Rp (le FF est limité 0.25). La Voc des dispositifs est prévue par la loi d'Ohm et correspondra au produit de la Rp par le courant de court-circuit (Voc=Rp*Isc).

Augmenter l'illumination permet d'atteindre un régime transitoire (régime B) qui se manifestera par une augmentation brutale du FF. La résistance parallèle limite encore le FF mais n'a plus d'impact sur la Voc dans ce régime et la caractéristique JV présentera un faible redressement du courant.

L'augmentation de l'illumination après cette transition nous amène au régime C ou les dispositifs photovoltaïques présentent leur plus haut rendement. Le facteur de forme est influencé par les résistances mais atteindra sa valeur maximale dans ce régime, l'extraction des paramètres de la diode à l'aide des représentations Voc-Isc est ainsi réalisée dans cette région.

Le régime D comme le régime B correspond à un régime de transition où les dispositifs commencent à être fortement impactés par les effets de résistance série. Le facteur de forme chute brutalement avant de se stabiliser sur sa limite basse (0.25). La limitation liée à la résistance série apparait car d'avantage de photons impactent la couche active, la Rs dans ce

régime n'est plus optimisé par rapport au courant généré mais n'impactera pas le courant de court-circuit.

L'augmentation de l'illumination après le régime D exacerbera les effets liés à la Rs, la forte quantité de photons permet de générer un courant important qui sera limité par cette résistance. Le FF dans ce régime n'excède pas 0.25 et le courant de court-circuit sera prévu par la loi d'ohm et se calculera en fonction de la Voc : Isc=Voc/Rs

Les variations du facteur de forme en fonction du niveau d'illumination peuvent être prévues par des lois empiriques [52], [78]–[80]. Partant de la considération que le FF possédera une limite supérieure (FF₀), si les effets résistifs sont absents, il devrait être presque constant dépendamment seulement de la Voc selon la dose de photons reçue. L'ajout des termes résistifs explique correctement les croissances et décroissances abruptes observées dans les régimes B et D et l'équation (29) permet de prévoir les dépendances FF-Isc dans les régions B, C et D :

(29)
$$FF(Rs, Rp) = FF_0 \left(1 - \frac{RsIsc}{Voc} - \frac{Voc}{RpIsc}\right)$$

Les caractérisations courant-tension réalisées sous illumination variable permettent une extraction plus correcte des paramètres du circuit équivalent contrairement à une caractéristique dans le noir (vue dans la partie 4.1.1). Plusieurs systèmes permettent de faire varier l'illumination incidente, certains groupes utilisent des filtres de différentes densités optiques avec un simulateur solaire [81], d'autres ont recours à des matrices de LED dont l'illumination est contrôlée par la tension imposée à leurs bornes [82].

6.2. Spectres de luminescence

6.2.1. Photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence a longtemps été utilisée afin d'évaluer la dissociation des excitons dans les OPV. La PL est un phénomène physique inévitable dans les semiconducteurs. Pour les technologies OPV l'intensité de la PL permet de quantifier directement la quantité d'excitons qui se recombineront radiativement (suite à une excitation supérieure au gap)

Dans l'OPV de nombreuses études ont montré que l'intensité d'émission PL variera avec le mélange des matériaux donneur et accepteur. Une optimisation du ratio des deux matériaux permettra de maximiser les performances et se traduira par l'extinction de l'émission PL comme le montrent les Figure 37-a) et Figure 37-b) [83].



Figure 37 : Influence du mélange donneur: accepteur sur les performances a) et l'émission PL b) de cellules à base de PCDTBT:PCBM [83]

Une règle d'or dans l'OPV tend à exclure les matériaux dont la PL subsiste après contact avec un accepteur d'électrons. Certains accepteurs ne permettent pas une extinction efficace du signal et le courant photogénéré dans ce cas est relativement faible lorsque ces matériaux sont intégrés dans un système PV comme l'illustre les Figure 38-a et Figure 38-b [84]. Ainsi la PL est une méthode rapide et efficace pour évaluer les performances d'une couche active et a l'avantage de pouvoir être réalisée sans utiliser un système complet (sans couche d'interface et sans électrodes) [83].



6.2.2. Electroluminescence

L'électroluminescence (EL) peut se définir comme l'émission d'une radiation par un semiconducteur suite à l'injection de charges libres dans celui-ci. Il s'agit tout simplement du principe de fonctionnement d'une LED où l'émission EL est caractéristique des recombinaisons radiatives dans le système.

Les spectres d'émission EL ont permis de mettre en évidence la présence de l'état de transfert de charges via l'observation d'un signal de luminescence dont le niveau énergétique correspond à la différence entre les niveaux HOMO du donneur et LUMO de l'accepteur [85]. La Figure 39-a présente à titre d'exemple le spectre d'EL du P3HT (rouge), du PC₆₀BM (noir) et du mélange avec un ratio 1:1 (gris et vert) faisant apparaitre l'émission de l'état CT à 1200 nm. La Figure 39-b est issue du même article et met en évidence la dépendance de la Voc

avec l'état de transfert de charge pour plusieurs matériaux de couche active (avec différents ratios). La linéarité observée entre les deux variables permet de confirmer l'origine de la Voc dans l'OPV comme liée à la différence des niveaux LUMO_{PCBM}→HOMO_{polymère} (lorsque les interfaces ne sont pas limitantes)



Figure 39 : a) Spectre d'électroluminescence du P3HT, du PC₆₀BM et du mélange P3HT:PC₆₀BM [85], b) relation entre la Voc et l'énergie de l'état CT pour différentes couches actives.

Le signal d'EL d'une cellule OPV ne sera pas toujours issu de recombinaisons radiatives au niveau de l'état CT et sera dans certains cas composé de plusieurs contributions provenant du polymère ou du fullerène (en plus de l'état CT). Faist et al montre que l'émission EL sera influencée par la différence des niveaux LUMO entre le polymère et le fullerène et variera avec le gap optique du polymère. Lorsque la différence entre les niveaux LUMO est supérieure à 0.35 eV, le spectre d'EL sera représentatif de l'émission de l'état CT et l'émission liée au polymère ou au fullerène ne s'observera pas (Figure 40-a et Figure 40-b). Lorsque l'écart entre les niveaux LUMO est faible le spectre d'EL sera composé de l'émission de l'état CT et du polymère (fullerène) si son gap optique est inférieur (supérieur) à 1.7 eV (Figure 40-c et Figure 40-d) [84].



Figure 40 : Origine de l'émission EL dans les OPV. a) et b) Δ LUMO > 0.35 eV et c) et d) Δ LUMO < 0.35 eV [84]

La réalisation de spectres d'électroluminescence et de photoluminescence permet dans un second temps la réalisation d'images d'EL et de PL permettant de cartographier ces phénomènes avec une résolution spatiale. L'imagerie de PL permet théoriquement de visualiser l'homogénéité de la couche active et l'imagerie d'EL permet de conclure sur le bon fonctionnement des couches d'interfaces dans les OPV [86].

6.3. Imagerie d'électroluminescence

L'imagerie d'électroluminescence a été introduite il y a plus d'une dizaine d'années, Fuyuki et al appliquèrent cette méthode sur des cellules silicium et ont mis en évidence d'une part la relation entre l'intensité d'émission EL avec la longueur de diffusion des porteurs de charges (Figure 41-a) [87] et avec la Voc (Figure 41-b) [88].



Figure 41 : a) Relation entre l'intensité d'émission EL et les longueurs de diffusion des porteurs de charge [87], b) Relation entre tension de circuit ouvert et intensité d'EL [88].

En 2007, Rau et al ont publiés deux principes de réciprocité entre le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque et d'une diode électroluminescente [89]. Le premier (équation (30) exprime la tension de circuit ouvert en fonction de l'efficacité quantique d'électroluminescence (EQE_{LED}) et la limite radiative de la Voc (V_{OC}^{rad}), le deuxième (équation (31)) exprime les dépendances spectrales entre l'émission EL ($\Phi_{EL}(E)$) d'une cellule PV avec son efficacité quantique externe (EQE(E)) et l'émission du corps noir ($\Phi_{bb}(E)$).

(30)
$$\Delta V_{OC} = V_{OC}^{rad} - V_{OC} = -\frac{kT}{q} ln(EQE_{LED})$$

(31)
$$\Phi_{EL}(E) = EQE(E)\Phi_{bb}(E) \left[e^{\frac{qV_j}{kT}} - 1 \right]$$

Dans le cas des études d'EL résolues spatialement (imagerie) l'équation exprimant le signal d'émission EL se voit ajouter une dépendance spatiale, l'équation (31) devient :

(32)
$$\Phi_{EL}(E, x, y) = EQE(E, x, y)\Phi_{bb}(E)\left[e^{\frac{qV_j(x, y)}{kT}} - 1\right]$$

La notion de longueur d'onde d'émission ne peut pas être connue avec précision lorsque l'EL est étudiée avec une résolution spatiale car le signal émis par les dispositifs est intégré sur l'ensemble du spectre d'émission. L'équation (32) se voit simplifiée, les termes EQE(E, x, y)et $\Phi_{bb}(E)$ sont regroupés dans une variable C(x, y) et on considère $qV_j(x, y) \gg kT$, ainsi on peut écrire :

(33)
$$\Phi_{EL}(x, y) = C(x, y)e^{\frac{qV_j(x, y)}{kT}}$$

L'équation (33) permet d'exploiter les mesures d'EL pour déterminer la tension locale en chaque point (x,y). Une dernière correction est nécessaire afin de prendre en compte l'efficacité quantique du capteur EQE_{cam} . Le signal détecté s'écrira donc :

(34)
$$\Phi_{d\acute{e}t\acute{e}ct\acute{e}}(x,y) = EQE_{cam} * \Phi_{EL}(x,y)$$

En utilisant l'équivalence entre courant injecté et l'intensité EL émise plusieurs équipes ont développé des approches permettant de cartographier la résistance série localement [90] ,[91], [92], [93].

6.3.1. Cartographies de la Rs

La cartographie de la résistance série peut se faire suivant plusieurs méthodes, nous décrirons ici celle développée par l'équipe d'Harald Hoppe qui permet de calculer la résistance série locale à partie de 2 images d'EL [93]. La première image doit être réalisée à une tension suffisamment faible pour que les effets liés à la résistance série soient négligeables, la deuxième image est réalisée à une tension où la Rs limite l'injection des charges.

La détermination de la constante C(x, y) est réalisée grâce à la première image d'EL. Cette image est réalisée à une tension suffisamment faible pour que la tension puisse être considérée constante sur l'ensemble du dispositif. De cette manière il est possible de calculer C(x, y) comme :

(35)
$$C(x,y) = \frac{\Phi_{EL1}(x,y)}{e^{\frac{qV_1}{kT}}}$$

La détermination de C(x, y) permet de déterminer la tension locale de l'image 2. Pour cela l'équation (33) est reformulée :

(36)
$$V_2(x,y) = \frac{kT}{q} ln\left(\frac{\Phi_{EL2}(x,y)}{C(x,y)}\right)$$

L'émission EL d'un dispositif PV est proportionnelle à la quantité de charges injectées. La densité de courant locale de la deuxième image peut s'écrire en fonction de l'intensité d'EL $(\Phi_{EL2}(x, y))$, du courant injecté I_{ext} et de la surface des pixels (S_{pixel}) comme :

(37)
$$J_2(x, y) = \frac{\Phi_{EL2}(x, y)}{\sum_{x, y} \Phi_{EL2}(x, y)} \frac{I_{ext}}{S_{pixel}}$$

Suite au calcul du courant injecté, on peut calculer la résistance série locale à partir d'une loi d'Ohm :

(38)
$$R_s(x, y) = \frac{V_{ext} - V_2(x, y)}{J_2(x, y)}$$

Seeland et al présentent ainsi l'application de cette série d'équation pour imager les paramètres du modèle à une diode sur une cellule OPV (couche active à base d'AnE-PV:PC₆₀BM). Partant de deux images d'électroluminescence (Figure 32-a) la procédure permet d'obtenir une image de la résistance série (Figure 32-b). Ces images ont des contrastes en totale opposition, les zones de faible émission EL correspondent à des zones ou les charges sont mal injectées à cause d'une Rs locale importante (et inversement).



Figure 42 : Image d'électroluminescence a) et cartographie de la résistance série b) selon Seeland et al [88]

6.3.2. Imagerie des OPV – Etudes qualitatives

Les premières images d'électroluminescences de dispositifs OPV utilisant une architecture inverse ont été réalisées par Hoyer et al en 2010 sur des modules de l'entreprise Konarka [94]. Les phénomènes d'électroluminescences et l'existence de l'état CT étaient déjà connus à l'époque (l'émission EL du module est liée à la relaxation des électrons de la LUMO du PC₆₀BM vers la HOMO du polymère). Les zones de fortes intensités de l'image d'EL Figure 43-b) n'ont pas pu être attribuées à un défaut particulier mais correspondraient à des courts-circuits, mis en évidence par une image acquise à une tension plus faible Figure 43-c) qui montre l'absence d'injection des charges dans le dispositif.



Figure 43 : Photographie du module Konarka a), image EL du même module (15V, 11mA/cm²) b), mise en évidence des défauts par une image à faible tension.

L'application de l'imagerie de photoluminescence et d'electroluminescence de manière combinée permet d'expliquer dans certains cas les différences de performances pouvant être observées sur des modules photovoltaiques. En 2012 Rösch et al présentent ainsi le bénéfice de ces deux méthodes d'imagerie pour expliquer l'absence de fonctionalité de certaines cellules OPV dans un module [95]. La comparaison de mesures courant tension réalisées sur

b)

deux modules OPV met en évidence une forte diminution de la Voc, de la Jsc et du FF dans le cas du module « batch 2 » (Figure 44), le module issu du « batch 1 » servant de référence. Les performances sont fortement réduites mais la mesure courant tension ne permet pas de connaitre l'origine de la défaillance.



Figure 44 : Caractéristiques courant tension des deux modules étudiés par imagerie PL et EL [95].

L'imagerie d'EL réalisée sur une partie du module a permis de mettre en évidence l'absence de signal sur le bord des cellules (Figure 45-b), significative de l'absence d'injection des charges localement. L'imagerie de photoluminescence (Figure 45-a) réalisée sur cette même zone présente un fort signal de PL et l'équipe conclut alors que la couche active est présente mais que le signal observé sur les bords pourrait être dû à la réflexion du signal d'excitation par l'électrode d'argent. Des images réalisées à l'aide d'un microscope optique (Figure 45-c) mettent en évidence l'absence du PEDOT:PSS sur les bords des cellules se traduisant par la diffusion de l'argent dans la couche active durant le procédé de fabrication.



Figure 45 : imagerie de photoluminescence a) et d'électroluminescence b) du module OPV "batch 2", image de la même zone réalisée au microscope optique c) [95].

L'absence du PEDOT:PSS et la migration de l'argent dans la couche active jusqu'au TCO ne permet pas aux modules de fonctionner avec l'intégralité des cellules le composant. Dans ce cas de figure le courant s'écoule du TCO vers l'argent et certaines cellules sont inactives (Figure 46-a) expliquant les performances réduites du module issu du « batch 2 » contrairement au module issu du « batch 1 » qui ne possède que des cellules fonctionnelles (Figure 46-b).



Figure 46 : Schéma de l'empilement du module défaillant issu du "batch 2" a) et du module fonctionnel b) [95]

7. Stabilité des dispositifs – Origine des dégradations

La stabilité est un point fondamental pour qu'une technologie soit considérée mature. Historiquement les dispositifs OPV n'étaient pas stables et se dégradaient durant les mesures sous illumination, rendant l'estimation du rendement parfois impossible. L'origine des pertes de performances dans les dispositifs PV sont nombreuses mais peuvent se classer dans deux grandes familles qui sont les dégradations intrinsèques et les dégradations extrinsèques.

- Les dégradations intrinsèques sont définies comme les pertes de fonctionnalité causées par une couche ou une interface, ou l'interaction avec l'illumination et la température. Les dégradations intrinsèques sont étudiées dans une atmosphère inerte.

- Les dégradations extrinsèques seront à l'inverse les mécanismes provoqués par l'humidité et l'oxygène. Ces mécanismes peuvent théoriquement être évités via l'utilisation d'une encapsulation (bloquant l'oxygène et l'eau).

Les pertes de performances en fonction du temps sont courantes dans les dispositifs OPV, ceux-ci posséderont généralement 3 périodes de fonctionnement plus ou moins marquées illustrées sur la Figure 47 [96]. La première région correspond à une forte diminution du rendement sur des temps relativement courts. Cette période appelée « burn-in » s'observera sur quelques dizaines d'heures, à l'issue de quoi les dispositifs présentent des performances stabilisées. La stabilisation obtenue après le burn-in permettra au dispositif de générer une puissance presque constante et s'étalera sur des périodes de temps variables selon la qualité du système. Le troisième régime est décrit par de fortes pertes sur le rendement se produisant en quelques heures. Ce régime sera induit en général par une faille dans l'encapsulation.



Figure 47 : Evolution du rendement d'un système PV après fabrication [96]

7.1. Stabilité sous illumination

Alors que les problématiques de perméation (dégradations extrinsèques) peuvent être résolues par l'utilisation d'une encapsulation adéquate, la stabilité sous illumination est essentielle et ne se résoudra que par un changement du ou des matériaux déficients. Les études de stabilité sur la technologie OPV sont relativement matures à ce jour et un bon nombre de phénomènes de dégradation ont été isolés. Le grand problème de la technologie OPV réside dans la multitude de configurations possibles pour la réalisation d'un dispositif (couche active et couches d'interfaces). Nous présenterons dans cette partie les mécanismes de dégradations liés à l'utilisation d'un polymère en association avec le PC₆₀BM avant d'aborder les mécanismes de pertes provoqués par les couches d'interfaces.

7.1.1. Dimérisation des fullerènes

La dimérisation des fullerènes est un phénomène reporté assez récemment et encore étudié par la communauté scientifique. Le $PC_{60}BM$ lorsqu'il est soumis à une radiation dans une atmosphère inerte tend à se dimériser. Deux monomères se joignent par des liaisons carbone (réaction de cycloaddition) modifiant les propriétés de la couche active [97]–[99]. La dimérisation provoquera une diminution du courant généré par les dispositifs, elle provoquera des pertes plus faibles sur le facteur de forme et n'aura pratiquement pas d'effet sur la tension de circuit ouvert.

En 2014, Distler et al présente une étude de dégradation suivie par des mesures de chromatographie en phase liquide (HPLC) permettant l'identification de dimères formés suite à l'illumination des monomères. La spectroscopie UV-visible leur a permis d'identifier la dimérisation par une variation de l'absorption dans l'ultra-violet. L'augmentation de l'absorption à 323 nm (Figure 48-a) est caractéristique de ce mécanisme et corrèle parfaitement avec les pertes observées sur le rendement comme le montre la Figure 48-b.



Figure 48 : a) Variation du spectre d'absorption suite à la dimérisation [97]. b) Corrélation entre les pertes observées et la variation de l'absorption normalisée à 323 nm [98].

Aucune longueur d'onde particulière n'influence la dimérisation des fullerènes, l'augmentation de l'absorbance variera avec la quantité de photons incidents (Figure 49) ce qui nous permet de conclure que l'encapsulation n'aura pas d'influence sur ce phénomène au long terme.



Figure 49 : Variation de l'absorbance normalisée avec le nombre de photons absorbés [100]

La présence de dimères dans un dispositif OPV provoque la présence de pièges pour les charges libres, selon Ma et al qui a identifié ces pièges grâce à la réalisation de mesure Voc-Isc sous plusieurs niveaux d'illumination [99]. Le facteur d'idéalité mesuré varie suivant la condition de vieillissement et on retrouvera davantage de dégradation dans le cas d'un vieillissement réalisé en Voc plutôt qu'en Jsc. Ces dégradations dans le cas des dispositifs P3HT:PC₆₀BM sont de 30 % sur la Jsc, 15 % sur le FF et 5 % de Voc dans le meilleur des cas. La présence de pièges entrainera la diminution de mobilité mis en évidence en 2014 par Distler et al [98]. Le burn-in dans le cas de la dimérisation variera entre 20 heures et 100 heures suivant les dispositifs utilisés et provoquera principalement une perte sur le courant plus ou moins importante selon le polymère utilisé [88].



La dimérisation n'est pas le seul phénomène lié au fullerène mais des solutions existent pour contrer ce phénomène. Ma et al proposent ainsi l'utilisation la pipérazine qui va éteindre la génération de dimères dans la couche active et stabiliser les performances des dispositifs sans pertes [99]. L'utilisation de polymères amorphes permet de bloquer ce mécanisme car le réseau interpénétré engendré par ces matériaux sépare d'avantage les fullerènes diminuant ainsi le risque qu'il réagissent entre eux comme le montre la Figure 50 [97].



Figure 50 : Evolution de l'absorbance normalisée en fonction du temps suivant la nature du polymère [97]

7.1.2. Photo-oxydation

L'oxydation d'un matériau organique suite à l'illumination se traduit généralement par une modification de sa structure moléculaire impactant ses propriétés optiques et électriques. Le mécanisme de photo-oxydation tend à modifier la répartition des niveaux énergétiques provoquant une diminution de la Voc. Ce phénomène a été confirmé expérimentalement sur des polymères de différentes nature crystalline par McGehee et al [101]–[103]. L'utilisation de polymères amorphes conduit systématiquement les dispositifs à perdre une partie de leur Voc lorsqu'ils sont illuminés contrairement aux polymères cristallins [102]. Les pertes de Voc sont fortement liées à la nature de l'hétérojonction, l'utilisation de polymères amorphe [103].



Figure 51 : a) Pertes induite sur la Voc suite à l'élargissement de la densité d'état. b) Influence de la cristallinité du polymère sur les pertes sur la Voc.

La photo-oxydation impactera aussi les fullerènes. Une première étude sur le sujet a été réalisée par le NREL en 2010. L'utilisation de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) permis de mettre en évidence la diminution du niveau LUMO des fullerènes en fonction du nombre d'atomes d'oxygène présents sur la molécule (Figure 52) [104]. Une réduction de ce niveau provoquera une diminution de la mobilité à cause de la présence de pièges électroniques.



Figure 52 : a) Influence du nombre d'oxygènes sur le niveau LUMO du fullerène. b) Schématisation des pièges électroniques provoqués par le PCBM oxydé [104].

En 2017, Durrant et al présentent une étude sur la quantité de PC₆₀BM oxydé limitant le fonctionnement des cellules OPV. Pour cela ils ont comparé les performances de dispositifs utilisant le mélange PCDTBT:PC₆₀BM (Figure 53-a) avec les performances de dispositifs possédant un taux variable de PC₆₀BM oxydé (appelé o-PCBM, Figure 53-b). La décroissance du rendement peut s'expliquer dans leur cas par une augmentation du taux d'o-PCBM dans la couche active réduisant Voc, Jsc et FF (Figure 53-c) [105].



Figure 53 : a) Caractéristiques JV des cellules à différents temps de dégradation. b) Caractéristiques JV des dispositifs avec différent taux d'o-PCBM. c) Evolution du PCE avec le taux d'o-PCBM.

Des mesures résolues en temps de photo-voltage et photo-courant ont permis de caractériser la présence de pièges dans les dispositifs ainsi que d'évaluer la mobilité des charges. L'oxydation du PC₆₀BM tendra à réduire la mobilité (Figure 54-a) et augmentera la densité de pièges (Figure 54-b). Ces mesures permettent de confirmer ce qui a pu être observé par le NREL, une réduction de la Voc s'observe suite à l'élargissement des niveaux énergétiques (Figure 54-c). L'oxydation des dispositifs utilisant le PC₆₀BM se traduit par une perte complète de fonctionnalité et a pu être redémontré par une deuxième équipe [106].



Figure 54 : a) Evolution de la mobilité et de la densité de pièges en fonction du taux de PCBM. Schématisation de l'impact du PCBM oxydé sur les niveaux énergétiques selon Durant et al[105]

Nous venons de voir que les dégradations dans les couches actives suivront deux principales tendances suivant la nature du polymère. L'utilisation d'un polymère amorphe avec le $PC_{60}BM$ permet d'éviter le phénomène de dimérisation reporté par Distler et al mais des pertes sur la Voc s'observeront suite au burn-in. L'utilisation d'un polymère cristallin permet à l'inverse d'éviter les phénomènes d'oxydation mais se traduira par la dimérisation des fullerènes provoquant des pertes sur le courant et le FF. D'autres mécanismes peuvent se manifester durant le vieillissement des dispositifs et se produiront aux niveaux des couches d'interfaces ou des électrodes.

7.2. Stabilité des couches d'interfaces et des électrodes

La stabilité des couches d'interface est primordiale pour obtenir des dispositifs stables dans le temps. Les architectures standards utilisent généralement de l'aluminium comme électrode supérieure et le TCO est en contact avec le PEDOT:PSS alors que les architectures inverses utilisent généralement une électrode d'argent comme électrode supérieure. L'utilisation de l'aluminium comme électrode se conclut généralement par une oxydation de celui-ci lorsque les dispositifs sont stockés à l'air sans encapsulation. L'oxydation se traduira par une modification du travail de sortie de l'électrode et provoquera des pertes irréversibles sur le rendement. L'utilisation d'une électrode d'argent permet à l'inverse d'obtenir des dispositifs stables à l'air (en l'absence d'illumination) comme l'illustre la Figure 55 [107], [108].



Figure 55 : Evolution des performances pour une architecture inverse (noir) et un standard (rouge) [108]

L'utilisation de l'imagerie d'EL sur des dispositifs utilisant une architecture standard a permis à Seeland et al de quantifier les dégradations liées à l'électrode d'aluminium de manière précise [86]. Des dispositifs sans encapsulation utilisant cette architecture ont été suivis sous illumination continue et dans le noir par imagerie d'électroluminescence et de photoluminescence. Les résultats présentés mettent en évidence deux mécanismes de dégradation, les mesures d'EL ont été réalisées afin de mesurer la surface active des dispositifs. Dans le cas du vieillissement dans le noir (Figure 56) les dispositifs voient leur surface active réduite par l'oxydation locale de l'électrode d'aluminium provoquant une barrière à l'injection et à l'extraction des charges (révélée par les mesures d'électroluminescence Figure 56-a). Lorsque le courant en court-circuit est corrigé par cette perte de surface, l'équipe observe une Jsc stable mettant en évidence une bonne stabilité de la surface active (Figure 56-c). Les mesures de photoluminescence ne montrent que peu de changements, confirmant l'absence d'oxydation de la couche active (Figure 56-b).



Figure 56 : Image d'électroluminescence a) et de photoluminescence b) des dispositifs vieillis dans le noir. Evolution de la Jsc, de la surface active et de la Jsc corrigée pour la perte de surface c).

Lorsque les dispositifs sont soumis à l'illumination, on observe une diminution de la surface active qui n'expliquera pas entièrement la diminution de la Jsc (Figure 57-c). L'imagerie de

photoluminescence (Figure 57-b) montre une diminution du signal de PL qui peut s'expliquer par l'oxydation d'un des matériaux composant la couche active. Contrairement aux dispositifs vieillis dans le noir, l'illumination provoque une diminution de la Voc qui peut être provoquée par l'oxydation des matériaux organiques. Les mesures d'électroluminescence révèlent quant à elles une diminution de la surface active rappelant le mécanisme observé lorsque l'illumination est absente (Figure 57-a).



Figure 57 : Image d'électroluminescence a) et de photoluminescence b) des dispositifs vieillis sous illumination. Evolution de la Jsc, de la surface active et de la Jsc corrigée pour la perte de surface c).

Ainsi l'utilisation de l'imagerie de photoluminescence et d'électroluminescence permet selon Seeland et al de différencier les deux mécanismes de dégradation observés sur les systèmes sous illumination. Le calcul de la surface active réelle des dispositifs permet de suivre l'évolution du courant dans la partie indemne et donc d'étudier avec plus de précision les pertes observées sur le rendement. Cette étude a notamment permis de mettre en évidence l'inhomogénéité des dégradations liées à l'oxydation de l'électrode d'aluminium dans les dispositifs utilisant une architecture standard.

Les architectures standards sont connues pour être instables et de nombreux mécanismes provoqueront une pertes de fonctionnalité, ceci dépendra évidement des matériaux mis en jeu [109] [110]. Les dégradations dans les architecture inverses sont elles aussi très dépendantes des matériaux utilisés [97], du procédé de fabrication [111] et des matériaux d'encapsulation utilisés [112], [113]. Ces architectures sont réputées pour être stables lorsqu'elles sont soumises uniquement à l'air ambiant (sans illumination) [114], [108]. La stabilité sous illumination dépendra fortement de la dose d'UV composant la lumière incidente. Un record de stabilité a pu être démontré par Sapkota et al en 2014. L'utilisation d'une lampe à plasma possédant peu d'UV permis d'obtenir des dispositifs retenant 90 % de leurs performances sur plus de 10 000 heures [112].

Chapitre 2. Partie expérimentale

Dans ce chapitre nous allons décrire les matériaux et les méthodes de caractérisations utilisés durant ce travail pour l'étude des dispositifs après fabrication et après vieillissement.

1. Elaboration des cellules et modules

1.1. Format et architecture des dispositifs

Les dispositifs étudiés dans ce travail sont issus de plusieurs procédures de fabrication et nous distinguerons trois types de dispositifs. Les cellules spin-coating (spin) ont été réalisées au CEA dans les locaux de l'INES (Le Bourget du Lac, France), les cellules biprocess (BP) sont issues d'un procédé d'enduction au déroulé (Roll-to-Roll ou R2R en abrégé) et d'un procédé laboratoire (Evaporation/Sérigraphie) et son fabriqués par Armor (La Chevrolière, France), enfin les modules R2R proviennent de la ligne de fabrication industrielle d'Armor. Tous les dispositifs sont fabriqués suivant l'architecture dite « inverse » présentée Figure 58, ce type d'architecture permet en effet d'obtenir une bonne stabilité en comparaison avec les architectures de types « standard », ces dernières souffrant principalement de phénomènes liés à l'oxydation de l'aluminium utilisé comme électrode supérieure et à la dégradation de l'ITO en contact avec le PEDOT-PSS [108], [114], [110], [109], [115].

On retrouvera certaines différences entre les dispositifs étudiés dans ce travail car selon la méthode de fabrication (spin ou R2R) la couche i+1 ne recouvrira pas entièrement la couche i. Le recouvrement des différentes couches peut avoir un impact sur le vieillissement de dispositifs non encapsulés. C'est le cas d'une étude réalisée par Chalal et al [116] qui démontre une meilleure stabilité dans le cas où la couche d'argent évaporée recouvre entièrement le système. Pour la fabrication des cellules spin, l'excédent de matière est retiré à chaque étape de dépôt laissant la couche déposée en contact partiel avec l'air (visible en Figure 59). Les dispositifs R2R (illustrés Figure 60) sont enduits de telle sorte que l'argent recouvre l'intégralité des trois premières couches de l'empilement, une résine (orange) permet d'isoler les couches entre elles et une gravure du TCO (trait noir) assure la reprise de contact. Les modules R2R sont réalisés via la connexion en série des cellules permettant d'augmenter la tension produite sans influencer le courant généré. La surface active est encadrée en rouge pour les deux types de technologies, des reprises de contacts (en jaune) sont réalisées dans le cas des cellules spin et leur présence sera décrite par la suite.



Figure 61 : Vue de profil des modules R2R résultant de la connexion en série des cellules

1.2. Matériaux utilisés

1.2.1. Matériaux pour la fabrication des OPV

Substrat et électrodes transparentes

Les dispositifs spin ont tous été réalisés sur des substrats flexibles « Flexshield 15 » fournis par Visiontek (Chester, Royaume-Uni). Ils ont une dimension $17*25 \text{ mm}^2$ pour une épaisseur de 175 µm. Ces substrats sont fournis avec une électrode transparente ayant une résistance carrée de 15 Ω .sq.

Les dispositifs R2R (cellules et modules) ont été réalisés sur un substrat souple muni d'un TCO possédant une résistance carrée de 8.5 Ω.sq (déterminée par une mesure 4 pointes).

Couche de transport des électrons (ETL)

La couche de transport des électrons est composée d'une suspension de nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) dans un alcool. Les nanoparticules présentaient des tailles variables allant de la dizaine à la centaine de nm.

Couche Active

La couche active utilisée dans ce travail suit le concept de l'hétérojonction en volume où deux matériaux (un donneur et un accepteur) sont mélangés dans un ou plusieurs solvants. L'accepteur d'électrons est le PC₆₀BM, le donneur sera appelé BHJ1. Pour la formulation des encres, les matériaux sont pesés avec une balance de précision XP105 fournie par Mettler Toledo (Columbus, Ohio, USA), mélangés avec un ratio massique (BHJ1:PC₆₀BM) de 1:2 dans un mélange de deux solvants. Une épaisseur de couche active de 300 nm a pu être obtenue en utilisant des concentrations de 15 mg/mL de BHJ1 dans le cas des cellules spin. Les pesées sont réalisées en boite à gants où les taux de H₂O et d'oxygène ne dépassent pas 1 ppm et 50 ppm respectivement. Une fois le mélange réalisé, les solutions sont agitées durant 20 h en

boite à gants à une vitesse de 700 rpm et chauffées à 65 °C. Une agitation de 3 heures à 85 °C est réalisée avant dépôt/enduction des formulations et la solution est déposée à une température de 45 °C.

Couche de transport des trous (HTL)

La couche de transport des trous est constituée d'un PEDOT:PSS dispersé dans un solvant aqueux. Deux additifs sont ajoutés à cette formulation permettant d'augmenter l'adhésion avec la couche active. Pour la réalisation des dispositifs spin les additifs sont mélangés avec le PEDOT:PSS trois heures avant dépôt (agitation à température ambiante et à une vitesse de 700 rpm).

Electrodes supérieures

Nous avons utilisé deux types d'électrodes dans ce travail, la première électrode est réalisée par évaporation sous vide de granulés d'argent (pureté > 99,999 %) fourni par Sigma-Aldrich. Le deuxième type d'électrode reposait sur le dépôt d'une encre d'argent (nanoparticules) par voie humide, étape réalisée dans les laboratoires d'Armor (sérigraphie).

Matériaux d'encapsulation

Afin de réaliser les encapsulations avec le procédé R2R un adhésif a été utilisé permettant de faire adhérer le matériau barrière aux dispositifs. Le matériau barrière et l'adhésif resteront confidentiels mais garantissent la non intrusion de l'oxygène et de l'eau sur des temps longs (> 1000 h).

1.3. Préparation des dispositifs

1.3.1. Cellules spin

Préparation des substrats – Gravure du TCO – Evaporation des contacts extérieurs

L'empilement PET/TCO est reçu par plaques de 1*1 m, découpée en substrat de 5*5 cm afin de permettre une manipulation plus aisée. Une partie du TCO est éliminée par gravure chimique (solution aqueuse d'acide chlorhydrique dilué) pendant que l'autre partie est protégée par un adhésif résistant à l'acide. Une fois la gravure réalisée, les substrats sont lavés par bain ultrasons (Fisher Scientific, Waltham, USA) à une fréquence de 45 kHz durant 10 min dans l'IPA (2 lavages) puis dans l'eau distillée (3 lavages) avant d'être séchés en étuve (Memmert, Schwabach, Allemagne) 1 heure à 100 °C. Enfin, un dépôt de chrome (10 nm) puis un dépôt d'or (40 nm) sont réalisés dans un bâti d'évaporation (Riber) à une pression de 10⁻⁶mbar afin d'obtenir les reprises de contacts. Les plaques sont ensuite découpées pour obtenir des échantillons aux dimensions 17*25 mm. Les étapes sont résumées sur les figures ci-dessous :



Figure 62 : Etape de fabrication des substrats PET/TCO. a) PET/TCO à réception. b) Motif du substrat suite à la gravure. c) Substrat après gravure et évaporation des contacts (en jaune)

Dépôt successif des couches composant l'empilement

Un traitement UV-Ozone (Jelight, Irvine, USA) d'une durée de 10 minutes est réalisé sur les substrats pour améliorer la mouillabilité du ZnO via la désorption des contaminants organiques et l'augmentation de l'énergie de surface du TCO. La couche est déposée à l'air par enduction centrifuge (spin-coating) Suss Microtec Delta 10+ (Munich, Allemagne) à une vitesse de 1000 rpm durant 60 secondes puis 2000 rpm durant 30 secondes avant d'être recuite à l'air 5 minutes à 140 °C. Ces conditions nous permettent d'obtenir une couche d'une épaisseur de 50 nm, mesuré par profilométrie mécanique (KLA-Tencor, San Jose, USA). Les substrats sont ensuite conservés en boite à gants (M. Braun, Garching, Allemagne) durant une nuit avant le dépôt de la couche active, de l'HTL et de l'argent.

La couche active est déposée en boite à gants (BAG) à l'aide d'un spin-coater SCS P6700 (Putten, Pays-Bas) à une vitesse de 1250 rpm durant 40 secondes avant un recuit à 120 °C durant 2 minutes en boite à gant. Ces conditions nous permettent d'obtenir une épaisseur de 300 nm variant sur 10 nm d'un bord à l'autre du substrat.

Le dépôt de l'HTL est réalisé à l'air (Suss Microtec) à des vitesses de 1500 rpm durant 23 secondes puis 3000 rpm durant 25 secondes. Un recuit (2 minutes à 100 °C) en BAG est effectué, nous permettant d'obtenir une couche de 180 nm d'épaisseur.

Suite au dépôt de ces trois couches, les cellules sont placées dans un évaporateur (MBraun, Garching, Allemagne) où 200 nm d'argent sont déposés à des vitesses comprises entre 0.6 nm/s et 0.8 nm/s sous un vide de 10⁻⁶ mbar. La Figure 5 récapitule les étapes de dépôt :



Figure 63 : Evolution de l'empilement pour chaque étape de dépôt/gravure. a) ETL b) Couche Active c) HTL d) Electrode supérieure (Argent)

Les nettoyages avec les différents solvants (gravure chimique) sont réalisés après recuit pour la couche active et avant recuit pour l'ETL et l'HTL. La surface finale de ce type de dispositifs varie entre 1.4 cm² et 1.6 cm² et est systématiquement remesurée à l'aide d'un réglet (précision de 500 μ m) pour éviter les erreurs sur le calcul de la Jsc.

Durant les vieillissements un adhésif conducteur « Solar tape 3007 » (3M, Maplewood, USA) a été utilisé afin de reprendre des contacts électriques à l'extérieur de l'encapsulation. Cet adhésif a été utilisé en contact sur les Chrome-Or afin d'éviter leurs usures mécaniques liées aux multiples mesures réalisées avec des pinces crocodiles.

1.3.2. Echantillons enduits par Roll-to-Roll

Les trois premières couches de matériaux utilisés pour les cellules spin-coating et pour les dispositifs roll-to-roll sont identiques mais on retrouvera des variations sur les formulations et les conditions de dépôt et de séchage en fonction de la technique de dépôt. Les températures de recuit des couches sont cependant similaires aux dispositifs spin. Les principales différences entre les deux types de dispositifs seront essentiellement sur le TCO et sur la nature de l'argent. En effet dans le cas des dispositifs R2R l'argent est enduit en ligne et ne possède donc pas les mêmes propriétés que l'argent évaporé (conductivité, réflectivité, épaisseur...). La nature du TCO aura aussi une influence sur le rendement des dispositifs via un impact sur la Jsc (pertes liées à la transmission de la couche) et sur le FF (pertes liées à la résistance série).

La fabrication des cellules biprocess se fait par enduction sur la ligne pilote (pour l'ETL, la CA et l'HTL) et le dépôt de la couche d'argent est réalisé en laboratoire par les équipes d'Armor. Cette couche d'argent sera dans un cas de l'argent évaporé d'une épaisseur de 150 nm et dans l'autre cas de l'argent enduit d'une épaisseur de 6 µm. La surface de ce type de dispositifs est de 1.15 cm².

Concernant les modules, toutes les couches sont déposées par la même machine d'impression et les reprises de contact sont effectuées en série permettant d'additionner les tensions des cellules tout en conservant le courant produit. Ces reprises de contact sont assurées d'un part par une gravure du TCO permettant d'isoler les cellules et d'autre part par le recouvrement de l'argent de la cellule C sur le TCO de la cellule C+1. La surface active des modules sera déterminée par la longueur de l'enduction de l'argent, dans notre cas les modules mesurent 1cm de long et possèdent donc une surface active de 4.6 cm².

1.4. Encapsulation

Les cellules et modules ont été étudiés nus et encapsulés, l'adhésif est déposé sur les deux faces du dispositif puis celui-ci est laminé entres deux couches barrières, la distance entre le bord de l'encapsulation et l'ensemble PET/TCO est de 1 cm.

2. Caractérisations IV

2.1. Simulateur Solaire Xénon

Afin de qualifier les performances des dispositifs étudiés durant ce travail, nous avons eu recours à l'utilisation de deux simulateurs solaires :

Les dispositifs non-encapsulés ont été mesurés en boite à gants (BAG) à l'aide d'un simulateur solaire Oriel[®] SP94043A conçu par Newport (Irvine, Californie, USA), l'illumination étant réalisée avec une lampe Xénon 450 W du fournisseur Ushio (Tokyo, japon). La tension est imposée aux bornes des dispositifs à l'aide d'un Multimètre SMU 2400 du fournisseur Keithley Instrument (Cleveland,Ohio, USA) et le courant est mesuré par un multimètre 34970A d'Agilent technologie (Santa-Clara, Californie, USA). Les acquisitions sont réalisées à l'aide d'un programme LabVIEW (National Instrument, Austin, Texas, USA).

