

**UNIVERSITE DE LIMOGES**  
**ECOLE DOCTORALE Sciences – Technologie – Santé**  
**FACULTE de Sciences et Technique de Limoges**

**Année : 2004**

**Thèse N° 54-2004**

Thèse  
pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES**

**Spécialité : Electronique des Hautes Fréquences et Optoélectronique**

présentée et soutenue par

**Benoit BROUSSE**

le 15 décembre 2004

---

**RÉALISATION ET CARACTÉRISATION DE  
CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES  
OBTENUES PAR DÉPÔT PHYSIQUE**

---

**Thèse dirigée par MM. André MOLITON et Bernard Ratier**

**JURY:**

<b>M. G. Boulon</b>	<b>Professeur, Lyon</b>	<b>Président</b>
<b>M. J.M. Nunzi</b>	<b>Professeur, Angers</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>M. J.P. Travers</b>	<b>Directeur de recherche, CNRS-CEA-UJF Grenoble</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>M. P. Destruel</b>	<b>Professeur, Toulouse</b>	<b>Examineur</b>
<b>M. P.N. Favennec</b>	<b>Président CNFRS, GET Paris</b>	<b>Examineur</b>
<b>M. A. Moliton</b>	<b>Professeur, Limoges</b>	<b>Examineur</b>
<b>M. B. Ratier</b>	<b>Maître de conférence HDR, Limoges</b>	<b>Examineur</b>
<b>Mme M. Firon</b>	<b>Ingénieur, CEA-Saclay</b>	<b>Invitée</b>



# UNIVERSITE DE LIMOGES

Faculté des Sciences et Techniques

Ecole Doctorale Sciences Technologie Santé

Unité de Microélectronique et Optoélectronique des Polymères

N° 54-2004

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Electronique des Hautes Fréquences et Optoélectronique

Présentée et soutenue publiquement par

Benoit Brousse

Le 15/12/2004

## Réalisation et caractérisation de cellules photovoltaïques organiques obtenues par dépôt physique

Directeur de Thèse : MM. André Moliton & Bernard Ratier

Jury

M. G. Boulon	Professeur, Lyon	Président
M. J.M. Nunzi	Professeur, Angers	Rapporteur
M. J.P. Travers	Directeur de recherche, CNRS-CEA-UJF Grenoble	Rapporteur
M. P. Destruel	Professeur, Toulouse	Examineur
M. P.N. Favennec	Président CNFRS, GET Paris	Examineur
M. A. Moliton	Professeur, Limoges	Examineur
M. B. Ratier	Maître de conférence HDR, Limoges	Examineur
Mme M. Firon	Ingénieur, CEA-Saclay	Invitée



*Scientiae nimis infatuat !\**

*\* à tous ceux, et à celle, qui m'ont offert bien d'autres matières que ce manuscrit (version approximative des Fabulous T.).*



# Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire UMOP de l'Université de Limoges, fruit d'un échange constant avec tous ces représentants.

J'exprime mes remerciements à MM. André Moliton et Bernard Ratier pour m'avoir accueilli et encadré tout au long de ce travail.

Je remercie M. Georges Boulon qui me fait l'honneur de présider ce jury.

Je tiens à remercier MM. Jean-Michel Nunzi et Jean-Pierre Travers d'avoir accepté être rapporteurs de mes travaux de thèse. Je remercie aussi Mme Muriel Firon, M. Pierre Destruel et M. Pierre-Noël Favennec, d'avoir répondu aimablement afin de juger ce travail en participant au jury de thèse.

Ces remerciements vont inévitablement aussi à mes collègues et aux différents intervenants passés et présents du laboratoire, Rémi Antony, Bruno Lucas, Jean-Pierre Moliton, Thierry Trigaut, David Troadec, Charles Cornic, Philippe Taillepiere, Wassim Ramal, Wassim Hojeij, Moctar Mouhamadou, ainsi qu'aux miss UMOP, Elodie Pialat et Virginie Bernical.

Je tiens également à remercier justement M. Michel Clamadieu ainsi que Mme Anne-Marie Rochette.

Cette thèse a été financée par le Conseil général des bourses de thèses de 3<sup>ème</sup> cycle (bourse FSE) dans le cadre de l'objectif 3, pour la création d'activité, et réalisée en partenariat avec l'ADEME-CEA.



# *Sommaire*



# Table des matières

Sommaire.....	11
Listes des figures.....	15
Listes des tableaux.....	21
Glossaire.....	23
Introduction.....	27

## *Chapitre I*

CHAPITRE I: GENERALITES.....	33
I - Introduction.....	33
I-1 Le soleil.....	33
I-2 Constantes d'illumination.....	36
II - Propriétés fondamentales des semiconducteurs organiques.....	39
II-1 Echelle moléculaire et macromoléculaire : schémas de bande et absorptions optiques.....	39
II-2 Echelle supra-moléculaire : mobilité des porteurs et les conséquences portées aux processus de transport.....	47
II-3 Echelle nanométrique et diffusion excitonique.....	51
II-4 Effets à l'échelle de la micro-structure.....	54
III - Circuit électrique basé sur une jonction p-n illuminée ; paramètres photovoltaïques ..	57
III-1 Rappels : les équations des courants d'obscurité de la jonction PN.....	59
III-2 Etude de la jonction PN sous éclairement.....	63
III-3 Propriétés et caractérisation des cellules photovoltaïques.....	68
III-4 Les paramètres photovoltaïques.....	71
IV - Cellules photovoltaïques organiques.....	79

IV-1 Mécanismes généraux dans les solides organiques .....	79
IV-2 Mécanismes menant à la génération de porteurs dans les organiques.....	82
IV-3 Propriétés et limites des hétérojonctions ; vers des réseaux interpénétrés .....	84
IV-4 Structures interpénétrées.....	89
IV-5 Structures alternatives.....	97
IV-6 Améliorations des composants .....	100
IV-7 Etat de l'art des performances des divers types de cellules photovoltaïques organiques .....	102