Les dispositifs encapsulés ont été caractérisés à l'aide d'un simulateur Oriel[®] 92190 conçu par Newport (Irvine, Californie, USA) utilisant une lampe Xénon 1600 W du fournisseur Ushio (Tokyo, japon). La tension est appliquée à l'aide d'un multimètre SMU 2602A du fournisseur Keithley Instrument (Cleveland, Ohio, USA) et le courant est mesuré par un multimètre 34970A d'Agilent technologie (Santa-Clara, Californie, USA).

Les deux simulateurs sont contrôlés quotidiennement via la réalisation d'une dépendance courant-tension réalisée sur une cellule Silicium de référence (n°006-2013) provenant du Fraunhofer ISE. Une vérification mensuelle est réalisée à l'aide d'une seconde cellule silicium (n°007-2013) qui permet de confirmer la puissance délivrée par les lampes utilisées. Les vérifications réalisées avec les cellules silicium de référence permettent uniquement de qualifier la puissance globale fournie par le simulateur. Afin de vérifier l'adéquation entre le spectre solaire AM1.5G et le spectre du simulateur, une acquisition du spectre émis par les lampes Xénon est réalisée mensuellement. Cette vérification est faite à l'aide d'un spectrophotomètre fourni par Aescusoft (Fribourg, Allemagne). La puissance des lampes est ajustée au spectre solaire dans les régions spectrales où les matériaux absorbent (entre 400 nm et 800 nm). Les simulateurs utilisés sont définis comme simulateur de classe A selon le standard ASTM E927-10 de 2015 [117]. Ce standard implique que les spectres des lampes utilisés sont en adéquation avec le spectre solaire et les déviations n'excèdent pas 25 %. Les spectres des deux simulateurs utilisés durant ces 3 années de travail sont présentés sur les Figure 64 et Figure 65 (un gradient de bleu pour deux mois) et sont comparés au spectre AM1.5G (rouge) [5].



La différence de puissance pour les longueurs d'onde supérieures à 700nm n'aura pas d'impact sur les performances de nos dispositifs étant donné qu'ils absorbent le rayonnement incident pour des longueurs d'onde plus courtes. On peut noter un très bon accord entre le spectre solaire et les spectres produits par les lampes et une faible différence de puissance entre les deux simulateurs (illustré Figure 66). Le rendement des dispositifs mesurés en boite à gants sera légèrement sous-estimé en comparaison avec des mesures réalisées sur le simulateur hors boite à gants. Différentes campagnes de mesures nous ont montré une différence de moins de 10 % sur le rendement des échantillons entre les deux types de simulateurs.



Figure 66 : Evolution de la puissance des simulateurs Xénon

Protocole de mesure & d'analyse des dépendances courant tension.

Les cellules (spin et biprocess) ont été mesurées de la même façon qu'elles soient encapsulées ou non. Ainsi la tension aux bornes des dispositifs variait de -1.50 V à 1.50 V par pas de 0.05 V. Les modules 4 bandes ont été caractérisés avec des tensions variant de -2.00 V à 4.50 V par pas de 0.10 V. Ces conditions ont aussi bien été appliquées sous illumination que dans le noir. Les paramètres essentiels des dispositifs PV sont calculés à partir de régressions effectuées sur les courbes expérimentales :

- Des dépendances sous illuminations sont extraites la Voc (la Jsc) via une régression linéaire sur 3 points en J=0 (V=0). La puissance électrique délivrée est calculée en réalisant le produit de la tension par le courant. De cette représentation est extraite la puissance maximale (Pmax) et de cette Pmax on calcule le facteur de forme et le PCE à partir des équations vues dans l'état de l'art. Les résistances série (Rs) et de court-circuit (Rsc) sont calculées par une régression linéaire sur deux points dans leur régimes respectifs (en Voc + 0.5 V pour la Rs et en Jsc pour la Rsc).

- A partir des dépendances dans le noir on calcule la Rs lorsqu'on se place dans le régime passant (à V>Voc) et la résistance parallèle (Rp) lorsqu'on se place en V=0. Ces deux résistances sont extraites avec la même procédure que l'extraction des paramètres sous illumination.

Dans le cas où les performances étaient amenées à varier (en fonction de l'illumination, de la température ou de la tension appliquée) nous avons choisi de mesurer les échantillons sous illumination jusqu'à stabilisation des différents paramètres PV (plusieurs JV sont ainsi tracées à la suite). Les phénomènes réversibles d'injection, de transport et de collection ne seront pas systématiquement étudiés en raison de ce cyclage.

2.2. LED-VIM

Le LED-VIM est un équipement développé par le CEA permettant d'étudier la réponse courant-tension de dispositifs PV à différents niveaux d'illumination. Il s'agit d'un banc de mesure JV composé de 49 LED (matrice carrée de 7*7) de haute puissance permettant de mesurer la dépendance courant tension pour des illuminations allant du mW/m² au kW/m². Une série de miroirs est utilisée pour diriger le rayonnement incident sur une zone de 20 cm*20 cm de manière homogène et une caméra permet de vérifier l'homogénéité de l'émission pour les différents régimes d'illumination.

Le contrôle de la puissance lumineuse émise par les LED est réalisé en faisant varier la tension à leurs bornes et en mesurant l'intensité émise avec un spectrophotomètre (Aescusoft). La Figure 67a présente la loi de puissance qui a été établie permettant d'associer la puissance lumineuse émise par les LED avec la tension imposée à leurs bornes. Les spectres d'émissions ont été mesurés afin de vérifier l'invariance du rapport des pics d'émissions avec la puissance émise et sont présentés sur la Figure 67b.



Figure 67 : a) Variation de l'intensité émise par les LED en fonction de la tension appliquée à leurs bornes. b) Spectres d'émissions des LED pour différents régimes d'illuminations (de 10 W.m² pour le bleu clair à 5000 W/m² pour le bleu foncé)

Un Keithley (2651A) permet de mesurer la dépendance JV et un Keithley (2611B) permet de commander l'éclairage des LED de façon précise. Un multimètre Agilent (34970A) permet de mesurer les températures et d'activer l'éclairage des LEDs.

Pour la mesure des dispositifs, on étalonne systématiquement le banc en utilisant la valeur du courant de court-circuit mesurée sous simulateur solaire à 1000 W/m². Ce type de mesure n'est pas réalisé dans les mêmes conditions que sur les simulateurs solaires. En effet lorsqu'on est amené à réduire les intensités d'illumination, les paramètres tels que la Voc ou la Isc varient (de manière logarithmique et linéaire respectivement). Le pas de tension imposé doit donc être réduit afin de mesurer rigoureusement les dépendances courant-tension. Une mesure de l'Isc est réalisée afin de définir le calibre de courant à utiliser par les différents multimètres. Les tensions initiales et finales qui seront utilisées pour la mesure JV sont définies par rapport à la Voc de l'échantillon (100 points mesurés entre -0.1*Voc et 1.1*Voc).

Extraction des données

Une fois les différentes dépendances courant-tension réalisées, un programme Matlab (Massachusetts, USA) est utilisé pour extraire les Voc, Jsc, FF ainsi que les résistances Rs et Rp. La procédure utilisée est identique à celle de l'extraction des JV classiques, une fois ces données récoltées nous avons pu extraire les paramètres de la diode (n_{id} et J0) en appliquant des régressions sur les dépendances Voc-Jsc. La Rp sera prélevée aux faibles illuminations dans la zone où le FF sera égal à 0.25 et la Rs sera calculée aux fortes illuminations. Cet équipement a déjà fait ses preuves pour la caractérisation des technologies silicium et couche mince, un exemple de son utilisation peut être vu dans la littérature [82].

3. Outils d'analyse spectrale

3.1. Spectroscopie d'absorption UV-Visible

Les spectres d'absorption ont été réalisés avec un spectrophotomètre UV-2600 fourni par Schimadzu (Kyoto, Japon) muni d'une sphère d'intégration (ISR-2600Plus) permettant la prise en compte des composantes diffuse et directe. Un pas de 0.5 nm est appliqué sur une gamme de longueurs d'onde s'étalant de 200 et 1100nm. Une lampe deutérium permet de réaliser les mesures de 200 à 323nm et une lampe halogène est utilisée pour les longueurs d'onde de 323 nm à 1100 nm.

3.2. Spectroscopie de Luminescence

Photoluminescence (PL)

Les spectres de PL des matériaux ont été réalisés avec un spectromètre FL4500 provenant du fournisseur Hitachi (Tokyo, Japon) dont le montage optique est présenté sur la Figure 68. Les spectres ont été acquis à une vitesse de 240 nm/min entre 600 nm et 900 nm avec un pas de 1 nm pour les matériaux de la couche active. Les longueurs d'onde d'excitation ont été amenées à varier durant ce travail et seront précisées plus loin dans ce manuscrit, les fentes ont dû être ouvertes au maximum afin de maximiser le signal de PL provenant des échantillons.



Figure 68 : Montage optique spectromètre FL4500 pour les mesures de PL.

Figure 69 : Montage du spectromètre FL4500 pour les mesures d'EL

Un montage optique supplémentaire a été défini en cours de la thèse en raison d'artefacts optiques observés sur les spectres obtenus. Un filtre passe bas 550 nm (Edmund Optics, Lyon, France) a été monté entre l'échantillon et la source d'excitation (lampe Xe) et un filtre passe haut 600 nm (Edmund Optics, Lyon, France) a été monté entre l'échantillon et le détecteur (Photomultiplier). Ces deux filtres permettent de bloquer les composantes en $\lambda/2$ présentes dans le faisceau d'excitation qui faussaient une partie des spectres acquis.

Electroluminescence (EL)

Les spectres d'EL ont été réalisés avec l'équipement de PL, l'excitation est réalisée en injectant des charges dans les dispositifs à l'aide d'un Keithley 2400 (Cleveland, USA), la lumière provenant de la lampe Xénon est bloquée à l'aide d'un matériau absorbant adéquat (le schéma de principe est présenté Figure 69). Les spectres sont acquis à des vitesses de 1240 nm/min (entre 600 nm et 900 nm) pour éviter le plus possible les variations d'intensité EL dues à une variation de courant injecté aux bornes de l'échantillon. Ces mesures sont réalisées dans le domaine passant à des tensions supérieures à 1.50 V, les conditions de mesures seront rappelées dans la légende des spectres.

4. Méthode d'imagerie

4.1. Imagerie EL & PL

Composition de l'équipement

Les propriétés d'EL et de PL des dispositifs ont pu être caractérisées spatialement et nous avons utilisé pour cela un équipement (Lumisolar) conçu par Greateyes (Berlin, Allemagne) schématisé Figure 70. L'équipement est composé d'une caméra Si-CCD (GE1024 1024 BI MID), de deux lampes utilisant des LEDs de hautes puissances pour les mesures de PL et d'une alimentation TDK lambda permettant de contrôler la tension aux bornes des LED. Un Keithley 2602A est utilisé pour réaliser les mesures d'EL et permet d'appliquer la tension aux bornes de l'échantillon. Enfin deux types de filtres (Edmund Optics, Lyon, France) sont utilisés (un passe haut 650 nm et un passe bande 800 nm-850 nm) permettant la sélection spectrale du signal de PL. Enfin un objectif est utilisé pour adapter les distances focales et les ouvertures et est placé entre l'échantillon et l'ensemble {filtre, capteur Si-CCD}



Figure 70 : Schéma de l'équipement d'imagerie de PL et d'EL utilisé durant ce travail.

Caractéristiques techniques

Les LEDs permettent de réaliser une excitation homogène sur les dispositifs seulement si elles sont correctement alignées. Pour cela il faut réaliser une mesure à vide et vérifier que l'image obtenue est homogène sur les deux directions spatiales (x et y) via le tracé du profil du signal. Une vérification supplémentaire pour le suivi de l'équipement consiste à mesurer la puissance émise ainsi que la répartition spectrale de cette puissance pour assurer une bonne reproductibilité des mesures. La mesure de la puissance des LED a été réalisée à l'aide d'un pyranomètre de chez Kipp & Zonen (Delft, Pay-Bas), le spectre a été réalisé à l'aide de l'Aescusoft. A réception de l'équipement, les LED vertes émettent une puissance totale de 807 W/m² répartie entre 450 nm et 600 nm avec un maximum à 520 nm comme l'illustre la Figure 71. Ce type d'excitation est très bien adapté aux matériaux organiques utilisés dans le PV (qui possèdent la plupart du temps un maximum d'absorption dans le visible). L'efficacité quantique (EQ) de la caméra issue des données fournisseurs est représentée Figure 72 et met en évidence l'aptitude du capteur Si-CCD à détecter les longueurs d'onde du visible et du

proche infrarouge (EQ >50 %). L'objectif utilisé possède une transmission supérieure à 80 % pour les longueurs d'onde comprises entre 500 nm et 1000 nm.



Les images obtenues permettent de visualiser la présence de défauts de différentes natures dans les échantillons. Nous verrons l'utilisation détaillée de cet équipement sur nos dispositifs ainsi que l'impact des conditions de mesure dans les chapitres suivants.

4.2. Microscopie à balayage électronique & microanalyse X

La microscopie à balayage électronique (MEB) a été utilisée pour obtenir des clichés à des résolutions du µm. L'équipement « NanoSEM 630 » est fourni par FEI (Hillsboro, USA) appartenant maintenant à Thermo Fisher Scientific (Waltham, USA). Les mesures ont été réalisées à une pression de 0.8 mbar dans une atmosphère chargée en eau permettant d'étudier des couches isolantes sans les détruire. Le faisceau d'électrons incidents était accéléré à une vitesse de 7 kV. La caractérisation de la composition chimique des couches a été réalisée avec l'outil de microanalyse X (détecteur EDX) du même équipement. La distance de travail utilisée durant toutes les mesures est de 6.5 mm ± 0.5 mm.

4.3. Traitement des images

Les images acquises avec les différents équipements d'imagerie peuvent être traitées informatiquement afin d'en faire ressortir les informations qu'elles contiennent.

Les images acquises avec l'équipement d'imagerie de luminescence nécessitent un premier traitement afin d'améliorer le contraste, pour en faire ressortir les principaux défauts. Pour cela toutes les images sont préalablement sauvegardées sous un format TIFF (encodage 16 bit, 65536 nuances de gris) qui permet de conserver la majorité des informations issues de la mesure. Afin de pouvoir comparer les images entre elles, les acquisitions seront réalisées dans les mêmes conditions expérimentales. Les niveaux de gris sont ajustés pour chaque ensemble d'images présenté dans ce manuscrit et une échelle sera systématiquement présentée pour apprécier les différences d'intensités d'une image à l'autre.

Plusieurs procédures de traitement d'images ont été utilisées pour quantifier les défauts présents dans les clichés réalisés. Les traitements d'images ont été réalisés avec le logiciel ImageJ (Institut Américain de la Santé, Bethesda, USA), largement utilisé dans le domaine de

l'imagerie médicale. Nous présenterons dans le chapitre suivant les méthodes de traitement d'image utilisées qui ont pu être automatisées grâce au langage IJM (ImageJ Macro language) [118].

Chapitre 3. Modélisation des dispositifs OPV

Nous avons vu dans la littérature que des méthodes de caractérisation telles que l'acquisition de courbes JV sous une variation logarithmique de l'illumination [55] [26], l'imagerie d'électroluminescence et de photoluminescence [86], [95], [119] peuvent nous donner davantage de renseignements sur l'état d'un système en vieillissement qu'une mesure JV classique réalisée sous 1000 W/m². Dans ce chapitre nous allons détailler les méthodes de caractérisation et de traitement de données qui ont été développées durant ce travail. Nous présenterons dans un premier temps la modélisation des dispositifs et les impacts détaillés que peuvent avoir les composants du modèle sur les performances des cellules et sur la mise en module, avant d'aborder les méthodes de spectroscopie, d'imagerie et de traitement d'image.

1. Choix du modèle et méthode de résolution

La modélisation électrique des dispositifs présente un bon nombre d'avantages pour comprendre le fonctionnement des cellules PV et des effets d'échelles existant entre cellules et modules. Dans cette partie, nous allons détailler le modèle à une diode ainsi que l'impact que peuvent avoir les paramètres de ce circuit sur les performances d'un dispositif PV. Certains résultats sont déjà connus de la littérature mais cette démarche a été appliquée à la technologie OPV d'Armor afin de comprendre les limitations dont souffrent les dispositifs issus du procédé roll-to-roll. Ce travail nous a permis dans un second temps d'aborder le problème à l'échelle du module et d'étudier l'impact de l'inhomogénéité des cellules composant un module.

1.1. Modèle à une diode

Pour des questions de simplicité et parce que le sujet n'est pas clos dans la littérature, nous avons choisi de simuler les performances de nos cellules à l'aide du modèle à une diode. Ce modèle a déjà fait ses preuves dans les technologies matures utilisant le silicium et permet d'expliquer le comportement d'un bon dispositif PV qu'il soit issu des technologies OPV, pérovskite ou couches minces à base de CdTe ou CIGS comme l'a présenté récemment Martin Green [52]. La résolution du circuit équivalent du modèle à une diode se fait en quelques lignes de calcul suite à l'application de la loi des mailles et de la loi des nœuds, détaillées cidessous :


Le calcul des points courant-tension à partir de l'équation (42) reste difficile à réaliser car il s'agit d'une équation transcendante (on parlera alors d'équation implicite). Plusieurs méthodes permettent de s'approcher d'une solution mais une seule fonction (la fonction de Lambert) permet de résoudre l'équation de ce circuit manière exacte via l'obtention d'une équation explicite entre courant et tension. Cette solution reste cependant inapplicable pour les modèles plus complexes comme le modèle à deux diodes si on ne simplifie le problème pas par des outils mathématiques adéquats [120].

Dans notre cas, nous avons choisi dans un premier temps de calculer les dépendances JV en utilisant la fonction de Lambert et dans un second temps d'utiliser une méthode itérative basée sur les algorithmes de Newton. Cette dernière est plus simple d'utilisation, plus rapide en termes de temps de calcul et permet aussi de résoudre les modèles PV plus complexes que le circuit présenté Figure 73. Le calcul de l'équation (42) avec la fonction de Lambert nous a principalement permis de valider la méthode itérative. La résolution du modèle à une diode suivant cette approche est présentée en annexe.

1.2. Méthode de Newton

La méthode de Newton [121] est une méthode itérative permettant de résoudre des équations n'ayant pas de solution analytique et est abondamment utilisée dans la recherche. Nous avons eu recours à son utilisation car il s'agit d'une méthode robuste qui converge vers le résultat en quelques itérations dans la majorité des cas. Elle nous a permis de résoudre certains calculs où la méthode basée sur la fonction de Lambert ne nous permettait pas d'obtenir un résultat acceptable.

Cette méthode consiste à évaluer une bonne approximation d'un zéro d'une fonction f(x) en considérant un développement de Taylor au premier ordre. A la première itération la fonction dont on cherche le zéro est linéarisée avec une valeur initiale définie arbitrairement, pour les itérations suivantes, la fonction est calculée à l'aide d'une méthode de récurrence. Un point qui peut s'avérer bloquant est que cette méthode nous impose de définir une solution proche de la solution initiale sinon le calcul itératif ne pourra pas converger vers une solution.

En repartant de l'équation du circuit équivalent (42) et en soustrayant le membre de droite, on peut définir une fonction F telle que :

(43)
$$F(V,I) = I - I_{ph} + I_0 \left(e^{\frac{q(V+I*R_S)}{n_{\text{id}}kT}} - 1 \right) + \frac{(V+I*R_S)}{R_p}$$

Il est facile de constater que résoudre l'équation (42) revient à résoudre F(V,I)=0, on cherche donc à calculer pour chaque valeur de V la valeur de I pour laquelle F(V,I) sera nul. Pour cela il suffit d'appliquer par récurrence les équations (44) et (45) :

$$(44) I_{n+1} = I_n - \left(\frac{F(V_n, I_n)}{\frac{\partial F(V_n, I_n)}{\partial I_n}}\right)_{V=cste} (45) \left(\frac{\partial F(V, I)}{\partial I}\right)_{V=cste} = 1 + \frac{qI_0R_s}{n_{id}kT}e^{\frac{q*(V+IR_s)}{n_{id}kT}} + \frac{R_s}{R_p}$$

Afin de valider les deux méthodes de calcul, nous avons simulé les premières dépendances JV dans le noir et sous illumination avec un même jeu de paramètres d'entrée (Iph, n_{id}, JO, Rs, Rp). Les résultats des calculs sont représentés sur les Figure 74 et Figure 75 :



Figure 74: Comparaison des JV dans le noir calculées suivant les deux méthodes

Figure 75 : Comparaison des JV sous illumination calculées suivant les deux méthodes

On peut observer un très bon recouvrement entre les JV simulées avec la fonction de Lambert et avec la méthode itérative de Newton ce qui nous permet de valider ces deux procédures de calcul pour la suite. L'impact des paramètres du modèle sur les dépendances couranttension ainsi que la suite des études ont été réalisées avec la méthode de Newton jugée plus souple d'utilisation.

2. Impact des paramètres – Echelle de la cellule

Dans cette partie nous allons détailler les impacts que peuvent avoir les paramètres du modèle à une diode sur les performances des dispositifs et plus particulièrement sur les empilements utilisés pour la première génération de modules OPV Armor. Pour cela nous allons décrire les limitations de performances d'une cellule causées par des variations sur la résistance série, le facteur d'idéalité et sur la résistance parallèle.

2.1. Influence de la résistance série

Un article publié par Servaites et al en 2010 présente une approche utilisant le modèle à une diode pour décrire les limites de performances des dispositifs PV dues aux pertes dans la résistance série [69]. Les principales conclusions de leurs études portent sur les problèmes liés aux dispositifs de grande surface. Les TCO utilisés verront leur résistance augmenter selon

les paramètres géométriques des cellules/modules et les performances seront diminuées en raison d'une limitation provoquée par la résistance série. A partir des figures présentées dans leur article et reproduites Figure 76 et Figure 77, nous pouvons tout de suite constater que le rendement des dispositifs sera surtout influencé par son FF. L'impact de la Rs sur la Jsc se retrouve pour les Rs les plus élevées où le rendement sera alors impacté par les pertes en courant.



Figure 76: Effet de la Rs sur la Jsc et le FF d'une cellule Figure 77: Effet de la Rs sur l'efficacité et le FF d'une P3HT:PCBM [69] cellule P3HT:PCBM [69]

Ce type de représentation permet de mettre directement en évidence l'impact de la Rs sur les performances des dispositifs PV. Cette démarche a été intégrée dans nos travaux afin de mieux appréhender les limitations de performances causées par la non-optimisation de cette résistance.

Dans un premier temps nous avons étudié l'impact de la Rs sur le FF et le PCE pour une gamme de photocourant variant de 10 mA/cm² à 1 mA/cm². Les paramètres n_{id} et Rp sont choisis comme constant et le J₀ est adapté pour maintenir la Voc constante durant les différentes phases de calcul. Afin de visualiser une diminution notable du FF nous avons choisi une Rp proche du cas idéal (ici Rp=200 000 Ohm) pour se concentrer uniquement sur les pertes liées aux effets de résistance série. Les JV calculées dans le cas d'un photocourant de 10mA/cm² ainsi que l'influence de la Rs sur la Jsc, le FF et le PCE sont représentés sur les Figure 78. La Figure 78-a) nous montre que la Rs aura tendance à réduire le FF des dispositifs via un impact sur la Vmp, sur la Figure 78-b) nous pouvons voir que la réduction du PCE suit exactement la réduction sur le FF. Lorsque le FF aura atteint sa valeur limite (0.25), la Rs impactera alors la Jsc et les performances du dispositif continueront de diminuer.



Figure 78 : Effet de la Rs sur les performances d'une cellule PV possédant un courant de 10 mA/cm². a) JV calculés. b) Variation de la Jsc, du FF et du PCE en fonction de la Rs.

Dans le cas où la quantité de courant générée par le dispositif diminue (Figure 79 et Figure 80), nous pouvons voir que la chute du FF sera retardée. Ce courant correspond directement à la quantité de charges libres générées dans la couche active, plus il est faible et moins la quantité des charges à extraire est importantes, les pertes dans la Rs sont donc plus faibles ce qui a pour effet de conserver un facteur de forme relativement élevé. Les variations des performances présentées Figure 80 suivent les mêmes tendances décrites dans l'article de Servaites et al, les principales pertes sur le rendement causées par l'augmentation de Rs proviennent des pertes sur le FF.



2.2. Influence de la résistance parallèle

Les variations de Rp d'une cellule à l'autre peuvent facilement excéder un voir deux ordres de grandeurs dans certains procédés de fabrication [122]. Dans le cas des dispositifs préparés au laboratoire, on peut retrouver ce type de variation sans pour autant voir d'impact sur une mesure réalisée sous 1000W/m².

Afin d'évaluer l'influence de la Rp sur les performances d'une cellule, nous avons tout d'abord calculé des JV de cellules avec une Rp variant de 1 à 5.10⁵ Ohm (les propriétés de redressement sont similaires à la partie 2.1 et la Rs est fixée à 1 Ohm). Les JV sous illumination des cellules ainsi que l'impact de la Rp sur la Voc, le FF et le PCE sont représenté sur les graphiques des Figure 81 et Figure 82.



Comme on peut le voir le FF sera le premier facteur influencé par les variations de la Rp, la Voc commencera à être impactée lorsque la Rp sera inférieure à 100 Ohm, le FF aura déjà atteint sa valeur limite de 0.25. Le rendement du dispositif suivra directement la tendance du facteur de forme, ce résultat nous rappel ce qui peut être observé sur les effets de résistance série.

2.3. Influence du facteur d'idéalité

Le facteur d'idéalité (nid) et le courant de saturation (JO) sont les paramètres qui traduisent le mécanisme de recombinaison dominant dans les systèmes PV. Ces deux paramètres influencent directement le FF et donc le PCE et ont également une influence sur la dépendance en illumination de la Voc. Ils ont été introduits historiquement pour considérer tous les écarts par rapport au fonctionnement idéal d'un dispositif PV.

Les graphiques des Figure 83 et Figure 84 présentent les dépendances du FF et du PCE pour trois valeurs de { n_{id} ,JO} en fonction de la résistance série. La variation du facteur d'idéalité correspond à une variation du phénomène de recombinaison dominant dans les dispositifs PV. Nous avons donc étudié ces différences en calculant les performances d'un dispositif pour un n_{id} variant de 1 (correspondant à des recombinaisons radiatives dans l'absorbeur) à 2 (correspondant à des recombinaisons assistées par les pièges). Suite au calcul, on peut tout de suite remarquer qu'une augmentation du facteur d'idéalité mènera à une diminution des performances via une réduction du FF. Pour une même résistance série, les performances suivent les variations de nid et on peut noter que pour des Rs supérieures à 30 Ohm, l'impact de n_{id} sera négligeable car les pertes sur le FF seront essentiellement dues à des pertes dans la Rs.



Les variations sur les paramètres des diodes vont donc impacter la valeur maximale du FF quelles que soient les valeurs de la résistance série et de la résistance parallèle, le FF sera amené à varier de 10% lorsque nid variera de 1 vers 2. Les facteurs n_{id} et J_0 influencent le FF mais dans une moindre mesure que la Rs. L'extraction de ces paramètres à partir d'une donnée mesurée n'est pas aisé si on considère uniquement une mesure à 1000 W/m², la solution abordée dans la littérature est de réaliser des dépendances courant tensions sous illuminations variables [56], [123].

2.4. Influence de l'illumination

L'illumination impacte constamment la production journalière via le courant généré par les dispositifs. Dans le cas du modèle à une diode le terme de génération est représenté par la source de courant (Jph), on retrouvera en général une bonne égalité entre le Jsc et Jph ce qui permet de considérer comme première approximation Jsc=Jph. Cette égalité se voit modifiée dans le cas où les échantillons ont une mauvaise Rs et un bon Jph. Les pertes par échauffement dans la Rs induisent des pertes sur le courant en V=0 qui ne sont plus négligeables, ces différences seront détaillées avant de présenter les variations du FF, du PCE et de la Voc en fonction de l'illumination.

2.4.1. Influence de la Rs sur les performances aux fortes illuminations :

Nous avons vu précédemment que la Jsc était sensible à l'augmentation de la Rs une fois le FF réduit à 0.25. Cette condition se verra vérifiée à 1000 W/m² lorsque la Rs est de l'ordre de 50 Ohm pour des photo-courants de 10 mA/cm² et sera amenée à varier suivant les valeurs de Rs et Jph (plus Jph est grand et plus la Rs sera limitante). L'augmentation du courant peut venir d'une augmentation de la taille du dispositif (on verra alors la Rs augmenter selon la géométrie de l'échantillon) ou d'une augmentation du nombre de photons incidents sur le dispositif (dans le cas des technologies utilisant un concentrateur).

L'impact de la Rs sur l'égalité entre la densité du photocourant et la densité de courant de court-circuit est présenté sur la Figure 85. Pour cela nous avons choisi un n_{id} à 1.4 et un J_0 à 1.10^{-12} A/cm² afin de retrouver une Voc équivalente pour nos échantillons. Dans le cas de fortes résistances séries la représentation Voc-Jsc sera donc impactée par la Rs et nous

verrons donc une influence sur la détermination du facteur d'idéalité et du courant de saturation. La zone de décrochage représente une zone où le FF est déjà limité à 0.25 ce qui fait qu'on ne verra pas d'influence sur les représentations FF=f(Jsc) en comparaison avec FF=f(Jph).



Figure 85: Effet de la Rs sur l'égalité Jsc=Jph

L'influence de la résistance série sur le FF et le PCE en fonction du niveau d'illumination a été calculée pour 7 cas de figures (la Rs variant de 1 Ohm à 100 Ohm) qui sont présentés sur les Figure 86 et Figure 87. L'impact de cette variable se fera principalement pour les fortes illuminations et une Rs comprise entre 1 et 10 Ohm n'impactera que faiblement le PCE pour des courant de l'ordre de 10⁻² A (Jph typique de nos dispositifs sous 1000 W/m²). En revanche on peut déjà noter de fortes différences aux fortes illuminations où la résistance série limitera le FF en raison d'une importante quantité de courant à extraire.



Figure 86: Effet de la Rs sur les caractéristiques FF=f(Jph) a) et PCE=f(Jph) b).

L'influence de la Rs se verra donc limitant uniquement aux fortes illuminations, l'augmentation de cette grandeur aura tendance à décaler le PCE et le FF optimisé vers des niveaux d'illuminations plus faibles. La diminution des performances sous les fortes illuminations ne sera pas limitante dans notre cas car les dispositifs OPV ne sont pas destinés aux fortes illuminations comme le solaire à concentration. L'illumination impactant un système PV sur toit variera du matin au soir, sous les faibles illumination la résistance série ne sera plus limitante. Le paramètre déterminant la conservation des paramètres PV dans ce cas sera alors liés aux courts-circuits.

2.4.2. L'influence de la Rp sur les faibles illuminations

Les courts-circuits dans les dispositifs PV sont représentés par la Rp et influenceront la Voc, le FF et le PCE. Les graphiques de la Figure 87 présentent les variations de ces paramètres en fonction de la Rp, les données ont été calculées pour une gamme de résistance parallèle variant de 1 à 5.10^5 Ohm, la résistance série est fixée à 10 Ohm, la Jsc à 1000 W/m² vaut 0.01 A/cm², les paramètres de la diode n'ont pas été changés (n_{id} = 1.4 et J0 = 10^{-12} A/cm²).

Nous pouvons en premier lieu observer une forte diminution de la Voc et du FF pour les faibles Rp lorsque le courant généré diminue. La chute de la Voc été observé par Steim et al sur des cellules de P3HT :PCBM [65] et s'explique uniquement par la présence de court-circuits dans le dispositif. La décroissance du FF suit les mêmes tendances que la Voc et le PCE est influencé de manière similaire.



Figure 87 : Effet de la Rp sur les caractéristiques des OPV. a) Voc=f(Isc). b) FF=f(Isc). c) PCE=f(Isc)

La diminution de la Rp entraine un décalage du FF optimum vers les fortes intensités, ces variations affectent directement le PCE des dispositifs. Cette grandeur sera donc le facteur de mérite pour les applications où la puissance d'illumination est réduite.

2.4.3. Variation du point de fonctionnement optimum selon le régime d'illumination

Nous venons de voir que le FF était aussi bien impacté par la Rp que par la Rs et qu'un décalage de son maximum vers les fortes ou faibles intensités peut être lié à des valeurs non-optimisées des résistances parallèle et série. Les variations de la position du FF maximum (appelée par la

suite Isc_{opti}) en fonction de la Rp et de la Rs sont représentées sur la Figure 88. Le tracé d'une courbe de tendance nous permet de voir que la position du FF_{opti}, suit une loi de puissance en fonction de la Rp (Rs) à une Rs (Rp) donnée.



Figure 88 : Variation de l'optimum de performances Iscopti en fonction des résistances série et parallèle

Les équations régissant les variations du Isc_{opti} en fonction de la Rp (à Rs constante) ou de la Rs (à Rp constante) peuvent s'écrire :

(46)
$$\left(J_{sc_{opti}}\right)_{Rs=cste} = \frac{Cste_1}{\sqrt{R_p}}$$
 (47) $\left(J_{sc_{opti}}\right)_{Rp=cste} = \frac{Cste_2}{\sqrt{R_s}}$

Les équations (46) et (47) mettent directement en évidence le fait qu'un dispositif PV présentera un maximum de performance à une Jsc donnée selon les valeurs que prennent la résistance série et parallèle. Ces deux équations relativement simples permettent de dresser un premier bilan sur l'optimum des performances des dispositifs en fonction du niveau d'illumination (traduit par le Jsc). Cependant le Jsc_{opti} varie à la fois avec la Rp et avec la Rs et donc une équation plus générale doit exister. Nous avons cherché à exprimer les variations du Jsc_{opt} sans passer par une constante issue de courbes de tendances.

Afin de trouver une équation plus générale nous avons utilisés la loi empirique développée par Martin Green permettant de calculer le FF en fonction de la Voc, la Jsc et les résistances série et parallèle :

(48)
$$FF(Rs, Rp) = FF_0 \left(1 - \frac{RsJsc}{Voc} - \frac{Voc}{RpJsc}\right)$$

 FF_0 représente le FF influencé uniquement par les paramètres de la diode et FF(Rs, Rp) correspond au FF sous l'influence des Rs et Rp. Nous pouvons tout d'abord vérifier que l'équation (29) est applicable en comparant le FF calculé avec le modèle à une diode (partie 2.4.2) et le FF approximé par l'équation (48) (Figure 89) :



Figure 89 : Comparaison des valeurs du FF calculées avec le modèle à une diode (FF - Modèle 1D) et avec l'approximation de martin green (FF - Green)

Le recouvrement entre le FF approximé et calculé est satisfaisant et nous pouvons donc calculer le Jsc_{opti} en dérivant l'équation (48) :

(49)
$$\frac{\partial FF(Rs,Rp)}{\partial Jsc} = FF_0 \left(-\frac{Rs}{Voc} + \frac{Voc}{RpJsc^2} \right)$$

Le maximum du FF est obtenu lorsque la dérivée est nulle et donc :

(50)
$$FF_0\left(-\frac{Rs}{Voc} + \frac{Voc}{RpJsc_{opti}^2}\right) = 0$$

D'où

(51)
$$Jsc_{opti} = \frac{Voc}{\sqrt{RpRs}}$$

Nous obtenons ainsi une expression faisant intervenir la Voc et les deux résistances. Cette loi n'est pas directement utilisable car nous devons nécessairement connaitre la Voc associée au Jsc_{opti} (et donc réaliser une mesure sous illumination variable). Afin de rendre l'équation (51) utilisable sans réaliser de mesure sous illumination variable nous devons nous affranchir de la Voc. Si on considère que le Jsc_{opti} se situe à un point où la Voc à une dépendance logarithmique avec l'illumination, nous pouvons utiliser la définition suivante :

$$Voc = \frac{n_{id}kT}{q} ln\left(\frac{Jsc_{opti}}{J_0}\right)$$

On peut donc écrire :

(52)
$$Jsc_{opti} = \frac{\frac{n_{id}kT}{q}ln\left(\frac{Jsc_{opti}}{J_0}\right)}{\sqrt{RpRs}}$$

L'équation (52) nous montre que les paramètres prédisant la position de l'optimum d'efficacité suivant le régime d'illumination sont accessibles par une simple mesure dans le noir. L'extraction des paramètres de la diode par une dépendance courant tension dans le noir n'est pas conseillé mais la réalisation d'un fit sur l'ensemble de la caractéristique permet de correctement extraire les valeurs de Rs, Rp n_{id} et J0 si les points de mesure sont suffisamment proches. Une fois ces données connues il suffit d'étudier l'intersection entre les

termes de droite et de gauche de l'équation (52) pour connaitre l'optimum d'efficacité du dispositif PV.

3. Cas de figure des modules

La mise en série des cellules permettant la fabrication des modules OPV homogènes est une étape délicate car une simple déviation des valeurs des résistances entrainera des pertes sur les performances. Le module idéal possède théoriquement le même courant que les cellules le composant, le même facteur de forme et sa Voc est multipliée par le nombre de cellules en série [75].

Dans le cas des modules utilisant les technologies silicium et couches minces inorganiques, les problématiques de mise en modules sont connues. A l'échelle des modules OPV nous ne retrouvons pas le même niveau de communication sur les changements d'échelle entre cellules et modules bien que la technologie se situe à un point de rupture entre recherche et application. La mise en série des cellules est une étape cruciale car dans le cas où les cellules présentent un dysfonctionnement, le module s'en verra affecté. Afin de comprendre en détail l'impact des inhomogénéités à l'échelle du module nous avons choisi de modéliser leur comportement par une série de sous circuits représentant chaque cellule comme l'illustre la Figure 90.



Figure 90: Circuit équivalent permettant le calcul des effets d'inhomogénéités des cellules sur les performances des modules

La résolution du circuit de plusieurs cellules en série a été réalisée avec la méthode de minimisation de Newton. Si on utilise le fait que le courant traversant chaque sous-circuit est le même, on peut calculer la tension associée à ce courant. L'addition de ces tensions permet de connaitre la caractéristique JV du module et on peut ainsi étudier l'impact de l'augmentation d'une Rs, d'une Rp ou la variation des paramètres des diodes sur le module résultant.

En repartant de l'équation (43) nous pouvons calculer la dérivée de la fonction F(V,I) par rapport à la tension afin d'appliquer la méthode de minimisation pour chaque donnée de courant d'entrée.

$$F(V,I) = I - I_{ph} + I_0 \left(e^{\frac{q(V+I*R_S)}{n_{id}kT}} - 1 \right) + \frac{(V+I*R_S)}{R_p}$$
(53) $\frac{\partial F(V,I)}{\partial V} = \frac{qI_0}{n_{id}KT} e^{\frac{q*(V+IR_S)}{n_{id}KT}} + \frac{1}{R_p}$

3.1. Impact de la Rs d'une bande sur les performances du module

Nous avons vu que la résistance série pouvait avoir un impact important sur les performances d'un système PV. La connexion des cellules présentées Figure 90 nous montre que la Rs du module correspondra à la somme des Rs des cellules. On peut donc facilement prévoir les effets d'inhomogénéité des résistances série sur les caractéristiques des modules car l'augmentation de la Rs d'une ou de plusieurs cellules fera augmenter linéairement la résistance série du module. L'association en série des cellules permet de prévoit donc que : :

54)
$$R_{s,module} = \sum_{n=1} R_{s,n}$$

Pour s'en rendre compte, nous avons utilisé les dépendances JV calculées dans la partie 2.1 (la Rs varie de à 0.1 Ohm à 300 Ohm).

Les caractéristiques JV des modules ont été calculées pour deux cas de figure et sont présentées sur la Figure 91. Le premier module (appelé « module 1 ») possède 3 cellules avec une Rs de 0.1 Ohm et 1 cellule avec une Rs variable, le second module (appelé « module 2 ») correspond au cas inverse où on retrouvera 1 bonne cellule (Rs=0.1 Ohm) et 3 cellules avec une Rs variable. La résistance série des modules a été définis ici comme la résistance de la cellule équivalente (Rs_{cellule}=Rs_{module}/4) pour comparaison :



Figure 91 Comparaison des impacts de la Rs entre cellules et modules. a) Comparaison cellule et module 1. b) Comparaison cellule et module 2.

Nous pouvons clairement voir que les variations occasionnées par la Rs d'une ou plusieurs cellules influenceront les performances globales du module comme si la Rs avait varié de manière homogène. Les effets sont donc les mêmes que ceux développés dans la partie 2.1 et les variations de Rs à l'échelle du module peuvent être quantifiées avec le modèle à une diode si le reste des paramètres (n_{id}, JO, Rp) est homogène d'une cellule à l'autre. Les effets d'inhomogénéité sur la résistance série ne seront pas attribuables à une cellule en particulier avec une simple dépendance JV et nous devrons donc utiliser des caractérisations

supplémentaires pour mettre en évidence l'inhomogénéité des résistances séries des cellules composant le module.

3.2. Impact de la Rp d'une ou plusieurs bandes sur les performances d'un module

Les pertes sur la Voc et sur le FF dues à une diminution de la Rp se retrouveront aussi à l'échelle du module OPV mais plusieurs cas seront à discerner. Si toutes les cellules d'un module varient de manière homogène, les pertes sur les performances du module seront les mêmes que celle d'une cellule (à un ratio n_{cellule} près). En revanche si une ou plusieurs cellules possèdent une Rp différentes des autres cellules, on se retrouve dans un mode de fonctionnement ou le module ne pourra plus être considéré avec le modèle à une diode. Afin de différencier ces cas de figure nous avons regardé comment varie les performances de modules composé de 4 cellules en série lorsque la Rp varie sur une, deux, trois ou quatre cellules. Pour cela les dépendances JV des cellules ont été calculées avec les mêmes paramètres que la partie 2.22.2.

Les dépendances courant-tension des modules lorsque la Rp varie sur 1, 2, 3 ou 4 cellules sont présentées dans les Figure 92-a), Figure 92-b), Figure 92-c) et Figure 92-d). La Figure 92-d) nous montre un comportement équivalent à celui d'une cellule contrairement aux autres cas de figures où l'inhomogénéité des Rp aura tendance à réduire progressivement la Voc et le FF du module avec un ratio suivant le nombre de cellules qui sont en court-circuit.

Nous pouvons observer une augmentation du FF lorsque la Rp aura atteint une valeur limite ici de 10 Ohm. Cette valeur limite correspond tout simplement à la résistance série utilisée dans la simulation. Enfin nous pouvons voir que l'inhomogénéité des Rp au sein d'un module peut se traduire par une augmentation de la résistance en V=Voc. La résistance série est en général mesurée pour des tensions supérieures à la Voc, dans le cas d'inhomogénéité sur les Rp on peut s'attendre à voir un effet de la Rp d'une cellule sur la Rs du module si celle-ci n'est pas mesurée correctement.



Figure 92 : JV d'un module quatre cellules impactées par la variation de la Rp sur une ou plusieurs cellules. a) Variation sur une cellule. b) Variation sur deux cellules. c) Variation sur trois cellules. d) Variation sur quatre cellules

Les dépendances du FF et du PCE en fonction de la Rp pour les quatre cas de étudiés sont représentées sur la Figure 93. Ces résultats nous montrent bien l'importance d'avoir des cellules possédant les mêmes Rp pour maximiser les performances de nos modules mais nous montrent aussi que suivant les valeurs de Rp, nous serons amenés à voir le FF évoluer d'une valeur optimisée (entre 0.7 et 0.8 ici) à une valeur basse avant de retrouver une valeur optimisée pour les faibles Rp.





Figure 93 : Variation du FF (O) et du PCE (□) en fonction de la Rp pour les quatre cas étudiés

Cette variation vient directement d'une variation sur le Vmp, provoquée par la décroissance progressive de la Rp. Lorsque Rp est supérieure à la Rs on observe une Voc entre 3 et 4 bandes et un FF réduit, lorsque la Rp est inférieure à la Rs, la Voc du module est réduite mais son FF est maintenu à un point haut, ces tendances sont visibles sur les dépendances courant-tension présentées plus haut. Malgré l'augmentation du facteur de forme, le rendement n'est pas amené à augmenter mais au contraire tend à se stabiliser à une valeur fixe une fois le FF stabilisé lui aussi. Le calcul du PCE est sensible à la Voc et dans le cas présenté ci-dessus, la Voc est réduite par la résistance parallèle si bien que le PCE varie proportionnellement avec cette perte plutôt qu'avec la tendance du FF.

3.3. Impact de l'illumination sur les modules PV (cas idéal)

Le niveau d'illumination va jouer un rôle prépondérant dans le fonctionnement des dispositifs photovoltaïques. Dans la littérature nous avons vu que de nombreuses études sont réalisées dans le but de qualifier des dispositifs selon la couche active ou les couches d'interface. Des auteurs ont reporté les effets de la Rp sur l'efficacité des échantillons, néanmoins aucune étude n'a été réalisée sur des modules OPV de manière véritablement fiable pour qualifier un procédé ou un empilement particulier : le suivi des dépendances Voc-Isc durant le vieillissement n'est que rarement fait à l'échelle des cellules OPV et n'a pas été reporté pour des modules OPV. Dans cette partie nous allons détailler les effets de l'illumination sur la Voc, le FF et le PCE des modules en suivant la même démarche qu'en partie 2.4.2.

L'impact de l'inhomogénéité d'une des bandes composant un module peut facilement se voir sur les dépendances Voc-Isc car comme vu dans les parties 2.4.2 et 3.2, la résistance parallèle limite la Voc des dispositifs à une illumination donnée et aux faibles illuminations. La Figure 94 présente les dépendances Voc-Isc d'un module lorsque les résistances parallèles des cellules le composant sont homogènes (Figure 94-d)) ou inhomogène sur une, deux ou trois cellules (Figure 94-a), Figure 94-b) et Figure 94-c)). A l'échelle de la cellule et du module homogène la Rp provoquera une chute de la Voc à un certain niveau d'illumination. Dans le cas où une (ou plusieurs) cellule(s) possède(nt) une (des) Rp différente(s), nous pouvons observer plusieurs ruptures de pente sur les dépendances Voc-Isc qui nous renseignerons directement sur la Rp de la (des) cellule(s) la (les) plus défectueuse(s).



Figure 94: Impact l'inhomogénéité des bandes sur les représentations Voc-Isc des modules 4 bandes. a) Variation de la Rp sur une bande. b) Variation de la Rp sur deux bandes. c) Variation de la Rp sur trois bandes. d) Variation de la Rp sur quatre bandes.

Les tendances sur le FF et le PCE peuvent se voir sur les Figure 95 et Figure 96. Nous pouvons tout d'abord vérifier que dans le cas du module homogène, les variations de Rp sur les dépendances FF-Isc et PCE-Isc auront les mêmes effets que ce qui est observé à l'échelle de la cellule. Lorsqu'une ou plusieurs cellules possèdent des Rp différentes, on retrouvera la présence deux maximums sur les dépendances FF-Isc du module. On peut tout de même noter que le FF conservera une valeur minimum confortable dans le cas où une bande sera défectueuse contrairement aux autres cas ou les valeurs limites des minimums et maximums sont plus éloignées

Les dépendances PCE-Isc dans le cas du module inhomogène (Figure 96-a), Figure 96-b) et Figure 96-c)) ne présentent pas la présence des deux maximums vus sur les dépendances FF-Isc pour la simple et bonne raison que lorsqu'une (ou plusieurs) cellule sont court-circuitées (aux faibles niveaux d'illuminations), la Voc de la cellule est proche de 0 V. Le PCE d'un dispositif se calcul via le produit Voc*Jsc*FF, et est largement impacté par la Voc du module.



Figure 95 : Impact l'inhomogénéité des bandes sur les représentations FF-Isc des modules 4 bandes. a) Variation de la Rp sur une bande a). sur deux bandes b) sur trois bandes c) et sur les quatre bandes d).



Figure 96 : Impact l'inhomogénéité des bandes sur les représentations PCE-Isc des modules 4 bandes. a) Variation de la Rp sur une bande a). sur deux bandes b) sur trois bandes c) et sur les quatre bandes d).

Les maximums présentés par le FF sont directement liés aux inhomogénéités de la Rp des cellules composant le module. Une loi de puissance permet d'expliquer correctement la présence de ces maximums comme développé dans la partie 2.4.3.

4. Vérification expérimentale et écart à l'idéalité

Le modèle à une diode est relativement puissant et simple à utiliser pour évaluer les performances du système idéal et peut s'adapter à chaque technologie PV suivant les données d'entrée (Jph, n_{id}, JO, Rs,Rp). La validation expérimentale se fera premièrement par la modélisation des dépendances Voc-Isc qui nous permettront d'obtenir les valeurs de la Rp, du JO et de n_{id}. Les dépendances JV dans le noir permettront d'extraire la Rs du dispositif. Ces paramètres seront utilisés pour réaliser le calcul des JV sous illuminations variables qui seront comparées aux JV mesurées. Nous discuterons dans un second temps de la limitation de ce modèle pour décrire le fonctionnement des cellules OPV utilisées dans ce travail et nous décrirons les facteurs probablement responsables de cette limitation selon des résultats de la littérature.

4.1. Présentation de l'étude

Nous avons choisi de réaliser la modélisation des dépendances Voc-Isc, FF-Isc et PCE-Isc pour 2 cellules biprocess encapsulées mesurant 1.15 cm². Les dispositifs ont tout d'abord été mesurés sur simulateur solaire jusqu'à stabilisation de la mesure JV. La mesure dans le noir et les mesures LED-VIM ont été réalisées après stabilisation de la mesure sous éclairement.

4.2. Application du modèle à une diode

Les mesures dans le noir et sous illuminations sont représentées sur la Figure 97, les données essentielles sont présentées dans le Tableau 2. Les échantillons présentent une résistance série similaire et une large différence sur la résistance parallèle. La différence sur la Rp peut expliquer la différence sur la Voc et le FF.



Tableau 2 : Récapitulatif des performances des dispositifs étudiés

	Cellule 1	Cellule 2
Voc (V)	0.781	0.772
Jsc (mA/cm²)	7.75	7.86
FF (%)	52.9	51.0
PCE (%)	3.20	3.10
Rs (Ohm)	9.25	11.16
Rp (Ohm)	40000	1450

Figure 97 : JV dans le noir (insert) et sous illuminations des cellules investiguées, cellule 1 en bleu et cellule 2 en rouge.

Les mesures au LED-VIM nous ont permis d'extraire les valeurs du facteur d'idéalité et du courant de saturation via la réalisation d'une courbe de tendance dans le régime 82

logarithmique de la Voc et la résistance parallèle a pu être extraite aux faibles illuminations. Ces données ont été utilisées telles quelles pour calculer les tendances Voc-Isc, FF-Isc et PCE-Isc avec le modèle à une diode et sont présentées Figure 98, les paramètres principaux sont résumés dans le Tableau 3 de la Figure 98. Nous pouvons tout de suite remarquer que la Voc est très bien prédite par le modèle à une diode mais qu'un large écart existe entre les FF calculés et ceux mesurés. Cet écart se retrouve naturellement sur le PCE des dispositifs.



Figure 98 : Comparaison entre la mesure et le modèle à une diode pour les cellules 1 et 2. a) Dépendance Voc-Isc des cellules. b) Facteur de forme des cellules. c) Performances des cellules.

Si les données sont comparées lorsqu'elles sont rapportées par rapport à leur maximum, un très bon recouvrement est observé pour le FF et le PCE (illustré Figure 99). Ce recouvrement nous démontre tout simplement que le mécanisme limitant le FF n'est dépendant ni de la Rs ni de la Rp.



Figure 99 : Variation des FF et PCE des cellules et du modèle normalisées. a) Variation du FF normalisé. b) Variation du PCE normalisé

Les principales différences sur le FF et la Voc présentés plus haut peuvent s'expliquer par plusieurs mécanismes.

-Les écarts sur la Voc sont reportés comme étant dus à la présence de zones inhomogènes dans le dispositif, influençant particulièrement la Rp. Ces défauts peuvent être dus à des gradients d'épaisseur provoquant des gradients sur la répartition des court-circuits dans le dispositif. Ces gradients de résistance parallèle sont souvent représentés par une seconde diode en parallèle avec la première. L'ajout d'une seconde diode peut être discutable dans les OPV car dans les dépendances Voc-Isc elle est prévue pour expliquer des différences sur le mécanisme de recombinaison dominant présent dans le donneur et dans l'accepteur selon Forrest et al [124].

-Les écarts sur le FFmax des échantillons peuvent être imputable à la mobilité des charges dans la couche active. Nous avons vu dans la littérature que les technologies silicium amorphe ou CdTe définissent un courant de recombinaisons permettant d'expliquer les réductions observées sur le FF. Ce courant de recombinaisons dépendra en premier lieu du photocourant et de la mobilité des charges sous l'influence du champ électrique régnant dans le dispositif.

4.2.1. Optimisation du la modélisation avec le modèle à deux diodes

Le modèle à deux diodes est surement un des modèles les plus discutables car il permet de réaliser un grand nombre de tendances Voc-Isc sans pour autant que la présence de la deuxième diode soit physiquement justifiée. Il a été appliqué ici afin de voir si la correction faite par ce modèle sur la Voc permettait de corriger le FF. Pour cela nous avons conservé les données issues du modèle à une diode et avons ajouté les contributions de la deuxième diode (n_{id2} et J₀₂). La démarche de modélisation reste la même que décrite dans la partie 1, la fonction F(V,I) et sa dérivée se voient modifiées par la présence de la deuxième diode et deviennent :

(55)
$$F(V,I) = I - I_{ph} + I_{01} \left(e^{\frac{q(V+I*R_S)}{n_{id_1}kT}} - 1 \right) + I_{02} \left(e^{\frac{q(V+I*R_S)}{n_{id_2}kT}} - 1 \right) + \frac{(V+I*R_S)}{R_p}$$

(56)
$$\frac{\partial F(V,I)}{\partial I} = 1 + \frac{qI_{01}R_S}{n_1kT} e^{\frac{q*(V+IR_S)}{n_{id_1}kT}} + \frac{qI_{02}R_S}{n_2kT} e^{\frac{q*(V+IR_S)}{n_{id_2}kT}} + \frac{R_S}{R_p}$$

La Figure 100 présente les résultats du calcul de la Voc, du FF et du PCE en fonction du niveau d'illumination. La dépendance Voc-Isc est très bien reproduite par le modèle mais on peut voir que l'insertion de ce paramètre ne permet pas de corriger les valeurs du FF qui restent largement supérieures aux FF mesuré. L'utilisation d'une deuxième diode dans les technologies couches minces s'explique par la présence de zone fortement inhomogène dans le dispositif (gradient d'épaisseur,...) [70], ces gradients provoquent des disparités sur les paramètres du modèle ce qui justifie l'inclusion de la deuxième diode pour décrire un mauvais redressement du courant.

Figure 100 : Comparaison entre la mesure et le modèle à une diode pour les cellules 1 et 2. a) Dépendance Voc-Isc des cellules. b) Facteur de forme des cellules. c) Comparaison des performances.

Le modèle à deux diodes s'avère donc utile pour expliquer les différences sur la Voc mais n'est pas capable d'expliquer l'origine du FF relativement faible des deux dispositifs présentés ici.

4.2.2. Optimisation de la modélisation avec la notion de mobilité-temps de vie

Les problèmes de mobilité, amenant à une problématique de collection des charges, ont déjà été soulevés par la communauté travaillant sur le silicium amorphe et les couches minces [25], [72], [73], [125], [126]. Les publications sur le sujet parlent d'avantage d'un produit $\mu\tau$ (mobilité-temps de vie) influencé par le champ électrique appliqué. Cette approche prévoit qu'un dispositif PV verra une évolution de la quantité de charges extraite suivant la tension appliqué en raison d'une mobilité des charges limitée. Les approches réalisées par Hegedus pour le CdTe [72], [73] et Merten et Al pour le silicium amorphe [25],[125] permettent

d'expliquer les limitations dans les cellules OPV performantes. Elles utilisent toutes la notion d'un courant de recombinaison dépendant de la mobilité et du temps de vie des charges comme expliqué dans l'état de l'art. La démarche de modélisation reste la même que décrite dans la partie 1, encore une fois la fonction F(V,I) et sa dérivé sont modifiées par l'ajout du courant de recombinaison :

(57)
$$F(V,I) = I - I_{ph} + I_{rec} + I_{01} \left(e^{\frac{q(V+I*R_s)}{n_1kT}} - 1 \right) + I_{02} \left(e^{\frac{q(V+I*R_s)}{n_2kT}} - 1 \right) + \frac{(V+I*R_s)}{R_p}$$

Avec

(58)
$$I_{rec} = I_{ph} * \frac{2\mu\tau(V_{bi} - V)}{d^2} \left(1 - e^{\left(-\frac{d^2}{2\mu\tau(V_{bi} - V)} \right)} \right)$$

Le courant de recombinais (Irec) induit une large courbure entre les points V=0 et V=Voc, cette courbure réduit naturellement le FF et permet d'expliquer l'écart entre le FF observés expérimentalement sur les OPV et celui prédit par le modèle à une diode. La Figure 101 présente les variations de la Voc, du FF et du PCE en fonction du courant généré pour les deux cellules ainsi que les valeurs prédites par ce modèle.

Figure 101: Comparaison entre mesure et modèle pour les cellules 1 et 2, les symboles correspondent à la mesure et les traits au modèle. a) Dépendance Voc-Isc des cellules. b) Facteur de forme des cellules. c) Comparaison des performances.

Les valeurs de FF calculées avec ce modèle se recouvrent parfaitement avec les FF mesurés au LED-VIM, la Voc et le PCE sont correctement prédits également. Les représentations issues

de la Figure 101 nous amènent à conclure sur l'utilité de ce modèle pour expliquer les FF réduits sur nos échantillons.

L'utilisation d'un modèle à deux diodes incluant la problématique de mobilité reste compliqué en raison d'un grand nombre de paramètres qui ne sont pas mesurable expérimentalement. Estimer les valeurs de Vbi, du produit $\mu\tau$ ou des composantes de la deuxième diode par un simple calcul permet d'obtenir un résultat très acceptable. Ces grandeurs doivent normalement être mesurées de manière expérimentale avant d'être implémentées dans le modèle ce qui n'est pas le cas pour les calculs réalisés plus haut.

4.3. Vérification de l'optimum d'efficacité

Les deux cellules présentées plus haut possèdent des Rp très différentes et nous avons vu que la grande différence sur les Rp provoquait un décalage du FF optimum. Etant donné que les cellules possèdent des résistances série proches les caractéristiques FF-Jsc et du PCE-Jsc se recouvrent plus ou moins dans le régime des fortes illuminations. En reprenant les paramètres du modèle (n_{id}, J₀, Rs, Rp), on peut appliquer l'équation (52) et comparer les termes de gauche et de droite de l'équation sur un même graphique. Le point de croisement correspondra ainsi à la valeur du Jsc_{opti} pour les cellules 1 et 2.

Le tracé des termes de l'équation (52) ainsi que les FF mesurés expérimentalement au LED-VIM sont représentés sur la Figure 102. La Jscopti est tracée en pointillé et le terme de droite de l'équation (52) est représenté par un trait plein. Les points d'intersection correspondant au FF optimal sont indiqués par les flèches bleu (cellules 1) et rouge (cellule 2), on retrouve un bon accord entre la prévision faite et la mesure.

Les paramètres utilisés pour connaitre l'optimum du FF selon le niveau d'illumination sont accessibles avec une caractéristique JV dans le noir. Quelques équipes dans le domaine expliquent que l'extraction de n_{id} et J₀ via la réalisation d'une JV dans le noir peut mener à des erreurs, causées par la présence de la résistance série notamment. La détermination de ces grandeurs via la modélisation de la JV dans le noir permet d'obtenir les valeurs des paramètres du circuit équivalent avec moins de risque d'erreur et nous pouvons ainsi connaitre le niveau d'illumination optimal du dispositif.

b)

Légende	cellule 1	cellule 2
Jsc _{opti}		
$\frac{\frac{n_{id}kT}{q}ln\left(\frac{Jsc_{opti}}{J_{0}}\right)}{\sqrt{RpRs}}$		
FFmesuré	0	0

Figure 102: Corrélation entre le FF mesuré et sur la prévision de l'optimum à partir de l'équation (52)

4.4. Modélisation du module résultant de la connexion série des cellules 1 et 2

Les deux cellules présentées ci-dessus ont pu être connectées en série pour obtenir un module fonctionnel. Le module de deux cellules reste un cas facile à traiter et permet de mettre directement en évidence l'influence des Rp inhomogènes sur les caractéristiques sous faibles illuminations. Les dépendances courant-tension du module sont représentées sur la Figure 103 et les performances sont résumées dans le Tableau 6. On peut tout de suite remarquer que la Rs du module correspond à la somme des résistances série des cellules ce qui nous montre que les interconnexions utilisées ont des Rs négligeables. Le facteur de forme se retrouve à une valeur intermédiaire entre les FF des deux cellules, la Voc correspond à l'addition des Voc des cellules et la Jsc correspond à la moitié de la Jsc d'une cellule (le Isc est donc conservé).

Tableau 6: performance du module étudié		
	Module C1 + C2	
Voc (V)	1.556	
J _{sc} (mA/cm²)	3.75	
FF (%)	51.9	
PCE (%)	3.03	
Rs (Ohm)	20.84	
Rp (Ohm)	40000	

Figure 103: JV dans le noir (O) (insert) et sous illuminations (-) du module résultant de la connexion entre C1 et C2

Les dépendances des paramètres (Voc, FF, PCE) avec le courant de court-circuit sont présentées ci-dessous et nous permettent déjà de voir que le phénomène d'inhomogénéité présenté plus haut se vérifie dans le cas de ce module OPV. La présence d'une rupture de pente sur la Voc et de deux maximums sur le FF nous indiquent clairement que les deux cellules on des Rp largement différentes.

La Voc est correctement prédite par le modèle à une diode et les positions des deux maximums présents sur la dépendance FF-Isc sont en accord avec les données mesurées ce qui nous permet de valider l'approche développée dans la partie 3.

Figure 104 : Comparaison entre mesure et modèle pour le module, les symboles correspondent à la mesure et les traits au modèle. a) Dépendance Voc-Isc. b) FF-Isc. c) PCE-Isc

A nouveau lorsque nous comparons les valeurs du FF et du PCE normalisées par rapport à leur maximum (visibles Figure 105), nous observons un bon accord entre les maximums prédits par le modèle et ceux observés expérimentalement. Un léger écart est observable entre les deux maximums et peut s'expliquer par les faibles FFmax des dispositifs comparés à ceux prévus par le modèle à une diode. La correction sur cet effet peut se faire via l'insertion du courant de recombinaisons décrit dans le cas des cellules partie 4.2.2

Figure 105 : Variation du FF et PCE normalisées du module et du modèle. a) Variation du FF normalisé. b) Variation du PCE normalisé

5. Conclusions sur la modélisation

Cette partie nous a permis d'observer un panel de comportements que pourra prendre un dispositif PV suivant les valeurs que prennent les paramètres du modèle et nous a permis

d'apprécier les limitations dont peut souffrir cette technologie suite à la non-optimisation du système, que ce soit sous 1000W/m² ou sous les régimes d'illumination variables.

Le modèle à une diode appliqué sur nos cellules OPV nous permet de prévoir un rendement maximum autour de 6 % si on considère des paramètres réalistes (Jsc=10 mA/cm², n_{id}=1.4, J0=10⁻¹² A/cm², Rs=10 Ohm et Rp=2000 Ohm). Dans ce cas de figure le FF atteint une valeur de 70 % pour ce calcul, cette valeur peut sembler élevée pour la technologie OPV mais de plus en plus de dispositifs surpassent les 70% de FF et certains groupes présentent des architectures dépassant les 75 % [51], [127], [50]. Dans la partie 2.1 nous avons pu voir que notre FF sera limité par la résistance série et que pour une Rs de 1 Ohm le dispositif possédera théoriquement un FF de 79%, une Rs de 10 Ohm fera décroitre le FF à 70% et une Rs de 20 Ohm l'amènera à 60%.

Concernant les variations des performances sous illumination variables, nous avons vu que les résistances impacteront aussi bien les régimes de fonctionnement sous les fortes que sous les faibles éclairements. Une loi empirique a pu être définie permettant de prévoir l'optimum de fonctionnement du dispositif PV en fonction des résistances série et parallèle et des paramètres de la diode (n_{id}, J₀). Un bon accord a été trouvé pour prévoir le fonctionnement de deux cellules biprocess fabriquées et encapsulées par Armor.

L'application du modèle à une diode nous a permis dans un second temps de comprendre comment se manifestent les effets d'inhomogénéités sur la résistance parallèle des cellules composant le module. Nous avons vu que la présence de plusieurs maximums sur les dépendances FF-Isc et des ruptures de pentes sur les caractéristiques Voc-Isc sont caractéristiques des inhomogénéités sur la Rp des cellules composant le module. Ce dernier point a pu être confirmé de manière expérimentale sur les cellules enduites par Armor lorsqu'elles sont connectées en série pour former un module.

Enfin nous avons pu voir l'application des 3 principaux modèles présentés dans la littérature (modèle à une diode, modèle à deux diodes, modèle incluant la notion de mobilité des charges). Le modèle à une diode permet d'expliquer correctement la présence de courtcircuit (via la Rp) dans les dispositifs OPV que ce soit pour une cellule ou pour un module mais ne permet pas de prévoir le FF mesuré expérimentalement, le rendement prévu par ce modèle est surestimé pour notre technologie. Le modèle à deux diodes s'avère insuffisant pour expliquer les FF de nos dispositifs même s'il permet d'expliquer certains écarts observés sur la Voc (non expliqués par le modèle à une diode). Nous savons que les dispositifs OPV peuvent être fortement limités par la mobilité des charges dans les matériaux composant la couche active. L'insertion d'un courant de recombinaison, développé dans le cas des technologies silicium amorphe et couches minces, permet de prendre en compte la mobilité des charges dans cette étude.

Chapitre 4. Spectroscopie et imagerie

1. Spectroscopie d'absorption et de luminescence

Nous allons voir dans cette partie les caractéristiques spectrales de nos systèmes afin de décrire les transferts électroniques présents dans nos dispositifs OPV. L'acquisition des spectres d'émission d'électroluminescence et de photoluminescence nous a permis dans un second temps de définir les filtres qui ont été utilisés en imagerie. Après avoir présenté les phénomènes de luminescence nous présenterons les méthodes d'imagerie permettant l'identification des défauts dans les cellules et modules OPV.

1.1. Absorption des matériaux composant l'empilement

Matériaux actifs

Les spectres d'absorption du polymère, du PCBM et du mélange déposés en couche mince sur verre sont représentés sur la Figure 106. Nous pouvons tout d'abord observer que les fullerènes n'absorbent que faiblement le rayonnement incident dans les longueurs d'onde du visible et absorbent de manière plus prononcée les photons dans la région UV. Le polymère absorbe une grande partie du spectre visible et plus faiblement dans l'UV. Le spectre du mélange présente les mêmes maxima d'absorption que les matériaux le composant, les pics à 650 nm et 600 nm correspondent à l'absorption du polymère et le pic à 315 nm correspond à l'absorption du fullerène. Ces différences nous permettent de conclure que dans le cas des longueurs d'onde du visible les excitons seront générés dans le polymère et séparés via les transferts électroniques vers les fullerènes alors que dans l'UV la génération se fera principalement dans le fullerène. Les cinétiques des transferts d'électrons (de trous) du polymère (fullerène) vers le fullerène (polymère) ont été mesurées comme étant du même ordre de grandeur [128], [129].

Figure 106: Spectre d'absorption de couches minces des matériaux composant la couche active (sur verre)

Couches d'interfaces

L'absorption des couches d'interfaces utilisées dans ce travail est représentée sur la Figure 107. L'ETL n'absorbe que très peu le rayonnement incident hormis dans les régions UV et permettra donc aux photons du visible d'atteindre la couche active. Son gap optique, déterminé à partir du spectre UV-Visible, est de 3.35 eV.

L'HTL en revanche absorbera les photons seulement dans les régions du proche infrarouge (au-delà de 700 nm) ce qui a comme effet de permettre la réabsorption par la couche active des photons du visible réfléchis par l'électrode d'argent (cette contribution est minoritaire mais présente et dépend principalement du coefficient de réflexion de l'électrode utilisée et de l'épaisseur de l'HTL).

Figure 107 : Spectre d'absorption des couches d'interfaces

1.2. Spectres d'émission PL des matériaux et du mélange BHJ1:PCBM

Les spectres d'émission des couches déposées sur verre du polymère, du fullerène ainsi que du mélange BHJ1:PCBM (ratio 1:2) sont représentés sur les Figure 108-a) et Figure 108-b) pour une excitation à 550 nm. Ces spectres nous renseignent sur le gap optique des matériaux de la couche active si on extrait la longueur d'onde du maximum d'émission. On retiendra donc la valeur de 1.71 eV pour le PCBM correspondant à une longueur d'onde d'émission PL de 725 nm et 1.77 eV pour le BHJ1 correspondant à une longueur d'onde d'émission de 700 nm.

Figure 108: Spectre d'émission PL des composés de la couche active pour une excitation de 550 nm. a) Emission PL normalisée. b) Emission PL absolue.

Les graphiques présentés Figure 108 nous montrent que les longueurs d'onde maximales d'émission pour le polymère et pour la couche active sont identiques et nous pouvons donc

conclure que les recombinaisons radiatives présentes dans nos structures (sous une excitation de 550 nm) se produiront majoritairement dans le BHJ1. La contribution du fullerène est relativement faible à cette longueur d'onde d'excitation comme le présente la Figure 108-b), ceci est dû à un faible coefficient d'absorption dans le domaine du visible, même si elle est présente la contribution des fullerènes sur la PL de la couche active sera négligeable. Les maximums d'émission dans le cas du fullerène sont en accord avec la littérature [130], [131]. L'efficacité d'extinction des excitons générés dans le polymère suite au mélange avec le PCBM peut se calculer comme le rapport des intégrales de l'émission PL et nous permet de conclure que 98 % des excitons générés sont dissociés.

Le spectre d'absorption d'une espèce varie suivant la longueur d'onde d'excitation et on s'attend donc à voir une variation de l'émission PL de la couche active suivant la longueur d'onde d'excitation. La partie 1.1 nous a montré que l'absorption de la couche active est dominée par le polymère dans le visible et par le fullerène dans l'UV. La Figure 109 présente les spectres PL de la couche active et des matériaux seuls pour différentes longueurs d'onde d'excitation. Les pics présents autour de 600 nm correspondent à des artefacts dus au recouvrement de deux filtres.

Figure 109: Spectre d'émission PL de la couche active et ses composants. a) Emission PL de la Couche active pour différentes longueurs d'onde d'excitation. b) Emission PL du polymère et du fullerène pour différentes longueurs d'onde d'excitation

Nous pouvons observer un décalage du maximum d'émission vers le proche infrarouge lorsque la longueur d'onde d'excitation se rapproche de l'UV dans le cas de la couche active (illustré Figure 109-a)). Ce phénomène n'étant pas présent dans le cas des matériaux seuls (Figure 109-b)), nous pouvons conclure que l'émission PL de la couche active sera influencée par la longueur d'onde d'excitation. Suite à une excitation dans le domaine UV, les électrons photogénérés dans les fullerènes se recombinent de manière radiative dans le fullerène alors qu'une excitation dans le visible provoquera ce phénomène dans le polymère. Le signal de PL correspond donc uniquement à un mécanisme ou les excitons se recombinent, les recombinaisons des charges libres dans les dispositifs ne seront pas visibles avec ce type de spectroscopie.

1.3. Spectres d'émission EL des matériaux et du mélange BHJ1:PCBM

Les spectres d'émission EL ont été réalisés afin de vérifier si les maximums d'émission EL correspondent aux maximums d'émission observés en PL. En effet certaines études montrent que les maximums d'émission en EL et en PL sont différents pour certains couples donneur/accepteur, notamment pour le mélange P3HT PCBM qui voit son maximum d'émission EL aux alentours de 1100 nm alors que l'émission PL du P3HT est constituée de 2 pics localisés à 650 nm et 700 nm [85]. Deux points seront abordés ici, le premier portera sur la dépendance du spectre d'EL avec la quantité de charges injectés, le deuxième portera sur la dépendance du spectre EL en fonction de l'illumination, préalable au dispositif, dans le cas où celui-ci présente les effets de S-shape décrits dans la littérature.

1.3.1. Comparaison des spectres du BHJ1 et du mélange BHJ1:PCBM

Les spectres EL du BHJ1 et du mélange sont présentés sur la Figure 110, le spectre EL du PCBM n'a jamais pu être observé avec notre équipement. Ces spectres ont été acquis à des tensions de 2.00 V (le courant varie d'un échantillon à l'autre car les empilements comparés ne possèdent pas les mêmes caractéristiques en termes de redressement). Nous pouvons en premier lieu vérifier que l'émission EL provenant de notre couche active est largement dominée par des recombinaisons radiatives prenant place dans le polymère, avec un maximum d'émission à 700 nm. La contribution du fullerène n'est pas flagrante mais a tendance à élargir la bande d'émission et/ou décaler le max d'émission vers 725 nm comme observé sur les spectres de PL.

Figure 110: Spectre d'émission EL du BHJ1 et du mélange BHJ1:PCBM

Le second maximum se situe à 815 nm ce qui correspond à un gap optique de 1.52 eV. Sachant qu'aucun des matériaux utilisés dans l'empilement ne possède un gap aussi faible, nous attribuons donc cette émission aux recombinaisons radiatives à l'interface BHJ1/PCBM. Ce niveau énergétique correspond à l'état de transfert de charge entre le PC₆₀BM et le polymère. Cet état peut être aussi bien présent en PL qu'en EL [132] mais sera plus visible avec la spectroscopie EL, la spectroscopie PL tend à produire des charges liées (excitons) se recombinant avant séparation. Une partie des excitons générés peuvent se situer sur l'état de transfert de charge si l'électron du polymère a été transféré au fullerène avant recombinaison.

La spectroscopie EL appliquée sur nos systèmes nous permet d'observer aussi bien l'émission du polymère et l'émission de l'état de transfert de charge, ce dernier point peut s'expliquer par le fait que les niveaux énergétiques de nos matériaux (les niveaux LUMO) sont très proches comme l'ont présenté Nelson et al. Lorsque l'écart entre les niveaux LUMO des matériaux composant la couche active est inférieur à 0.35 eV, on s'attend à observer un signal de luminescence produit par les recombinaisons dans le polymère et à l'interface via l'état de transfert de charge. Si cet écart est supérieur à 0.35 eV, le signal d'électroluminescence sera composé uniquement de l'état de transfert de charge [84].

1.3.2. Evolution en fonction de la quantité de charges injectées

Une vérification indispensable pour les études d'électroluminescence a été de déterminer l'évolution du spectre d'EL en fonction de la quantité de charges injectée. Pour cette étude nous avons utilisés des dispositifs encapsulés qui étaient capables de résister à de forts courants sans présenter le moindre signe de fatigue (le courant imposé était de l'ordre de 10² mA/cm²).

Les dépendances du spectre EL en fonction de la quantité de charges injectées sont représentées sur la Figure 111-a), l'émission EL normalisée par rapport au courant injecté est présentée sur la Figure 111-b). Nous pouvons tout d'abord remarquer que l'émission EL augmente proportionnellement avec la quantité de charges sur la Figure 111-a) et que les maximums d'émission se conservent. L'efficacité quantique d'électroluminescence ne peut pas être obtenue de manière absolue ici mais en rapportant l'intensité EL par rapport au courant injecté (Figure 111-b)) nous pouvons conclure que cette grandeur ne varie pas avec la tension appliquée.

Figure 111 : Spectre d'émission EL en fonction de la quantité de charges injectées. a) Evolution de l'intensité d'EL. b) Spectre EL normalisé par le courant injecté

Imposer 300 mA aux bornes d'un échantillon peut potentiellement diminuer ses performances et nous avons donc mesurés les caractéristiques courant-tension des échantillons avant et après chaque mesure de spectre EL. La Figure 112 présente les caractéristiques dans le noir (insert) et sous illumination de la cellule avant (rouge) et après

(noir) mesure du spectre d'EL. Nous n'observons aucune variation sur la résistance parallèle ce qui nous indique qu'aucun court-circuit n'est généré suite à la mesure. Une légère amélioration de la résistance série est observable après mesure EL et peut provenir d'un échauffement du dispositif suite à la grande quantité de charges injectées.

Figure 112 : JV dans le noir (insert) et sous illumination de la cellule mesurée en EL. Les JV sous illumination avant EL (rouge) et après EL (noir) sont représentées en trait plein (-). Les JV dans le noir avant EL (rouge) et après EL (noir) sont représentées par des points (**o**).

Nous pouvons donc conclure que nos empilements possèdent une efficacité quantique d'EL constante pour de fortes quantités de charges injectées, les maximums d'émission sont invariants avec le courant injecté. Ces observations nous autorisent donc les comparaisons d'intensité d'émission EL dans le cas où les dispositifs sont mesurés dans les mêmes conditions d'injection. Afin de comparer les émissions EL dans le cas où le courant injecté varie, nous pourrons normaliser le signal d'EL par le courant sans risque de modifier l'information produite par l'EL. Les mesures nous ont aussi permis de vérifier que ce type de caractérisations n'avait pas d'impact sur les performances des échantillons.

1.3.3. Evolution du spectre EL avant stabilisation

Un deuxième point important avant d'utiliser ce type de caractérisation pour le suivi en vieillissement porte sur l'influence des phénomènes tels que les S-shape sur l'émission EL. Les S-shapes sont connus pour impacter les dépendances courant-tension des dispositifs PV et peuvent avoir plusieurs origines comme vu dans la littérature. Des phénomènes liés à l'inégalité des mobilités entre les électrons et les trous ainsi que des effets de barrières énergétiques aux interfaces peuvent provoquer la fameuse forme de S dans la JV. La présence de barrières énergétiques a déjà été reportée dans le cas de dispositifs utilisant le ZnO comme ETL [133].

Afin de connaitre l'influence de ce phénomène sur les propriétés d'électroluminescence de nos dispositifs nous avons alterné les mesures de spectres EL et de caractéristiques couranttension dans le noir et sous illumination sur un dispositif présentant une forme de S sur sa JV initiale. Le dispositif est issu de la même série de mesure que celui présenté partie 1.3.2. La Figure 113 présente 4 dépendances courant-tension dans le noir et sous illumination d'un échantillon durant le processus de photo-activation et met en évidence le redressement de la JV. La première JV présente un effet de S-shape, au fur et à mesure que le dispositif est mesuré sous illumination on observe la disparition de la forme en S et une amélioration de la Rs et du FF. Les dépendances courant-tension dans le noir ont été mesurées à chaque étape et nous pouvons à nouveau observer une réelle amélioration de la Rs. La résistance parallèle ne varie que très peu durant la mesure, ne mettant en évidence aucune évolution des court-circuits dans l'empilement. La stabilisation des performances dans ce cas est obtenue en 10 secondes sous simulateur solaire et on remarque très peu de différence entre les JV n°3 et n°4 ce qui nous montre que le dispositif est stabilisé.

Figure 113 : JV dans le noir (**O**) et sous illumination (-) durant le processus de photoactivation. Les JV orange correspondent à la première mesure et les JV rouge correspondent à la dernière mesure réalisée.

Les spectres d'EL ont été réalisés à une tension de 2.00 V après chaque JV et sont présentés sur la Figure 114. Nous observons une véritable augmentation de l'intensité d'émission EL suite au processus de photoactivation sans pour autant voir les maximums d'émission varier. Le courant aux bornes des échantillons varie de 70 mA pour le premier spectre à 200 mA pour le dernier spectre réalisé, l'évolution de l'EL normalisée par rapport au courant (Figure 114b)) présente une forte augmentation entre les cycles 2 et 3 (bleu et noir). Cette augmentation vient directement d'une augmentation de l'efficacité quantique d'EL qui peut se traduire par une diminution des mécanismes de piégeages dans une des couches d'interface suite à la photoactivation.

Figure 114 : Evolution du spectre EL correspondant aux 4 étapes de photoactivation. a) Spectre EL. b) Spectre EL normalisé par le courant injecté

De nombreuses études dans la littérature reportent la présence de niveaux discrets (pièges électroniques) dans la bande interdite du ZnO, ces pièges sont liés à la présence oxygène [133]–[135] et se remplissent durant le processus de photoactivation (en présence d'UV). Avant photoactivation les électrons injectés sont bloqués dans la couche de ZnO. La lumière UV à tendance à promouvoir les électrons dans la bande de conduction du ZnO et ces électrons se relaxeront dans les pièges. Lorsque tous les pièges sont remplis les charges ne sont plus bloquées par le ZnO et atteignent donc la couche active qui produira le signal d'émission EL [136], [134], [135], [133].

Ce résultat nous montre donc l'importance de réaliser les images et spectre d'EL dans des conditions où l'injection des charges n'est pas limitée par les couches d'interfaces sinon le signal EL ne sera pas observable ou ne représentera l'état de notre échantillon dans un état stabilisé.

1.4. Conclusion sur la spectroscopie

La spectroscopie PL nous a permis de distinguer les émissions du BHJ1, du PCBM ainsi que du mélange. Les contributions du fullerène et du polymère sur le signal de PL seront difficiles à discerner étant donnée l'important recouvrement entre leurs spectres d'émission. Dans le cas du mélange, des différences sur les maximums d'émission sont observées suivant la longueur d'onde d'excitation et sont attribuables à des recombinaisons radiatives dans les fullerènes et dans le BHJ1.

Les spectres d'EL nous ont permis de mettre en évidence les effets de la photoactivation des échantillons sur l'obtention du signal. Dans le cas d'un dispositif photoactivé, nous avons pu vérifier que l'efficacité d'EL était constante quelle que soit la quantité de charges injectées. Lorsque les dispositifs ne sont pas photoactivés et si une S-shape est présente avant la mesure, aucune charge ne sera injectée dans la couche active et nous n'observerons aucun signal d'EL.

Les principales transitions prenant place dans les cellules étudiées durant ce travail sont résumées dans la Figure 115. Les différences entre la PL et l'EL se verront principalement suivant la longueur d'onde utilisée en PL. Les transferts électroniques en PL et EL seront sensiblement les mêmes dans le cas d'une excitation dans le visible (pour la PL). Lorsqu'une lumière UV excite la couche active les recombinaisons visibles en PL ne correspondront pas aux mêmes niveaux énergétiques qu'en EL.

Figure 115 : Transitions électroniques en EL et PL. a) Recombinaisons radiatives des excitons en PL suite à une excitation dans le visible. b) Recombinaisons radiatives des excitons en PL suite à une excitation dans l'UV. c) Recombinaisons radiatives des charges libres en EL. La taille de la flèche est un indicateur sur l'origine du signal.

2. Imagerie d'électroluminescence et de photoluminescence

Suite aux études spectrales élaborées au préalable, nous savons maintenant que notre couche active émet un signal en PL et en EL entre 650 nm et 900 nm. Les images présentées ici ont toutes été réalisées avec un filtre passe-haut à 650 nm. Dans cette partie nous allons tout d'abord détailler les procédures utilisées pour l'identification des défauts dans les cellules et les modules OPV. Nous présenterons ensuite une méthode de traitement d'images associée à l'imagerie EL et nous verrons dans une troisième partie la localisation de bandes en courtcircuit en imagerie EL sur les modules OPV.

2.1. Identification des défauts

Lors de l'acquisition des images d'EL et de PL se sont posées plusieurs questions dont la principale portait sur l'origine du niveau de gris et sur l'origine de ses variations. Dans cette partie nous allons voir les causes menant à des différences de signal sur un échantillon.