## *Chapitre II*

CHAPITRE II – METHODES DE REALISATION ET DE CARACTERISATION DES CELLULES SOLAIRES ORGANIQUES.....	107
I - Mise en œuvre expérimentale des cellules photovoltaïques.....	107
I-1 Bâti initial (co-évaporation des polyimides) .....	108
I-2 Optimisation du bâti pour la réalisation de cellules photovoltaïques.....	117
I-3 Préparation des échantillons .....	125
II – Bancs de caractérisation des cellules photovoltaïques .....	133
II-1 Caractéristiques I(V) .....	133
II-2 Spectroscopie d'impédance.....	136
II-3 Mesure d'IPCE.....	137

## *Chapitre III*

CHAPITRE III – CELLULES PHOTOVOLTAIQUES REALISEES.....	141
I - Introduction .....	141
II – Cellules photovoltaïques à base de phtalocyanine et de C <sub>60</sub> .....	142
II-1 ZnPc/C <sub>60</sub> .....	142
II-2 étude du C <sub>60</sub> .....	150

II-3 CuPc/C <sub>60</sub> .....	156
III – Etude de structures à base d’oligomère de thiophène et de C <sub>60</sub> .....	176
III-1 Terthiophène 3T/C <sub>60</sub> .....	176
III-2 Sexithiophène 6T/C <sub>60</sub> .....	183
IV - Conclusion et perspectives sur la réalisation de cellules par dépôts physiques. Vers une nouvelle molécule acceptrice ? .....	190

### ***Chapitre IV***

Chapitre IV - Des stratégies d’amélioration des cellules photovoltaïques organiques. Traitement des interfaces avec les électrodes par faisceaux d’ions. Essais d’encapsulation avec une couche organique. ....	199
I – Introduction.....	199
II – Implantation ionique des cellules photovoltaïques.....	201
II-1 Principe de l’implantation ionique - Effets attendus.....	201
II-2 Profil d’implantation souhaité.....	206
II-3 Cellules photovoltaïques bicouches traitées par implantation ionique de la couche de C <sub>60</sub> .....	209
III - Encapsulation.....	215
III-1 Encapsulation d’OLED par VDP de polyimide.....	215
III-2 Vers une autoprotection d’une cellule photovoltaïque organique .....	217
IV - Conclusion .....	225
Conclusions et perspectives .....	229

## *Annexes*

Annexe I - Corrélation photosynthèse-photovoltaïque [134][135] .....	235
Annexe II - Dépôt de film de polymide par VDP .....	241
Annexes III - Molécules mises en oeuvre .....	259
Annexe IV - VDP de PPX.....	275
Bibliographie.....	282

# Liste des figures

## *Chapitre I*

Figure 1 : historique du photovoltaïque [1].....	27
Figure 2 : spectre solaire haute résolution [14].....	34
Figure 3 : différentes constantes d'illumination.....	37
Figure 4 : Référence ASTM 173-03 : Spectres extraterrestre (AM0), terrestre AM1 et AM1.5. .....	38
Figure 5 : structure chimique de l'Alq3. ....	40
Figure 6 : localisation des orbitales remplies (HOMO) et vides (LUMO) sur l'Alq3.....	41
Figure 7 : spectres d'absorption et EL de l'Alq3. ....	42
Figure 8 : structure du (a) PPP et (b) PPV. ....	42
Figure 9 : niveaux d'énergie pour (a) le benzène et (b) le PPP.....	44
Figure 10 : transition dans un solide de type (a) verticale (gap direct) et (b) oblique (gap indirect). ....	45
Figure 11 : (a) arrangement « tête à queue » : décalage vers le rouge ; (b) arrangement parallèle : décalage vers le bleu.....	52
Figure 12 : transitions et diffusion des excitons pour : (a) agrégats H, et (b) agrégats J. ....	53
Figure 14 : structure chimique du PEDOT-PSS.....	56
Figure 15 : injection de porteurs (a) sans IBAD, et (b) avec IBAD.....	57
Figure 16 : décalage des niveaux du vide à l'interface métal-couche organique.....	58
Figure 17 : différents courants opérant dans une jonction p-n.....	61
Figure 18 : densités de courant d'une jonction pn en court-circuit et dans l'obscurité.....	64
Figure 19 : densités de courant dans une jonction pn en court-circuit et sous illumination. ...	65
Figure 20 : densités de courant de la jonction en circuit ouvert et sous illumination .....	67
Figure 21 : profil I(V) dans l'obscurité et sous éclairage. ....	69
Figure 22 : caractéristique $I'(V)$ , $I' = -I$ . ....	70
Figure 23 : différents régimes selon la puissance d'éclairage. ....	71
Figure 24 : procédé expérimental de la détermination de l'IPCE (Incident Photon-to-Current Efficiency).....	72

Figure 25 : circuit électrique d'une jonction pn idéale sous illumination (a) connecté à une résistance de charge, et son circuit équivalent (b).....	73
Figure 26 : cas d'une jonction pn avec (a) une résistance série, et (b) résistances shunt et série. .....	74
Figure 27 : valeurs des résistances série et shunt liées aux pentes de la caractéristique I(V)..	76
Figure 28 : insertion de $r_{p2}$ (a) dans le schéma équivalent et (b) son influence sur la caractéristique I(V).....	77
Figure 29 : photogénération de charges dans une structure MIM.....	80
Figure 30 : mécanismes de la génération de photoporteurs dans une hétérojonction organique. .....	82
Figure 31 : structure d'une hétérojonction CuPc/PV. ....	85
Figure 32 : région active d'une hétérojonction MPP/ZnPc.....	86
Figure 33 : transfert des charges entre PPy et MDOPPV. ....	89
Figure 34 : Schématisation d'une structure à hétérojonction dans le volume.....	89
Figure 35 : Schématisation du procédé physique dans un composite ..... d'un polymère $P_{OD}$ et de $C_{60}$ . ....	93
Figure 36 : Différences morphologiques structure interpénétrée et interdigitée.....	96
Figure 37 : assemblage d'une structure laminée MCP/POPT.....	98
Figure 38 : profil de réalisation d'une cellule à gradient de concentration.....	99