2.1.1. Absence d'une couche

Lorsqu'une des couches d'interfaces ou la couche active ne recouvrent pas entièrement un dispositif PV, les performances se voient amoindries. Le manque d'une couche vient en général directement d'un problème lié au procédé de fabrication qui peut être dû à des phénomènes de démouillage par exemple. Nous avons vu dans les parties précédentes que la couche active absorbait fortement le signal dans une région où les couches d'interfaces n'absorbent pas, les interfaces n'auront donc que peu d'impact sur les phénomènes d'absorption. En revanche, on peut remarquer que l'HTL utilisé dans les empilements absorbe les photons après 700 nm, cette absorption peut donc avoir un effet sur le signal PL de la cellule OPV, qui émet entre 700 nm et 850 nm.

Afin de savoir si l'absence d'une couche pouvait se voir par un changement de contraste en imagerie de luminescence, nous avons réalisé une série de dispositifs où nous avons

intentionnellement créé ce type de défauts. Le défaut lié à l'absence de ZnO a été réalisé via l'application d'un ruban adhésif sur le TCO avant de déposer la couche. Les défauts liés à la couche active (CA) et à l'HTL ont été réalisés en déposant les couches sur les bords de l'échantillon, le procédé spin nous a permis d'éjecter l'excédent de matière sans que la formulation recouvre l'ensemble de l'échantillon. La Figure 116 présente les caractéristiques courant-tension dans le noir et sous illumination de trois dispositifs où un défaut (manque d'une couche) a été provoqué durant le dépôt de celle-ci. Le Tableau 7 résume les performances des échantillons avec les défauts contrôlés, Surface_{défauts} correspond au rapport entre la surface active des cellules et la surface du défaut.

Figure 116 : a) JV dans le noir (**O**) et sous illumination (-) des cellules avec défauts contrôlés. b) Tableau récapitulatif des performances PV

Le manque d'une des couches peut se traduire par une forte diminution des performances via la formation de court-circuits (se traduisant par une Rp faible). Les dispositifs présentent cependant une bonne Rs ce qui permettra de les caractériser en imagerie EL malgré les courtcircuits importants. Plusieurs dispositifs ont été réalisés avec ce type de défauts et nous présentons ici le cas de trois dispositifs représentatifs de la série. La première conclusion sur les mesures JV est que l'absence de ZnO (30% de la surface de l'échantillon ici) sera le défaut ayant le moins d'impact sur les performances alors que l'absence de la couche active (5.2% la surface de l'échantillon) créera directement un contact entre les couches ETL et HTL ce qui a tendance à générer des court-circuits importants (le redressement du courant à une tension donnée se voit donc très impacté).

Les Figure 117-a), Figure 117-b) et Figure 117-c) présentent de manière schématique la forme des défauts provoqués durant la fabrication des dispositifs. Certains défauts liés au procédé spin-coating sont visibles sur les dispositifs mais le défaut contrôlé (représenté par une zone noire) possède une taille bien plus importante que les défauts intrinsèques.

Les images de PL et d'EL des trois dispositifs sont présentées sur cette même figure, l'absence d'une des couches dans l'empilement se traduira systématiquement par l'absence de signal en imagerie EL (Figure 117-e) g) i)). Lorsque les couches d'interfaces viennent à manquer les électrons ne peuvent être injectés de manière efficace dans la couche active mais sont
injectés dans toutes les zones fonctionnelles de l'empilement. Lorsque la couche active est absente sur une partie de l'échantillon, les propriétés de luminescence ne peuvent s'observer car les charges se recombinent à l'interface entre le ZnO et l'HTL de manière non radiative.



Figure 117 : Principaux résultats de l'étude des défauts contrôlés. a), d), e) Manque d'ETL. b), f), g) Manque de couche active. c), h), i) Manque d'HTL.

L'imagerie PL nous révèle beaucoup plus de variations sur le signal, l'absence de l'HTL (Figure 117-h)) peut se voir comme une augmentation du contraste entre la zone défectueuse et la zone fonctionnelle de l'échantillon. Cette augmentation s'explique si on regarde le spectre d'absorption de l'HTL et le spectre d'émission PL de la couche active. La présence d'un recouvrement spectral fait que l'HTL, lorsqu'il est présent, absorbe le signal de PL et donc son absence peut se traduire par un fort signal de PL réfléchi par l'électrode d'argent. L'absence de la couche active (Figure 117-f)) se voit comme une zone sans signal en comparaison avec la zone fonctionnelle de l'échantillon (si la couche est absente, pas d'absorption de photons et donc pas d'émission PL). L'image PL de l'absence de ZnO (Figure 117-d)) ne nous montre aucune variation du contraste entre zone active et zone morte. Les variations de contraste entre les zones fonctionnelles et les zones mortes sont résumées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Résumé des contrastes observés en imagerie PL et EL suite au manque d'une couche

Couche absente	ZnO	HTL	CA
EL	Noir	Noir	Noir
PL	Rien	Blanc	Noir

2.1.2. Influence de l'épaisseur d'HTL sur le signal PL

Description de l'étude

Nous venons de voir que l'absence d'HTL influence considérablement le signal de PL ; une seconde étude a été menée afin de vérifier si l'épaisseur d'HTL influençait le signal de PL détecté. Nous avons pour cela utilisé un premier substrat (substrat 1) sur lequel une couche

active a été déposée suivant les conditions standards, les substrats 2, 3 et 4 correspondent à des couches d'HTL de différentes épaisseurs et le substrat 5 est un dépôt d'argent évaporé sur plaque de verre, tous sont représentés sur la Figure 118.



Figure 118: présentation des 5 substrats utilisés

Le but ici est de reproduire l'empilement CA/HTL/Ag et de le comparer à un empilement sans argent afin de mettre en évidence l'effet d'absorption induit par la couche d'HTL. Les cas de figure étudiés sont résumés sur la Figure 119.



Figure 119 : Cas de figures étudiés pour comprendre l'influence de l'épaisseur d'HTL et la présence de l'argent sur le signal PL des dispositifs OPV.

Les épaisseurs d'HTL ont été mesurées par profilométrie et sont de 130 nm pour le substrat 2, 330 nm pour le substrat 3 et 460 nm pour le substrat 4, le dépôt d'argent mesure quant à lui 100 nm. Deux images PL ont été réalisées correspondant aux 4 empilements avec et sans électrode, l'acquisition des quatre cas de figure sur une même image permet la comparaison directe des émissions PL. Les images ainsi que le schéma correspondant à la position des différents empilements et les intensités moyennes des 4 empilements sont présentés sur la Figure 120.

Dans le cas où la couche d'argent est absente (Figure 120-d) e) f)), l'épaisseur de l'HTL n'aura que très peu d'impact sur le signal d'émission PL et la PL mesurée représentera le signal émis par la couche active. On peut remarquer une légère diminution de la PL avec l'augmentation de l'épaisseur d'HTL, la différence de signal entre les cas E et H n'excède pas 5 % et est donc négligeable. Lorsqu'une couche d'argent est présente sous la couche active, le signal PL détecté est influencé par la réflexion de la PL de la couche active sur l'argent et on peut observer un rapport de 2 entre les intensités des cas A et E. Lorsqu'une couche d'HTL est présente entre la couche active et l'argent (Figure 120-a) b) et c)), le signal de PL détecté est influencé par l'absorption de l'HTL, plus l'épaisseur de celui-ci sera grande et plus la PL détectée sera diminuée.



Figure 120 : Comparaison des images PL pour les empilements CA/HTL avec et sans couche d'argent. a) schéma de l'image PL avec argent. b) Imagerie PL avec argent. c) Intensité moyenne de chaque zone d'intérêt de l'image avec argent. d) schéma de l'image PL sans argent. b) Imagerie PL sans argent. c) Intensité moyenne de chaque zone d'intérêt de l'image sans argent

Le signal PL détecté par la caméra sera donc composé de plusieurs contributions faisant intervenir la transmission de l'HTL, la réflexion de la couche d'argent ainsi que la transmission de la couche active.

Vérification expérimentale

Nous avons cherché à calculer le signal reçu par le capteur ($\varphi_{detecteur}$) pour les 3 épaisseurs d'HTL, pour cela nous avons réalisé les approximations suivantes afin de simplifier les calculs :

-Nous considérons toutes les grandeurs optiques à 700nm (PL, transmission, absorption et réflexion)

-La couche active émet un signal de PL (φ_{PL}) constant dans toutes les directions de l'espace de manière isotrope.

-Les transmissions de la couche active (T_{CA}) et de l'HTL (T_{HTL}) sont considérées constantes.

-La réflexion du signal sur l'électrode d'argent ($R_{A,g}$) ne varie pas avec la longueur d'onde.

-Les phénomènes de réflexions multiples liés à la présence des interfaces et des lames de verre sont négligés.

Un schéma simplifié des interactions optiques prenant place durant les mesures de photoluminescence est présenté sur la Figure 121-a). La Figure 121-b) représente l'absorption de la couche active en rouge, son émission PL en noir ainsi que les spectres d'absorption des 3 couches d'HTL étudiées en orange (qui présentent une forte absorption dans le domaine

d'émission PL de la couche active). Le signal de PL vu par le détecteur lorsqu'une couche d'HTL et une couche d'argent sont présentes pourra s'écrire de la façon suivante :

(59) $\varphi_{detecteur} = \varphi_{PL} + \varphi_{PL} T_{HTL} R_{Ag} T_{HTL} T_{CA}$

Dans le cas où l'HTL est absent, l'équation (59) devient :

(60) $\varphi_{detecteur} = \varphi_{PL} + \varphi_{PL} R_{Ag} T_{CA}$

Dans le cas où la couche d'argent est absente l'équation (60) se simplifie et on obtient l'équation (61) :



Figure 121 : a) Schématisation de l'origine du signal issu des mesures PL, l'excitation est symbolisée par des flèches vertes et l'émission par les flèches bleues. b) Spectre d'absorption des différentes couches d'HTL (orange), de la couche active (rouge) et émission PL de la couche active (noir)

La détermination de R_{Ag} est réalisée via l'application des équations (60) et (61) sur les images des empilements A et E. Connaissant l'absorbance de la couche active nous pouvons déduire sa transmission à 700 nm en utilisant la loi de Beer-Lambert. L'intensité PL mesurée sur l'empilement E nous permet de déterminer φ_{PL} avec l'équation (61) car la couche active est la seule couche exposée au flux de photons. $\varphi_{detecteur}$ est déterminé via la mesure de l'intensité d'émission de l'empilement A. Connaissant φ_{PL} et $\varphi_{detecteur}$ on peut donc déterminer R_{Ag} avec l'équation (60). Une fois que R_{Ag} est connu, nous pouvons calculer le $\varphi_{detecteur}$ correspondant aux empilements B, C, D.

La comparaison entre les calculs réalisés avec l'équation (59) et la mesure de l'intensité des images de PL des empilements A, B, C et D est présentée sur la Figure 122-a). Malgré les fortes approximations réalisées pour le calcul de l'intensité PL, nous pouvons voir qu'un bon accord est obtenu entre PL calculée et PL mesurée. Le signal calculé avec l'équation (59) surestime légèrement la PL mesurée dans le cas où l'HTL est absent, ceci peut s'expliquer par les approximations faites sur la transmission et la réflexion des couches. Ce résultat met

clairement en évidence la forte influence de l'HTL sur le signal PL obtenu lorsqu'une électrode d'argent (réfléchissante) est présente en face arrière.



Figure 122 : Comparaison entre le signal de PL mesuré et le signal de PL calculé avec l'équation (59).

La démonstration faite ici nous montre que le signal de PL peut être fortement influencé par la présence des couches d'interfaces et que dans le cas de dispositifs ayant une couche d'HTL épais, le signal PL est presque divisé par 2 uniquement par un effet d'absorption de l'HTL. On peut donc considérer dans notre cas que la PL ne nous fournira pas une information sur la couche active seule, le schéma présenté Figure 121-a) résume la provenance du signal $\varphi_{detecteur}$.

Discussion sur les résultats issus de la littérature

Dans la littérature l'imagerie PL est souvent présentée comme étant la méthode de choix pour visualiser les dégradations dans la couche active et l'EL est utilisée pour conclure sur la dégradation des interfaces [86]. L'équipe d'Harald Hoppe a été une des première équipe à publier des études sur l'imagerie de photoluminescence et d'électroluminescence sur des dispositifs OPV que ce soit des cellules ou des modules [86], [95].

Nous avons vu dans le chapitre 1 que dans le cas d'un module OPV, Hoppe et al attribuent le fort signal de PL à des réflexions du signal d'excitation, les images de la publication sont représentées sur la Figure 123. La présence d'un filtre passe haut dans l'imagerie PL permet normalement de bloquer l'excitation provenant des LED et si le signal d'excitation n'est pas correctement bloqué on peut s'attendre à observer un signal sur chaque électrode d'argent. Or, les clichés présentés dans la publication montrent une seule zone possédant un fort signal en PL (Figure 123-a)) et une absence de signal en EL (Figure 123-b)). Le module présenté dans l'article utilise du PEDOT:PSS en couche d'interface (architecture inverse, comme nos systèmes) et une couche active à base du mélange P3HT:PCBM. Ce mélange émet un signal de PL entre 650 nm et 800 nm et on peut donc s'attendre à voir les mêmes phénomènes d'atténuations liés au PEDOT:PSS que ceux présentés pour notre couche active. La zone de fort signal serait donc une zone sans HTL (comme ils le mentionnent dans leur article) causés par l'absence d'absorption du PEDOT:PSS.



Figure 123 : Images présentées dans la publication [95]. a) Image de PL. b) Image d'EL. c) Image de microscopie optique révélant l'absence de l'HTL

La Figure 124 présente les spectres de photoluminescence de quelques donneurs et accepteur d'électrons couramment utilisés dans les cellules solaires organiques, nous avons choisi de présenter les spectres de matériaux à haut rendement en raison de leur potentiel commercial. Nous pouvons voir que la majorité des polymères et des molécules présentés ici émettent un signal de PL dans le proche infrarouge (700-1000 nm) dû à un front d'absorption dans le domaine du visible.

Si ces matériaux sont utilisés avec du PEDOT:PSS suivant une architecture inverse, le signal de photoluminescence du dispositif ne sera pas représentatif uniquement de l'extinction des excitons dans la couche active. L'utilisation du PEDOT:PSS s'est démocratisée pour la fabrication de dispositifs organiques et il reste un matériau de choix pour la fabrication de modules photovoltaïques imprimés. Son absorption peut légèrement varier selon le fournisseur mais l'effet observé sur l'atténuation de la PL de la couche active sera toujours présent. Dans le cas où on cherchera à suivre l'évolution de la PL dans le temps ou à caractériser une efficacité d'extinction sur un empilement complet il faudra connaître l'épaisseur de PEDOT:PSS déposée sur le dispositif ainsi que les gradients d'épaisseur s'ils sont présents. Une deuxième solution serait de réaliser les mesures sur une partie du dispositif où l'électrode est absente.



Figure 124 : Spectres de PL normalisés de donneurs et d'accepteurs d'électrons couramment utilisés dans les OPV [137]–[141]

2.2. Traitement des images – Comptage des défauts

Les traitements d'images sont de plus en plus courants dans le monde scientifique, ceci étant directement lié à l'amélioration des outils de détection permettant d'obtenir des images avec des résolutions approchant le μ m/pixel. Lorsque les images sont acquises avec une bonne résolution, il est possible de les exploiter afin d'en faire ressortir les informations principales.

Nous avons pu voir que les images d'EL présentaient une multitude de défauts qui ont l'apparence de taches noires. Ces défauts sont la plupart du temps observables sur des échantillons défectueux et peuvent avoir un impact sur le fonctionnement à t0 et sur le vieillissement des dispositif comme présenté par l'équipe de Hoppe [86]. Cette partie tend à expliquer le traitement d'image qui a été développé durant cette thèse pour quantifier la surface des défauts présent dans nos dispositifs.

2.2.1. Notions sur les niveaux de gris et les histogrammes

Une image présentée en niveau de gris peut se voir comme un tableau de valeurs où chaque case de ce tableau (il s'agira des pixels) stocke une valeur entière. Un tableau de i lignes et j colonnes sera donc une image possédant i*j pixels². Les valeurs stockées dans chaque pixel sont des nombres entiers possédant une certaine valeur variant suivant le codage de l'image (8 bit, 16 bit,...). L'ajustement des niveaux de gris permet de modifier la luminosité et/ou le contraste d'une image monochrome. Pour une image binaire on retrouve ainsi deux niveaux de gris possibles (blanc et noir) alors que les images codées en 16 bit verront leur pixel prendre des valeurs entre 1 et 65 536. Les valeurs que peuvent prendre les pixels selon le codage d'une image sont représentées sur la Figure 125.

Durant ce travail nous avons été amenés à utiliser des images avec différents encodages suivant l'exploitation réalisée a posteriori. Ainsi les images non traitées (issues de la mesure EL/PL) sont composées de 65536 niveaux de gris (codée en 16 bit), certaines transformations d'image nécessitent d'utiliser un codage en 32 bit permettant d'utiliser des nombres décimaux, enfin les images binarisées utilisent seulement 2 niveau de gris.

2 (2¹) Niveaux de gris 4 (2²) Niveaux de gris 8 (2³) Niveaux de gris 16 (2⁴) Niveaux de gris 32 (2⁵) Niveaux de gris 64 (2⁶) Niveaux de gris 128 (2⁷) Niveaux de gris 256 (2⁸) Niveaux de gris 4096 (2¹²) Niveaux de gris 65536 (2¹⁶) Niveaux de gris 4 294 967 296 (2³²) Niveaux de gris

Figure 125: Correspondance entre nombre de niveaux de gris et codage d'une image

L'histogramme des niveaux de gris représente le nombre de pixels ayant une valeur donnée en fonction de cette valeur. En utilisant judicieusement l'histogramme on peut faire apparaître les détails et les nuances acquises par le capteur présents dans l'image mais non visibles par l'œil humain.

Le dernier terme à définir est le niveau de seuil d'une image, il permet de segmenter une image en deux niveaux de gris et permet d'obtenir une image binaire. Pour cela une valeur de seuil est définie, les pixels possédant un niveau de gris supérieur au seuil imposé seront blancs et prendront la valeur 255, les pixels dont le niveau de gris est inférieur au seuil prendront une valeur de 0 et seront noirs.

2.2.2. Méthode de binarisation

Les procédures standard pour décompter un nombre d'objet dans une image consistent à binariser cette image afin de représenter les objets avec une couleur unie, le reste de l'image restant d'une autre couleur. Avant de réaliser cette manipulation, il faut veiller à ce qu'aucun gradient de gris ne soit présent dans l'image au risque de perdre une partie des objets présents dans celle-ci lors de la procédure de seuillage.

1-Soustraction du bruit de fond

Une manipulation rapide et efficace sur les images est premièrement réalisée afin de retirer le signal issu du bruit de fond. Cette manipulation est réalisée via un seuillage qui nous permet de définir un fond uni de valeur nulle (noir). La Figure 126-a) présente une image d'électroluminescence d'un module composé de 4 cellules connectées en série. On peut voir la présence de taches noires (leur présence sera décrite par la suite) et une différence de niveau de gris entre les cellules. La Figure 126-b) correspond à un seuillage permettant de sélectionner la surface d'émission EL des échantillons, la soustraction d'une image par l'autre permet d'obtenir l'image présentée sur la Figure 126-c) qui sera appelé « ELOBG ». Le résultat de la soustraction de a) par b) n'est pas forcément visible à l'œil nu mais permet d'obtenir un contraste plus prononcé. L'histogramme présenté Figure 126-d) nous montre la présence d'un pic dans les faibles intensités EL avant opération sur l'image. Une fois le fond noir retiré, nous pouvons voir une disparition presque complète de ce pic, la contribution restante correspond aux pixels noirs présents dans l'échantillon.



Figure 126: a)Image brute. b) Image binarisé correspondant à la surface d'émission EL. c) Image EL avec un background à 0 (ELOBG). d) Histogramme correspondant à la soustraction des images a) et b) mettant en évidence la suppression d'un pic principal dû au fond noir.

2-Réalisation d'une image lissée

Une fois le bruit de fond retiré nous pouvons réaliser le traitement des images afin d'en faire ressortir l'information la plus pertinente. Dans notre cas nous avons cherché à binariser les images pour compter les défauts visibles en EL. Deux phénomènes présents en EL rendent les images impossibles à binariser avec un simple seuillage sans perte d'information. Le premier vient des différences d'émission EL d'une cellule à une autre, le deuxième vient de la présence de gradients d'émission EL dans chaque cellule. Pour contrer ces phénomènes nous devons donc obtenir une image qui contient à la fois les différences d'intensités EL entre cellules et les gradients de niveaux de gris associés à l'EL sans contenir les défauts présents sur l'image brute. Afin d'obtenir une telle image, nous réalisons un lissage de l'image d'EL, les objets lissés dans l'image doivent être d'une dimension supérieure à celle des défauts qui seront binarisés afin d'éviter de considérer les défauts comme des variations locales d'intensité. L'image lissée (ELfloue) obtenue à partir de cette manipulation possédera le même gradient d'EL entre les bornes positives et négatives mais sera exempte de défauts, comme le montre la Figure 127:





Figure 127 : a) Image EL avec un background à 0 (ELOBG). b) Image lissée (ELfloue). c) Profil d'émission présentant la conservation de l'intensité EL après la procédure de lissage

Les profits d'émission (Figure 127-c)) nous permettent de vérifier que l'intensité EL émise par chaque cellule est conservée dans les zones fonctionnelles, les zones noires du dispositif ont un surplus de signal correspondant à une moyenne du signal émis par les zones voisines. Les gradients présents dans le dispositif sont également conservés et l'image lissée peut donc être considérée comme une baseline de l'émission EL.

3-Suppression des gradients et binarisation

Le rapport entre l'image ELOBG et l'image ELFloue permet d'obtenir une image sans la présence des gradients de signal EL. Cette image possédera en revanche les taches noires présentes sur l'image d'EL brute (pour simplifier nous appellerons cette image ELdivisé). L'image ELdivisé est ensuite binarisée de telle sorte que les défauts (taches noires) prennent la valeur de 255 et les zones fonctionnelles prennent la valeur de 0. Cette manipulation est réalisée via un seuillage sur l'intensité des pixels.

La Figure 128-a) présente le résultat suite à la division entre ELOBG et ELFloue (ELdivisé) et la Figure 128-b) correspond à la binarisation de l'image ELdivisé. Les zones noires sont correctement binarisées avec cette méthode. Les profils d'émission EL des images sont présentés sur la Figure 128-c) et nous montrent que le rapport entre une image brute et une image floutée permet de mettre en évidence les problèmes d'injection identifiés sur les images brutes (taches noires). Les gradients présents dans les images brutes sont correctement supprimés avec la procédure développée ce qui nous permet de faire ressortir ces défauts aussi bien sur cellules que sur modules.



Figure 128 : a) Image EL suite à la division entre l'image EL sans background et l'image EL floutée. b) Image EL binarisée. c) Comparaison des profils d'émission entre l'image ELOBG et ELdivisé

Toutes les étapes de ce traitement sont présentées dans les figures 3D qui suivent. Ces étapes sont nécessaires pour binariser des images avec la présence de forts gradients de gris entre chaque objet. On retrouve cependant un nombre de cas où la procédure ici peut-être résumée à réaliser un seuillage sur l'image brute. Cette procédure simplifiée peut être utilisée dans le cas où les gradients de niveaux de gris sont faibles et si les différences de niveaux de gris entre les défauts et le niveau « normal » de l'échantillon sont importants (cas des images MEB par exemple).



Figure 129 : Résumé des opérations de traitement d'image permettant la suppression des gradients et la binarisation

2.3. Localisation des bandes défectueuses

Dans cette partie nous allons détailler l'utilisation de l'imagerie pour localiser les courtscircuits (disparités sur les Rp) dans les modules OPV. Cet outil peut être utilisé pour réaliser un contrôle qualité sur des modules après fabrication et après encapsulation mais peut aussi s'utiliser pour suivre l'évolution d'un dispositif tout au long de son vieillissement.

La modélisation nous a montré que le FF d'une cellule sera impacté principalement par la Rs et par la Rp selon le niveau d'illumination. Les composantes n_{id} et J₀ ont un effet plutôt réduit et la problématique de mobilité des charges reste déterminante bien que ce sujet fait encore vif débat dans la littérature.

A l'échelle du module, de fortes variabilités sur le FF sont obtenues lorsque les résistances parallèles des cellules ne sont pas homogènes. L'augmentation du nombre de cellule en série tendra donc à produire des modules avec un FF déterminé par les valeurs de Rs et de Rp des différentes cellules composant le module comme vu partie dans la partie modélisation. La caractéristique Voc-Isc du module fera apparaître des ruptures de pente lorsque les Rp des cellules sont réellement différentes et ce phénomène se retrouve sur nos échantillons comme démontré dans la partie modélisation. La caractérisation sous illumination variable permet donc de connaître l'homogénéité des Rp des cellules composant le module mais ne nous permet pas de localiser la (les) cellule(s) défectueuse(s).

L'imagerie d'EL permet de mettre en évidence les inhomogénéités des cellules dans les modules, cette méthode est souvent utilisée en routine pour la caractérisation des modules utilisant la technologie silicium. Peu de personnes se sont intéressées à l'analyse du vieillissement de modules OPV avec cette méthode et rares sont les cas de modélisations dans les technologies organiques à grande échelle.

2.3.1. Présentation de l'étude

Dans le but de comprendre l'apparition du signal d'EL dans le cas d'un module et de faire le lien entre les caractéristiques Voc-Isc d'un module et l'imagerie EL, nous avons utilisé un module produit par Armor par méthode de dépôt au déroulé (R2R), car elle permet d'obtenir des couches reproductibles en terme d'épaisseur et de présence de défauts. Afin de pouvoir caractériser les cellules composant le module séparément, nous avons délaminés les couches d'HTL et d'argent et déposés deux nouvelles couches des mêmes matériaux (moins larges que celles d'origines) permettant de reprendre un contact électrique sur les cellules. Le module est composé de 4 cellules (ou bandes) de 0.49 cm² connectées en série (Figure 130) :



b)

a)

Figure 130: Photographie du module étudié : a) face argent, b) face PET.

Les reprises de contacts aux bornes de chaque cellule permettent de mesurer les caractéristiques courant-tension dans le noir et sous les différents régimes d'illumination, afin d'en extraire les paramètres du modèle à une diode (nid, JO, Rs, Rp) pour chaque cellule. Le module entier a ensuite été caractérisé par ces mêmes dépendances et nous avons réalisé plusieurs images d'EL à ses bornes afin de vérifier si une corrélation existait avec les dépendances Voc-Jsc.

2.3.2. Dépendances courant-tension sous simulateur solaire et dans le noir

Les caractéristiques courant-tension dans le noir et sous illumination des 4 cellules composant les modules ainsi que les performances associées sont présentées sur la Figure 131. Nous pouvons tout d'abord observer que ce module est composé d'une très bonne cellule (B1), de deux cellules avec des performances relativement bonnes malgré une Jsc faible pour la B2 et un FF faible pour la B3. La cellule B4 présente un rendement fortement réduit s'expliquant par un FF n'excédant pas 30 % et une Voc de seulement 0.55 V (contre 0.780 V pour les bonnes cellules). Le FF relativement faible et la Voc réduite peuvent s'expliquer par la présence de court-circuits limitant le dispositif.

Les dépendances dans le noir nous montrent que les Rp des cellules B1 et B2 sont supérieures à 2000 Ohm, la cellule B3 possède un FF de 0.45 et une Rp de 1100 Ohm, la cellule B4 possède un FF de 28 % et une Rp de seulement 150 Ohm. La présence de court-circuit permet donc d'expliquer en partie les limitations de performances des cellules.

a)

b)



Figure 131: Dépendances JV dans le noir (O) et sous illumination (-) des 4 cellules composant le module. b) Résumé des paramètres PV des cellules

Les dépendances courant-tension dans le noir et sous illumination du module résultant ainsi que les performances associées sont représentées sur la Figure 132. Comme on peut le voir sur la Figure 132-b) les performances du module se situent entre celles de la meilleure et de la plus mauvaise cellule. Les paramètres impactés par l'inhomogénéité sur les Rp sont le FF (si le module était homogène nous aurions dû obtenir un FF de 50%) et la Voc qui est réduite de 200 mV à cause de la B4. La dépendance courant-tension dans le noir lorsqu'elle est présentée en échelle logarithmique (insert de la Figure 132-a)) nous montre une rupture de pente dont la présence sera discutée dans les parties suivantes. La résistance série est conservée et correspond à l'addition des résistances série des 4 cellules.



Figure 132: a) Dépendance JV dans le noir (O) et sous illumination (-) du module. b) Résumé des paramètres PV du module.

2.3.3. Modélisation des dépendances courant-tension

2.3.3.1. Modélisation Voc-Jsc

Les caractéristiques Voc-Jsc des cellules et du module sont présentées sur la Figure 133-a) et Figure 133-b). Nous avons modélisé les dépendances des cellules avec le modèle à une diode, les caractéristiques Voc-Jsc modélisées sont représentées par les traits pleins et les mesures par les points. Dans le cas des cellules nous observons un écart entre le modèle et la mesure dans le régime de transition entre dépendance logarithmique et linéaire de la Voc, ces différences sont d'autant plus importantes que la Rp est faible et peuvent s'expliquer par la présence d'inhomogénéités sur la Rp dans la cellule (les différences entre modèle et mesure peuvent être prises compte par le modèle à deux diodes comme décrit partie modélisation).



Figure 133: Dépendances Voc-Isc des 4 cellules (O) et modélisation des dépendances (-). b) Dépendance Voc-Isc du module (O) et modélisation de la dépendance (-)

	B1	B2	B3	B4
nid	1.73	1.73	1.73	2
IO (A)	7.4.10 ⁻¹¹	7.4.10 ⁻¹¹	9.8.10 ⁻¹¹	7.5.10 ⁻⁹
Rp (Ohm)	2400	2900	1100	150

Tableau 9 : Résume des paramètres du calcul des dépendances Voc-Isc

Lorsque les dépendances des 4 cellules sont sommées pour un même Isc nous retrouvons une bonne adéquation entre la mesure et le modèle (Figure 133-b). L'écart observé sur les cellules lié à la deuxième diode est masqué à l'échelle du module, le « gommage » obtenu sur la caractéristique simulée du module peut s'expliquer par le fait que la correction de la deuxième diode sur les Voc-Jsc des cellules n'apparaît pas au même niveau d'illumination (de Jsc). L'effet de la deuxième diode sur le module sera prépondérant seulement si les cellules possèdent des Rp moins disparates. Le modèle à une diode permet donc d'expliquer la décroissance de la Voc du module en fonction du régime d'illumination par l'inhomogénéité des Rp cellules.

2.3.3.2. Modélisation des dépendances dans le noir

Les dépendances courant-tension dans le noir ont été modélisées avec les mêmes paramètres que ceux de la partie 2.3.3.1 et sont représentées sur la Figure 134-a) pour les cellules et sur la Figure 134-b) pour le module. La résistance série a été adaptée pour chaque cellule afin d'obtenir une erreur minime entre le calcul et la mesure. Le modèle à une diode permet d'expliquer correctement les dépendances des cellules et du module. La présence de la deuxième diode est ici masqué par l'effet de la résistance série et on retrouve une bonne adéquation entre mesure et modèle.

La dépendance Voc-Jsc du module nous a montré une caractéristique inhomogène et contrairement à ce qui est attendu pour un bon dispositif PV, nous ne retrouvons pas la présence d'un régime logarithmique aux moyennes et fortes illuminations. La réciprocité existante entre dépendance JV dans le noir et dépendance Voc-Jsc se confirme ici par la présence d'une rupture de pente entre 2.50V et 3.00V, cette rupture de pente est provoquée uniquement par la cellule limitante (B4) et est clairement visible autant sur la Figure 133-b) que sur la Figure 134-b).



Figure 134 : Mesure JV dans le noir (O) et modélisation (-) des 4 cellules. b) Mesure JV dans le noir (O) et modélisation (-) du module

	B1	B2	B3	B4
N _{id}	1.73	1.73	1.73	2
I ₀ (A)	7.4.10 ⁻¹¹	7.4.10 ⁻¹¹	9.8.10 ⁻¹¹	7.5.10 ⁻⁹
Rp (Ohm)	2400	2900	1100	150
Rs (Ohm)	11.2	11.2	10.2	8.16

Tableau 10 : Résume des paramètres du calcul des dépendances JV dans le noir

2.3.4. Imagerie EL aux bornes du module

Plusieurs images d'EL en fonction de la tension ont été réalisées afin de visualiser l'apparition du signal de luminescence. Les mesures EL sont des mesures réalisées dans le noir et nous nous attendons à observer un recouvrement entre les points de mesure JV réalisés durant l'acquisition des images et les points de mesure de la JV dans le noir. Ce recouvrement est présenté sur la Figure 135. Les points de tension utilisés durant l'EL s'alignent correctement avec la JV dans le noir et nous pouvons donc considérer les mesures d'EL exploitables.



Figure 135 : Dépendance JV dans le noir du module (**O**) et points courant-tension de la mesure EL (**O**) (JV-EL)

Au total nous avons collecté 10 images d'électroluminescence pour des tensions variant de 2.50 V jusqu'à 7.00 V. Les images sont présentées sur la Figure 136 et ont été normalisées par le courant injecté afin de pouvoir les comparer sur une même échelle de niveaux de gris. Nous pouvons tout de suite remarquer que certaines cellules produiront un signal d'EL pour des tensions très faible (de l'ordre de la Voc), alors que d'autres présenteront un retard sur le signal de luminescence.

Si on choisit de classer les cellules par ordre d'apparition du signal d'EL à une tension donnée (notée V_{EL}), on se rend compte que plus une cellule présente un signal de luminescence à une tension faible, plus sa résistance parallèle sera élevée. En effet, les dépendances JV dans le noir et les dépendances Voc-Jsc nous montrent que Rp(B2) > Rp(B1) > Rp(B3) > Rp(B4) et $V_{EL}(B2) < V_{EL}(B1) < V_{EL}(B3) < V_{EL}(B4)$.

Ceci permet d'expliquer encore une fois la présence des Rp inhomogènes. Les caractéristiques JV dans le noir des cellules (Figure 134-a) nous montrent que la cellule B4 laisse passer

beaucoup de courant à une tension donnée (courant dans la Rp), ceci se répercutant directement sur la JV dans le noir du module qui présente une rupture de pente entre 2.50 V et 3.00 V (présence d'un dôme).



Figure 136 : Imagerie EL du module en fonction de la tension mettant en évidence les cellules défectueuses.

Dans le cas idéal où les cellules composant le module possèdent exactement les mêmes caractéristiques, le signal de luminescence doit se produire à une même tension pour toutes les cellules. Dans le cas présenté ici, au moins 2 des 4 cellules présentent une Rp plus faible (B3 et B4) si bien que lorsqu'une tension de 2.50 V est imposée aux bornes du modules, les cellules B1 et B2 sont dans le régime passant de la diode alors que les cellules B3 et B4 sont encore dans le régime dominé par la Rp et aucun courant n'est injecté dans la couche active (le courant passe par les court-circuits). En augmentant la tension, la cellule B3 puis la cellule B4 changent de régime et deviennent passante l'une après l'autre (à 3.50 V pour B3 et 4.00 V pour B4) ce qui a pour effet de produire le signal de luminescence.

2.4. Cas du module homogène

Le cas du module photovoltaïque homogène suit théoriquement le même comportement qu'une cellule multiplié par le nombre de cellule en série. On s'attend donc à observer aucune rupture de pente précoce sur les dépendances Voc-Jsc et JV dans le noir, le signal d'EL de chaque cellule composant le module doit être identique à une tension donnée. Ce cas de figure est présenté ci-dessous et a été réalisé sur un module Armor possédant 4 cellules connectées en série mesurant chacune 1.15 cm². La Figure 137-a) présente les caractéristiques courant-tension dans le noir et sous illumination, les performances du module sont résumées Figure 137-b). Ce module présente une résistance parallèle de 6.10⁵ Ohm lui permettant de conserver un bon FF sous les faibles illuminations (de l'ordre de 0.1 W/m^2). Il présente cependant un rendement sous 1000 W/m^2 plus faible que le module inhomogène en raison d'une Jsc plus faible (1.9 mA/cm² contre 3.2 mA/cm²).



Figure 137: a) Dépendance JV dans le noir (O) et sous illumination (-) du module. b) Résumé des paramètres PV du module.

La dépendance JV dans le noir présente aucune rupture de pente ce qui nous laisse penser que les résistances parallèles des cellules composant le module sont homogènes. La Figure 138 présente la caractéristique JV dans le noir ainsi que la dépendance Voc-Jsc mesurée et modélisée. Nous pouvons remarquer la présence d'un coude autour de 2 Volt sur les deux caractéristiques indiquant probablement une légère différence sur la Rp d'une cellule. Cette différence reste minime comparée au module inhomogène présenté plus haut et nous supposons que l'impact sur le fonctionnement du module sera mineur également.



Figure 138: Modélisation (-) et mesure (O) de la JV dans le noir a) et de la caractéristique Voc-Jsc b)

Tableau 11: Résumé des paramètres du calcul des dépendances JV dans le noir et	Voc-Jsc
--------------------------------------------------------------------------------	---------

Paramètres du modèle à une diode				
nid module	5.6			
nid cellule	1.4			
10 (A)	1.57*10 ⁻¹²			
Rs (Ohm)	31			
Rp (Ohm)	6*10 ⁵			

Les mesures d'EL en fonction de la tension sont présentées sur la Figure 139. La tension passante dans le cas de ce module se situe autour de 2,5 V (visible sur la JV dans le noir), les images d'EL acquises à cette tension ne fournissent aucun résultat car le courant injecté est trop faible. Appliquer une tension de 3.1 V permet d'observer un signal d'EL homogène sur les 4 cellules, en augmentant la quantité de courant injecté (via une augmentation de la tension aux bornes du module) on observe une augmentation du signal d'EL de manière homogène sur les 4 cellules. Ainsi, la réalisation d'image d'EL avec une tension variable aux bornes du module permet d'isoler efficacement les cellules possédant des court-circuits important.

V	mA	B4	B3	B2	B1	
3,1	0,86					
3,2	1,37					
3,4	3,00					
3,6	5,41				•	
3,8	8,49				·	
4,0	12,10					
4,2	16,20					Coups/mA
4,3	18,35					5250 3500
4,5	23,05			-		1750

Figure 139 : Imagerie EL du module en fonction de la tension mettant en évidence l'absence de cellules défectueuses

2.5. Conclusions sur l'imagerie

Nous avons vu dans cette partie les principaux résultats concernant la caractérisation de cellules et modules OPV par imagerie d'électroluminescence et de photoluminescence. La combinaison de ces deux techniques permet tout d'abord de connaître la présence de défauts liés au manque d'une des couches composant l'empilement (Tableau 8). Ces défauts diminuent le rendement des dispositifs et l'application de ces méthodes en routine pourrait permettre d'améliorer le procédé de fabrication.

Le signal de PL dépend non seulement de l'émission de la couche active mais aussi de sa réabsorption par l'HTL et de sa réflexion par l'électrode d'argent. Ainsi, la présence de gradient d'épaisseur dans la couche de transport des trous (HTL) changera significativement le signal PL détecté dans le cas de dispositifs complets. Ce résultat n'a pas encore été détaillé dans la littérature et nous montre que le signal de photoluminescence d'une cellule solaire sera aussi bien dépendant de la qualité de la couche active que de celle de la couche d'interface utilisée (dans le cas du PEDOT:PSS) et de la nature de l'électrode supérieure (réfléchissante ou non, grilles...).

Nous avons vu dans la partie modélisation que les caractéristiques Voc-Isc issues de mesure sous illuminations variables permettent de mettre en évidence l'inhomogénéité des courtcircuits des cellules composant un module. La partie 2.3 nous a permis de vérifier que les ruptures de pentes observées sur ce type de caractéristique s'expliquaient par la présence de résistance parallèle inhomogène. L'imagerie d'électroluminescence nous a permis de localiser les cellules défectueuses dans le cas d'un module OPV inhomogène et nous avons vu que l'apparition du signal d'EL des cellules composant le module se corrèle avec la valeur de leur Rp.

Enfin nous avons vu l'application d'une méthode de traitement d'image permettant de binariser les images d'EL, cette méthode permet de traiter les cas inhomogènes via la prise en compte des différences d'intensités entre les cellules et dans les cellules.

Ce travail nous permettra pour la suite d'attribuer les différences de contraste à un défaut particulier et de mesurer les surfaces des défauts pour des dispositifs avant et après vieillissement, et sera appliqué dans les prochaines parties.

Chapitre 5. Vieillissement intrinsèque des dispositifs

1. Introduction

Le vieillissement intrinsèque correspond au vieillissement de dispositifs sous l'effet de l'illumination ou de la température. Il permet de déterminer l'influence que peuvent avoir ces deux facteurs sur la stabilité des dispositifs, sans tenir compte des effets liés à l'humidité et l'oxygène. Le vieillissement intrinsèque permet aussi d'évaluer la compatibilité des matériaux du module entre eux, hors de tout stimulus extérieur.

Nous présenterons dans ce chapitre les études réalisées sur la stabilité de la couche active et nous aborderons dans un second temps la stabilité de cellules et modules vieillis sous illumination continue (1000 W.m⁻², spectre AM1.5G, 35°C) et dans le noir (0 W.m⁻², 25°C). Nous avons vu dans l'état de l'art que la composition de l'atmosphère joue un rôle prépondérant sur la stabilité des systèmes. Les échantillons non-encapsulés ont donc été placés dans des sachets, thermoscellés en boite à gants. Cette manipulation permet d'enfermer les échantillons dans une atmosphère composée d'azote afin d'étudier l'influence de l'illumination sans la présence d'oxygène pour se rapprocher des conditions de vieillissement des modules encapsulés.

Les dispositifs encapsulés possèdent un filtre permettant de couper les longueurs d'onde dans l'UV réputées néfastes pour les matériaux organiques. Afin de pouvoir comparer les couches déposées sur lame de verre et les cellules non-encapsulées aux modules encapsulés, toutes les études de stabilité des dispositifs sans encapsulation ont été réalisées avec un film barrière permettant de reproduire le filtre imposé par l'encapsulation et la coupure UV présents dans les modules.

L'utilisation de méthodes d'impression pour la fabrication de modules OPV nécessite l'impression d'une couche d'argent dont les propriétés et l'impact sur les performances des dispositifs peuvent largement varier en comparaison avec un argent évaporé. L'encre d'argent a été reportée comme pouvant migrer après fabrication ou après le vieillissement des dispositifs, provoquant une perte de fonctionnalité complète [119]. A l'inverse, les études de vieillissement utilisant l'argent évaporé se concluent généralement par des pertes liées à la couche active ou aux interfaces même si la migration de l'espèce est toujours possible [116], [119]. Les modules encapsulés sont produits avec de l'argent enduit. Afin de connaitre l'influence de l'argent enduit sur la stabilité de l'empilement, une comparaison de la stabilité avec argent enduit vs argent évaporé a été menée à l'échelle de la cellule.

Ce chapitre présente dans un premier lieu les performances initiales des dispositifs (cellules et modules). Les caractérisations menées ont pour but :

- D'identifier si le passage de l'argent évaporé à l'argent enduit implique des modifications de performances (à t0)

- D'étudier les différences entre cellules et modules.

Cette première analyse permet de faire un état des lieux des dispositifs avant leur vieillissement, celui-ci étant ensuite présenté dans une seconde partie.

2. Performance initiale des cellules et modules OPV

2.1. Cellules enduites

Les cellules produites par Armor ont été mesurés à réception avant la mise en sachet pour le vieillissement. Au total 8 dispositifs de chaque type d'argent ont été placés dans des enceintes climatiques sous illumination et un échantillon était stocké en boite à gants (dans le noir), permettant de différencier l'évolution spontanée en stockage du système avec celle sous illumination continue.

Les Figure 140-a) et Figure 140-b) présentent les caractéristiques courant-tension des dispositifs utilisant de l'argent enduit et de l'argent évaporé. Les performances à t0 de ces échantillons sont résumées dans le Tableau 12 et sont relativement proches.



Figure 140 : a) Caractéristiques JV de 8 dispositifs "Argent Enduit" a) et 8 dispositifs "Argent Evaporé" b).

	Voc	Jsc	CC.	PCE	Rs	Rp
	(∨)	(mA/cm²)	FF	(%)	(Ω.cm²)	(Ω.cm²)
Argent Evaporé	0.775 ±	10.01 ±	0.59 ±	4.59 ±	7.74 ±	51818 ±
	0.002	0.24	0.01	0.19	0.21	16887
Argent Enduit	0.779 ±	9.76 ±	0.60 ±	4.53 ±	8.17 ±	24045 ±
	0.001	0.14	0.01	0.11	0.29	10124

Tableau 12 : Résumé des performances des dispositifs utilisant l'argent enduit et l'argent évaporé

Les dépendances courant-tension dans le noir (présentées sur la Figure 141) ont été réalisées après les mesures sous illumination et permettent de mettre en évidence une très bonne reproductibilité des paramètres du circuit équivalent sur l'ensemble des échantillons. Les dispositifs utilisant l'argent enduit possèdent cependant une résistance parallèle plus faible et donc plus de courts-circuits. La pente dans le régime d'injection (non dominée par la résistance série) est identique pour les deux types d'argent, ce qui nous permet de conclure que les mécanismes de recombinaisons dans le noir ne sont pas dépendants de la nature de l'argent à t0. Cette conclusion a pu être renforcée via la modélisation de la dépendance

courant tension dans le noir présentée Figure 141-b); on observe un confortable recouvrement entre les données expérimentales et le modèle à une diode. L'utilisation de l'argent enduit tend à réduire légèrement la résistance parallèle sans pour autant réduire les performances sous illumination. Les performances sous faible illumination en revanche seront légèrement meilleures en utilisant l'argent évaporé.



Figure 141 : a) Caractéristiques courant-tension dans le noir moyennées sur 8 échantillons pour les deux types d'argent. b) Modélisation de la caractéristique moyenne des deux types d'argent.

2.2. Modules encapsulés

Les modules sont composés de 4 cellules de 1.15 cm² connectées en série, ces modules (numérotés de B1 à B10) sont présentés sur les Figure 142-a) et Figure 142-b). Nous présenterons ici les principales différences observables entre les échantillons à t0.





Figure 142 : Module OPV composé de 4 cellules de 1.15 cm² vue de dessous a) et dessus b)

A réception les modules présentaient une caractéristique JV avec la présence d'un point d'inflexion autour de la Voc (connu sous le nom de S-shape), présenté sur la Figure 143. La caractéristique dans le noir avant la première dose d'illumination reçue ne présente aucun régime d'injection. L'évolution de la caractéristique courant tension en fonction du temps

b)

sous illumination met en évidence l'amélioration du FF via l'amélioration de la résistance série et la disparition du point d'inflexion suite à 10 minutes d'illumination continue. Après ce traitement et une fois la résistance série stable, nous retrouvons la présence des trois régimes de fonctionnement décrivant la caractéristique dans le noir. Les performances sont évaluées après cette stabilisation à la lumière.

L'absence d'injection avant illumination et le redressement de la courbe après illumination correspondent à un mécanisme bien connu de la littérature, attribué à la présence de barrières énergétiques entre une couche d'interface et la couche active. L'oxyde de zinc subit un « dopage » dû à la présence d'oxygène. L'adsorption en surface de cette espèce provoque l'apparition de pièges électroniques qui diminuent la conductivité du ZnO. En présence d'UV, les photons absorbés induisent la génération de paires électrons-trous dans le ZnO, les électrons après promotion dans la bande de conduction se relaxent dans les pièges améliorant la conductivité du matériau [133].



Figure 143 : Evolution de la caractéristique JV d'un module durant la mesure sous illumination. L'insert présente la JV dans le noir avant (foncé) et après (clair) 10 minutes d'illumination continue.

Une fois les mesures sous illumination stabilisées, nous avons pu déterminer 3 comportements principaux issus des dépendances courant tension dans le noir (Figure 144-a). Les modules en rouge (groupe C) possèdent des Rp relativement faibles influençant largement la Voc et le FF (inférieur à 40 %) sous 1000 W.m⁻². Les modules bleus (groupe A) sont les meilleurs modules de la série et présentent des caractéristiques dans le noir homogènes avec de très bonnes Rp, leurs performances sont plus faibles que celles des cellules à cause d'une réduction sur la Jsc et sur le FF. Les modules verts (groupe B) se situent à mi-chemin entre les deux autres catégories, leurs caractéristiques dans le noir sont fortement inhomogènes. L'inhomogénéité se traduit par la présence de ruptures de pente sur cette caractéristique. Les ruptures de pentes pourraient expliquer la réduction partielle de la Voc ainsi que la faible valeur du FF en comparaison avec les modules bleus.



Figure 144 : Caractéristiques courant tension a) dans le noir et b) sous illumination des modules étudiés

La résistance série des modules ne varie que de quelques Ohm sur l'ensemble de la série et n'explique donc pas les disparités obtenues sur les valeurs du FF. Cette disparité serait donc provoquée par les inhomogénéités sur les résistances parallèles.

	Voc (V)	Jsc (mA/cm²)	FF	PCE (%)
Groupe A	3.117 ± 0.008	1.79 ± 0.01	54.7 ± 0.7	3.05 ± 0.05
Groupe B	2.995 ± 0.054	1.79 ± 0.04	46.7 ± 0.6	2.51 ± 0.08
Groupe C	2.817 ± 0.119	1.74 ± 0.03	37.2 ± 1.9	1.82 ± 0.20

2.2.1.	LED-VIM – Modélisation des dépendances à to
--------	---------------------------------------------

Les dépendances courant-tension dans le noir présentent de fortes différences selon les modules. Les caractéristiques Voc-Jsc (Figure 145-a) sont similaires aux caractéristiques mesurées dans le noir mais ne sont pas sujettes aux effets de résistance série et permettent de valider les observations faites sur les courbes dans le noir. Les ruptures de pentes sont bien présentes et dues aux inhomogénéités des résistances parallèles des cellules composant les modules comme vu dans le chapitre 3. Cet effet se retrouve sur les dépendances FF-Jsc (Figure 145-b) où nous pouvons observer la présence de deux maxima pour 3 modules, et 3 maxima sur le dernier module du groupe B. Les modules du groupe C sont homogènes et présentent un seul maximum localisé vers les fortes illuminations, signe d'une résistance parallèle fortement réduite pour l'ensemble des cellules.

Certains modules (B3) considérés homogènes présentent le phénomène de rupture de pente lié à une inhomogénéité sur les Rp des cellules composant le module. Ce phénomène est moins présent car les cellules possèdent tout de même de bonnes Rp contrairement aux modules du groupe B.



Figure 145 : a) Caractéristiques Voc-Jsc des modules à tO. b) Caractéristiques FF-Jsc des modules à tO

Les performances de ces dispositifs en fonction de l'illumination sont représentées sur la Figure 146 où nous pouvons voir que la chute des performances se produira systématiquement après la chute du premier maximum observé sur le FF. Le deuxième maximum ne permet pas de retrouver un gain de performances car, comme vu dans la partie modélisation (chapitre 3), la Voc des dispositifs est sérieusement réduite à cause de la perte de fonctionnalité d'une ou plusieurs cellules dans les faibles illuminations.



Figure 146 : Caractéristiques PCE-Jsc des modules à tO.

2.2.2. Modélisation des caractéristiques Voc-Isc-Inhomogénéité des Rp

Afin d'évaluer la distribution des résistances parallèles dans les modules, nous avons modélisé les dépendances Voc-Isc (Figure 147-a), FF-Isc (Figure 147-b) et PCE-Isc (Figure 147-c) avec le modèle à une diode dans le cas où les valeurs des Rp sont distribuées. Les tendances sur la Voc des sous cellules composant 3 modules de chaque catégorie sont représentées sur la Figure 147-d) et mettent en évidence la variabilité des cellules. Les numéros des cellules utilisés pour la modélisation vont de 1 à 4, 1 étant la cellule la moins bonne et 4 la meilleure. Ces graphiques représentent en quelque sorte la déconvolution des tendances Voc-Isc en considérant que chaque module est composé de 4 circuits équivalents.

Les caractéristiques dépendantes de l'illumination s'expliquent correctement par une variation de la Rp des cellules de chaque module et le modèle est apte à décrire le

fonctionnement des modules OPV. Nous pouvons voir que les modules des groupes A et C possèdent une légère disparité sur la résistance parallèle des cellules mais suivent globalement la tendance prédite par le modèle à une diode. Cette disparité est équivalente à celle obtenue sur une série de cellules.

Les disparités sur le module du groupe B à l'inverse nous montrent que les Rp des cellules n'ont aucune reproductibilité dans le cas de cette série de modules. Nous pouvons constater que les cellules les moins efficaces dans les modules homogènes sont comparables aux plus efficaces des modules inhomogènes (Figure 147-d). La cellule la moins efficace dans le cas des modules du groupe B correspond à la cellule la plus efficace dans le cas des modules du groupe A, ce qui permet d'expliquer les écarts observés sur ces modules ainsi que le comportement du FF qui se verra étendu par la présence des bonnes sous cellules.



Figure 147 : Modélisation et mesure des dépendances Voc-Isc a), FF-Isc b) et PCE-Isc c). d) Exemple de la disparité des cellules obtenues sur un module de chaque catégorie

Les inhomogénéités visibles sur les caractéristiques JV dans le noir et sous illumination variable se traduiront inévitablement par une inhomogénéité sur la tension passante permettant d'observer la luminescence des dispositifs comme détaillé dans le chapitre 3. L'électroluminescence nous permettra donc de localiser les cellules défaillantes dans les modules si nous réalisons plusieurs images avec une tension variable.

2.2.3. Imagerie des modules et identification des défauts

2.2.3.1. Imagerie d'électroluminescence

Imagerie EL pour différentes tensions appliquées

Les dépendances courant tension dans le noir et Voc-Isc sous illumination variable nous ont permis d'observer trois tendances liées à la distribution de la résistance parallèle des souscellules composant les modules. Afin d'isoler les cellules défaillantes dans les modules nous avons réalisé une série d'images d'électroluminescence en fonction de la tension imposée pour chaque module.

Les Figure 148-a), Figure 149-a) et Figure 150-a) présentent les résultats des mesures d'imagerie réalisées dans le cas d'un module représentatif de chaque groupe (les graphiques pour les autres modules présentent les mêmes conclusions). Les Figure 148-b), Figure 149-b) et Figure 150-b) représentent le profil d'émission suivant l'axe des abscisses pour chaque cellule à une tension donnée. Enfin les Figure 148-c), Figure 149-c) et Figure 150-c) représentent la caractéristique courant-tension dans le noir (« JV dark »), les points de mesure en EL (« JV mesure EL ») ainsi que l'intensité EL correspondante à ces points de mesure (« Intensité EL »).



Figure 148 : Résultats de la série d'images d'électroluminescence en fonction de la tension imposée pour un module du groupe A. a) Images d'EL normalisées par le courant injecté. b) profil d'émission EL des sous-cellules. c) comparaison des caractéristiques JV dans le noir avec les caractéristiques JV de la mesure EL et l'intensité EL.

Concernant les figures présentant les images d'EL en fonction de la tension (figures indexées « a ») nous pouvons tout d'abord remarquer que dans le cas du module du groupe A, les cellules produisent toutes un signal d'EL à une même tension contrairement au module du

groupe B présentant un gradient sur l'apparition du signal de luminescence. Le module du groupe C ne présente pas l'apparition de toutes les cellules à une même tension bien qu'il soit homogène mais au contraire l'apparition plus ou moins tardive du signal.

La résistance parallèle joue ici un rôle important autant sur le phénomène d'apparition du signal d'EL que sur l'intensité d'EL. En effet on peut remarquer que le profil de l'intensité d'EL mesuré à une tension de 4.5 V (Figures « b ») différera selon le type de module. Le module du groupe A présente ainsi un signal sur chaque bande atteignant un maximum autour de 200 coups/mA alors que le module du groupe B possède une cellule avec une intensité d'EL réduite à 100 coup/mA. Le module du groupe C voit l'intégralité de leurs cellules ayant un signal réduit, possiblement par la présence de courts-circuits conduisant plus de courant entre les deux électrodes.



Figure 149 : Résultats de la série d'images d'électroluminescence en fonction de la tension imposée pour un module du groupe B. a) Images d'EL normalisées par le courant injecté. b) profil d'émission EL des sous-cellules. c) comparaison des caractéristiques JV dans le noir avec les caractéristiques JV de la mesure EL et l'intensité EL.



Figure 150 : Résultats de la série d'images d'électroluminescence en fonction de la tension imposée pour un module du groupe C. a) Images d'EL normalisées par le courant injecté. b) profil d'émission EL des sous-cellules. c) comparaison des caractéristiques JV dans le noir avec les caractéristiques JV de la mesure EL et l'intensité EL

Les figures « c » présentent le recouvrement entre les caractéristiques intensité EL=f(V) avec les JV classiques mesurées dans le noir. Un décrochage entre la JV dans le noir et l'intensité EL peut être observé (aux faibles tensions) dans le cas où les cellules n'émettent pas de signal, le signal EL correspond dans ce cas au bruit de fond de l'équipement.

Les images d'EL permettent en l'occurrence de voir que les modules OPV étudiés ici souffrent principalement de courts-circuits présents sur les cellules situées aux bords des échantillons. Nous observons aussi la présence de défauts sur les images d'EL ayant la forme de taches noires circulaires (dont la nature sera discutée plus loin). Le nombre de défauts décomptés en imagerie EL dans la zone active pour chaque catégorie de modules est résumé dans le Tableau 13 et nous montre encore une fois un lien très proche entre la quantité de défauts présents dans les modules et la résistance parallèle développée par ces modules :

	Groupe A	Groupe B	Groupe C
Nombre de défauts EL	18	35	58

Tableau 13 : Nombre de défauts présents dans les modules étudiés.

Par ailleurs une nette différence de signal peut être observée entre la bande 1 et les 3 autres bandes des modules à 4.5 V. L'observation d'un faible contraste en électroluminescence peut avoir plusieurs origines qui sont les suivantes :

- Les courts-circuits tendent à diminuer le courant injecté dans la couche active (produisant la luminescence), si le courant injecté est plus faible le signal obtenu sera moins important même si l'efficacité d'EL est la même.

- Une résistivité trop importante des couches d'interface peut provoquer de la même manière une extinction du signal d'EL via des pertes du courant injecté dans la résistance série. La réduction liée à la Rs ne s'observera que pour des tensions supérieures à 4.00 V (au vu des courbes IV, c'est la tension à partir de laquelle la Rs intervient : injection).

- L'efficacité EL peut aussi être réduite si une interface est défectueuse en raison de niveaux énergétiques non-adaptés. Les barrières énergétiques présentes aux interfaces tendent à réduire la Voc, mais cela se manifeste par la présence de points d'inflexion sur les caractéristiques JV (ce qui n'est pas le cas ici).

La baisse d'intensité à 4,5 V sur la bande 1 provient donc probablement d'une forte résistivité d'une ou plusieurs couches d'interface. Ceci pourrait mettre en évidence une différence dans les conditions d'enduction/recuit du ZnO ou de l'HTL sur la bande 1 par rapport aux trois autres bandes.

Corrélation entre imagerie EL et caractéristiques Voc-Isc

Les caractéristiques Voc-Isc modélisées (Figure 151) présentent systématiquement une distribution des Rp des cellules mais certaines d'entre elles ne seront pas visibles en électroluminescence (notamment pour les modules du groupe A). La tension passante endessous de laquelle la défaillance peut être isolée apparait pour des courants injectés de l'ordre de 10⁻⁴ A (limite entre régime dominé par la Rp et régime « diode ») pour les modules du groupe A, alors que le détecteur est efficace au-delà de 2.10⁻³ A (limite indiquée par le trait noir sur la Figure 151).



Figure 151 : Caractéristiques Voc-Isc des cellules composant les modules

Dans le cas des modules Armor, la sensibilité du système d'acquisition fait que le rapport signal sur bruit ne permettra pas d'exploitation en dessous de la limite indiquée sur la Figure 151. Cette limite variera suivant les paramètres d'acquisition. En EL afin de limiter l'échauffement des dispositifs et les dégradations possibles liées à la mesure nous appliquons une tension de 4.50 V maximum. Ainsi les images d'EL peuvent apparaître pour toutes les bandes simultanément (à la même tension) même si d'après la modélisation elles possèdent des Rp disparates (mais élevées).

La modélisation des dépendances Voc-Isc des modules nous a permis d'extraire les résistances parallèles des 4 cellules composant les modules. Ces Rp ont été attribuées aux cellules des modules suivant la tension passante permettant l'apparition du signal d'EL. La Figure 152 représente l'évolution de la surface active calculée en EL en fonction de la résistance parallèle pour les cellules composant les modules. Une relation linéaire se dégage et plus la surface active mesurée en EL est faible, plus la Rp est faible. Ce résultat semble également se corréler au fait que les modules C ont un nombre de défauts plus important que ceux du groupe B et du groupe A (tableau 2).

Enfin il est intéressant de voir qu'une cellule d'un des modules du groupe A (points bleus) possède une résistance parallèle un ordre de grandeur inférieure aux autres (10³ contre 10⁴ Ohm). Cette cellule correspond à la cellule externe du module B3 dont la dépendance Voc-Isc (Figure 145-a)) nous laissait penser qu'au moins une des bandes posait un problème.



Figure 152 : Corrélation entre la surface active mesurée en EL et la résistance parallèle. Chaque point correspond à une cellule d'un module

Nous savons qu'il n'existe pas de véritable lien entre la Rp et le phénomène de luminescence mis à part qu'une partie du courant injecté dans le dispositif sera perdu si cette résistance est trop faible. Comprendre l'influence des défauts sur les performances des cellules composant les modules OPV reste difficile avec l'EL seule, et une méthode de cartographie de la JV (LBIC) doit être mise en place à l'échelle du module pour avoir plus d'éléments. La présence d'un défaut en EL ne peut se généraliser par une réduction de la Rp malgré le lien observé ici [119]. Une étude en PL exposée ci-après permet d'en savoir plus sur ces défauts.

2.2.3.2. Imagerie de photoluminescence

Le chapitre 3 nous a montré que l'absence totale d'une couche dans l'empilement peut être visible via une variation du contraste en PL (si la surface du défaut est assez grande pour être détectée par notre système). Le tableau ci-dessous résume l'étude de contraste établie si on considère l'empilement sans défauts comme contraste de référence :

	Référence	Absence d'ETL	Absence de CA	Absence d'HTL	Absence
					d'argent
PL					
EL					

Les études de photoluminescence du chapitre 3 nous ont permis de présenter des changements de contraste dans le cas de dispositifs possédant de l'argent évaporé. Les signatures engendrées par l'argent enduit et par la présence de l'encapsulation sont légèrement différentes pour les raisons suivantes :

La présence d'une encapsulation tend à diminuer la qualité de l'image si on veut conserver des paramètres d'acquisition identiques. Les filtres utilisés permettent de bloquer efficacement le signal dans le cas d'une réflexion spéculaire seulement. La réflexion du signal d'excitation des LED par l'argent enduit est diffuse en raison d'une rugosité importante. Cet effet ne peut pas être bloqué efficacement par le filtre passe haut sélectionnant la PL de la couche active ce qui a pour effet de faire ressortir les reprises de contacts et les rayures en face avant comme le montre la Figure 153-a. L'utilisation d'un filtre passe bande entre 800 nm et 850 nm (en plus du filtre passe haut) permet d'atténuer les réflexions observées sur les contacts tout en conservant le signal émis par la couche active (Figure 153-b). Les images de PL réalisées dans ces conditions ne représentent pas strictement la PL de la couche active car le spectre de PL émis se retrouve tronqué par la présence du filtre passe bande (Figure 153-c), les études resteront donc qualitatives.



Figure 153 : Image PL d'un module utilisant un filtre passe haut à 650 nm a). Un filtre passe haut à 650 nm et un filtre passe bande entre 800 nm et 850 nm b).Spectres de PL de la couche active et transmission des filtres c).

Les défauts observés sur les images de PL ont systématiquement été comparés aux défauts présents en EL. La Figure 154-c) représente ainsi la comparaison des défauts les plus visibles sur un module encapsulé suite au traitement des images d'EL Figure 154-a) et de PL (Figure 154-b). Nous pouvons clairement distinguer la présence de points blancs sur les images de PL, aussi bien sur les bords de l'échantillon qu'au centre. Ces défauts sont représentés en bleu pour les bords et en vert pour le centre, nous pourrons noter que la plupart de ces défauts en PL se retrouveront comme une absence de signal en EL. Certains défauts présents dans l'échantillon en EL ne se retrouveront pas en imagerie PL : ces défauts en PL sont de petites tailles et pourront être visibles uniquement si la distance caméra-échantillon est réduite. Les cartographies des défauts sur les autres modules sont présentées en annexe où nous pouvons voir que les meilleurs modules possèdent de nombreux défauts vus en PL et absents en EL. Cette signature n'avait pas été observée avant et pourrait être due à des défauts présents dans l'encapsulation ou sur l'échantillon (poussières, rayures, ...) dont le signal n'est pas coupé efficacement par les filtres.



Figure 154 : a) image de PL d'un module OPV. b) image d'EL du même module. c) superposition des défauts PL et EL

L'absence de signal en EL et la présence d'un fort signal en PL nous indique la présence de contacts entre la couche d'argent et la couche active. La surface active en EL semble donc être réduite par la présence de défauts liés à l'enduction de l'HTL. La Figure 155 représente l'évolution de la surface des cellules mesurée en EL avec la surface totale des défauts observés en PL. Une relation linéaire existe et nous permet de conclure que les faibles résistances parallèles observées dans certains cas sont dues à des contacts entre la couche active et la couche d'argent localisés au centre et aux bords des échantillons.



Figure 155 : : Corrélation entre la surface active mesurée en EL et la surface des défauts vus en PL.

En revanche les modules du groupe C ne possèdent pas une surface de défauts PL importante ce qui peut contredire les précédentes observations. La surface des défauts est relativement faible sur les bords mais le centre des échantillons présente bien plus de défauts en EL que les autres dispositifs. Les images de PL sont beaucoup plus difficiles à analyser en raison d'un nombre important de phénomènes optiques intervenant contrairement à l'imagerie EL. Les défauts présents en PL pour ces modules sont réellement moins grands, le problème des faibles Rp observées sur ces modules pourrait être dû à des contacts entre la couche active
et la couche d'argent et à d'autres défauts non-visibles ici. Le traitement des images pourrait aussi être à l'origine d'une surface de défauts PL réduite.

2.2.4. Analyse élémentaire des défauts

Les défauts blancs observés en PL (et noirs en EL) ont jusqu'à présent été associés à un contact entre l'argent et la couche active mais l'étude sur les différences de contraste n'a été réalisée que dans le cas de l'argent évaporé. Afin de connaître avec certitude les éléments composant ces défauts, nous avons délaminé un module et réalisé des mesures d'analyse dispersive en énergie (EDX) sur les deux parties du module : le bras PET/TCO/ZnO/CA et le bras HTL/Ag (en effet, la rupture intervient au niveau de l'interface CA/HTL qui est la plus faible du dispositif). L'EDX nécessite la réalisation de spectres de référence pour chaque couche composant l'empilement afin de connaître les principaux éléments la composant, l'ensemble de ces références est résumé dans le Tableau 15. Nous pouvons voir que le soufre est présent aussi bien dans l'HTL que la couche active, la présence de l'HTL se déduira de la présence de silicium (Si) et celle de la couche active seule de l'absence de silicium.

Défaut	TCO/ZnO	Couche active	PEDOT:PSS	Argent
Silicium (Si)			✓	
Soufre (S)		\checkmark	✓	
Zinc (Zn)	✓			
Argent (Ag)				✓
Indium (In)	\checkmark			

Tableau 15 : Apparition des éléments suivant la couche analysée en EDX

Le résumé de l'étude MEB et EDX réalisé sur les défauts est présenté sur la Figure 156 pour un défaut représentatif. Trois régions sont analysées ici, la couleur verte correspond à une surface indemne dont l'empilement est connu, les couleurs bleue et rouge sont deux régions de nature différente composant le défaut.

Sur l'empilement contenant le PET (Figure 156-a) nous n'observons pas de variations sur la teneur en argent selon les régions, nous pouvons voir l'absence de soufre et de silicium dans les zones rouges et bleues mettant en évidence l'absence de la couche active et d'HTL.

Sur l'empilement contenant l'HTL (Figure 156-b) en revanche nous pouvons observer la présence d'une particule dont le taux d'argent dans la zone rouge est bien plus élevé (27 %) en comparaison avec les régions alentours (<15 %). La surface analysée révèle l'absence complète de Si (présent dans l'HTL) ainsi que la présence de soufre composant la couche active et de zinc composant l'ETL ce qui nous montre que la particule d'argent a été mise en contact avec la couche active avant délamination. Les variations de composition entre les zones verte et bleu sont trop faibles pour expliquer les différences, les éléments présents sont compatibles avec un empilement HTL/Argent.

Cette manipulation nous permet de voir que les zones indemnes posséderont une interface faible entre la couche active et l'HTL (visible par la variation sur le Si dans la zone 3 entre les deux images). Les zones défectueuses en revanche sont provoquées par l'absence de l'HTL

générant l'interface faible si bien que nous ne sommes pas en mesure de connaitre le mode de rupture lorsque les échantillons sont délaminés.



Figure 156 : a) Analyse MEB de la partie "PET" contenant la couche active. b) Analyse MEB de la partie contenant l'HTL et l'argent

Nous savons que les solvants utilisés pour enduire l'argent peuvent dégrader la couche active. Lorsque l'HTL vient à manquer, l'encre d'argent peut être mise en contact avec la couche active. Le cas présenté ici nous montre une zone probablement dégradée (contour bleu) ainsi qu'une particule qui est en contact avec la couche active sur une certaine surface (contour rouge). Ce point nous permet de valider la méthode de reconnaissance des défauts via une variation des contrastes observés en imagerie EL et PL.

2.3. Conclusion sur les performances initiales

Une conclusion préliminaire peut être réalisée suite à ces différentes caractérisations. Nous venons de voir dans cette partie que l'utilisation d'un argent enduit pour la réalisation de cellules OPV ne générera pas de problèmes et que des rendements similaires au procédé d'évaporation peuvent être atteints. La reproductibilité des cellules composant les modules est par contre un point essentiel qui sera déterminant dans notre cas pour l'obtention de modules à hauts rendements. Les inhomogénéités sont prévisibles par des mesures dans le noir ou sous illumination variable et les cellules défaillantes peuvent être isolées dans notre cas par imagerie d'électroluminescence réalisée à tension à variable (car ces inhomogénéités entre cellules sont liées à la Rp). Enfin l'analyse dispersive en énergie nous a permis de démontrer que les défauts visibles sur les modules ont de fortes chances d'être provoqués par l'absence de la couche d'HTL. Cette analyse nous a permis de confirmer les variations de contraste observées dans le chapitre 3.

+ les inhomogénéités = inhomogénéités de la Rp entre cellules. Cette inhomogénéité semble corrélée à un manque d'HTL localement.

3. Vieillissement sous illumination des cellules

Cette partie est consacrée à l'étude du vieillissement sous illumination. Le comportement de l'empilement est étudié en analysant des cellules. Les différences entre cellules avec Ag évaporé et Ag enduit sont présentées. Puis le comportement des modules est étudié.

L'évolution de la couche active seule nous informe déjà grandement sur les mécanismes pouvant intervenir au sein de l'ensemble des dispositifs.

3.1. Stabilité de la couche active sous illumination

La stabilité de la couche active a été évaluée afin d'identifier les principaux changements dus à l'illumination des dispositifs. Nous avons vu dans la littérature que des phénomènes comme la dimérisation tendent à réduire les performances des dispositifs organiques utilisant le PC₆₀BM et s'identifient aisément par une modification du spectre d'absorption.

La Figure 157-a) présente l'évolution du spectre d'absorption de la couche active en fonction de la durée d'illumination puis de la durée de recuit effectué après dégradation. La légende est présentée sur la Figure 157-b) et la Figure 157-c) représente le schéma optique du dispositif soumis à la contrainte externe. Nous pouvons tout d'abord remarquer que le domaine spectral dominé par l'absorption du polymère ne varie pas durant le vieillissement, le polymère ne se dégrade donc pas suite à 130 heures d'illumination continue. L'agrandissement de la zone spectrale entre 310 nm et 345 nm permet de mettre en évidence le seul changement visible sur le spectre, sur une zone dont l'absorption est dominée par le fullerène. L'augmentation du pic à 323 nm est attribuable au phénomène de dimérisation des fullerènes reporté dans la littérature par Distler et al [97], [98]. Ce mécanisme est normalement réversible suite à l'application d'une centaine de degrés et nous avons donc réalisé un recuit de nos couches à 100 °C à l'air ambiant. Le spectre d'absorption a été suivi durant toute la durée de ce recuit et est présenté en gradient de rouge sur la Figure 157-a). La première mesure a été réalisée 30 minutes après recuit, elle nous montre une légère diminution de l'absorption à 323 nm. Continuer le recuit sur une durée de 12 heures nous a permis de retrouver le même niveau d'absorption observé à l'état initial ce qui nous permet de confirmer le phénomène de dimérisation comme principal changement chimique opérant dans la couche active dû à l'impact de la lumière.



Figure 157 : a) Evolution du spectre d'absorption de la couche active. b) Légende de la Figure 157-a). c) schéma du système sous la contrainte

Les changements observés sur le spectre d'absorption durant le vieillissement ne peuvent en aucun cas être dus à une variation de la morphologie. Un substrat de référence a été suivi en parallèle avec les échantillons sous contrainte et nous n'avons observé aucun changement sur le spectre d'absorption durant la période de vieillissement. L'évolution de l'absorption à 323 nm en fonction du temps sous illumination et du temps de recuit est représentée sur la Figure 158 et met clairement en évidence le changement spectral dans le cas des échantillons sous contrainte ainsi que la réversibilité du phénomène permettant de retrouver le niveau d'absorption initial. La durée du burn-in dans le cas des dispositifs étudiés se fera donc sur les premières dizaines d'heures et une stabilisation est attendue à long terme



Figure 158 : Evolution de l'absorption à 323 nm en fonction du temps d'illumination (0-130 heures, bleu) et de recuit (>130 heures, rouge)

3.2. Stabilité des cellules

3.2.1. Stabilité des performances

Dépendances JV – Analyse des performances

Les performances des échantillons ont été étudiées sur plus de 1500 heures sous illumination, les premiers points de mesure ont été réalisés de manière rapprochée afin de suivre précisément la chute de performances puis les cellules ont été mesurées sur des temps plus longs. Les Figure 159-a) à d) présentent l'évolution des paramètres caractérisant la dépendance JV sous illumination. Nous pouvons tout d'abord observer que les échantillons utilisant l'argent enduit comme l'argent évaporé subissent des pertes plus ou moins importantes sur le courant de court-circuit et le FF, impactant directement le PCE des dispositifs. Le courant et le FF suivent une première tendance (sur les 120 premières heures), ce phénomène parait plus prononcé dans le cas de l'argent enduit où les pertes sur la Jsc et le FF atteignent respectivement 50% et 16 % (contre 30 % et 10 % pour les argent évaporé). La tension en circuit ouvert présente deux tendances suivant la nature de l'argent utilisé. Les dispositifs utilisant l'argent évaporé voient leur Voc augmenter durant le vieillissement (+6 %) contrairement aux dispositifs utilisant l'argent enduit affichant une diminution de 7%.



Figure 159 : Evolution des performances en vieillissement. a) Voc. b) Jsc. c) FF. d) PCE

Les références stockées en boite à gants présentent elles aussi deux allures légèrement différentes. L'utilisation de l'argent enduit conduit à une diminution de 10 % du courant en court-circuit et du facteur de forme, réduisant les performances de 20 % après 1500 heures

de stockage. L'argent évaporé permet au contraire d'obtenir des échantillons relativement stables dans le temps.

Dégradation du FF – variation des résistances

La décroissance du FF peut théoriquement être corrélée avec la variation de la résistance série (Figure 160-a) et de la résistance en court-circuit (Figure 160-b). Le FF dans le cas des références utilisant l'argent évaporé présente une bonne stabilité et les résistances de ces dispositifs sont relativement stables. Les références dans le noir utilisant l'argent enduit présentent une diminution de la Rsc et une augmentation de la Rs pouvant probablement être la cause de la diminution du FF.

Les échantillons vieillis présentent indépendamment de la nature de l'argent une augmentation plus ou moins importante de la Rs sur les temps courts (<200 heures). L'évolution de la Rs ne permet pas d'expliquer l'évolution du FF pour autant car comme vu dans la partie modélisation, une résistance série de 10 Ohm.cm² permet d'atteindre des FF de l'ordre de 65 % à 70 % si le système peut être décrit avec le modèle à une diode. L'origine de la réduction du FF provient d'un phénomène non résistif et nous savons que la dimérisation peut provoquer une diminution de la mobilité des charges libres [97]–[99]. Lorsque les charges sont moins mobiles dans la couche active, on retrouvera un impact de la tension sur l'efficacité de collection des charges et la pente $\left(\frac{\partial l}{\partial V}\right)_{V=0}$ tend donc à augmenter lorsque la tension augmente de 0 V jusqu'à la Voc. La mobilité influence généralement les domaines entre le point Jph et le Jmpp, lorsqu'elle sera très faible elle diminuera également la Voc et peut se confondre avec un effet de résistance série.



Figure 160 : a) Evolution de la Rs, b) de la Rsc, c) du FF pour les deux types d'argents utilisés

Les mesures présentées ici nous ont permis de voir une forte diminution des performances pouvant être due à une dégradation de la couche active seule. Les variations de FF ne s'expliquent pas par des effets résistifs dans notre cas et la modélisation des dépendances courant tension dans le noir pourra nous donner une indication sur les variations des paramètres de la diode, représentatif des mécanismes de recombinaisons dans la couche active.

3.2.2. Modélisation des dépendances en vieillissement

Afin d'évaluer les variations sur les résistances et les paramètres de la diode nous avons choisi de modéliser les caractéristiques courant tension dans le noir des dispositifs étudiés. Nous présenterons ici les résultats de la modélisation pour un dispositif de référence et un dispositif vieilli pour chaque type d'argent.

Les dépendances courant-tension mesurées dans le noir et modélisées sont représentées sur la Figure 161. Ces dépendances nous montrent clairement que la composante liée aux courtcircuits (Rp) n'évolue pas de manière dramatique et possède même une tendance à l'amélioration pour les échantillons illuminés et dans le noir. La modélisation nous permet de confirmer l'augmentation de la résistance série observée dans le cas des échantillons utilisant l'argent enduit au contraire des argents évaporés qui possèdent une Rs stable indépendamment de la contrainte. L'augmentation de la Rs observée dans le cas des échantillons « argent enduit » ne permet pas d'expliquer la variation de FF associée. En effet si nous calculons les performances pour un dispositif non dégradé avec une résistance série de 6 Ohm et pour un dispositif dégradé avec une résistance série de 10 Ohm, nous obtenons des FF de 75 % et 71 %. Ceci nous montre que la réduction du FF variant de 5 à 10 points ne peut être due à une augmentation de la résistance série seule même si elle peut contribuer aux pertes observées.



Figure 161 : Modélisation et mesure des caractéristiques courant-tension dans le noir pour l'argent évaporé référence a), l'argent évaporé vieilli b), l'argent enduit référence c), l'argent enduit vieilli d).

La Figure 162 présente l'évolution des paramètres nid et JO au cours du vieillissement. Nous pouvons tout d'abord remarquer une augmentation brutale du facteur d'idéalité et du courant de saturation dans le cas des dispositifs utilisant l'argent enduit sous illumination. Cette augmentation se produit sur des échelles de temps de l'ordre de la dizaine d'heures. Les variations dans le cas de l'argent évaporé se répartissent sur plusieurs centaines d'heures (avec une forte augmentation entre 0 et 24 h). Le facteur d'idéalité dans le cas de ces échantillons tend à se stabiliser à une valeur proche de celui des argents enduits. Nous pouvons voir que la résistance parallèle tend à augmenter pour les deux types d'argent utilisés ce qui est plutôt favorable pour le fonctionnement des dispositifs. La résistance série augmente légèrement pour les dispositifs utilisant l'argent enduit, contrairement aux dispositifs utilisant l'argent évaporé qui possèdent une Rs stable dans le temps. L'augmentation de la Rs dans le cas de l'argent enduit ne se produit ne de la Rs dans le cas de l'argent enduit ne se produit ne de la Rs dans le cas de l'argent enduit ne se produit que sous illumination et nous permet de conclure à une dégradation liée à l'utilisation de l'argent enduit.



Figure 162 : Evolution des paramètres du modèle à une diode pour les deux types d'argent

Concernant les caractéristiques JV sous illumination, nous savons que si le système suit le modèle à une diode, ces caractéristiques correspondront aux caractéristiques dans le noir décalées de la Jsc produite sous illumination. Nos systèmes voient malheureusement leur comportement modifié sous illumination et le FF est considérablement réduit autour de 60 % contre 75 % prévu par le modèle. Les recombinaisons de charges libres tendent à réduire le FF dans le cas où la mobilité des charges n'est pas optimisée par rapport à l'épaisseur de la couche les conduisant. Autrement dit, il faut faire intervenir la notion de mobilité pour correctement modéliser les courbes IV sous illumination.

Ce mécanisme peut s'implémenter comme un courant de recombinaison évoluant avec la tension (présenté dans les chapitres 1 et 3). Plusieurs définitions existent à ce jour, l'une utilisant l'équation de Hecht, l'autre utilisant un formalisme ayant fait ses preuves dans le silicium amorphe. L'utilisation de ces formalismes implique de connaitre le Vbi des dispositifs ce qui n'a pas pu être fait expérimentalement.

Si la variation sur le FF calculée à partir du modèle à une diode classique ne s'explique pas totalement par une augmentation de résistance série, il s'expliquera systématiquement par une diminution de la mobilité des charges dans la couche active (tant que la balance des mobilités des trous et des électrons n'influence pas le FF). Le fait de n'observer aucun point d'inflexion sur les caractéristiques JV permet de conclure que les dispositifs ne sont pas limités par une couche d'interface et renforce l'hypothèse de réduction du FF via la diminution de mobilité dans la couche active.

Les caractérisations par spectroscopie d'absorption UV-visible et photoluminescence, effectuées sur cellules complètes, ont pour de vérifier par une méthode directe si la dimérisation a lieu au sein des cellules. Les résultats sont présentés ci-dessous.

3.2.3. Spectroscopie

3.2.3.1. Absorption UV-Visible

Les spectres d'absorption ont été réalisés sur les 500 premières heures sur un échantillon d'argent évaporé vieilli en enceinte climatique (présentés sur la Figure 163) et permettent de mettre en évidence la présence du phénomène de dimérisation (observé sur la couche active seule dans la partie 3.1). Les variations observées sur le pic à 323 nm sont moins flagrantes en raison de l'absorption du PET, du TCO et du ZnO qui s'ajoute à l'absorption des fullerènes dans le domaine UV. Nous pouvons également observer une augmentation de l'absorption die percente du le PEDOT:PSS absorbe. Aucune explication liée à l'augmentation de l'absorption de l'HTL n'a été trouvée mais ce phénomène provoquera une légère diminution de la PL détectée qui restera difficile à prendre en compte.