## ***Chapitre II***

Figure 1 : vue d'ensemble du banc d'évaporation. ....	109
Figure 2 : schéma du banc de coévaporation du polymide. ....	110
Figure 3 : régulation des taux d'incidence : a) par quartz ; b) par température .....	111
Figure 4 : Régulation utilisée sur le bâti. ....	112
Figure 5 : conformations successives de nos cellules d'évaporation.....	113
Figure 6 : géométrie des cellules d'évaporation par rapport aux différents éléments du bâti. .....	114
Figure 7 : système de centrage.....	115
Figure 8 : comportement en dynamique d'une cellule.....	117

Figure 9 : vue d'ensemble du banc de co-évaporation, multicouches et métallisation in situ a) de face et b) de dessus. ....	119
Figure 10 : incidence de la distance entre les nacelles de co-évaporation a) faible distance b) écartement plus important. ....	120
Figure 11 : bloc de métallisation. ....	122
Figure 12 : effet de la métallisation in situ. ....	123
Figure 13 : étapes de gravure d'ITO. ....	126
Figure 14 : géométries d'anodes utilisées. ....	127
Figure 15 : épaisseurs de PEDOT-PSS en nanomètre relevées en fonction de la vitesse, de l'accélération et du temps de centrifugation. ....	129
Figure 16 : disposition des substrats tests pour l'acquisition des densités et facteurs géométriques d'un composé. ....	133
Figure 17 : schéma du banc de caractérisation I(V) sous illumination (a) lampe à arc Xe et (b) simulateur AM1.5. ....	135
Figure 18 : schématisation de l'échantillon à caractériser. ....	136
Figure 19 : Schéma du banc de mesure réalisé. ....	137

### ***Chapitre III***

Figure 1 : spectre d'absorption UV-visible du ZnPc et du C <sub>60</sub> . Le spectre d'émission solaire à la surface de la terre est représenté pour comparaison. ....	142
Figure 2 : caractéristique I-V d'une cellule de 7,1 mm <sup>2</sup> sous illumination de 4 mW/cm <sup>2</sup> ....	144
Figure 3 : régime de bande plate du système ZnPc/C <sub>60</sub> . ....	145
Figure 4 : schéma de bande plate d'une hétérojonction dans le volume D:A. ....	146
Figure 5 : Abaissement du V <sub>co</sub> dû aux impuretés. ....	147
Figure 6 : caractéristique I-V sous illumination de 4mW/cm <sup>2</sup> et de surface 0,5 cm <sup>2</sup> ....	147
Figure 7 : effet du PEDOT-PSS. ....	149
Figure 8 : courbes d'évaporation du C <sub>60</sub> . ....	152
Figure 9 : observation côté Al d'une structure (a) ITO/PEDOT-PSS/ ZnPc : C <sub>60</sub> /Al, avec un rapport moléculaire ZnPc : C <sub>60</sub> = 2 : 1 et (b) d'une structure bicouche ITO/ZnPc/C60/Al. ....	153
Figure 10 : image agrandie de la figure 9-b. ....	153

Figure 11 : diagramme de Cole-Davidson : permittivité imaginaire en fonction de la vitesse de dépôt de la couche de C <sub>60</sub> dans une structure ITO/C <sub>60</sub> (100nm)/Al.....	155
Figure 12 : régime de bande plate du système ITO/PEDOT-PSS/CuPc/C <sub>60</sub> /Al [77].....	156
Figure 13 : Caractéristiques I-V des structures bicouches CuPc-C <sub>60</sub> pour une épaisseur de C <sub>60</sub> fixe de 75nm (a) et une épaisseur de CuPc fixe de 30nm (b).....	157
Figure 14 : comparaison des (a) V <sub>co</sub> , (b) J <sub>cc</sub> , (c) FF et (d) rendement énergétique en fonction des épaisseurs. ....	158
Figure 15 : variations de la (a) caractéristique I(V) en fonction de la puissance lumineuse et (b) des valeurs photovoltaïques d'une structure bicouche CuPc-C <sub>60</sub> sous illumination AM1.5 (94mW/cm <sup>2</sup> à 100%).....	160
Figure 16 : « design » des cellules 1,2 et 3 testées.....	161
Figure 17 : caractéristiques I-V d'une structure bicouche CuPc/C <sub>60</sub> optimisée pour différentes architectures d'électrodes.....	162
Figure 18 : Spectre proportionnel à L'IPCE de la cellule 2 a) et 3 b).....	163
Figure 19 : caractéristiques I(V) d'une structure interpénétrée CuPc : C <sub>60</sub> . ....	165
Figure 20 : comportement du réseau interpénétré CuPc :C <sub>60</sub> en fonction de la puissance lumineuse incidente.....	167
Figure 21 : spectres d'IPCE d'une hétérojonction dans le volume CuPc:C <sub>60</sub> , (a) le jour de sa réalisation et (b) le lendemain. ....	169
Figure 22 : caractéristiques I-V d'une cellule ITO/PEDOT-PSS/CuPc (20nm)/CuPc:C <sub>60</sub> =1:1 (30nm)/C <sub>60</sub> (20nm).....	170
Figure 23 : multicouche idéale [CuPc/C <sub>60</sub> ] <sub>3</sub> .....	171
Figure 24 : caractéristiques I-V de la structure muticouche sous illumination de 4mw/cm <sup>2</sup> (a), et agrandissement des paramètres V <sub>co</sub> et J <sub>cc</sub> (b).....	173
Figure 25 : structure 'positivant' la granulosité du C <sub>60</sub> .....	175
Figure 26 : régime de bande plate du système C <sub>60</sub> -3T [109]. ....	176
Figure 27 : caractéristiques I(V) d'une cellule bicouche ITO/3T (80nm)/C <sub>60</sub> (60nm)/Al... ..	178
Figure 28 : caractéristiques I(V) d'une cellule bicouche ITO/3T (110nm)/C <sub>60</sub> (70nm)/Al... ..	179
Figure 29 : Caractéristiques I(V) de réseaux interpénétrés 3T:C <sub>60</sub> (= 20:1) de surfaces actives de (a) 7,1 mm <sup>2</sup> et (b) 1,77 mm <sup>2</sup> . ....	181
Figure 30 : Caractéristiques I-V d'une structure ITO/x nm de 6T/y nm de C <sub>60</sub> /Al sous illumination AM1.5 de 100mW/cm <sup>2</sup> (a), et agrandissement au voisinage des paramètres V <sub>co</sub> et J <sub>cc</sub> (b).....	184