Figure 163 : Evolution du spectre d'absorption suite à l'illumination des cellules.

3.2.3.2. Spectroscopie de photoluminescence

La géométrie des échantillons ne nous permettait pas de qualifier les variations sur le spectre d'absorption pour l'ensemble des cellules, nous avons donc réalisé des mesures de spectroscopie PL afin d'évaluer les différences d'efficacité d'extinction des cellules étudiées. Chaque dispositif a pu être mesuré durant son vieillissement, nous présenterons ici les spectres d'une référence et d'un échantillon vieilli caractéristique pour chaque type d'argent.

Les Figure 164-a) à Figure 164-d) présentent l'évolution des spectres de photoluminescence sur les 500 premières heures des échantillons utilisant de l'argent évaporé et de l'argent enduit. Nous n'observons aucune évolution de la PL dans le cas des références dans le noir (Figure 164-b) et Figure 164-d)) et nous pouvons donc conclure que la couche active et les matériaux d'interface sont stables. Les cellules soumises à l'illumination voient leur signal de PL augmenter drastiquement sur les 17 premières heures avant stabilisation. L'augmentation du signal de PL peut avoir plusieurs origines : moins bon transfert de charge du donneur vers le PCBM, diminution des pièges dans le donneur.... Elle se traduit toujours par une efficacité d'extinction des excitons moins importantes et donc une augmentation des recombinaisons radiatives.

La morphologie des dispositifs peut évoluer dans le cas du vieillissement (et jouer sur la PL) car la température est un des facteurs permettant de modifier la taille des domaines au sein du réseau donneur/accepteur. Dans notre cas les échantillons ont vieilli sous illumination à une température de 35°C, cette température étant proche de celle subie par les échantillons références stockés en boite à gants (25°C). Si la morphologie évolue avec la température principalement, on devrait s'attendre à observer une évolution du signal de PL dans le cas des échantillons illuminé et dans le noir, or ce n'est pas le cas.



Figure 164 : a) Evolution du spectre de PL des échantillons argent évaporé illuminés a), dans le noir b), argent enduit illuminés c) et dans le noir d)

Très peu d'articles présentent l'évolution des spectres de PL en vieillissement à la lumière pour des dispositifs complets. La publication majeure portant sur le phénomène de dimérisation présente cependant le fait que plus le taux de dimères augmente et plus l'intensité PL de l'échantillon augmente [97] (SI-Figure S12). Ceci est dû au fait que le PCBM sous forme de dimère ne permet pas le transfert des électrons photogénérés de manière aussi efficace que les monomères ce qui se traduit par une augmentation des recombinaisons d'excitons dans le donneur.

Le phénomène de dimérisation permet donc d'expliquer la perte de courant mais nous pouvons voir que celle-ci varie selon le type d'argent utilisé, l'utilisation de l'argent enduit

provoquant d'avantages de pertes. Si nous comparons l'évolution de la PL à son maximum (Figure 165-a)), nous pouvons voir que les variations d'intensités de PL des échantillons sont les mêmes pour les deux types d'argent. La densité de courant des dispositifs (Figure 165-b)) au contraire ne varie pas de la même manière et les cellules utilisant l'argent enduit perdent 20 % de courant en plus.

Les échantillons illuminés voient leur intensité PL augmenter brutalement sur les premières 17 heures avant de se stabiliser après 100 heures (augmentant de 50 % par rapport au t0). Etant donné que la variation de PL est sensiblement la même pour les deux types d'argent le phénomène de dimérisation doit probablement impacter les dispositifs de manière identique. La perte additionnelle sur le courant des échantillons utilisant l'argent enduit peut être due à la dégradation d'une des couches d'interfaces (oxydation ou délamination locale). Nous avons alors tenté d'expliquer les pertes supplémentaires observées sur les cellules avec Ag enduit en effectuant des caractérisations en EL.



Figure 165 : a) Variation de la PL à 700 nm en vieillissement et b) Variation de la Jsc en vieillissement

3.2.4. Imagerie d'électroluminescence

Les images d'électroluminescence ont été réalisées à l'air ambiant et nous devons avant tout nous assurer que les mesures sont reproductibles et correspondent aux mesures réalisées sous azote en boite à gants. La Figure 166 présente les caractéristiques courant tension dans le noir mesurées à l'air et en boite à gants pour les échantillons utilisant l'argent enduit (Figure 166-a) et l'argent évaporé (Figure 166-b). Nous pouvons voir que la mesure dans le noir est indépendante de la composition de l'atmosphère pour les échantillons utilisant l'argent évaporé. Au contraire, l'utilisation de l'argent enduit conduit à une large différence entre les mesures dans le noir et sous illumination et on observe l'absence du régime d'injection lorsque les mesures JV sont réalisées à l'air ambiant.



Figure 166 : Caractéristiques courant-tension dans le noir selon le milieu de mesure. a) Argent enduit. b) Argent évaporé

L'absence de redressement peut être dû à une très forte résistivité d'une des couches d'interfaces. Nos dispositifs sont enduits avec un ETL (le ZnO) sensible au taux d'oxygène [7] et qui est connu pour générer des pièges électroniques dans sa bande interdite [133]. Les échantillons utilisant l'argent évaporé ne sont pas sensibles à ce phénomène ; ceci peut être dû au fait que l'argent évaporé possède un taux de perméation à l'oxygène relativement faible du fait de sa compacité et que le procédé d'évaporation permet de désorber l'oxygène du ZnO. A l'inverse l'argent enduit utilisé ne permet pas de protéger efficacement le dispositif durant la mesure provoquant l'intrusion instantanée de l'oxygène dans le dispositif suite à la mise à l'air. De ce fait les mesures réalisées sur les dispositifs utilisant l'argent enduit ne permettent pas d'obtenir des images d'EL exploitables. Nous présenterons ici l'imagerie sur les échantillons avec Ag évaporé uniquement.

La réalisation d'images d'EL durant ce vieillissement nous a permis de constater la présence de défauts à t0 sur les dispositifs utilisant l'argent évaporé comme nous pouvons le voir sur la Figure 167 (points noirs sur les images). Les caractéristiques JV dans le noir nous ont montré seulement de faibles variations en vieillissement pour ces dispositifs et uniquement sur la Rp. L'EL sera beaucoup plus sensible à l'effet de résistance série, peu présent ici. Les défauts ont tendances à s'estomper avec le temps, indépendamment du vieillissement et ceci pourrait aller dans le sens de l'amélioration de la résistance parallèle.



Figure 167 : Imagerie d'EL durant le vieillissement des dispositifs. Les échantillons n°2, 3, 5 et 6 sont vieillis, l'échantillon n°7 est la référence stockée en BAG dans le noir. L'échelle en niveau de gris correspond à l'intensité d'EL (unité arbitraire)

La binarisation de ces images nous a permis d'évaluer le nombre et la surface de ces défauts. Les évolutions de ces deux paramètres au cours du temps sont représentées sur les Figure 168-a) et Figure 168-b) où nous pouvons remarquer une chute brutale de la surface des défauts sur les 20 premières heures, associée à une chute du nombre de défauts que ce soit pour l'échantillon de référence (cellule 7) ou les échantillons vieillis sous illumination (cellules 2, 3, 5, 6). La variation de la surface des défauts pourrait expliquer l'amélioration de la Rp sur les temps courts bien qu'aucun lien n'a pu directement être démontré sur ces échantillons. Les images réalisées et la méthode utilisée pour répertorier les défauts implique de ne considérer que les surfaces inactives supérieures à 10⁻⁵ cm².



Figure 168 : Evolution du nombre de défauts a) et de la surface totale des défauts b) durant le vieillissement

3.2.5. Conclusion de l'étude

Nous venons de voir dans cette partie que le principal phénomène de dégradation impactant les cellules utilisant de la couche active BHJ1:PC₆₀BM venait d'une dimérisation des molécules de PCBM. Ce phénomène a été reporté comme impactant principalement le courant généré et le facteur de forme via une réduction de la mobilité des charges. L'augmentation du facteur d'idéalité met en évidence une augmentation des recombinaisons assistées par les pièges provoqués par la présence des dimères. Le rendement final des dispositifs utilisant l'argent évaporé est de 3 % contre 2 % pour l'argent enduit, principalement lié à une différence sur le courant généré. Les spectres de PL ne présentent cependant pas de différence durant le vieillissement (une fois normalisés) ce qui nous permet de conclure qu'un deuxième mécanisme est présent dans le cas de l'utilisation de l'argent enduit.

Dans la littérature diverses alternatives permettent dorénavant d'éviter la dimérisation du $PC_{60}BM$. L'utilisation de fullerène fonctionnalisé [142] [143] ou de polyfullerène [144], [145] a montré de très bons résultats en termes de stabilité mais a tendance à réduire les performances initiales. Une autre solution repose sur l'utilisation de nouveaux accepteurs comme les NFA qui permettent dans certains cas une amélioration considérable des performances en plus de la stabilité [146].

L'étude est maintenant consacrée au vieillissement des modules encapsulés. L'encapsulation permet d'effectuer les caractérisations d'imagerie sur les systèmes avec Ag enduit. Ces données pourront élucider quels phénomènes supplémentaires sont intervenus sur les cellules Ag enduit.

4. Vieillissement des modules encapsulés

4.1. Vieillissement à la lumière des modules

Nous avons vu que les modules pouvaient se regrouper en 3 groupes A, B, C, et nous avons donc décidé de conserver un module de chaque type en boite à gants pour l'étude de la stabilité dans le noir, les autres modules encapsulés ont été placés en enceinte climatique et ont été mesurés sur les mêmes laps de temps que les cellules nues pour comparaison.

4.1.1. Evolution des performances JV

4.1.1.1. Performances sous illumination à STC

Les évolutions des paramètres des JV mesurés tout au long de ce vieillissement sont représentées sur les Figure 169-a) à Figure 169-d) et les performances normalisées des échantillons sont présentées en annexe avec les caractéristiques JV. A la différence des cellules, nous retrouvons deux profils de dégradations suite à l'impact de l'illumination, un premier s'étalant entre 0 heures et 120 heures et un deuxième qui se manifeste réellement au-delà de 250 heures.

Le premier profil correspond à une rapide diminution de la Jsc (20 %) et une faible diminution du FF (5 %) qui se traduit par plus de 20 % de pertes sur le rendement. Le deuxième profil de

dégradation varie légèrement suivant la nature des modules. Le module du groupe C possède un FF stable alors que les modules des groupes A et B voient leur FF diminuer de 10 % entre 250 heures et 1650 heures. Durant cette même période, nous pouvons voir que contrairement aux cellules, la Jsc ne se stabilise pas et diminue avec le temps d'illumination pour tous les modules (ce phénomène est moins marqué pour le plus mauvais module). La diminution de ces deux paramètres entre 250 heures et 1650 heures provoque une diminution de rendement de plus de 15 % dans le cas des bons modules placés en vieillissement.

Enfin, nous n'observons aucune perte sur la Voc après 1500 heures d'irradiation mais au contraire une légère augmentation (3 %) pour les modules vieillis contrairement aux dispositifs de référence dont la Voc ne varie pas dans le temps. Cette augmentation peut rappeler l'augmentation observée sur les cellules.



Figure 169 : Evolution des performances en vieillissement. a) Voc. b) Jsc. c) FF. d) PCE

Les pertes sur le FF et sur la Jsc durant la phase de burn-in ont de fortes chances d'être induites par le phénomène de dimérisation observé sur les cellules. Le facteur de forme des mauvais modules est limité par les valeurs de la Rp si bien que le phénomène de dimérisation a moins d'influence sur lui. Les variations sur le FF dans la seconde partie du vieillissement peuvent être causées par les variations de la résistance série. La Figure 170-a) nous montre que cette résistance reste stable sur 250 heures avant d'augmenter pour doubler à 1650 heures pour certains modules. Les modules stockés en boite à gants ne présentent pas ce

phénomène, leur Rs est stable dans le temps après une diminution observée sur les 24 premières heures correspondant à la photo-activation du ZnO.



Figure 170 : Evolution de la résistance série a) et de la résistance parrallèle b) durant le vieillissement

Les Rp des modules présentent des tendances similaires aux cellules à savoir une légère augmentation dans le cas des échantillons placés en vieillissement et une valeur stable pour les références stockées en BAG.

4.1.1.2. Performances sous Illumination variable

Les mesures réalisées sous illumination variable sont présentées ici pour 6 échantillons, les caractéristiques Voc-Isc, FF-Isc et PCE-Isc des autres modules sont présentées en annexe. La réalisation des mesures courant tension sous illumination variable nous a permis de suivre les caractéristiques Voc-Isc durant le vieillissement afin de vérifier les changements sur les paramètres du circuit équivalent et notamment sur la Rp.

Caractéristiques Voc-Isc

L'évolution des caractéristiques Voc-Isc est représentée sur la Figure 171 pour des modules placés sous irradiation (colonne de gauche) et des modules stockés en boite à gants (colonne de droite). Nous pouvons tout d'abord remarquer une augmentation de la résistance parallèle pour chaque échantillon éclairé menant à une amélioration de la Voc aux faibles illuminations Cette amélioration se produit uniquement pour les modules placés en enceinte climatique. la Rp des sous cellules s'améliore de manière homogène sur l'ensemble du module.

Les modules de référence possèdent des caractéristiques stables dans le temps alors qu'une légère augmentation de la pente de la Voc peut être observée dans le cas des modules éclairés. Ceci est directement dû à une augmentation du facteur d'idéalité, précédemment observé dans le cas des cellules nues. Les modules du groupe B présentent aussi ces caractéristiques, les modules possédant des Rp faibles voient leur Voc augmenter légèrement également. Globalement les performances sous les faibles illuminations auraient donc tendance à s'améliorer durant le vieillissement.



Figure 171 : Evolution des caractéristiques Voc-Isc des modules. Sous illumination a) et référence b) des modules homogènes. Sous illumination c) et référence d) des modules inhomogènes. Sous illumination e) et référence f) des modules en court-circuit.

Evolution du facteur d'idéalité

Le facteur d'idéalité d'un module composé de cellules connectées en série correspond à la somme des facteurs d'idéalité des cellules le composant [75]. En terme d'écart-type nous avons pu remarquer des variations n'excédant pas 10 % sur une même série de cellules. Ce facteur peut être surestimé dans le cas de mesures sur des modules possédant une faible Rp ou une forte Rs. Nous avons choisi de réaliser une exploitation uniquement sur les modules dont les cellules sont homogènes afin de ne pas voir l'influence de la Rp d'une cellule défaillant sur le facteur d'idéalité du module. La Figure 172 présente les évolutions du facteur d'idéalité et du courant de saturation pour les modules dont les cellules sont homogènes. Nous pouvons voir que ce facteur, bien qu'il ne débute pas à une valeur unique selon le module, augmente

de 10 % sur les temps courts pour les échantillons éclairés alors qu'il diminue légèrement pour le module de référence (-5 %).

L'augmentation observée durant le vieillissement n'est donc pas aussi prononcée pour les modules (10%) par rapport aux cellules (entre 15 % et 20 %) mais nous observons tout de même une augmentation sur les temps courts, significative d'un changement de mécanisme de recombinaison dominant.



Figure 172 : Evolution du facteur d'idéalité a) et du courant de saturation b) pour les modules du groupe A. Evolution du facteur d'idéalité c) et du courant de saturation d) normalisé à t0)

Caractéristiques FF-Isc

L'évolution du facteur de forme est représentée sur la Figure 173. Nous pouvons voir que les améliorations de la Rp observées sur les dépendances Voc-Jsc s'observent également sur les caractéristiques FF-Jsc comme attendu.

Les domaines correspondant aux fortes illuminations nous montrent une diminution de la résistance série entre 0 et 24 heures avant de la voir augmenter plus ou moins brutalement après 250 heures. Cette augmentation de la Rs diminue le FF de manière inégale selon les modules pour des Jsc variant de 10 mA.cm⁻² à 1 mA.cm⁻². Les modules des groupes A et C présentent une faible diminution du FF maximum, les modules du groupe B avant vieillissement présentent tous une forte augmentation de leur résistance série impactant le FF aux fortes illuminations.



Figure 173 Evolution des caractéristiques FF-Isc des modules durant le vieillissement. Vieillissement a) et référence b) des modules du groupe A. Vieillissement c) et référence d) des modules du groupe B. Vieillissement e) et référence f) des modules du groupe C

4.1.2. Conclusion sur les caractéristiques courant tension

L'amélioration globale de la Rp durant le vieillissement sous illumination permet de garantir une conservation du régime de fonctionnement dans les faibles illuminations. Les modules de référence ont une Rp stable également garantissant une fonctionnalité entière des dispositifs après stockage en milieu inerte.

Les variations sur le facteur d'idéalité nous permettent de conclure que les pertes observées sur les 120 premières heures sont elles aussi dues au mécanisme de dimérisation précédemment observé sur les cellules. Les pertes occasionnées sur le rendement des modules sont moins importantes et sûrement dues au fait que les modules possèdent des performances à l'état initial réduites en comparaison avec les cellules. Les modules ne présentent cependant aucune stabilisation sur le courant en court-circuit et un autre mécanisme de pertes est présent à la différence des cellules (notamment Ag évaporé).

Enfin nous avons pu voir qu'indépendamment de l'influence des courts-circuits, les pertes relatives sur le rendement final sont les mêmes pour les trois groupes de modules, ce qui nous montre que la variation de la résistance parallèle pour cette technologie a peu d'influence sur les mécanismes de vieillissement sous illumination

4.2. Imagerie des modules

Les images d'électroluminescence réalisées sur les modules ont été exploitées de façon multiple. Dans cette partie nous allons tout d'abord présenter un premier traitement d'image qui nous a permis d'évaluer la surface active des modules en EL, les défauts et le mode de croissance associé. Un deuxième traitement permettant la cartographie de la résistance série des modules a été réalisé afin de vérifier si les variations observées sur les Rs après 250 heures étaient imputables à une cellule en particulier.

4.2.1. Evolution de la surface active

La binarisation des images d'électroluminescence nous a permis de quantifier la croissance des zones noires au fur et à mesure que les modules vieillissent. La croissance des défauts autant aux bords qu'au centre des échantillons provoquera une diminution de la surface active qui doit être prise en compte dans le calcul des performances.

La Figure 174-a) présente l'évolution des images binarisées pour le meilleur module en vieillissement (se référer à l'annexe pour les images des autres modules) et met en évidence l'évolution des défauts autant sur les bords qu'au centre du module. Les Figure 174-b) et Figure 174-c) présentent l'évolution de la surface active ainsi que l'évolution du nombre de défauts durant le vieillissement pour la série de modules étudiée. La perte de surface active s'observe aussi bien pour les modules de référence que pour ceux placés en enceinte climatique.

Nous pouvons remarquer que le nombre de défauts décomptés (Figure 174-c) croît fortement sur les 24 premières heures avant de se stabiliser, cette variation est liée au traitement d'image qui ne considère que les défauts d'une certaine surface pour éviter les erreurs liées à l'acquisition. La diminution du nombre de défauts après 250 heures vient du fait que 2 défauts suffisamment proches avant vieillissement formeront un seul défaut après vieillissement. Le traitement d'image pour séparer ces défauts (et les dénombrer) est possible mais n'a pas été appliqué ici. Au cours du vieillissement, le nombre de défauts semble rester constant, mais leur surface totale croît.

La perte de surface active liée à la présence des défauts implique une mauvaise estimation des performances et doit être systématiquement corrigée car elle a été considérée constante durant tout le vieillissement jusqu'à présent. La surface des défauts en EL correspond à une

perte supplémentaire sur le rendement et en l'absence de ce mécanisme les pertes observées sur les modules ne seraient pas les mêmes.



Figure 174 : a) Evolution des défauts pour un module sous illumination a). Evolution de la surface active mesurée en EL b), Evolution du nombre de défauts c).

4.2.2. Mode de croissance des défauts

Nous avons vu que la surface des défauts tend à croitre durant le vieillissement, la croissance des défauts observés en électroluminescence peut être décrite dans certains cas grâce aux lois de diffusion. Les deux principaux mécanismes de dégradations reportés dans la littérature en EL sont expliqués à partir de l'utilisation de la loi de Fick. Ils concernent le vieillissement de dispositifs utilisant une architecture standard et également le vieillissement d'architectures inverses dans lesquelles l'argent diffuse jusqu'à atteindre la couche active.

Une description complète de la croissance de défauts en EL a été publiée très récemment par l'équipe d'Harald Hoppe [147]. L'utilisation d'une loi de diffusion leur permet d'expliquer la croissance des taches circulaires observées sur les images d'EL ainsi que la perte de surface sur les bords pour une cellule (architecture standard, électrode d'aluminium). Nous avons choisi de vérifier si les mécanismes de croissance décrits par cette équipe permettent de reproduire la croissance des défauts observés dans le cas des modules étudiés ici. Pour cela nous avons choisi de manière arbitraire des défauts circulaires de plus ou moins grandes dimensions et avons suivi leur évolution en fonction du temps pour 2 modules stockés en boite à gants et 3 modules vieillis à la lumière.

La Figure 175 représente l'évolution de la surface des défauts ainsi que leur rayon pour des modules vieillis et stockés en BAG et nous permet de voir que la croissance des défauts est accélérée dans le cas des modules placés sous illumination en enceinte climatique. Après 1500 heures sous illumination, nous observons une stabilisation de la surface de certains défauts (surface à t0 supérieure à 0.002 cm²) et un début de stabilisation pour les petits défauts (surface inférieure à 0.002 cm²). Les modules stockés en boite à gants ne présentent pas de stabilisation de la surface des défauts, qui tend à croitre beaucoup plus doucement.



Figure 175 : Evolution de la surface a) et b) et du rayon c) et d) des défauts pour les modules vieillis : b) et d) et ceux stockés en BAG : a) et c) La rayon initial est de 0.007 cm² pour le bleu foncé et 0.035 cm² pour le bleu clair

Les graphiques ci-dessus ont été utilisés afin de présenter les tendances globales sur le comportement de 35 défauts durant le vieillissement et le stockage en milieu inerte. L'évolution de la surface dans le cas d'objets circulaires varie avec le carré du rayon, comparer le rayon plutôt que la surface permettra donc de savoir si la croissance est dépendante de la surface initiale et de la condition de vieillissement. Si on considère une croissance concentrique de défaut circulaire, le rayon doit théoriquement évoluer linéairement avec la racine carrée du temps comme l'ont présenté Feron et al [148]:

$$r(t) = a\sqrt{t} + r_0$$

Cette équation a été appliquée après avoir normalisé r(t) avec r_0 afin de mettre en évidence l'augmentation du rayon indépendamment de la surface à t0 :

$$r(t) - r_0 = a\sqrt{t}$$

Avec - r₀ le rayon initial du défaut [cm] - a facteur de croissance [cm.h^{-0.5}]

La Figure 176 présente les variations du rayon normalisé des défauts en fonction du temps mettant en évidence deux modes de croissance. Les modules de référence (Figure 176-a) présentent une augmentation du rayon indépendamment de la surface initiale des défauts alors que pour les modules placés en vieillissement (Figure 176-b), nous pouvons voir que plus les défauts sont de grande dimension à t0 (bleu foncé) et plus l'augmentation du rayon est faible. L'évolution du rayon normalisé dans le cas des modules en vieillissement montre le début d'une stabilisation après une augmentation comprise entre 0.015 cm² et 0.03 cm².



Figure 176 : Evolution du rayon normalisé des défauts pour les dispositifs stockés en BAG a) et les dispositifs en vieillissement b)

Afin de confirmer la loi présentée par Feron et al, nous avons moyenné les évolutions présentées sur les Figure 176 pour comparer les valeurs obtenues sur le facteur de croissance pour les deux types de conditions. Bien que vérifiable uniquement sur de grandes échelles de temps nous observons (Figure 177) dans les deux conditions de vieillissement une tendance linéaire entre le rayon normalisé et \sqrt{temps} .



Figure 177 : Evolution du rayon normalisé et moyenné sur les 35 défauts des modules vieillis et non-vieillis

Le phénomène intervenant sur la durée de l'étude s'expliquerait donc par la diffusion. Contrairement à la littérature, la diffusion de l'argent si elle agit ici ne provoquera pas une augmentation des courts-circuits (diminuant la Voc) mais plutôt une diminution de la surface active des modules.

Le facteur de croissance entre les modules en vieillissement et les modules stockés en boite à gants varie du simple au double (5.89.10⁻⁴cm.h^{-0.5} contre 2.71.10⁻⁴cm.h^{-0.5}). Cette valeur sera valable uniquement pour un vieillissement s'étalant sur 1600 heures, la vérification du phénomène de diffusion doit selon nous se vérifier sur au moins 10 000 heures car la variation du rayon est proportionnelle avec la racine du temps, mais le phénomène semble bel et bien se produire spontanément en BAG et être accéléré par l'illumination à 35°C.

4.2.3. Correction de la surface active

Les Figure 178-a) et Figure 178-b) présentent l'évolution de la densité de courant pour chaque type de module avant et après correction par la perte de surface observée. Concernant l'évolution des références, nous pouvons voir que la perte de surface active entraine une perte de courant avant correction qui est supprimée après correction. Les faibles pertes observées sur le rendement pour les modules de référence sont donc provoquées par la lente diminution de la surface active des modules. Ce phénomène impactera tous les modules après fabrication ce qui nous montre que le temps de stockage des produits encapsulés doit être le plus faible possible.



Figure 178 : a) Evolution de la Jsc et du PCE avant a) et c) et après b) et d) correction de surface active

Les Jsc des modules placés en enceinte climatique présentent une forte décroissance sur les 100 premières heures puis une décroissance plus faible sur les 1500 heures suivantes. La correction de la surface active nous montre que les dégradations sur les 100 premières heures correspondent à une perte sur le courant photogénéré. Les pertes de courant observées entre 100 heures et 1600 heures sont provoquées par la perte de surface active et on retrouve la présence d'un plateau après correction nous rappelant le profil de dégradation obtenu sur les cellules. La perte de surface active des modules serait donc l'origine des pertes observées sur le courant sur le long terme. L'absence de ces défauts permettrait donc de stabiliser les pertes sur le long terme.

4.3. Comparaison avec les cellules - Pertes additionnelles

Afin de vérifier si les modules et les cellules se stabilisent aux mêmes performances (ce qui devrait normalement être le cas), nous avons choisi de comparer l'évolution des paramètres PV de ces deux types d'échantillon. Nous ne connaissons pas la surface réelle (déterminée en imagerie EL) des cellules utilisant l'argent enduit en raison des problèmes liés à la mesure à l'air et nous avons donc choisi de comparer les performances des modules avec celles des cellules utilisant l'argent évaporé, qui ne voient pas leur surface active réduite avec le temps.

La comparaison des performances entre les cellules et les modules peut se faire uniquement avec les considérations suivantes :

Le courant généré par le module ($I_{sc_{module}}$) correspondra au courant généré le plus faible issu d'une des 4 cellules ($I_{sc_{cellule}}$), la densité de courant du module ($J_{sc_{module}}$) sera donc multipliée par le nombre de cellules en série ($n_{cellule}$) :

$$I_{sc_{cellule}} = I_{sc_{module}} \Rightarrow J_{sc_{cellule}} * S_{cellule} = J_{sc_{module}} * S_{module}$$

Si $S_{module} = S_{cellule} * n_{cellule}$, on aura $J_{sc_{cellule}} = J_{sc_{module}} * n_{cellule}$

Avec S_{module} la surface active du module et $S_{cellule}$ la surface active des cellules. La Voc du module correspond à la somme des Voc des cellules et donc la Voc du module sera divisée par le nombre de cellules en série :

$$V_{oc_{cellule}} = \frac{V_{oc_{module}}}{n_{cellule}}$$

Avant de réaliser les vieillissements, dans le cas des cellules nous avons soigneusement sélectionné les échantillons possédant des résistances parallèles suffisamment importantes pour permettre une analyse des dégradations sans l'influence de celle-ci. Cette sélection est faite afin d'étudier les pertes que subissent de très bons dispositifs (possédant un rendement compris entre 4.50 % et 5.00 %).

Dans le cas des modules nous avons vu avant l'étude de stabilité que certains échantillons possédaient des Voc et FF relativement faibles explicables par la présence d'une ou plusieurs cellules défaillantes. Ces échantillons ne seront donc pas considérés et nous conserverons

uniquement l'évolution des performances des modules du groupe A pour les comparaisons avec les cellules.

Enfin la comparaison des résistances série nécessite une transformation et on parlera alors d'une résistance série moyenne du module (équivalent cellule). Pour cela la résistance série moyenne d'une cellule du module s'écrira :

$$R_{s_{cellule_moy}}[\Omega] = \frac{R_{s_{Module}}[\Omega. cm^2]}{S_{module}n_{cellule}}$$

La Figure 179 présente la comparaison de l'évolution des performances des cellules et des modules après la transformation des données. Nous pouvons noter un large écart sur les performances des échantillons à t0 entre cellule et module. Cet écart dans le cas des dispositifs de référence diminue durant les premières heures mais ne se comblera jamais.

Avant dégradation nous pouvons voir que les Voc des cellules sont relativement proches des Voc équivalentes des modules (0.775 V contre 0.780 V). Les performances des modules à t0 après correction pour la perte de surface sont de 3.50 % contre 4.60 % pour les cellules. Cette différence vient principalement de l'écart sur les densités de courant généré (10.00 mA/cm² pour les cellules contre un équivalent de 8.00 mA/cm² pour les modules) et sur le facteur de forme (60 % pour les cellules contre 55 % pour les modules).



Figure 179 : Evolution de la Voc (a), la Jsc (b), le FF (c) et le PCE (d) en fonction du temps d'illumination.

Durant le vieillissement la Voc équivalente des modules augmente de 0.02 V contrairement aux cellules. Les modules sont encapsulés alors que les cellules sont mesurées sans 163 encapsulation, lors de la mesure l'échauffement du dispositif n'est pas le même et peut jouer sur la température finale et donc sur la Voc. Le courant généré est moins sensible aux effets de température et nous retrouvons un très bon accord entre les densités de courant généré par les cellules et par la surface active des modules (Jsc_{équivalente}). Le facteur de forme des modules en revanche ne suit pas le même profil de dégradation que les cellules et ceci se retrouve sur les valeurs du rendement qui décroit légèrement après 500 heures. La diminution rapide du FF sur les premiers instants de vieillissement vient directement du phénomène de dimérisation de la couche active. La diminution plus lente observée dans un second temps peut être due à une variation de la résistance série. La Figure 180 représente l'évolution de la résistance série des cellules en comparaison avec la résistance série équivalente des modules. Une augmentation plus ou moins rapide de la Rs équivalente est observée dans le cas des modules et pourrait être à l'origine de la diminution du FF entre 500 heures et 1500 heures.



Figure 180 : Variation de la résistance série des cellules et de la résistance série équivalente des modules

La partie sur la modélisation nous a montré que nous ne serons pas capables de savoir par une simple caractéristique courant-tension, si les cellules possèdent toutes la même résistance série (ce qui nous permettra de conclure sur une augmentation homogène de la Rs) ou si la Rs n'est pas homogène entre les cellules composant le module. La seule méthode permettant de calculer les résistances série des cellules composant un module repose sur la cartographe de la résistance série qui peut être réalisée à l'aide des mesures d'électroluminescence.

4.4. Cartographie de la résistance série

La résistance série des modules diffère largement de la résistance série des cellules et ceci peut s'expliquer par deux raisons. La première serait que la résistance série augmente de manière homogène sur les 4 cellules et la deuxième serait que la résistance série varie de manière inhomogène. La cartographie de la résistance série a été réalisée ici avec la méthode de Hoppe présentée dans le chapitre 1.

Afin d'évaluer correctement la résistance série des modules à partir des images d'EL nous devons utiliser une image de référence (image A) où la résistance série n'est pas limitante et une seconde image où la résistance série influence l'injection des charges dans le dispositif

(image B). Les variations de signal d'EL correspondront directement à des variations sur la résistance série des échantillons. Les zones sombres en EL sont des zones où l'injection des charges est limitée et seront donc des zones de fortes résistance série, à l'inverse les zones claires correspondent à une zone où d'avantages de charges sont injectées, et possèdent donc de faibles Rs. Ces hypothèses seront valides uniquement dans les régions indemnes des modules, les régions noires sont considérées ici comme des zones sans contact.

Les Figure 181-a) Figure 181-b) et Figure 181-c) présentent l'évolution de la résistance série calculée à partir de l'imagerie EL et à partir des caractéristiques JV pour un module vieilli (trait plein) et un module de référence (trait pointillé). Nous pouvons voir qu'un écart systématique est observé sur la Rs pour les modules de référence comme pour les modules vieillis. La Figure 181-d) résume les différences obtenues sur la Rs suivant la méthode de calcul durant le vieillissement. Nous voyons clairement qu'avant vieillissement la Rs calculée en EL (Rs-EL) varie entre 8 Ohm et 12 Ohm et 30 % d'écart sont observés avec les Rs calculées via les caractéristiques JV (Rs-Light). Cette différence sur les résistances série diminue après 24 heures d'illumination et on observe un bon accord entre la résistance moyenne mesurée en EL et la résistance série mesurée sur une caractéristique JV classique.



Figure 181 : Evolution de la résistance série calculée à partir de l'imagerie EL et à partir des dépendance JV pour les modules du groupe A a), du groupe B b) et du groupe C, c). Comparaison des Rs calculée en EL et sous illumination pour différents points de vieillissement

Malgré les hypothèses réalisées l'analyse des résistances série de chaque cellule est donc possible et est représentée à titre d'exemple pour les modules du groupe A sur la Figure 182. Le module de référence (B9) présenté ici ne possède pas de problème de court-circuit malgré

l'absence de signal sur une large partie de la bande 2. La résistance série de chaque cellule est stable dans le temps et la cellule limitante serait la cellule B1.

Dans le cas des modules vieillis, la résistance série diminue globalement sur les 4 cellules après 24 heures d'illumination avant d'augmenter préférentiellement sur la bande 1. La cellule impactée par l'augmentation de la résistance série nous montre que les zones de faibles Rs et de fortes Rs se conservent entre 0 heures et 1650 heures (tendances observées sur la cellule B2 également). Les bords de chaque cellule voient aussi la Rs s'améliorer sur les 50 premières heures avant de se détériorer.

Les variations de résistance série peuvent être causées par une dégradation du PEDOT:PSS qui est connu pour perdre en conductivité suite à l'impact d'une lumière UV. Le second candidat pourrait être l'oxyde de zinc responsable de la variation de Rs sur les 24 premières heures. Enfin la Rs calculée à partir d'une intensité d'EL ne considère pas la résistance série des contacts car aucun signal d'EL n'est émis dans ces régions, or si un des contacts voit sa Rs croitre, elle augmentera de la même manière sur le module.



Figure 182 : Cartographie de la résistance série durant le vieillissement sous illumination (droite) dans le noir (gauche)

Vérification de la variabilité de la résistance série

La Figure 181-d) nous a permis de vérifier une bonne adéquation entre les méthodes utilisées pour le calcul de la résistance série pour les modules. Grâce au traitement d'image nous pouvons extraire les résistances série de chacune des bandes des modules. Une vérification supplémentaire a été réalisée afin de savoir si les cellules possédant moins de signal d'EL possédaient effectivement une résistance série plus importante. Initialement la cartographie de la Rs à 1000 heures nous montrait que la bande 1 possédait pour un bon nombre de modules une forte résistance série (nettement supérieure à 10 Ohm), en comparaison avec les 3 autres bandes dont la moyenne se situe autour de 8 Ohm.

Le module B1 a été utilisé afin de vérifier si la variation sur l'EL était simplement due à une variation sur la Rs. Un contact a été posé en transperçant l'encapsulation (sur la bande 3) afin de mesurer un mini-module composé des bandes 1 et 2. Puis la bande 2 a été percée afin de reprendre contact pour une mesure sur la bande 1 uniquement.

La cartographie de la résistance série du module est présentée Figure 183-a). La Figure 183b) présente la répartition des résistances séries pour chaque pixel issu de la cartographie et met en évidence la forte Rs présente sur la bande 1 (moyenne de 15 Ohms). Les autres bandes possèdent toutes une large zone bleu clair représentative d'une Rs comprise entre 7 Ohm et 10 Ohm. La résistance série de la bande 1 s'étale entre 7 Ohm et 20 Ohm selon la région analysée nous montrant une évolution inhomogène à l'échelle de la cellule, les autres bandes possèdent à l'inverse des Rs homogènes (mis à part aux bords).



Figure 183 : a) Cartographie de la résistance série du module B1. b) Histogramme présentant la répartition des résistances série pour le module et pour chaque cellule.

Les cartographie de la Rs réalisées pour le mini-module (bande 1+2) et pour la bande 1 sont présentées sur les Figure 184-a) et Figure 184-b). Les deux cartographies réalisées après les reprises de contacts sont en bon accord avec celle du module complet mais nous pouvons remarquer un léger décalage sur les valeurs de Rs lorsque la cellule 1 est cartographiée seule (visible sur l'histogramme des valeurs de Rs Figure 184-c)). Si ce décalage était induit via une variation sur la résistance de contact nous aurions dû l'observer entre les cartographies des

Rs « modules 4 bandes » et « bande 1 + 2 ». Le décalage présent ici a plus de chance d'être induit par la reproductibilité de la mesure.



Figure 184 : Cartographie de la Rs pour le module "bande 1 + 2" a), pour la cellule "bande 1" b). c) Histogramme de des Rs de la bande 1 pour une cartographie réalisée sur le module complet, le mini-module et la bande 1 seule

Le résumé des résistances séries calculées avec l'électroluminescence et les caractéristiques JV est présenté dans le Tableau 16. Nous pouvons voir que le calcul de l'EL (réalisé à 1000 heures) sous-estime la résistance série dans le cas du module. L'écart entre les deux méthodes de calcul se réduit lorsqu'on se rapproche du dispositif unitaire, une résistance série de l'ordre de 15 Ohm est obtenue en EL (contre 17 Ohm en JV) pour la cellule de la bande 1. Des mesures JV nous déduisons une résistance série de 11 Ohm pour la bande 2 contre 10 Ohm si elle est mesurée en EL.

	Rs Light (Ohm)	Rsequ Light (Ohm)	Rs EL (Ohm)
Module	52.3	13.1	43.2
Bande 1 + Bande 2	28.4	14.2	25.8
Bande 1	17.4	17.4	15.7

Tableau 16 ; Résumé des Rs calculées à partir des caractéristiques JV et à partir de l'imagerie EL

Ce point nous permet de valider que l'augmentation de la résistance série se produit de manière inhomogène passant d'environ 8 Ohm à 10 Ohm sur les bandes 2, 3 et 4. La bande 1 en revanche voit sa Rs dépasser les 15 Ohm à 1600 heures selon les modules.

Variation de l'EL après une courte illumination

A la fin du vieillissement nous avons remarqué que les images d'EL des modules de référence étaient amenées à varier suite aux 10 minutes d'illumination appliquée pour le calcul des performances. Ces modules ne voient presque pas d'UV durant la durée de l'étude si bien que nous observons systématiquement une chute brutale de la résistance série entre la première et la dernière mesure sous illumination même si le phénomène de S-shape est moins marqué qu'à t0. Ces variations ne s'observent pas sur les modules dégradés qui conservent une forte Rs indépendamment de l'illumination comme le montre la Figure 185



Figure 185 : Evolution de la Rs durant la photo-activation

Afin de mettre en évidence les changements en imagerie d'électroluminescence suite à la photoactivation nous avons choisi de comparer les images d'EL après et avant photoactivation en les divisant l'une par l'autre. Les comparaisons des profils d'émission suite à la division des deux images sont présentées sur les Figure 186-a) à Figure 186-c) et nous montrent que les modules de référence (traits pointillés) possèdent un signal d'EL fortement variable contrairement aux modules placés en vieillissement (traits pleins). Les modules vieillis présentent tous ou presque un profil d'émission unitaire mettant en évidence l'invariance de la résistance série durant la photoactivation, confirmant la tendance de la Figure 185. Les variations sur le signal d'EL des modules de référence sont principalement localisées sur les bords des bandes et sur la bande 1 majoritairement.



Figure 186 : Rapport des profils d'émission EL après photo-activation pour les modules du groupe A a), du groupe B b) et du groupe C c).

Les cartographies de la résistance série des modules vieillis nous avaient montré que les zones de fortes Rs s'améliorent sur les 24 premières heures avant de se dégrader et seraient à l'origine de l'augmentation de la résistance série à 1600 heures. Les variations de Rs observées suite à la photoactivation des modules de référence se produisent sur les mêmes régions que l'augmentation de résistance série dans le cas des modules vieillis sous illumination.

L'augmentation de la résistance série observée sur les modules après vieillissement peut donc s'expliquer par l'augmentation de la résistance série de la bande 1 principalement. La résistance série augmente légèrement sur les autres cellules, les bords des cellules possèdent des résistances séries supérieures au centre après vieillissement nous montrant un vieillissement inhomogène. Les variations de la résistance série ont de fortes chances d'être provoquées par une inhomogénéité sur la couche de ZnO en raison de la variation du signal d'EL observée après une courte période sous illumination.

5. Conclusion sur le vieillissement des modules

Nous venons de voir dans ce chapitre les principaux mécanismes de dégradation impactant les cellules et modules photovoltaïques organiques produits au déroulé.

Cette étude nous révèle que l'empilement utilisé subit des pertes de l'ordre de 35 % sur le rendement suite à une centaine d'heures d'illumination. Après cette période, on retrouve une bonne stabilité des cellules. Le mécanisme responsable des pertes a été identifié dans la couche active. La dimérisation des molécules de PCBM, reportée depuis quelques années, entraîne une chute de 30 % sur le courant collecté et des pertes sur le FF liées à une réduction de la mobilité des charges.

Les modules possèdent quant à eux deux mécanismes de dégradation qui ont pu être isolés à l'aide des méthodes de caractérisation développées. Une rapide diminution du rendement est observée sur les 120 premières heures et serait dû à la dimérisation au sein de la couche active de chaque cellule des modules. Une vérification supplémentaire serait de savoir si les cellules perdent la même quantité de courant en vieillissement en complétant les études avec des cartographies de JV (LBIC).

Le second mécanisme coexiste avec la dimérisation et correspond à une perte de la surface active des cellules, provoquant une diminution du rendement via une perte sur le courant collecté. Cette perte de surface active est provoquée par la croissance de défauts liés à l'enduction de l'HTL et est observée sur les modules de référence en BAG également. La croissance de ces défauts s'explique par un mécanisme de diffusion dont la cinétique varie suivant la condition imposée (illumination ou stockage dans le noir). La correction par la perte de surface permet de retrouver le même niveau de courant que les cellules, permettant de confirmer que deuxième mécanisme explique entièrement les pertes observées en vieillissement sous illumination. Les différences de rendement observées entre cellules et modules après correction de la perte de surface active s'expliquent par un facteur de forme limité dans le cas des modules. Le FF des modules avant vieillissement varie suivant l'homogénéité de la Rp des cellules le composant. La diminution du FF observée après vieillissement est sûrement provoquée par l'augmentation de la résistance série qui évolue de manière inhomogène au sein des modules, augmentant principalement sur la bande n°1.

Les zones de fortes résistances série observées via une variation sur le contraste d'électroluminescence ne sont pas visibles en photoluminescence et ne sont probablement pas dues à l'HTL. L'intensité EL des zones défectueuses varie avec l'illumination lorsque les modules ne sont pas vieillis (contrairement aux modules vieillis). La variation du signal d'EL suite à la photo activation est due à une variation sur la résistance série, ce qui nous permet de conclure que les zones inhomogènes (observées principalement sur la bande 1) sont liées à la couche de ZnO.

Conclusion et perspectives

Depuis la découverte des semi-conducteurs organiques par Heeger, Mc Darmid et Schirakawa [149], d'importants efforts ont été réalisés en vue d'utiliser ces matériaux pour la fabrication de dispositifs électroniques. Les matériaux organiques ont permis de développer des applications nouvelles aussi bien pour produire des afficheurs (OLED), transistors (OFET) et cellules photovoltaïques (OPV).

Alors que les rendements des dispositifs OPV utilisant des méthodes de fabrication industrielles ne permettaient pas de dépasser 0.1 % il y a encore une quinzaine d'années, ceux-ci se sont envolés depuis [150]. Les dispositifs organiques sont connus pour être instables sous l'effet de l'illumination et des études relativement poussées ont permis de mettre en évidence les changements opérant à l'échelle de la cellule et les moyens d'améliorer la durée de vie sous illumination. Les études portant sur la stabilité des cellules OPV sont nombreuses mais finalement, peu de travaux ont été réalisés sur la stabilité de modules enduits au déroulé. Une équipe seulement présente des études de stabilité détaillées en fonction de changements apportés sur le procédé de fabrication de leurs modules [151]–[153]. A l'heure où cette technologie arrive à une phase de maturité avérée, il paraît important de pouvoir étudier et améliorer la stabilité de ces dispositifs.

Ce manuscrit avait comme principal objectif de présenter l'application de méthodes de caractérisation pour étudier la stabilité de modules OPV produits au déroulé. Pour cela nous avons eu recours à plusieurs méthodes de caractérisation qui sont la spectroscopie d'absorption UV-visible, l'imagerie et la spectroscopie de photoluminescence et d'électroluminescence, appuyées par la modélisation de caractéristiques courant tension et leur dépendance sous illumination variable. L'utilisation de ces méthodes de manière combinée a permis d'expliquer les différences de stabilité observées entre des cellules et des modules et nous a permis de révéler également l'origine et l'influence des courts-circuits présents dans les dispositifs OPV produits au déroulé.

Les principaux résultats obtenus grâce à ces méthodes permettent d'identifier les défauts présents au sein des dispositifs à t0 ainsi que d'élucider les mécanismes de dégradation qui interviennent au cours du vieillissement.

Les limitations observées sur les dispositifs sont rappelées ci-dessous :

- La modélisation des caractéristiques courant tension sous illumination variable nous a permis de vérifier que deux phénomènes limitent le rendement des cellules OPV étudiées. Les cellules étudiées possèdent un rendement limité par une faible mobilité des charges qui impacte le facteur de forme, le courant de court-circuit et donc le rendement. La mobilité est inhérente à la morphologie de la couche active et aux matériaux utilisés et est limitante dans la majeure partie des OPV. Les différences observées sur la résistance parallèle des cellules composant les modules représentent une deuxième limitation. Les mesures sous illumination variable nous ont permis de voir que le facteur de forme et la Voc sont impactés par des inhomogénéités sur les Rp et certains modules possèdent ainsi des performances diminuées.
L'impact de ces inhomogénéités sera d'autant plus fort sous les faibles illuminations où les cellules défaillantes ne sont plus fonctionnelles.

- La réalisation d'images d'électroluminescence à plusieurs tensions nous a permis d'observer sur certains modules une inhomogénéité sur le signal d'électroluminescence entre les cellules composant le module. Ceci nous a permis de confirmer la présence d'une disparité sur les courts-circuits des cellules composant certains modules. L'imagerie EL permet donc d'isoler les cellules défaillantes dans les modules OPV, ces observations avaient déjà été faites dans les technologies utilisant le silicium amorphe [154], [155].

- La combinaison de l'imagerie PL et de l'imagerie EL nous a permis d'évaluer par un changement de contraste l'absence du ZnO, de la couche active ou de l'HTL. Les images de PL nous ont permis d'observer une forte influence de la couche de PEDOT:PSS sur le signal détecté. Le signal issu de nos échantillons dépend non seulement de l'émission de la couche active mais aussi de sa réabsorption par l'HTL et de sa réflexion par l'électrode d'argent. Cette analyse n'avait jusqu'ici jamais été faite.

- Par ailleurs, l'analyse élémentaire sur les défauts observés en EL, qui se superposent en à ceux observés en PL, nous a permis de confirmer l'absence du PEDOT:PSS comme responsable des différences de signal observées. La présence de gradients d'épaisseur dans la couche de transport des trous changera significativement le signal PL dans le cas de dispositifs complets. Les résultats présentés dans ce manuscrit montrent que les gradients d'épaisseur dans la couche da la couche de PEDOT:PSS peuvent être connus si des images de PL sont réalisées après chaque étape de fabrication.

- La modélisation et l'imagerie EL nous ont permis de démontrer le lien existant entre la surface des défauts liés à l'absence de PEDOT:PSS et les Rp des cellules. Ces défauts sont les seuls présents sur les échantillons analysés ce qui nous permet de conclure qu'ils sont à l'origine des disparités observées sur les Rp des cellules. Nous avons pu conclure de l'analyse que **les** défauts liés à l'enduction de l'HTL sont l'unique origine des disparités sur les Rp dans notre cas.

La stabilité des dispositifs a été étudiée sous illumination continue pour des cellules et des modules et nous a permis de déterminer plusieurs mécanismes de dégradations :

- l'évolution des performances des cellules avec Ag enduit fait apparaître des pertes supplémentaires par rapport aux cellules avec Ag évaporé. Le courant de court-circuit et le facteur de forme sont plus fortement impactés et nous avons vu que les cellules utilisant l'argent enduit ne sont pas stables dans le noir.

- La spectroscopie UV-Visible et la photoluminescence nous ont permis de conclure que **la** dimérisation du PC₆₀BM pouvait être le principal mécanisme de dégradation présent dans notre couche active. Le rendement des dispositifs diminue de 35 % sur la première centaine d'heures avant de se stabiliser et est lié à une diminution de la Jsc principalement. L'émission PL des dispositifs varie de manière similaire durant l'étude ce qui nous a permis de conclure que l'argent enduit ne modifie pas la morphologie de la couche active. L'utilisation de systèmes tels que les accepteurs NFA devrait permettre de stabiliser la couche active et d'obtenir de meilleures performances stabilisées.

- L'étude du vieillissement des modules OPV nous a montré un rapide déclin du courant de court-circuit et du FF explicable par plusieurs mécanismes. Le mécanisme de dimérisation impactant la couche active se produit sur les modules et peut expliquer la diminution du courant et du FF sur les 100 premières heures. La comparaison des courants de court-circuit entre cellules et modules nous a permis d'observer une différence sur les profils de dégradation liée à un second mécanisme présent dans le cas des modules.

- Les dégradations supplémentaires observées sur le courant des modules sont provoquées par une perte de la surface active. La diminution de la surface active a pu être identifiée en imagerie EL après application du traitement d'image présenté dans le chapitre 4. Nous avons vu qu'après la correction par la diminution de la surface d'émission EL les courants des modules se stabilisent au même niveau que ceux des cellules comme ce qui peut être attendu. Cette perte de surface est directement provoquée par la croissance des défauts présents à t0, défauts liés à l'absence d'HTL. Minimiser voire supprimer les défauts à t0 en travaillant sur l'enduction de l'HTL est donc une voie à suivre pour améliorer la stabilité des modules.

- L'application d'une méthode de cartographie de la résistance série nous a permis de voir que celle-ci varie de manière inhomogène dans les modules, une des cellules présente au bord influence d'avantage cette partie du circuit. Cette inhomogénéité serait liée à la couche de ZnO.

Nous venons de voir dans ce travail le développement et l'application de méthodes de caractérisation ayant permis de comprendre les différences sur la stabilité observées entre cellules et modules OPV. Alors que le mécanisme de dégradation observé dans les cellules a pu s'identifier rapidement, comprendre les différences de performances et de stabilité des modules a nécessité l'utilisation de la modélisation combinée à un traitement d'image approfondi. Outre les explications portant sur les disparités entre modules après fabrication et sur leur stabilité, nous avons mis en évidence que les méthodes de caractérisation appliquées dans ce travail sont applicables de manière non-destructive pour évaluer la stabilité de dispositifs OPV.

Références :

- [1] M. E. Mann, R. S. Bradley, et M. K. Hughes, « Northern hemisphere temperatures during the past millennium: Inferences, uncertainties, and limitations », *Geophys. Res. Lett.*, vol. 26, n° 6, p. 759-762, mars 1999.
- [2] http://www.ces.fau.edu/nasa/images/impacts/slr-co2-temp-400000yrs.jpg, « Milankovich cycles and CO2 ».
- [3] T. R. Stocker *et al.*, « IPCC, 2013: Summary for Policymakers. In: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change », *Camb. Univ. Press Camb.* U. K. N. Y. NY USA.
- [4] NREL, « NREL efficiency chart ».
- [5] Spectre Solaire AM1.5, « http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/astmg173/astmg173.html ».
- [6] http://www.photonicswiki.org/images/d/d3/Polyene_series.PNG, « Polyacethylene series ».
- [7] G. A. Chamberlain, « Organic solar cells: A review », Sol. Cells, vol. 8, nº 1, p. 47–83, 1983.
- [8] M. Dvorak, S.-H. Wei, et Z. Wu, « Origin of the Variation of Exciton Binding Energy in Semiconductors », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, nº 1, janv. 2013.
- [9] M. Knupfer, « Exciton binding energies in organic semiconductors », *Appl. Phys. A*, vol. 77, n° 5, p. 623-626, oct. 2003.
- [10] J. Brebels, J. V. Manca, L. Lutsen, D. Vanderzande, et W. Maes, « High dielectric constant conjugated materials for organic photovoltaics », J. Mater. Chem. A, vol. 5, n° 46, p. 24037-24050, 2017.
- [11] F. Etzold *et al.*, « Ultrafast Exciton Dissociation Followed by Nongeminate Charge Recombination in PCDTBT:PCBM Photovoltaic Blends », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, n° 24, p. 9469-9479, juin 2011.
- [12] I. A. Howard, R. Mauer, M. Meister, et F. Laquai, « Effect of morphology on ultrafast free carrier generation in polythiophene: fullerene organic solar cells », J. Am. Chem. Soc., vol. 132, nº 42, p. 14866–14876, 2010.
- [13] P. Peumans, A. Yakimov, et S. R. Forrest, « Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells », *J. Appl. Phys.*, vol. 93, n° 7, p. 3693-3723, avr. 2003.
- [14] O. V. Mikhnenko, H. Azimi, M. Scharber, M. Morana, P. W. M. Blom, et M. A. Loi, « Exciton diffusion length in narrow bandgap polymers », *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, n° 5, p. 6960, 2012.
- [15] C. W. Tang, « Multilayer organic photovoltaic elements », août-1979.
- [16] C. W. Tang, « Two-layer organic photovoltaic cell », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, n° 2, p. 183-185, janv. 1986.
- [17] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, et A. J. Heeger, « Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions », *Science*, vol. 270, n° 5243, p. 1789–1791, 1995.
- [18] H. W. Kroto, J. R. Health, S. C. O'Brien, R. F. Curl, et R. E. Smalley, « C60 : Buckminsterfullerene », Nature, vol. 318, nº 14, p. 162-163, 1985.
- [19] N. S. Sariciftci *et al.*, « Semiconducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions: Diodes, photodiodes, and photovoltaic cells », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 62, n° 6, p. 585-587, févr. 1993.

- [20] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, et F. Wudl, « Semiconducting polymers (as donors) and buckminsterfullerene (as acceptor): photoinduced electron transfer and heterojunction devices », *Synth. Met.*, vol. 59, n° 3, p. 333–352, 1993.
- [21] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, et F. Wudl, « Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene », *Science*, vol. 258, n° 5087, p. 1474–1476, 1992.
- [22] J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. LePeq, F. Wudl, J. Yao, et C. L. Wilkins, « Preparation and characterization of fulleroid and methanofullerene derivatives », J. Org. Chem., vol. 60, n° 3, p. 532–538, 1995.
- [23] N. J. van der Kaap et L. J. A. Koster, « Charge carrier thermalization in organic diodes », *Sci. Rep.*, vol. 6, n° 1, avr. 2016.
- [24] T. Kirchartz et U. Rau, « What Makes a Good Solar Cell? », Adv. Energy Mater., vol. 8, nº 28, p. 1703385, oct. 2018.
- [25] J. Merten, J. M. Asensi, C. Voz, A. V. Shah, R. Platz, et J. Andreu, « Improved equivalent circuit and analytical model for amorphous silicon solar cells and modules », *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 45, n° 2, p. 423-429, févr. 1998.
- [26] L. G. Gerling *et al.*, « Straightforward determination of the effective mobility-lifetime product of small molecule organic solar cells », 2015, p. 1-4.
- [27] C. Longeaud, A. Fath Allah, J. Schmidt, M. El Yaakoubi, S. Berson, et N. Lemaitre, « Determination of diffusion lengths in organic semiconductors: Correlation with solar cell performances », Org. Electron., vol. 31, p. 253-257, avr. 2016.
- [28] I.-W. Hwang, D. Moses, et A. J. Heeger, « Photoinduced Carrier Generation in P3HT/PCBM Bulk Heterojunction Materials », J. Phys. Chem. C, vol. 112, n° 11, p. 4350-4354, mars 2008.
- [29] A. Zusan, B. Gieseking, M. Zerson, V. Dyakonov, R. Magerle, et C. Deibel, « The Effect of Diiodooctane on the Charge Carrier Generation in Organic Solar Cells Based on the Copolymer PBDTTT-C », Sci. Rep., vol. 5, nº 1, juill. 2015.
- [30] Y. Liang *et al.*, « For the Bright Future-Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells with Power Conversion Efficiency of 7.4% », *Adv. Mater.*, vol. 22, n° 20, p. E135-E138, mai 2010.
- [31] M. Langevin, « Recombinaison et diffusion des ions gazeux », *J Phys Theor Appl*, vol. 4, n° 1, p. 322–333, 1905.
- [32] V. M. Le Corre, A. R. Chatri, N. Y. Doumon, et L. J. A. Koster, « Charge Carrier Extraction in Organic Solar Cells Governed by Steady-State Mobilities », *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, n° 22, p. 1701138, nov. 2017.
- [33] B. Ebenhoch, S. A. J. Thomson, K. Genevičius, G. Juška, et I. D. W. Samuel, « Charge carrier mobility of the organic photovoltaic materials PTB7 and PC71BM and its influence on device performance », *Org. Electron.*, vol. 22, p. 62-68, juill. 2015.
- [34] S. Torabi *et al.*, « Strategy for Enhancing the Dielectric Constant of Organic Semiconductors Without Sacrificing Charge Carrier Mobility and Solubility », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 25, n° 1, p. 150-157, janv. 2015.
- [35] A. J. Wagenpfahl, « Numerical simulations on limitations and optimization strategies of organic solar cells », *Thèse Dr. Univ. Wurtzbourg*, p. 129, 2013.
- [36] A. Pivrikas *et al.*, « Langevin recombination and space-charge-perturbed current transients in regiorandom poly(3-hexylthiophene) », *Phys. Rev. B*, vol. 71, n° 12, mars 2005.
- [37] L. J. A. Koster, V. D. Mihailetchi, et P. W. M. Blom, « Bimolecular recombination in polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, n° 5, p. 052104, janv. 2006.

- [38] W. Tress, A. Petrich, M. Hummert, M. Hein, K. Leo, et M. Riede, « Imbalanced mobilities causing S-shaped IV curves in planar heterojunction organic solar cells », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, n° 6, p. 063301, févr. 2011.
- [39] S. Shoaee, M. Stolterfoht, et D. Neher, « The Role of Mobility on Charge Generation, Recombination, and Extraction in Polymer-Based Solar Cells », *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, n° 28, p. 1703355, oct. 2018.
- [40] A. Spies, M. List, T. Sarkar, et U. Würfel, « On the Impact of Contact Selectivity and Charge Transport on the Open-Circuit Voltage of Organic Solar Cells », Adv. Energy Mater., vol. 7, nº 5, p. 1601750, mars 2017.
- [41] A. Wagenpfahl, D. Rauh, M. Binder, C. Deibel, et V. Dyakonov, « S-shaped current-voltage characteristics of organic solar devices », *Phys. Rev. B*, vol. 82, n° 11, sept. 2010.
- [42] W. Shockley et W. T. Read Jr, « Statistics of the recombinations of holes and electrons », *Phys. Rev.*, vol. 87, n° 5, p. 835, 1952.
- [43] M. M. Mandoc, F. B. Kooistra, J. C. Hummelen, B. de Boer, et P. W. M. Blom, « Effect of traps on the performance of bulk heterojunction organic solar cells », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, nº 26, p. 263505, déc. 2007.
- [44] R. A. Street, M. Schoendorf, A. Roy, et J. H. Lee, « Interface state recombination in organic solar cells », *Phys. Rev. B*, vol. 81, n° 20, mai 2010.
- [45] W. Shockley et H. J. Queisser, « Detailed Balance Limit of Efficiency of *p-n* Junction Solar Cells », J. Appl. Phys., vol. 32, nº 3, p. 510-519, mars 1961.
- [46] T. Kirchartz, P. Kaienburg, et D. Baran, « Figures of Merit Guiding Research on Organic Solar Cells », J. Phys. Chem. C, vol. 122, nº 11, p. 5829-5843, mars 2018.
- [47] X. Song et al., « Controlling Blend Morphology for Ultrahigh Current Density in Nonfullerene Acceptor-Based Organic Solar Cells », ACS Energy Lett., vol. 3, n° 3, p. 669-676, mars 2018.
- [48] W. Zhao *et al.*, « Molecular Optimization Enables over 13% Efficiency in Organic Solar Cells », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, n° 21, p. 7148-7151, mai 2017.
- [49] D. Baran et al., « Robust nonfullerene solar cells approaching unity external quantum efficiency enabled by suppression of geminate recombination », Nat. Commun., vol. 9, nº 1, déc. 2018.
- [50] W. Li, L. Ye, S. Li, H. Yao, H. Ade, et J. Hou, « A High-Efficiency Organic Solar Cell Enabled by the Strong Intramolecular Electron Push-Pull Effect of the Nonfullerene Acceptor », *Adv. Mater.*, vol. 30, nº 16, p. 1707170, avr. 2018.
- [51] S. Li *et al.*, « A Wide Band Gap Polymer with a Deep Highest Occupied Molecular Orbital Level Enables 14.2% Efficiency in Polymer Solar Cells », *J. Am. Chem. Soc.*, mai 2018.
- [52] M. A. Green, « Accurate expressions for solar cell fill factors including series and shunt resistances », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 108, n° 8, p. 081111, févr. 2016.
- [53] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, et E. D. Dunlop, « Solar cell efficiency tables (version 46): Solar cell efficiency tables (version 46) », *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 23, n° 7, p. 805-812, juill. 2015.
- [54] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, et E. D. Dunlop, « Solar cell efficiency tables (version 47): Solar cell efficiency tables », *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 24, n° 1, p. 3-11, janv. 2016.
- [55] K. Tvingstedt et C. Deibel, « Temperature Dependence of Ideality Factors in Organic Solar Cells and the Relation to Radiative Efficiency », Adv. Energy Mater., vol. 6, nº 9, p. 1502230, mai 2016.
- [56] L. J. A. Koster, V. D. Mihailetchi, R. Ramaker, et P. W. M. Blom, « Light intensity dependence of open-circuit voltage of polymer:fullerene solar cells », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, nº 12, p. 123509, mars 2005.

- [57] T. Kirchartz, F. Deledalle, P. S. Tuladhar, J. R. Durrant, et J. Nelson, « On the Differences between Dark and Light Ideality Factor in Polymer:Fullerene Solar Cells », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, nº 14, p. 2371-2376, juill. 2013.
- [58] S. Wheeler, F. Deledalle, N. Tokmoldin, T. Kirchartz, J. Nelson, et J. R. Durrant, « Influence of Surface Recombination on Charge-Carrier Kinetics in Organic Bulk Heterojunction Solar Cells with Nickel Oxide Interlayers », *Phys. Rev. Appl.*, vol. 4, n° 2, août 2015.
- [59] S. R. Cowan, W. L. Leong, N. Banerji, G. Dennler, et A. J. Heeger, « Identifying a Threshold Impurity Level for Organic Solar Cells: Enhanced First-Order Recombination Via Well-Defined PC84BM Traps in Organic Bulk Heterojunction Solar Cells », Adv. Funct. Mater., vol. 21, nº 16, p. 3083-3092, août 2011.
- [60] V. Bharti, A. Sharma, V. Gupta, G. D. Sharma, et S. Chand, « Improved hole mobility and suppressed trap density in polymer-polymer dual donor based highly efficient organic solar cells », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 108, n° 7, p. 073505, févr. 2016.
- [61] W. J. Potscavage, S. Yoo, et B. Kippelen, « Origin of the open-circuit voltage in multilayer heterojunction organic solar cells », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, nº 19, p. 193308, nov. 2008.
- [62] W. J. Potscavage, A. Sharma, et B. Kippelen, « Critical Interfaces in Organic Solar Cells and Their Influence on the Open-Circuit Voltage », Acc. Chem. Res., vol. 42, n° 11, p. 1758-1767, nov. 2009.
- [63] N. C. Giebink, G. P. Wiederrecht, M. R. Wasielewski, et S. R. Forrest, « Ideal diode equation for organic heterojunctions. I. Derivation and application », *Phys. Rev. B*, vol. 82, n° 15, oct. 2010.
- [64] M. D. Perez, C. Borek, S. R. Forrest, et M. E. Thompson, « Molecular and Morphological Influences on the Open Circuit Voltages of Organic Photovoltaic Devices », J. Am. Chem. Soc., vol. 131, nº 26, p. 9281-9286, juill. 2009.
- [65] R. Steim *et al.*, « Organic photovoltaics for low light applications », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, n° 12, p. 3256-3261, déc. 2011.
- [66] S. Dongaonkar, K. Y, D. Wang, M. Frei, S. Mahapatra, et M. A. Alam, « On the Nature of Shunt Leakage in Amorphous Silicon p-i-n Solar Cells », *IEEE Electron Device Lett.*, nov. 2010.
- [67] S. Dongaonkar *et al.*, « Universality of non-Ohmic shunt leakage in thin-film solar cells », *J. Appl. Phys.*, vol. 108, n° 12, p. 124509, déc. 2010.
- [68] S. Choi, W. J. Potscavage, et B. Kippelen, « Area-scaling of organic solar cells », J. Appl. Phys., vol. 106, n° 5, p. 054507, sept. 2009.
- [69] J. D. Servaites, S. Yeganeh, T. J. Marks, et M. A. Ratner, « Efficiency Enhancement in Organic Photovoltaic Cells: Consequences of Optimizing Series Resistance », Adv. Funct. Mater., vol. 20, n° 1, p. 97-104, janv. 2010.
- [70] M. Python *et al.*, « Relation between substrate surface morphology and microcrystalline silicon solar cell performance », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 354, nº 19-25, p. 2258-2262, mai 2008.
- [71] A. K. K. Kyaw *et al.*, « Intensity Dependence of Current–Voltage Characteristics and Recombination in High-Efficiency Solution-Processed Small-Molecule Solar Cells », ACS Nano, vol. 7, nº 5, p. 4569-4577, mai 2013.
- S. S. Hegedus, « Current–Voltage Analysis of a-Si and a-SiGe Solar Cells Including Voltage-dependent Photocurrent Collection », *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 5, n° 3, p. 151–168, 1997.
- [73] S. Hegedus, D. Desai, et C. Thompson, « Voltage dependent photocurrent collection in CdTe/CdS solar cells », *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 15, n° 7, p. 587-602, nov. 2007.

- [74] M. Song et al., « Charging Characteristics of Lithium Ion Battery Using Semi-Solar Modules of Polymer:Fullerene Solar Cells », Energies, vol. 10, nº 11, p. 1886, nov. 2017.
- [75] A. Bauer, J. Hanisch, et E. Ahlswede, « An Effective Single Solar Cell Equivalent Circuit Model for Two or More Solar Cells Connected in Series », *IEEE J. Photovolt.*, vol. 4, nº 1, p. 340-347, janv. 2014.
- [76] M. W. Rowell et M. D. McGehee, « Transparent electrode requirements for thin film solar cell modules », *Energy Env. Sci*, vol. 4, nº 1, p. 131-134, 2011.
- [77] M. Seeland et H. Hoppe, « Comparison of distributed vs. lumped series resistance modeling of thin-film solar cells and modules: Influence on the geometry-dependent efficiency: Series resistance modeling of thin-film solar cells and modules », *Phys. Status Solidi A*, vol. 212, n° 9, p. 1991-2000, sept. 2015.
- [78] M. A. Green, « General solar cell curve factors including the effects of ideality factor, temperature and series resistance », *Solid-State Electron.*, vol. 20, n° 3, p. 265–266, 1977.
- [79] M. A. Green, « Solar cell fill factors: General graph and empirical expressions », *Solid-State Electron.*, vol. 24, n° 8, p. 788–789, 1981.
- [80] M. A. Green, « Accuracy of analytical expressions for solar cell fill factors », Sol. Cells, vol. 7, nº 3, p. 337–340, 1982.
- [81] C. Voz *et al.*, « Analysis of the dynamic short-circuit resistance in organic bulkheterojunction solar cells: relation to the charge carrier collection efficiency », *Org. Electron.*, vol. 14, n° 6, p. 1643-1648, juin 2013.
- [82] G. Vannier, H. Zara, et P. Voarino, « LED illumination: A new way to characterize cells and modules at low and medium concentration », 2013, p. 152-155.
- [83] D. Baran *et al.*, « Qualitative Analysis of Bulk-Heterojunction Solar Cells without Device Fabrication: An Elegant and Contactless Method », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, n° 31, p. 10949-10955, août 2014.
- [84] M. A. Faist *et al.*, « Competition between the Charge Transfer State and the Singlet States of Donor or Acceptor Limiting the Efficiency in Polymer:Fullerene Solar Cells », J. Am. Chem. Soc., vol. 134, n° 1, p. 685-692, janv. 2012.
- [85] K. Tvingstedt, K. Vandewal, A. Gadisa, F. Zhang, J. Manca, et O. Inganäs, « Electroluminescence from Charge Transfer States in Polymer Solar Cells », J. Am. Chem. Soc., vol. 131, n° 33, p. 11819-11824, août 2009.
- [86] M. Seeland, R. Rösch, et H. Hoppe, « Luminescence imaging of polymer solar cells: Visualization of progressing degradation », J. Appl. Phys., vol. 109, nº 6, p. 064513, mars 2011.
- [87] T. Fuyuki, H. Kondo, T. Yamazaki, Y. Takahashi, et Y. Uraoka, « Photographic surveying of minority carrier diffusion length in polycrystalline silicon solar cells by electroluminescence », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, n° 26, p. 262108, juin 2005.
- [88] T. Fuyuki, H. Kondo, Y. Kaji, A. Ogane, et Y. Takahashi, « Analytic findings in the electroluminescence characterization of crystalline silicon solar cells », J. Appl. Phys., vol. 101, nº 2, p. 023711, janv. 2007.
- [89] U. Rau, « Reciprocity relation between photovoltaic quantum efficiency and electroluminescent emission of solar cells », *Phys. Rev. B*, vol. 76, n° 8, août 2007.
- [90] T. Trupke, E. Pink, R. A. Bardos, et M. D. Abbott, « Spatially resolved series resistance of silicon solar cells obtained from luminescence imaging », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, n° 9, p. 093506, févr. 2007.
- [91] J. Haunschild, M. Glatthaar, M. Kasemann, S. Rein, et E. R. Weber, « Fast series resistance imaging for silicon solar cells using electroluminescence », *Phys. Status Solidi RRL - Rapid Res. Lett.*, vol. 3, n° 7-8, p. 227-229, oct. 2009.

- [92] O. Breitenstein, A. Khanna, Y. Augarten, J. Bauer, J.-M. Wagner, et K. Iwig, « Quantitative evaluation of electroluminescence images of solar cells », *Phys. Status Solidi RRL - Rapid Res. Lett.*, vol. 4, n° 1-2, p. 7-9, févr. 2010.
- [93] M. Seeland, C. Kästner, et H. Hoppe, « Quantitative evaluation of inhomogeneous device operation in thin film solar cells by luminescence imaging », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, nº 7, p. 073302, août 2015.
- [94] U. Hoyer *et al.*, « Electroluminescence imaging of organic photovoltaic modules », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, n° 23, p. 233303, déc. 2010.
- [95] R. Rösch, F. C. Krebs, D. M. Tanenbaum, et H. Hoppe, « Quality control of roll-to-roll processed polymer solar modules by complementary imaging methods », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 97, p. 176-180, févr. 2012.
- [96] W. R. Mateker et M. D. McGehee, « Progress in Understanding Degradation Mechanisms and Improving Stability in Organic Photovoltaics », Adv. Mater., vol. 29, n° 10, p. 1603940, mars 2017.
- [97] T. Heumueller *et al.*, « Morphological and electrical control of fullerene dimerization determines organic photovoltaic stability », *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, nº 1, p. 247-256, 2016.
- [98] A. Distler *et al.*, « The Effect of PCBM Dimerization on the Performance of Bulk Heterojunction Solar Cells », *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, n° 1, p. 1300693, janv. 2014.
- [99] L. Yan et al., « External load-dependent degradation of P3HT: PC 61 BM solar cells: behavior, mechanism, and method of suppression », J. Mater. Chem. A, vol. 5, n° 20, p. 10010–10020, 2017.
- [100] Andreas Distler, « The Role of Fullerenes in the Photo-degradation of Organic Solar Cells », p. 118, 2015.
- [101] C. H. Peters *et al.*, « The Mechanism of Burn-in Loss in a High Efficiency Polymer Solar Cell », Adv. Mater., vol. 24, n° 5, p. 663-668, févr. 2012.
- [102] T. Heumueller et al., « Reducing burn-in voltage loss in polymer solar cells by increasing the polymer crystallinity », Energy Env. Sci, vol. 7, nº 9, p. 2974-2980, 2014.
- [103] T. Heumueller et al., « Disorder-Induced Open-Circuit Voltage Losses in Organic Solar Cells During Photoinduced Burn-In », Adv. Energy Mater., vol. 5, nº 14, p. 1500111, juill. 2015.
- [104] M. O. Reese *et al.*, « Photoinduced Degradation of Polymer and Polymer-Fullerene Active Layers: Experiment and Theory », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 20, n° 20, p. 3476-3483, oct. 2010.
- [105] H. K. H. Lee *et al.*, « The role of fullerenes in the environmental stability of polymer:fullerene solar cells », *Energy Environ. Sci.*, vol. 11, n° 2, p. 417-428, 2018.
- [106] A. Perthué *et al.*, « New insights into polymer solar cells stability: The crucial role of PCBM oxidation », *J. Mater. Res.*, vol. 33, n° 13, p. 1868-1878, juill. 2018.
- [107] M. Schaer, F. Nüesch, D. Berner, W. Leo, et L. Zuppiroli, « Water Vapor and Oxygen Degradation Mechanisms in Organic Light Emitting Diodes », Adv. Funct. Mater., vol. 11, n° 2, p. 116-121, avr. 2001.
- [108] M. J. Tan, S. Zhong, J. Li, Z. Chen, et W. Chen, « Air-Stable Efficient Inverted Polymer Solar Cells Using Solution-Processed Nanocrystalline ZnO Interfacial Layer », ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 5, nº 11, p. 4696-4701, juin 2013.
- [109] M. Jørgensen, K. Norrman, et F. C. Krebs, « Stability/degradation of polymer solar cells », Sol. Energy Mater. Sol. Cells, vol. 92, nº 7, p. 686-714, juill. 2008.
- [110] B. Lechêne, J. Leroy, O. Tosoni, R. de Bettignies, et G. Perrier, « Origin of the S-Shape upon Aging in Standard Organic Solar Cells with Zinc Oxide as Transport Layer », J. Phys. Chem. C, vol. 118, n° 35, p. 20132-20136, sept. 2014.

- [111] C.-H. Tan, H. C. Wong, Z. Li, D. G. Bucknall, J. R. Durrant, et J. T. Cabral, « Synergetic enhancement of organic solar cell thermal stability by wire bar coating and light processing », J. Mater. Chem. C, vol. 3, nº 37, p. 9551-9558, 2015.
- [112] S. B. Sapkota, A. Spies, B. Zimmermann, I. Dürr, et U. Würfel, « Promising long-term stability of encapsulated ITO-free bulk-heterojunction organic solar cells under different aging conditions », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 130, p. 144-150, nov. 2014.
- [113] F. Yan, J. Noble, J. Peltola, S. Wicks, et S. Balasubramanian, « Semitransparent OPV modules pass environmental chamber test requirements », Sol. Energy Mater. Sol. Cells, vol. 114, p. 214-218, juill. 2013.
- [114] M. T. Lloyd *et al.*, « Impact of contact evolution on the shelf life of organic solar cells », *J. Mater. Chem.*, vol. 19, n° 41, p. 7638, 2009.
- [115] M. Jørgensen, K. Norrman, S. A. Gevorgyan, T. Tromholt, B. Andreasen, et F. C. Krebs, « Stability of Polymer Solar Cells », *Adv. Mater.*, vol. 24, n° 5, p. 580-612, févr. 2012.
- [116] D. Chalal, R. Garuz, D. Benachour, J. Bouclé, et B. Ratier, « Influence of an electrode self-protective architecture on the stability of inverted polymer solar cells based on P3HT:PCBM with an active area of 2cm2 », Synth. Met., vol. 212, p. 161-166, févr. 2016.
- [117] Norme ASTM E927, « https://www.astm.org/Standards/E927.htm », 2015.
- [118] ImageJ software, « https://imagej.nih.gov/ij/ ».
- [119] R. Rösch et al., « Investigation of the degradation mechanisms of a variety of organic photovoltaic devices by combination of imaging techniques—the ISOS-3 interlaboratory collaboration », Energy Environ. Sci., vol. 5, nº 4, p. 6521, 2012.
- [120] S. Lun, S. Wang, G. Yang, et T. Guo, « A new explicit double-diode modeling method based on Lambert W-function for photovoltaic arrays », *Sol. Energy*, vol. 116, p. 69-82, juin 2015.
- [121] I. Newton, « The method of fluxions and infinite series : with its application to the geometry of curve-lines ».
- [122] S. Dongaonkar et al., « Universal statistics of parasitic shunt formation in solar cells, and its implications for cell to module efficiency gap », Energy Environ. Sci., vol. 6, n° 3, p. 782, 2013.
- [123] L. J. A. Koster, V. D. Mihailetchi, H. Xie, et P. W. M. Blom, « Origin of the light intensity dependence of the short-circuit current of polymer/fullerene solar cells », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, n° 20, p. 203502, nov. 2005.
- [124] B. P. Rand, D. P. Burk, et S. R. Forrest, « Offset energies at organic semiconductor heterojunctions and their influence on the open-circuit voltage of thin-film solar cells », *Phys. Rev. B*, vol. 75, n° 11, mars 2007.
- [125] J. Merten, J. Coignus, G. Razongles, et D. Munoz, « Novel Equivalent Circuit for Heterojunction Cells and Diagnostic Method Based on Variable Illumination Measurements », 27th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf. Exhib.
- [126] J. M. Asensi, J. Merten, C. Voz, et J. Andreu, « Analysis of the role of mobility-lifetime products in the performance of amorphous silicon p-i-n solar cells », J. Appl. Phys., vol. 85, n° 5, p. 2939-2951, mars 1999.
- [127] X. Che, Y. Li, Y. Qu, et S. R. Forrest, « High fabrication yield organic tandem photovoltaics combining vacuum- and solution-processed subcells with 15% efficiency », *Nat. Energy*, vol. 3, nº 5, p. 422-427, mai 2018.
- [128] C. J. Brabec *et al.*, « Tracing photoinduced electron transfer process in conjugated polymer/fullerene bulk heterojunctions in real time », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 340, n° 3-4, p. 232–236, 2001.

- [129] A. A. Bakulin, J. C. Hummelen, M. S. Pshenichnikov, et P. H. M. van Loosdrecht, « Ultrafast Hole-Transfer Dynamics in Polymer/PCBM Bulk Heterojunctions », Adv. Funct. Mater., vol. 20, n° 10, p. 1653-1660, mai 2010.
- [130] Y. Zhou et al., « Observation of a Charge Transfer State in Low-Bandgap Polymer/Fullerene Blend Systems by Photoluminescence and Electroluminescence Studies », Adv. Funct. Mater., vol. 19, n° 20, p. 3293-3299, oct. 2009.
- [131] M. A. Loi, S. Toffanin, M. Muccini, M. Forster, U. Scherf, et M. Scharber, « Charge Transfer Excitons in Bulk Heterojunctions of a Polyfluorene Copolymer and a Fullerene Derivative », Adv. Funct. Mater., vol. 17, nº 13, p. 2111-2116, sept. 2007.
- [132] K. Tvingstedt, K. Vandewal, F. Zhang, et O. Inganäs, « On the Dissociation Efficiency of Charge Transfer Excitons and Frenkel Excitons in Organic Solar Cells: A Luminescence Quenching Study », J. Phys. Chem. C, vol. 114, nº 49, p. 21824-21832, déc. 2010.
- [133] A. Manor, E. A. Katz, T. Tromholt, et F. C. Krebs, « Electrical and Photo-Induced Degradation of ZnO Layers in Organic Photovoltaics », Adv. Energy Mater., vol. 1, n° 5, p. 836-843, oct. 2011.
- [134] F. Verbakel, S. C. J. Meskers, et R. A. J. Janssen, « Electronic memory effects in diodes from a zinc oxide nanoparticle-polystyrene hybrid material », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, n° 10, p. 102103, sept. 2006.
- [135] M. R. Lilliedal, A. J. Medford, M. V. Madsen, K. Norrman, et F. C. Krebs, « The effect of post-processing treatments on inflection points in current–voltage curves of roll-to-roll processed polymer photovoltaics », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, nº 12, p. 2018-2031, déc. 2010.
- [136] Q. H. Li, T. Gao, Y. G. Wang, et T. H. Wang, « Adsorption and desorption of oxygen probed from ZnO nanowire films by photocurrent measurements », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, n° 12, p. 123117, mars 2005.
- [137] M. C. Scharber *et al.*, « Charge transfer excitons in low band gap polymer based solar cells and the role of processing additives », *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, n° 12, p. 5077, 2011.
- [138] C. Bracher et al., « The effect of residual palladium catalyst on the performance and stability of PCDTBT:PC70BM organic solar cells », Org. Electron., vol. 27, p. 266-273, déc. 2015.
- [139] D. Baran *et al.*, « Reduced voltage losses yield 10% efficient fullerene free organic solar cells with >1 V open circuit voltages », *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, n° 12, p. 3783-3793, 2016.
- [140] W. T. Hadmojo, S. Y. Nam, T. J. Shin, S. C. Yoon, S.-Y. Jang, et I. H. Jung, « Geometrically controlled organic small molecule acceptors for efficient fullerene-free organic photovoltaic devices », J. Mater. Chem. A, vol. 4, nº 31, p. 12308-12318, 2016.
- [141] Z. Zhang *et al.*, « Energy-level modulation of non-fullerene acceptors to achieve highefficiency polymer solar cells at a diminished energy offset », *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, n^o 20, p. 9649-9654, 2017.
- [142] Y. Zhang, H.-L. Yip, O. Acton, S. K. Hau, F. Huang, et A. K.-Y. Jen, « A Simple and Effective Way of Achieving Highly Efficient and Thermally Stable Bulk-Heterojunction Polymer Solar Cells Using Amorphous Fullerene Derivatives as Electron Acceptor », Chem. Mater., vol. 21, nº 13, p. 2598-2600, juill. 2009.
- [143] H. H. Ramanitra *et al.*, « Increased thermal stabilization of polymer photovoltaic cells with oligomeric PCBM », *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, n° 34, p. 8121–8129, 2016.
- [144] B. Gholamkhass et S. Holdcroft, « Toward Stabilization of Domains in Polymer Bulk Heterojunction Films », *Chem. Mater.*, vol. 22, nº 18, p. 5371-5376, sept. 2010.