Figure 31 : Spectre d'absorption du 6T et C <sub>60</sub> .....	186
Figure 32 : spectre d'IPCE des cellules bicouche 6T(x)/C <sub>60</sub> (y).....	187
Figure 33 : interfaces entre C <sub>60</sub> et 6T. ....	188
Figure 34 : caractéristiques I-V de cellules ITO/PEDOT-PSS/6T : C <sub>60</sub> (1 : 1)/Al sous illumination AM1.5 (100mW/cm <sup>2</sup> ) .....	189
Figure 35 : caractéristique I-V d'une cellule ITO/PEDOT-PSS(100nm)/CuPc(30nm)/PPTC(40nm)/Al. ....	194
Figure 36 : régime de bande plate du système CuPc-PTCDI.....	195

## *Chapitre IV*

Figure 1 : vue d'ensemble de l'implanteur basse énergie. ....	201
Figure 2 : bilan des événements intervenant lors du trajet d'un ion implanté. ....	202
Figure 3 : pouvoirs d'arrêts du polyparaphénylène pour des ions alcalins de masses différentes.....	203
Figure 4 : pouvoir thermoélectrique de films de polyparaphénylène implantés avec des ions alcalins et halogènes en fonction de l'énergie des ions.....	205
Figure 5 : structure désirée d'une bicouche implantée.....	206
Figure 6 : profil d'implantation des ions Na <sup>+</sup> et I <sup>+</sup> .....	207
Figure 7 : paramètres requis pour une implantation efficace d'une hétérojonction dans le volume.....	208
Figure 8 : profil d'implantation d'une structure interpénétrée.....	209
Figure 9 : structure des cellules réalisées .....	210
Figure 10 : caractéristiques I-V d'une cellule implantée à 15keV et vierge.....	211
Figure 11 : comparaison I-V pour différentes énergies 10, 15 et 19,7 keV, à une fluence de 10 <sup>11</sup> ions/cm <sup>2</sup> et une densité de courant de 0,1 nm/cm <sup>2</sup> . ....	212
Figure 12 : permittivité imaginaire des cellules vierge et implantée à 19,7keV.....	213
Figure 13 : variation de la conductivité de films de C <sub>60</sub> implantés par des ions Na <sup>+</sup> , en fonction de la fluence – E = 30keV.....	214
Figure 14 : luminance et tension mesurées en fonction du temps de la structure ITO/PEDOT-PSS/TPD/Alq3/Al encapsulée avec 5µm de polyimide.....	216

Figure 15 : étapes successives de réalisation de la cellule ITO/PEDOT-PSS/CuPc/PI-Pe/Al. .....	218
Figure 16 : spectre IR d'un film de PI-Pe de 200nm après dépôt. ....	220
Figure 17 : Spectre IR du PI-Pe après recuit à 300°C. ....	221
Figure 18 : caractéristiques I(V) d'une cellule ITO/PEDOT:PSS/CuPc/PI-Pe/Al (a), et agrandissement aux valeurs $V_{co}$ et $J_{cc}$ (b). ....	223
Figure 19 : spectre d'IPCE de la cellule ITO/PEDOT-PSS(100nm)/CuPc(40nm)/PI- Pe(25nm)/Al. ....	224

# Liste des tableaux

## *Chapitre I*

Tableau 1 : performances d'une structure Schottky dopé.....	81
Tableau 2 : Hall of fame - Meilleures performances obtenues pour les différentes structures de cellules photovoltaïques organiques.....	103

## *Chapitre III*

Tableau 1 : performances d'une structure bicouche ITO/ZnPc (25nm)/C <sub>60</sub> (45nm)/Al.....	143
Tableau 2 : paramètres de coévaporation d'une couche active ZnPc:C <sub>60</sub> =1:2.....	148
Tableau 3 : performances d'une cellule ITO/PEDOT-PSS(120nm)/ZnPc:C <sub>60</sub> =1:2(135nm)/Al sous illumination de 4mW/cm <sup>2</sup> . ....	148
Tableau 4 : récapitulatifs des résultats de la figure 36. ....	162
Tableau 5 : données de coévaporation CuPc:C <sub>60</sub> . ....	165
Tableau 6 : Résultats obtenus sous AM1.5 (100mW/cm <sup>2</sup> ) d'une structure interpénétrée CuPc:C <sub>60</sub> .....	166
Tableau 7 : Récapitulatif des résultats de la figure 20. ....	168
Tableau 8 : valeurs I(V) de la cellule multi-couches. ....	172
Tableau 9 : performances des cellules bicouches 3T/C <sub>60</sub> .....	179
Tableau 10 : données de coévaporation de la couche active 3T:C <sub>60</sub> = 20:1 .....	180
Tableau 11 : récapitulatifs des caractéristiques I(V) de la figure 29.....	182
Tableau 12 : performances des cellules bicouches 6T/C <sub>60</sub> .....	184
Tableau 13 : données de coévaporation d'un rapport molaire stœchiométrique 6T:C <sub>60</sub> = 1:1. ....	188
Tableau 14 : récapitulatifs des performances d'une cellule bicouche CuPc/PPTC sous illumination de 4mW/cm <sup>2</sup> . ....	195

## *Chapitre IV*

Tableau 1 : paramètres d'implantation de la couche de C <sub>60</sub> .....	210
Tableau 2 : paramètres de la coévaporation du PTCDA : DNPTC ≈ 1 : 1. ....	221
Tableau 3 : performances photovoltaïques d'une cellule ITO/PEDOT:PSS/CuPc/PI-Pe/Al. ....	223
Tableau 4 : récapitulatif des cellules photovoltaïques étudiées .....	226



# Glossaire

## Notations physiques

AM : masse d'air (Air mass)	J <sub>cc</sub> : densité de courant en court-circuit
BC : bande de conduction	LUMO : Plus basse orbitale moléculaire inoccupée (Lowest unoccupied molecular orbital)
BV : bande de valence	OPV : cellule photovoltaïque organique
FF : facteur de remplissage	OLED : diode électroluminescente organique
HOMO : Plus haute orbitale moléculaire occupée (Highest occupied molecular orbital)	r <sub>s</sub> : résistance série
η <sub>e</sub> : rendement énergétique externe	r <sub>p</sub> et r <sub>p2</sub> : résistances shunt
IPCE : nombre de charges collectées par photons incidents d'une longueur d'onde donnée (Incident photon-to-current efficiency)	SC : semiconducteur
e – h : électron - trou	V <sub>co</sub> : tension de circuit ouvert
	D – A : donneur – accepteur (d'électrons)

## Composés

α-3T : terthiophène	P3HT : poly (3-hexylthiophène)
α-6T : sexithiophène	PCBM : (6,6) – phenyl – C61 – butyric acid methyl ester
Al : aluminium	PEDOT:PSS : poly(3,4-ethylenedioxy thiophène) et poly(4-styrenesulfonic acid)
Alq3 : tris (8-hydroxyquinolate) d'aluminium	PPP : poly paraphénylène
C <sub>60</sub> : buckminster fullérène [60]	PI : polyimide
CuPc : phtalocyanine de cuivre	Pe : pérylène
ITO : indium tin oxyde	ZnPc : phtalocyanine de zinc
MEH-PPV : poly(2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenyl vinylène)	