- [145] Y.-J. Cheng, C.-H. Hsieh, P.-J. Li, et C.-S. Hsu, « Morphological Stabilization by In Situ Polymerization of Fullerene Derivatives Leading to Efficient, Thermally Stable Organic Photovoltaics », Adv. Funct. Mater., vol. 21, n° 9, p. 1723-1732, mai 2011.
- [146] T. Kim, R. Younts, W. Lee, S. Lee, K. Gundogdu, et B. J. Kim, « Impact of the photoinduced degradation of electron acceptors on the photophysics, charge transport and device performance of all-polymer and fullerene–polymer solar cells », J Mater Chem A, vol. 5, nº 42, p. 22170-22179, 2017.
- [147] D. Fluhr et al., « Aluminum Electrode Insulation Dynamics via Interface Oxidation by Reactant Diffusion in Organic Layers », Phys. Status Solidi A, vol. 215, nº 23, p. 1800474, déc. 2018.
- [148] K. Feron, T. J. Nagle, L. J. Rozanski, B. B. Gong, et C. J. Fell, « Spatially resolved photocurrent measurements of organic solar cells: Tracking water ingress at edges and pinholes », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 109, p. 169-177, févr. 2013.
- [149] S. Hideki, J. L. Edwin, A. G. Macdiarmid, H. K. Chiang, et A. J. Heeger, « Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers : Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH) », J. Chem. Soc. Chem. Commun., p. 3, 1977.
- [150] J. E. Carlé et al., « Overcoming the Scaling Lag for Polymer Solar Cells », Joule, 2017.
- [151] B. Roth *et al.*, « Improving the Operational Stability of PBDTTTz-4 Polymer Solar Cells Modules by Electrode Modification: Improving the Operational Stability of PBDTTTz-4 », Adv. Eng. Mater., vol. 18, n° 4, p. 511-517, avr. 2016.
- [152] B. Roth *et al.*, « The Critical Choice of PEDOT:PSS Additives for Long Term Stability of Roll-to-Roll Processed OPVs », *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, nº 9, p. 1401912, mai 2015.
- [153] G. A. dos Reis Benatto *et al.*, « Roll-to-roll printed silver nanowires for increased stability of flexible ITO-free organic solar cell modules », *Nanoscale*, vol. 8, n° 1, p. 318-326, 2016.
- [154] T. M. H. Tran et al., « Quantitative evaluation method for electroluminescence images of a-Si:H thin-film solar modules: Quantitative evaluation method for electroluminescence images of a-Si:H thin-film solar modules », Phys. Status Solidi RRL - Rapid Res. Lett., vol. 7, nº 9, p. 627-630, sept. 2013.
- [155] A. Gerber *et al.*, « Advanced large area characterization of thin-film solar modules by electroluminescence and thermography imaging techniques », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 135, p. 35-42, avr. 2015.
- [156] R. M. Corless, G. H. Gonnet, D. E. Hare, D. J. Jeffrey, et D. E. Knuth, « On the LambertW function », Adv. Comput. Math., vol. 5, nº 1, p. 329–359, 1996.
- [157] J.-H. Lambert, « Observationes variae in mathesin puram », *Acta Helveticae Phys.-Math.-Anat.-Bot.-Medica*, vol. 3, p. 128-168, 1758.
- [158] L. Euler, « De serie Lambertina Plurimisque eius insignibus proprietatibus », *Acta Acad Sci. Petropol*, vol. 2, p. 29-51, 1783.
- [159] K. Roberts, « A Robust Approximation to a Lambert-Type Function », *ArXiv150401964 Math*, avr. 2015.
- [160] K. Roberts et S. R. Valluri, « On Calculating the Current-Voltage Characteristic of Multi-Diode Models for Organic Solar Cells », p. 22.

Liste des figures :

Figure 1 : a) Variation de la température et de la concentration de CO ₂ sur terre depuis 400 000 ans [2]. b) Courbe en crosse de Hockey - Evolution de la température du globe depuis
Figure 2 : Evolution de la température terrestre a), de la température terrestre et océanique b) et de la surface de la banquise c) entre 1910 et 2010 pour les deux modèles développés [3]
Figure 3 : Evolution de la température moyenne sur terre sur les projetés selon le scénario de consommation [3]
Figure 4 : Evolution des rendements des technologies PV certifiées par le NREL entre 1997 et 2019 [4]
Figure 5 : Spectre d'émission du soleil (référence ASTMG173-03) [5]
organiques [23]
Figure 15 : a) Phénomène décrit par Langevin. b) Phénomène décrit par Koster et al, b) Evolution du facteur de forme avec le rapport des mobilités selon Koster et al [37]

Figure 20 : Evolution du PCE (a), de la Voc (b), de la Jsc c) et du FF d) en fonction de Eg [46]. Le trait noir (bleu) correspond à la limitation pour les matériaux inorganiques (organiques). Figure 21 : a) Schéma du modèle à une diode 21 Figure 22 : Caractéristiques courant-tension expérimentales des dispositifs PV de différentes technologies (données issues de [53], [54]) et modèle à une diode (lignes pointillées noires). Figure 23: Caractéristique IV dans le noir avec présence de 3 régimes de fonctionnement . 23 Figure 24 : Correspondance entre caractéristiques JV dans le noir et caractéristiques Voc-Jsc pour a) le P3HT:PC₆₀BM et b) le PTB7:PC₆₀BM. c) et d) Evolution de la pente de la Voc en Figure 25 : Diagramme des niveaux énergétiques du système PCDTBT:PC₆₀BM:PC₈₄BM. b) Dépendances de la Voc avec l'illumination du système PCDTBT:PC₆₀BM pour différents taux Figure 26 : Influence de la Rp sur les caractéristiques Voc-illumination selon Brabec et al [65], Figure 27 : Influence de la Rs sur la Jsc et le FF a), le PCE et le FF b) d'une OPV à base de P3HT:PC₆₀BM......27 Figure 28 : a) Caractéristiques JV présentant l'évolution de la Rs pour une cellule générant 40 mA.cm-2 (bleu) et 10 mA.cm-2 (orange). b) Résumé de l'évolution du FF en fonction de la Rs calculé avec le modèle à 1 diode28 Figure 29 : Schéma du modèle à deux diodes 28 Figure 30 : Représentation des défauts dans du silicium micro-cristallin expliquant la présence Figure 31 : a) Caractéristiques Voc-qJx et FF-qJx (qJx pouvant être approximé par la Jsc). b) Figure 32 : Connexion de 4 cellules en série a) et en parallèle b) et caractéristiques JV Figure 33 : Représentation des surfaces active et inactives dans les modules OPV 32 Figure 34 : Effet de la Rs sur les performances normalisées d'une cellule OPV en fonction de Figure 35 : Effet de la largeur d'interconnexion sur les performances d'une cellule OPV Figure 36 : Evolution de la caractéristique IV pour les différents régimes d'illuminations, Figure 37 : Influence du mélange donneur: accepteur sur les performances a) et l'émission PL Figure 38 : Emission PL a) et Efficacité b) du SiPCDTBT avec différents accepteurs [84]. 36 Figure 39 : a) Spectre d'électroluminescence du P3HT, du PC₆₀BM et du mélange P3HT:PC₆₀BM [85], b) relation entre la Voc et l'énergie de l'état CT pour différentes couches

Figure 40 : Origine de l'émission EL dans les OPV. a) et b) ΔLUMO > 0.35 eV et c) et d) ΔLUMO < 0.35 eV [84]
Figure 41 : a) Relation entre l'intensité d'émission EL et les longueurs de diffusion des porteurs
de charge [87], b) Relation entre tension de circuit ouvert et intensité d'EL [88]
Figure 42 : Image d'électroluminescence a) et cartographie de la résistance série b) selon Seeland et al [88]
Figure 43 : Photographie du module Konarka a), image EL du même module (15V, 11mA/cm²)
b), mise en évidence des défauts par une image à faible tension
Figure 44 : Caractéristiques courant tension des deux modules étudiés par imagerie PL et EL [95]41
Figure 45 : imagerie de photoluminescence a) et d'électroluminescence b) du module OPV
"batch 2", image de la même zone réalisée au microscope optique c) [95]
Figure 46 : Schéma de l'empilement du module défaillant issu du "batch 2" a) et du module fonctionnel b) [95]
Figure 47 : Evolution du rendement d'un système PV après fabrication [96]
Figure 48 : a) Variation du spectre d'absorption suite à la dimérisation [97]. b) Corrélation
entre les pertes observées et la variation de l'absorption normalisée à 323 nm [98]
Figure 49 : Variation de l'absorbance normalisée avec le nombre de photons absorbés [100] 44
Figure 50 : Evolution de l'absorbance normalisée en fonction du temps suivant la nature du polymère [97]
Figure 51 : a) Pertes induite sur la Voc suite à l'élargissement de la densité d'état. b) Influence
de la cristallinité du polymère sur les pertes sur la Voc
Figure 52 : a) Influence du nombre d'oxygènes sur le niveau LUMO du fullerène. b)
Schématisation des pièges électroniques provoqués par le PCBM oxydé [104]
Figure 53 : a) Caractéristiques JV des cellules à différents temps de dégradation. b)
Caractéristiques JV des dispositifs avec différent taux d'o-PCBM. c) Evolution du PCE avec le taux d'o-PCBM
Figure 54 : a) Evolution de la mobilité et de la densité de pièges en fonction du taux de PCBM.
Schématisation de l'impact du PCBM oxydé sur les niveaux énergétiques selon Durant et al[105]48
Figure 55 : Evolution des performances pour une architecture inverse (noir) et un standard
(rouge) [108]
Figure 56 : Image d'électroluminescence a) et de photoluminescence b) des dispositifs vieillis
dans le noir. Evolution de la Jsc, de la surface active et de la Jsc corrigée pour la perte de
surface c)
Figure 57 : Image d'électroluminescence a) et de photoluminescence b) des dispositifs vieillis
sous illumination. Evolution de la Jsc, de la surface active et de la Jsc corrigée pour la perte de
surface c)
Figure 58 : Présentation de l'architecture inverse52
Figure 59 : Vue de profil (haut) et du dessus (bas) des cellules spin
Figure 60 : Vue de profil (haut) et du dessus (bas) des cellules biprocess

Figure 61 : Vue de profil des modules R2R résultant de la connexion en série des cellules .. 52 Figure 62 : Etape de fabrication des substrats PET/TCO. a) PET/TCO à réception. b) Motif du substrat suite à la gravure. c) Substrat après gravure et évaporation des contacts (en jaune) Figure 63 : Evolution de l'empilement pour chaque étape de dépôt/gravure. a) ETL b) Couche Active c) HTL d) Electrode supérieure (Argent)......54 Figure 64: Spectre d'émission de la lampe Xénon utilisée en boite à gants.......57 Figure 67 : a) Variation de l'intensité émise par les LED en fonction de la tension appliquée à leurs bornes. b) Spectres d'émissions des LED pour différents régimes d'illuminations (de 10 W.m² pour le bleu clair à 5000 W/m² pour le bleu foncé)59 Figure 68 : Montage optique spectromètre FL4500 pour les mesures de PL. 60 Figure 69 : Montage du spectromètre FL4500 pour les mesures d'EL 60 Figure 70 : Schéma de l'équipement d'imagerie de PL et d'EL utilisé durant ce travail. 61 Figure 71 : Spectre d'émission des LED vertes 62 Figure 73: Circuit équivalent - modèle à une diode65 Figure 75 : Comparaison des JV sous illumination calculées suivant les deux méthodes 66 Figure 76: Effet de la Rs sur la Jsc et le FF d'une cellule P3HT:PCBM.67 Figure 77: Effet de la Rs sur l'efficacité et le FF d'une cellule P3HT:PCBM.......67 Figure 78 : Effet de la Rs sur les performances d'une cellule PV possédant un courant de 10 Figure 79: Effet de la Rs sur le FF d'une cellule BHJ1:PC₆₀BM pour différentes Jsc (A/cm²) .. 68 Figure 80 : Effet de la Rs sur le PCE d'une cellule BHJ1:PC₆₀BM pour différentes Jsc (A/cm²)68 Figure 81 : Dépendance JV des cellules étudiée69 Figure 82 : Effet de la Rp sur le PCE et le FF des cellules 69 Figure 83: Effet de la Rs sur le PCE d'une cellule BHJ1:PC₆₀BM pour différents nid70 Figure 84 : Effet de la Rs sur le FF d'une cellule BHJ1:PC₆₀BM pour différents nid......70 Figure 85: Effet de la Rs sur l'égalité Jsc=Jph......71 Figure 87 : Effet de la Rp sur les caractéristiques des OPV. a) Voc=f(Isc). b) FF=f(Isc). c) Figure 88 : Variation de l'optimum de performances Iscopti en fonction des résistances série et Figure 89 : Comparaison des valeurs du FF calculées avec le modèle à une diode (FF - Modèle 1D) et avec l'approximation de martin green (FF - Green)......74 Figure 90: Circuit équivalent permettant le calcul des effets d'inhomogénéités des cellules sur les performances des modules75 Figure 91 Comparaison des impacts de la Rs entre cellules et modules. a) Comparaison cellule et module 1. b) Comparaison cellule et module 2.....76

Figure 92 : JV d'un module quatre cellules impactées par la variation de la Rp sur une ou plusieurs cellules. a) Variation sur une cellule. b) Variation sur deux cellules. c) Variation sur trois cellules. d) Variation sur quatre cellules78 Figure 93 : Variation du FF (O) et du PCE (Figure 94: Impact l'inhomogénéité des bandes sur les représentations Voc-Isc des modules 4 bandes. a) Variation de la Rp sur une bande. b) Variation de la Rp sur deux bandes. c) Variation Figure 95 : Impact l'inhomogénéité des bandes sur les représentations FF-Isc des modules 4 bandes. a) Variation de la Rp sur une bande a). sur deux bandes b) sur trois bandes c) et sur Figure 96 : Impact l'inhomogénéité des bandes sur les représentations PCE-Isc des modules 4 bandes. a) Variation de la Rp sur une bande a). sur deux bandes b) sur trois bandes c) et sur Figure 97 : JV dans le noir (insert) et sous illuminations des cellules investiguées, cellule 1 en Figure 98 : Comparaison entre la mesure et le modèle à une diode pour les cellules 1 et 2, les symboles correspondent à la mesure et les traits au modèle à une diode. a) Dépendance Voc-Figure 99 : Variation des FF et PCE des cellules et du modèle normalisées. a) Variation du FF Figure 100 : Comparaison entre la mesure et le modèle à une diode pour les cellules 1 et 2, les symboles correspondent à la mesure et les traits au modèle. a) Dépendance Voc-Isc des Figure 101: Comparaison entre mesure et modèle pour les cellules 1 et 2, les symboles correspondent à la mesure et les traits au modèle. a) Dépendance Voc-Isc des cellules. b) Figure 102: Corrélation entre le FF mesuré et sur la prévision de l'optimum à partir de Figure 103: JV dans le noir (O) (insert) et sous illuminations (-) du module résultant de la Figure 104 : Comparaison entre mesure et modèle pour le module, les symboles correspondent à la mesure et les traits au modèle. a) Dépendance Voc-Isc. b) FF-Isc. c) PCE-Figure 105 : Variation du FF et PCE normalisées du module et du modèle. a) Variation du FF Figure 106: Spectre d'absorption de couches minces des matériaux composant la couche Figure 108: Spectre d'émission PL des composés de la couche active pour une excitation de Figure 109: Spectre d'émission PL de la couche active et ses composants. a) Emission PL de la Couche active pour différentes longueurs d'onde d'excitation. b) Emission PL du polymère et Figure 111 : Spectre d'émission EL en fonction de la quantité de charges injectées. a) Evolution Figure 112 : JV dans le noir (insert) et sous illumination de la cellule mesurée en EL. Les JV sous illumination avant EL (rouge) et après EL (noir) sont représentées en trait plein (-). Les JV Figure 113 : JV dans le noir (**O**) et sous illumination (-) durant le processus de photoactivation. Les JV orange correspondent à la première mesure et les JV rouge correspondent à la dernière Figure 114 : Evolution du spectre EL correspondant aux 4 étapes de photoactivation. a) Figure 115 : Transitions électroniques en EL et PL. a) Recombinaisons radiatives des excitons en PL suite à une excitation dans le visible. b) Recombinaisons radiatives des excitons en PL suite à une excitation dans l'UV. c) Recombinaisons radiatives des charges libres en EL. La taille Figure 116 : a) JV dans le noir (**O**) et sous illumination (-) des cellules avec défauts contrôlés. b) Tableau récapitulatif des performances PV 100 Figure 117 : Principaux résultats de l'étude des défauts contrôlés. a), d), e) Manque d'ETL. b), f), g) Manque de couche active. c), h), i) Manque d'HTL......101 Figure 118: présentation des 5 substrats utilisés......102 Figure 119 : Cas de figures étudiés pour comprendre l'influence de l'épaisseur d'HTL et la Figure 120 : Comparaison des images PL pour les empilements CA/HTL avec et sans couche d'argent. a) schéma de l'image PL avec argent. b) Imagerie PL avec argent. c) Intensité moyenne de chaque zone d'intérêt de l'image avec argent. d) schéma de l'image PL sans argent. b) Imagerie PL sans argent. c) Intensité moyenne de chaque zone d'intérêt de l'image Figure 121 : a) Schématisation de l'origine du signal issu des mesures PL, l'excitation est symbolisée par des flèches vertes et l'émission par les flèches bleues. b) Spectre d'absorption des différentes couches d'HTL (orange), de la couche active (rouge) et émission PL de la Figure 122 : Comparaison entre le signal de PL mesuré et le signal de PL calculé avec l'équation Figure 123 : Images présentées dans la publication [95]. a) Image de PL. b) Image d'EL. c) Image de microscopie optique révélant l'absence de l'HTL 106 Figure 124 : Spectres de PL normalisés de donneurs et d'accepteurs d'électrons couramment utilisés dans les OPV [136]–[140]......106 Figure 125: Correspondance entre nombre de niveaux de gris et codage d'une image 107

Figure 126: a)Image brute. b) Image binarisé correspondant à la surface d'émission EL. c) Image EL avec un background à 0 (ELOBG). d) Histogramme correspondant à la soustraction des images a) et b) mettant en évidence la suppression d'un pic principal dû au fond noir. Figure 127 : a) Image EL avec un background à 0 (ELOBG). b) Image lissée (ELfloue). c) Profil d'émission présentant la conservation de l'intensité EL après la procédure de lissage 110 Figure 128 : a) Image EL suite à la division entre l'image EL sans background et l'image EL floutée. b) Image EL binarisée. c) Comparaison des profils d'émission entre l'image ELOBG et Figure 129 : Résumé des opérations de traitement d'image permettant la suppression des Figure 131: Dépendances JV dans le noir (O) et sous illumination (-) des 4 cellules composant Figure 132: a) Dépendance JV dans le noir (O) et sous illumination (-) du module. b) Résumé des paramètres PV du module......115 Figure 133: Dépendances Voc-Isc des 4 cellules (O) et modélisation des dépendances (-). b) Dépendance Voc-Jsc du module (O) et modélisation de la dépendance (-)......115 Figure 134 : Mesure JV dans le noir (O) et modélisation (-) des 4 cellules. b) Mesure JV dans le noir (O) et modélisation (-) du module.....116 Figure 135 : Dépendance JV dans le noir du module (**O**) et points courant-tension de la mesure Figure 136 : Imagerie EL du module en fonction de la tension mettant en évidence les cellules Figure 137: a) Dépendance JV dans le noir (O) et sous illumination (-) du module. b) Résumé des paramètres PV du module......119 Figure 138: Modélisation (-) et mesure (O) de la JV dans le noir a) et de la caractéristique Voc-Figure 139 : Imagerie EL du module en fonction de la tension mettant en évidence l'absence Figure 140 : a) Caractéristiques JV de 8 dispositifs "Argent Enduit" a) et 8 dispositifs "Argent Figure 141 : a) Caractéristiques courant-tension dans le noir moyennées sur 8 échantillons pour les deux types d'argent. b) Modélisation de la caractéristique moyenne des deux types d'argent......124 Figure 142 : Module OPV composé de 4 cellules de 1.15 cm² vue de dessous a) et dessus b) Figure 143 : Evolution de la caractéristique JV d'un module durant la mesure sous illumination. L'insert présente la JV dans le noir avant (foncé) et après (clair) 10 minutes d'illumination Figure 144 : Caractéristiques courant tension a) dans le noir et b) sous illumination des

Figure 145 : a) Caractéristiques Voc-Jsc des modules à t0. b) Caractéristiques FF-Jsc des modules à t0......127 Figure 146 : Caractéristiques PCE-Jsc des modules à t0. 127 Figure 147 : Modélisation et mesure des dépendances Voc-Isc a), FF-Isc b) et PCE-Isc c). d) Figure 148 : Résultats de la série d'images d'électroluminescence en fonction de la tension imposée pour un module du groupe A. a) Images d'EL normalisées par le courant injecté. b) profil d'émission EL des sous-cellules. c) comparaison des caractéristiques JV dans le noir avec Figure 149 : Résultats de la série d'images d'électroluminescence en fonction de la tension imposée pour un module du groupe B. a) Images d'EL normalisées par le courant injecté. b) profil d'émission EL des sous-cellules. c) comparaison des caractéristiques JV dans le noir avec Figure 150 : Résultats de la série d'images d'électroluminescence en fonction de la tension imposée pour un module du groupe C. a) Images d'EL normalisées par le courant injecté. b) profil d'émission EL des sous-cellules. c) comparaison des caractéristiques JV dans le noir avec Figure 152 : Corrélation entre la surface active mesurée en EL et la résistance parallèle. Chaque point correspond à une cellule d'un module......133 Figure 153 : Image PL d'un module utilisant un filtre passe haut à 650 nm a). un filtre passe haut à 650 nm et un filtre passe bande entre 800 nm et 850 nm b).c) Spectres de PL de la Figure 154 : a) image de PL d'un module OPV. b) image d'EL du même module. c) superposition Figure 155 : : Corrélation entre la surface active mesurée en EL et la surface des défauts vus Figure 156 : a) Analyse MEB de la partie "PET" contenant la couche active. b) Analyse MEB de Figure 157 : a) Evolution du spectre d'absorption de la couche active. b) Légende de la Figure 157-a). c) schéma du système sous la contrainte140 Figure 158 : Evolution de l'absorption à 323 nm en fonction du temps d'illumination (0-130 heures, bleu) et de recuit (>130 heures, rouge)140 Figure 159 : Evolution des performances en vieillissement. a) Voc. b) Jsc. c) FF. d) PCE 141 Figure 160 : a) Evolution de la Rs, b) de la Rsc, c) du FF pour les deux types d'argents utilisés Figure 161 : Modélisation et mesure des caractéristiques courant-tension dans le noir pour l'argent évaporé référence a), l'argent évaporé vieilli b), l'argent enduit référence c), l'argent enduit vieilli d)......144 Figure 162 : Evolution des paramètres du modèle à une diode pour les deux types d'argent

Figure 164 : a) Evolution du spectre de PL des échantillons argent évaporé illuminés a), dans
le noir b), argent enduit illuminés c) et dans le noir d)
Figure 165 : a) Variation de la PL à 700 nm en vieillissement et b) Variation de la Jsc en vieillissement
Figure 166 : Caractéristiques courant-tension dans le noir selon le milieu de mesure. a) Argent
enduit. b) Argent évaporé
Figure 167 : Imagerie d'EL durant le vieillissement des dispositifs. Les échantillons n°2, 3, 5 et
6 sont vieillis, l'échantillon n°7 est la référence stockée en BAG dans le noir. L'échelle en
niveau de gris correspond à l'intensité d'EL (unité arbitraire)
Figure 168 : Evolution du nombre de défauts a) et de la surface totale des défauts b) durant
le vieillissement
Figure 169 : Evolution des performances en vieillissement. a) Voc. b) Jsc. c) FF. d) PCE 152
Figure 170 : Evolution de la résistance série a) et de la résistance parrallèle b) durant le
vieillissement
Figure 171 : Evolution des caractéristiques Voc-Isc des modules sous illumination . Sous
irradiation a) et référence b) des modules homogènes. Sous irradiation c) et référence d) des
modules inhomogènes. Sous irradiation e) et référence f) des modules en court-circuit 154
Figure 172 : Evolution du facteur d'idéalité a) et du courant de saturation b) pour les modules
du groupe A. Evolution du facteur d'idéalité c) et du courant de saturation d) normalisé à t0)
Figure 173 Evolution des caractéristiques FF-Isc des modules durant le vieillissement.
Vieillissement a) et référence b) des modules du groupe A. Vieillissement c) et référence d)
des modules du groupe B. Vieillissement e) et référence f) des modules du groupe C 156
Figure 174 : a) Evolution des défauts pour un module sous illumination a). Evolution de la
surface active mesurée en EL b), Evolution du nombre de défauts c)
Figure 175 : Evolution de la surface a) et b) et du rayon c) et d) des défauts pour les modules
vieillis : b) et d) et ceux stockés en BAG : a) et c) La rayon initial est de 0.007 cm ² pour le bleu
foncé et 0.035 cm² pour le bleu clair159
Figure 176 : Evolution du rayon normalisé des défauts pour les dispositifs stockés en BAG a)
et les dispositifs en vieillissement b)160
Figure 177 : Evolution du rayon normalisé et moyenné sur les 35 défauts des modules vieillis
et non-vieillis
Figure 178 : a) Evolution de la Jsc et du PCE avant a) et c) et après b) et d) correction de surface
active161
Figure 179 : Evolution de la Voc (a), la Jsc (b), le FF (c) et le PCE (d) en fonction du temps
d'illumination
Figure 180 : Variation de la résistance série des cellules et de la résistance série équivalente
des modules
Figure 181 : Evolution de la résistance série calculée à partir de l'imagerie EL et à partir des
dépendance JV pour les modules du groupe A a), du groupe B b) et du groupe C, c).
Comparaison des Rs calculée en EL et sous illumination pour différents points de vieillissement
165

Figure 182 : Cartographie de la résistance série durant le vieillissement sous illumination
(droite) dans le noir (gauche)166
Figure 183 : a) Cartographie de la résistance série du module B1. b) Histogramme présentant
la répartition des résistances série pour le module et pour chaque cellule167
Figure 184 : Cartographie de la Rs pour le module "bande 1 + 2" a), pour la cellule "bande 1"
b). c) Histogramme de des Rs de la bande 1 pour une cartographie réalisée sur le module
complet, le mini-module et la bande 1 seule168
Figure 185 : Evolution de la Rs durant la photo-activation169
Figure 186 : Rapport des profils d'émission EL après photo-activation pour les modules du
groupe A a), du groupe B b) et du groupe C c)169

Liste des tableaux :

Tableau 1 : Evolution du FF en fonction de la Rs pour deux courants photogénérés	28
Tableau 2 : Récapitulatif des performances des dispositifs étudiés	32
Tableau 3 : Paramètres utilisés pour le calcul des JV	33
Tableau 4: Paramètres utilisés pour le calcul des JV	35
Tableau 5 : Paramètres utilisés pour le calcul des JV	36
Tableau 6: performance du module étudié	38
Tableau 7 : Performances des échantillons avec défauts contrôlés)0
Tableau 8 : Résumé des contrastes observés en imagerie PL et EL suite au manque d'ur	ıe
couche10)1
Tableau 9 : Résume des paramètres du calcul des dépendances Voc-Isc	15
Tableau 10 : Résume des paramètres du calcul des dépendances JV dans le noir11	L7
Tableau 11: Résumé des paramètres du calcul des dépendances JV dans le noir et Voc-J	SC
	19
Tableau 12 : Résumé des performances des dispositifs utilisant l'argent enduit et l'arger	nt
évaporé12	23
Tableau 13 : Nombre de défauts présents dans les modules étudiés	31
Tableau 14 : résumé de l'étude sur les variations de contraste observées en PL	34
Tableau 15 : Apparition des éléments suivant la couche analysée en EDX	37
Tableau 16 ; Résumé des Rs calculées à partir des caractéristiques JV et à partir de l'imager	ie
EL16	58

Annexe Chapitre 3 : résolution analytique du modèle à une diode

Le modèle présenté dans le chapitre 3 possède une solution analytique permettant d'exprimer le courant en fonction de la tension séparément, contrairement à l'équation (4) ou les termes de courant et tension se retrouve à la fois dans la partie exponentielle et dans la partie linéaire. Ce type d'équation appelée équation transcendante peut être résolut en utilisant la fonction de Lambert



Figure 187: Circuit équivalent - modèle à une diode

La fonction de Lambert est un outil mathématique puissant, largement utilisé dans la recherche car elle permet de définir une solution analytique à toutes équations transcendante, qui peuvent paraitre insoluble au premier abord [156]. Elle fut introduite par Johann-Henrich Lambert en 1758 [157] et fut décrite plus en détails par Leonhard Euler en 1783 dans « De serie Lambertina Plurimisque eius insignibus proprietatibus » [158]. Cette fonction est purement analytique et permet de définir y comme solution de l'équation $ye^y = z$ tel que y = W(z) où W repésente la fonction de Lambert.

De l'équation (4), nous pouvons isoler les termes appartenant à exponentiels des termes linéaires :

(66)
$$I_0 e^{\frac{qV_D}{n_{id}kT}} = -I + I_{ph} + I_0 - \frac{V_D}{R_p}$$

Afin de simplifier les calculs, on pose A, B et C tel que $A = \frac{qV_D}{n_{id}kT}$, $B = \frac{-1}{R_p}$ et $C = -I + I_{ph} + I_0$, de l'équation (66) on obtient :

(67)
$$e^{A*V_D} = B * V_D + C$$

En posant

$$(68) \qquad -X = A * V_D + \frac{A * C}{B}$$

On peut transformer l'équation (67) pour obtenir une forme plus maniable :

(69)
$$I_0 e^{-X - \frac{A * C}{B}} = B * (-\frac{X}{A} - \frac{C}{B}) + C$$

Qui après simplification se résume à :

(70)
$$Xe^{X} = -\frac{AI_0}{B}e^{\frac{-A*C}{B}}$$

On peut remarquer que l'équation (70) à une forme permettant d'expliciter la solution avec la fonction de Lambert. Car si :

$$Xe^{X} = y$$
 Alors $X = W(y)$

En appliquant Ce principe on peut obtenir une solution pour l'équation (70) et ainsi exprimer $V_{D.}$

(71)
$$X = W\left(-\frac{AI_0}{B}e^{\frac{-A*C}{B}}\right)$$

En appliquant le changement de variable de l'équation (68) entre X et V_D, on obtient :

(72)
$$V_D = \frac{-W\left(-\frac{AI_0}{B}e^{\frac{-A*C}{B}}\right) - \frac{A*C}{B}}{A}$$

Enfin en remplaçant les termes A, B, C, et la tension dans la diode V_D par $V + IR_s$, l'expression de la tension en fonction du courant devient :

(73)
$$V(I) = -\frac{n_{id}kT}{q}W\left(\frac{qI_0R_p}{n_{id}kT}e^{\frac{qR_p(-I+I_{ph}+I_0)}{n_{id}kT}}\right) + R_p(-I+I_{ph}+I_0) - IR_s$$

Un calcul semblable peut être réalisé pour exprimer le courant en fonction de la tension et nous permettent d'obtenir l'équation (74) :

(74)
$$I(V) = -\frac{n_{id}kT}{qR_s} W\left(\frac{q}{n_{id}kT} \frac{I_0 R_p R_s}{(R_p + R_s)} e^{\frac{q}{n_{id}kT} \frac{R_p(R_s I_{ph} + R_s I_0 + V)}{(R_p + R_s)}}\right) + \frac{R_p(I_{ph} + I_0) - V}{(R_p + R_s)}$$

Si on cherche à calculer les équations (73) et (74) par des méthodes traditionnelles on se risque à de nombreux problèmes liés à la limitation des calculateurs utilisés (Excel comme Matlab). Si on considère le point {V=Voc, I=0, 1000 W/m²}, le rapport $\frac{q}{nkT}$ a un ordre de grandeur de 10² et le photocourant est à 10⁻², les deux se neutralisent. Le terme restant est la résistance parallèle qui varie en général de 10² Ohm pour de mauvais dispositifs à 10⁴ Ohm pour de bons dispositifs, les logiciels de calculs comme Excel et même Matlab ne sont pas capable de calculer des nombres supérieurs à 10³⁰⁸, on se rend compte alors que cette solution n'est pas utilisable tel quel. C'est ce qui a été pointé du doigt par Robert et al qui proposèrent une modification du résultat final en profitant d'une des particularités de la fonction W (x) [159], [160]. En remarquant que :

(75)
$$g(x) = \log(W(e^x)) = x - W(e^x)$$

Dans notre cas nous avons :

(76)
$$e^{\mathbf{x}} = \left(\frac{qI_0R_p}{n_{id}kT}e^{\frac{qR_p\left(-I+I_{ph}+I_0\right)}{n_{id}kT}}\right)$$

Et donc

(77)
$$x = \log\left(\frac{qI_0R_p}{n_{id}kT}\right) + \frac{qR_p(-I+I_{ph}+I_0)}{n_{id}kT}$$

(78)
$$\frac{q}{n_{id}kT}(V + IR_s) = -W(e^x) + \frac{qR_p}{n_{id}kT}(-I + I_{ph} + I_0)$$

(79)
$$= -W(e^x) + \left(x - \log\left(\frac{qI_0R_p}{n_{id}kT}\right)\right)$$

(80)
$$= g(x) - \log\left(\frac{qI_0R_p}{n_{id}kT}\right)$$

Donc

(81)
$$g(x) = \log\left(\frac{qI_0R_p}{n_{id}kT}\right) + \frac{q}{n_{id}kT}(V + IR_s)$$

d'où pour la tension :

(82)
$$V = \frac{n_{id}kT}{q}g(x) - \frac{n_{id}kT}{q}\log\left(\frac{qI_0R_p}{n_{id}kT}\right) - IR_s$$

Afin de calculer la tension pour un courant donnée, on doit nécessairement évaluer la fonction g(x), cette fonction est évaluée par minimisation via l'utilisation de la méthode de Halley dans la publication de Robert et al.

Annexe Chapitre 5

Images EL et PL à t0 (V_{EL} = 4.50 V)

ΡL EL (4,50 V) Β1 B2 ł Β3 Β4 B5 B6 Β7 **B8** Β9 B10



960

720

480

240 0

Défauts EL et défauts PL sur les	modules
----------------------------------	---------

Imag	erie EL à 5.00 V des modules après 1650 heures	Surface (cm ²)		Légende
		то	LS1650h	Défauts PL bords
B1	B1	4.512	4.266	Défauts EL centre
		0.009	0.244	Défauts PL centre
		0.1	0.1	Surface Emission EL
		0.014	0.014	
B2		4.55	4.292	Intensité EL
		0.015	0.098	2500
		0.078	0.078	2000
		0.035	0.035	1500
B3		4.623	4.161	1000
		0.027	0.099	500
	a de la companya de la	0.137	0.137	0
		0.027	0.027	
B4		4.586	4.459	
		0.046	0.138	
	is in the line	0.095	0.095	
		0.014	0.014	
B5		4.573	4.186	
		0.066	0.274	
		0.163	0.163	
		0.051	0.051	
B6		4.513	4.177	
		0.091	0.289	
		0.145	0.145	
		0.047	0.047	
B7		4.66	4.434	
		0.132	0.281	
	and the second second	0.056	0.056	
		0.033	0.033	
88		4.759	4.25	
	S. 22 Beer 20	0.11	0.443	
	1	0.02	0.02	
		0.014	0.014	
89		4.76	4.318	
		0.184	0.201	
	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	0.05	0.05	
		0.033	0.033	
810		4.492	4.317	
	• • • • • • • • • • • • • • • • • • •	0.047	0	
	09	0.083	0.083	
1		0.010	0.010	1



Paramètres JV normalisés durant le vieillissement

Dépendance JV durant le vieillissement





Caractéristiques Voc-Jsc durant le vieillissement



203



Caractéristiques FF-Jsc durant le vieillissement





Caractéristiques PCE-Jsc durant le vieillissement






 t0
 100

 24h
 100h

 250h
 1000h

 560h
 1000h

 1000h
 1000h

t0	1	L'a		-
24h				
57h				
100h				
250h				
560h			••••	
1000h		12.		
1650h		C.	•:	

d) B4 (ref)



Images EL durant le vieillissement (V = 4.50 V)

e) **B5**

tO	S.	
24h		
57h		
100h		
250h		
560h		
1000h		
1650h		

g) **B7 (ref)**

t0		N.	5 m 5
24h			
57h			
100h			
250h			
560h			
1000h	1000 - 100 - 100 - 100 - 100 - 100		
1650h			

f) <mark>B6</mark>

	-		
t0			1
24h			1.2.2
57h	12		1. 2. 2
100h			1.2.2
250h			1.2.2
560h			
1000h			
1650h		1	

h) **B8**



i) **B9 (ref)**

t0	and the second se	-	
24h			
57h	1		
100h			
250h			
560h	ALC: N		
1000h	-	.,	
1650h	-		

j) **B10**



Niveau de gris



Evolution de la surface active en EL durant le vieillissement



۰.

..

••

••

.

•

÷. :

ŧ I

: : .

i : .

i : .

i : .

! .

! : .

e) **B5**

t0			
24h		•	
57h			
100h			
250h			
560h			
1000h			
1650h			
g) B7 (re	ef)		

f) <mark>B6</mark>			
tO			•
24h			
57h			
100h			
250h			
560h		•••	• • • •
1000h		•••	: • •
1650h		••••	

g) B7 (ref)

t0		
24h		
57h		
100h		
250h		
560h		
1000h		
1650h		



I) B9 (ref)

· · · · · ·	1		
t0			
24h	•		
57h		*	
100h		3	
250h		1: 2	
560h	•	?	
1000h		8	
1650h		-	

t0				
24h		•		
57h				**
100h				•
250h				
560h			•	-92
1000h				
1650h	•••	•••		

j) **B10**



Résistance série cartographiée en EL durant le vieillissement (RsEL)



то	
24h	
100h	
250h	
560h	
1000h	

f) **B6**



h) **B8**







Résistance série :



Analyse élémentaire des défauts









Defect	1	2	3
Si			
S			0.78
Zn	3.04	5.20	3.50
Ag	2.11	2.24	1.50
In	8.01	8.49	5.22



1 Spectre 2 4 2.5 3.5 0 0.5 1 1.5 2 2.5 Pleine échelle 980 cps Curseur : 1.336 (67 cps) 4.5 3 keV







	1	2	3
Si		1.07	1.43
S	1.80	3.70	3.21
Zn	2.17		
Ag	26.77	8.22	13.92
In			

Rapport des images d'EL à 1650 heures suite à la photo-activation



Résumé

Afin de limiter son impact environnemental, un dispositif photovoltaïque doit être performant, durable dans le temps et fabriqué avec un procédé peu énergivore. Depuis 2 décennies les cellules photovoltaïques organiques ont vu leurs rendements se décupler (14 % atteint en 2018) les rendant de plus en plus compétitives avec les technologies dominant le marché.

Les dispositifs organiques commerciaux sont généralement produits par impression réalisée à l'air ambiant et possèdent donc des coûts de fabrication relativement faibles. La durée de vie de ces systèmes variera selon les matériaux mis en jeux et selon l'environnement d'utilisation et reste un point faible de la technologie. Un nombre important de groupes présentent des études de durée de vie sur des dispositifs de petites surfaces et dont le procédé de fabrication n'est pas au stade industriel. Le travail présenté dans ce manuscrit a été mené en collaboration avec ARMOR et le CEA-INES et a pour but de présenter l'application de méthodes de caractérisations et d'analyses non destructives, permettant d'expliquer l'évolution sous illumination des modules photovoltaïques organiques (OPV) produits au déroulé sur ligne pilote. Nous présenterons le développement et l'utilisation de méthodes d'imagerie (électroluminescence, photoluminescence), de caractérisations I(V) sous illumination variable et de modélisation, permettant de comprendre les différences observées sur les performances après fabrication et après vieillissement. Un comparatif entre des cellules et des modules OPV sera également établi. Ce travail a ainsi permis de mettre en évidence les disparités existantes au sein de modules issus d'un même procédé de fabrication. De plus, certaines causes de dégradation de ces modules sous illumination ont été identifiées et des solutions sont proposées pour y remédier.

Abstract

In order to limit its environmental impact, a photovoltaic device must be efficient, sustainable and manufactured with a process that consumes low energy. In the last two decades organic photovoltaic cells have seen their efficiency increase tenfold (14% reached in 2018) making them more and more competitive with market-leading technologies (Si, thin films).

Commercial organic devices are generally produced by printing in ambient air and therefore have relatively low manufacturing costs. The lifespan of these systems will vary with the materials involved and the applied stress and remains a weak point of the technology. A large number of research groups present lifetime studies on small scale devices produced at labscale. This work was conducted in collaboration with ARMOR and CEA-INES and aims at presenting the application of non-destructive characterization and analysis methods, to explain the evolution under illumination of organic photovoltaic modules (OPV) produced by roll-to-roll on an industrial pilot line. We will present the development and use of imaging methods (electroluminescence, photoluminescence), variable illumination measurement and modeling to explain the differences in performances after manufacturing and after aging between cells and OPV modules. This work has thus made it possible to highlight the disparities existing within modules and cells resulting from the same manufacturing process. In addition, some of the causes of degradation of these modules under illumination have been identified and mitigation strategies have been proposed.