# *Introduction*



# Introduction

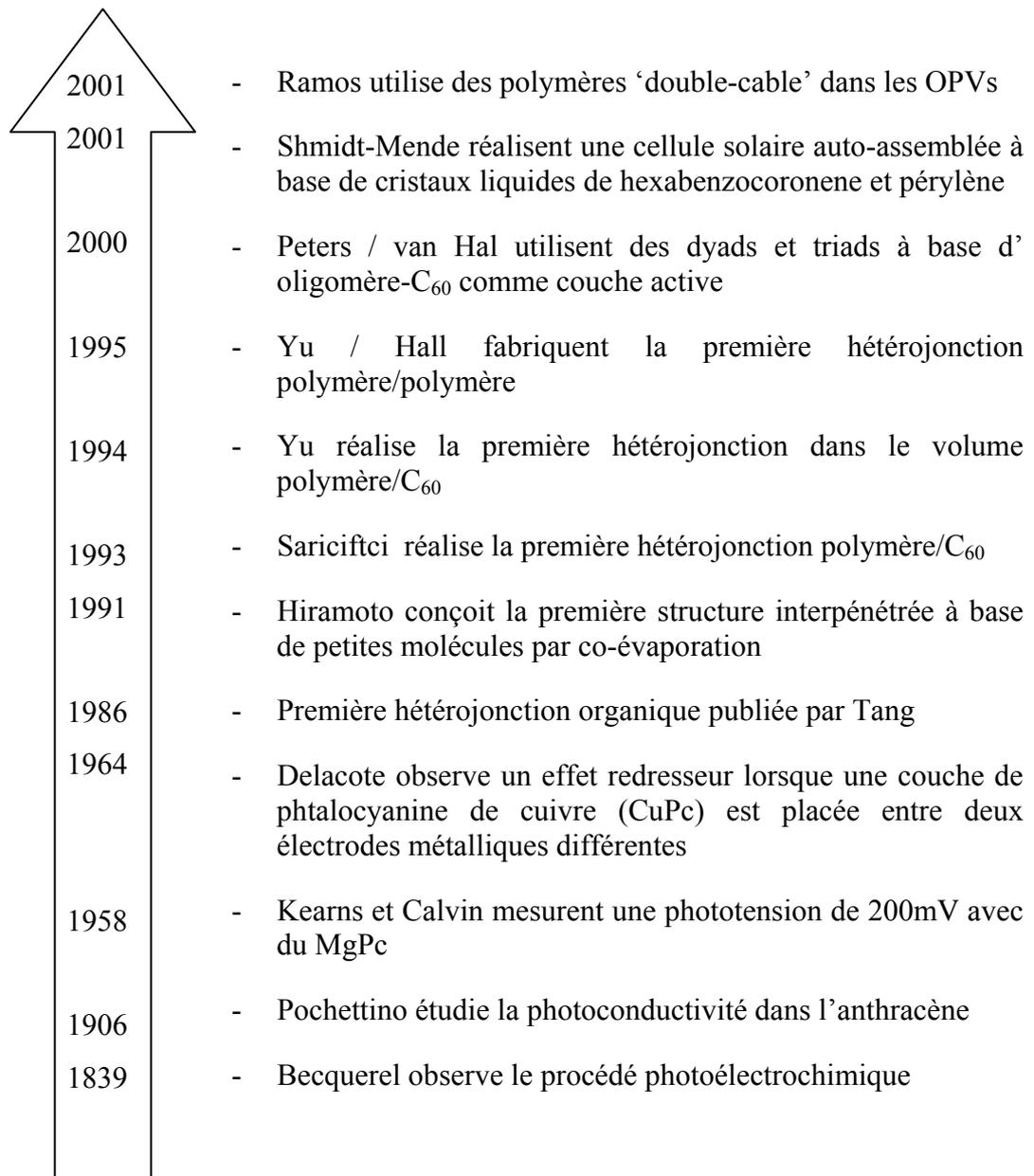


Figure 1 : historique du photovoltaïque organique [1]

La découverte de l'effet photovoltaïque (PV) est communément attribuée à Becquerel qui découvrit un photocourant lorsque des électrodes de platine, recouvertes avec du bromure d'argent ou du chlorure d'argent, étaient illuminées dans une solution aqueuse. De manière

plus rigoureuse c'est un effet photoélectrochimique [2]. Smith et Adam firent les premiers états de photoconductivité respectivement en 1873 et 1876 dans le sélénium [3][4]. L'anthracène fut le premier composé organique où la photoconductivité a été observée [5][6]. L'intérêt scientifique couplé au potentiel commercial mène à une recherche croissante sur la photoconductivité et tout sujet s'y rapprochant. Début des années 60, il a été découvert que nombre de petites molécules, tel le bleu de méthylène, ont un comportement de semi-conducteurs [7]. Plus tard, ces molécules montreront leur potentiel photovoltaïque [8]. Aussi, l'effet PV a été observé dans beaucoup de molécules biologiques incontournables tels le carotène, la chlorophylle et autres porphyrines, aussi bien que dans les structures phtalocyanines (MPc). Malgré de nombreuses avancées, les cellules solaires organiques (OPVs) n'ont pas encore pu s'ouvrir de marché comme les cellules photovoltaïques inorganiques.

La toute première cellule inorganique vit le jour dans les laboratoires Bell en 1954 [9]. Elle était à base de silicium et développait un rendement de 6%. Depuis, un rendement de 24% a été atteint pour une cellule en silicium cristallin [10]. Le marché PV est en continuel essor du fait de rendements croissants et des coûts de production abaissés. Afin d'illustrer ce fait, l'entreprise TAK Material veut développer son activité de recyclage des plaques de silicium défectueuses en matière première pour les panneaux solaires par application d'un traitement de surface : ainsi si toutes les plaques de silicium qui sont mises au rebut au Japon chaque année étaient recyclées, TAK estime que 10% des panneaux solaires pourrait être fabriqués avec ce matériau recyclé [11]. Aussi, récemment, des chercheurs de l'Institut Fraunhofer de Systèmes Energétiques Solaires (ISE - Institut für Solare Energiesysteme) de Fribourg sont parvenus à faire monter le degré d'efficacité de cellules solaires multicristallines à 20,3%, ce qui constitue un record, en développant un procédé par lequel le silicium n'a pas besoin d'être chauffé aux températures habituelles de 1000°C qui réduisent les caractéristiques électriques de la cellule, mais à des températures de 800° [12]. Ce procédé est très intéressant d'un point de vue industriel, où pour des raisons de coût on utilise des températures de production plus basses. Dans les 20 dernières années, la demande s'est accrue de 20-25% par an, atteignant une production de 427 MW en 2002. Cependant, malgré une politique dégressive des coûts des cellules à base de Si (99% des cellules PVs), le photovoltaïque ne se taille qu'une part infime (0,1 %) de la production mondiale énergétique.

Les semiconducteurs organiques peuvent présenter une intéressante alternative au Si du fait d'un coût de production plus faible ; les techniques de production employées pour les molécules organiques présentent une mise en œuvre moins onéreuse que celles du Si cristallin. La combinaison [propriétés des polymères (plastiques)/techniques de procédé bas coût] ouvre une perspective d'application des matériaux organiques dans les panneaux solaires.

Le laboratoire travaille depuis longue date dans le domaine de la caractérisation électrique et optique des couches moléculaires. Depuis quelques années il développe lui-même ses couches de petites molécules par dépôts physiques. Notamment, et de manière récente, il a été mis au point une technique de coévaporation de molécules.

Par le truchement de cette expérience accumulée, le laboratoire détient une excellente opportunité pour réaliser et caractériser des cellules photovoltaïques organiques. C'est dans le cadre d'une première approche dans ce domaine que m'a été confié ce travail exploratoire que je vais maintenant exposer. Notre souhait premier a été de développer un bâti de conception appropriée à la réalisation de cellules solaires organiques ayant un niveau de fonctionnement acceptable, ainsi que les infrastructures de caractérisations nécessaires pour en tirer les paramètres photovoltaïques, afin d'expérimenter les traitements alternatifs développés au laboratoire.

Dans un premier temps, nous exposerons les phénomènes physiques liés à la spécificité des matériaux organiques et aux différentes architectures de cellules photovoltaïques répertoriées dans la littérature. Un schéma électrique équivalent sera élaboré ainsi qu'un état de l'art dans le domaine plus intime des cellules solaires organiques. Ce sera l'objet du chapitre I auquel nous joignons l'annexe I traitant de la similitude des conceptions de ce transducteur énergétique avec son alter ego naturel, la photosynthèse.

Dans le chapitre II nous décrirons la mise en place de notre bâti d'évaporation, la procédure expérimentale de réalisation des composants ainsi que les diverses techniques de caractérisation de ces derniers, auquel nous adjoindrons l'annexe II, qui relate dans le détail les procédures de sublimation ou de co-sublimation des molécules, et l'annexe III qui donne les paramètres d'évaporation des matériaux employés pour la réalisation des cellules.

La troisième partie traitera particulièrement des diodes que nous avons obtenues en les classant en deux familles de structures (jonction p-n et réseaux interpénétrés) et deux familles de couple donneur-accepteur (phtalocyanine-C<sub>60</sub> et oligomère de thiophène-C<sub>60</sub>). La particularité morphologique du fullerène (C<sub>60</sub>) nous conduira par la suite à étudier une architecture améliorée et à tester un candidat à son remplacement.

Le dernier chapitre introduira les valeurs ajoutées propres au laboratoire que sont l'encapsulation des cellules par des films de polyimides et le traitement des couches actives par faisceaux ioniques. Nous apporterons d'autre part le développement d'un concept nouveau qui consiste en l'utilisation d'une couche organique qui a la double fonctionnalité d'accepteur d'électrons et d'encapsulant. En annexe IV nous rapporterons des essais sur la protection de nos composants par les parylènes.

# *Chapitre I*



# CHAPITRE I: GENERALITES

## I – Introduction

Nous allons développer au cours de ce mémoire nos travaux concernant un transducteur d'énergie, c'est à dire un système qui transforme une énergie en général inexploitable directement par une énergie que nous pouvons utiliser selon notre bon gré. Aussi nous paraît-il nécessaire dans un premier temps de présenter la source originelle d'alimentation de ce transducteur, notre Soleil. Par pure curiosité ou intérêt d'applications, nous pourrions voir en annexe I les similitudes que partagent le procédé photovoltaïque et la photosynthèse des organismes végétaux.

### I-1 Le soleil

#### I-1-a Caractéristiques générales [13]

Le Soleil est une « petite » étoile, une boule de gaz, dont le diamètre est de 1 391 000 km, et qui est placée à 150 000 000 km de nous (périhélie : 147,1 millions de km et aphélie : 152,1 millions de km). Cette distance est si grande que sa lumière nous parvient 8 minutes après avoir été émise. N'oublions pas qu'elle voyage à la vitesse de 300 000 km/s, c'est-à-dire qu'elle fait 7 fois le tour de la Terre en 1 seconde.

Quant à son volume, il pourrait contenir 1 300 000 Terre. Avec une densité de 1,41 (contre 5,5 pour la Terre), sa masse est de 330 000 fois celle de la Terre ( $1,99 \cdot 10^{30}$  kg ou 2 milliards de milliards de milliards de tonnes). Il représente 99,867 % de la masse totale du système solaire, c'est-à-dire que l'ensemble de toutes les planètes et comètes ne représente que le millième du Soleil.

Il a déjà effectué 20 tours de la Galaxie en traversant des densités variables de poussières qui interceptent une partie du rayonnement qu'il nous envoie. Cela a dû certainement avoir des conséquences sur le climat terrestre.

Bien que sa lumière soit 600 000 fois plus élevée que celle de la Lune (son miroir), il n'est visible qu'à une distance de 60 al (année-lumière).

Notre Soleil est donc une énorme boule de gaz composée de 70% d'hydrogène et de 28% d'hélium, les 2% restants représentent la plupart des autres atomes présents dans l'univers. Il ne faut pas oublier non plus que les étoiles sont les usines qui créent tous les matériaux existant dans l'univers, à partir de l'hydrogène. Plus de 60 éléments chimiques furent identifiés, tel OH (radical hydroxyle), CH (radical méthylique) et aussi du titane, du plomb, du mercure, du chlore, du silicium, cuivre, calcium, indium, antimoine, zirconium, rhodium, etc... On trouve, par exemple, 9 atomes d'or pour 1 000 milliards d'atomes d'hydrogène, soit la bagatelle de 10 millions de milliards de tonnes d'or ( $1.10^{16}$  tonnes). Outre les atomes, l'analyse du spectre solaire a permis de découvrir des molécules complexes (figure 2).

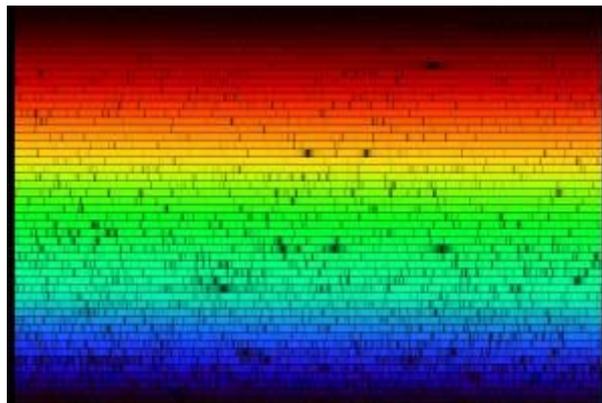


Figure 2 : spectre solaire haute résolution [14]

Il n'a pas de surface à proprement parler, mais la température de radiation, si on assimile le Soleil à un corps noir, est de 5 700 K selon la loi de Stephan (0 Kelvin = - 273,15 °C. C'est le zéro absolu; l'agitation moléculaire est stoppée), ce qui lui donne sa couleur jaune. La couleur est en relation directe avec la longueur d'onde, laquelle est liée à la température. Ainsi en analysant la couleur, nous pouvons obtenir facilement sa température de radiation.

Au centre, il règne une pression 220 millions de fois plus grande que la pression atmosphérique de notre Terre (soit un gros pétrolier sur le bout du doigt !) qui est de 1033 hecto-pascal au niveau de la mer, entraînant une température de 15 millions K, et plusieurs

millions de degrés dans les couches supérieures de son atmosphère (> 10 000 km à plusieurs millions de km).

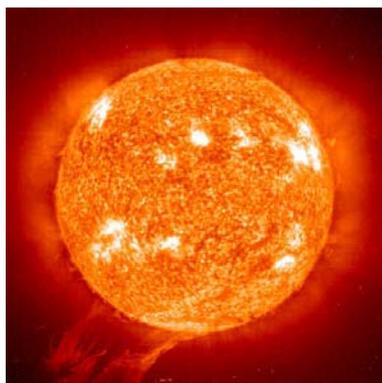
#### I-1-b Son énergie : Energie « humainement » inépuisable

C'est une gigantesque bombe thermonucléaire dont la puissance, émise sous forme de photons, représente un chiffre considérable:  $3,82 \cdot 10^{26}$  Watts. C'est le résultat de la combustion de 596 millions de tonnes par seconde d'hydrogène convertis en 592 millions de tonnes par seconde d'hélium. La perte, 4 millions de tonnes/seconde, se traduit sous forme de rayonnement gamma. Chaque  $\text{cm}^2$  de sa surface émet une énergie de 6 kilowatts. Mais il n'arrive sur Terre que 5 milliardièmes ( $5 \cdot 10^{-9}$ ) de cette puissance.

Cette pile thermonucléaire fonctionne grâce à la transformation de 4 noyaux d'atomes d'hydrogène qui fusionnent pour fournir 1 noyau d'atome d'hélium avec la libération d'une énergie de 25 000 mégawatts par gramme et par seconde (100 milliards de bombes à hydrogène de 1 mégatonne).

Cette énergie provient du centre. La pression comprime les noyaux d'hydrogène et permet ainsi la fusion. Il ne faut pas confondre la fusion avec la fission, qui casse les noyaux dans une bombe atomique. La fusion d'un gramme d'hydrogène libère 140 milliards de calories, la calorie étant la quantité de chaleur nécessaire pour faire passer un gramme d'eau de  $15^\circ\text{C}$  à  $16^\circ\text{C}$ . Cela correspond à  $0,14 \text{ W/cm}^2$ .

Le transfert d'énergie du centre vers la surface s'effectue par rayonnement et par convection. La zone de convection est limitée par la photosphère, épaisse de 200 km, et appelée ainsi parce que presque la totalité du rayonnement visible provient d'elle. Elle a une apparence granuleuse, provoquée par la turbulence de la partie supérieure de la zone de convection. La taille d'une granule peut dépasser celle de la France et la durée de vie peut aller de 10 minutes à plus de 10 heures, selon la taille (photo ci-dessous [15])



Cette pression empêche les photons d'atteindre la surface dès leur création. Ainsi, ils mettent 2 millions d'années pour sortir des profondeurs du Soleil, tandis qu'il leur faut 8 minutes pour arriver sur Terre. Quant aux neutrinos, fabriqués en même temps, ils sortent instantanément. Absolument rien, n'est capable de les arrêter. Par conséquent, il est très difficile de les étudier. Ainsi, la recherche des neutrinos nous renseigne sur la lumière qui sortira dans 2 millions d'années du Soleil. Aujourd'hui, le taux est inférieur à ce que l'on attendait. Cela peut signifier que dans 2 millions d'années, la température sera plus basse avec des conséquences très importantes sur l'environnement terrestre.

## I-2 Constantes d'illumination

L'intensité lumineuse issue du soleil normalement incidente sur la surface de la Terre est appelée la constante solaire. Cette constante est approximativement d'une valeur de 1,4 kW/m<sup>2</sup> au-dessus de la couche atmosphérique et est réduite sur Terre à 1 kW/m<sup>2</sup> par réflexion et absorption des particules présentes dans la couche atmosphérique. Cette perte est appelée la « masse d'air » (AM). La désignation AM0 correspond à une masse d'air nulle pour la lumière arrivant au-dessus de notre atmosphère à incidence normale. Le titre AM1 correspond lui à une même lumière arrivant à la surface terrestre. L'appellation AM1.5 désigne la masse d'air rencontrée pour la lumière arrivant à 48.2° sur la surface de la Terre, soit une lumière plus faible du fait que l'épaisseur de la couche atmosphérique traversée est plus grande (figure 3).

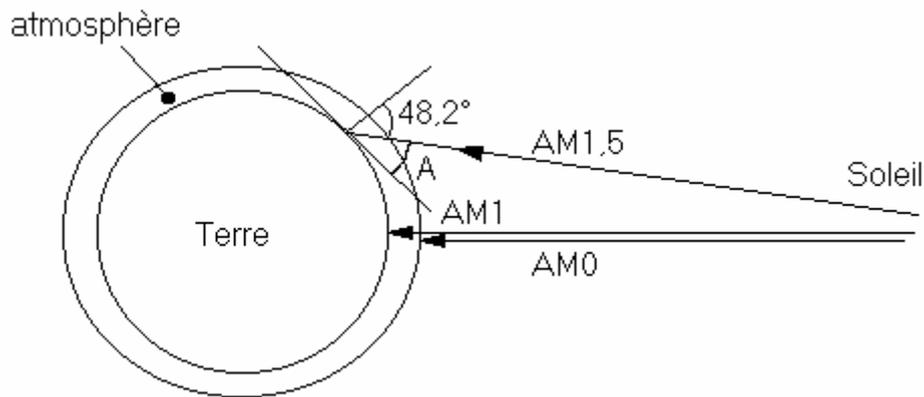


Figure 3 : différentes constantes d'illumination.

De manière générale, l'indice  $m$  associée à la masse d'air (AM  $m$ ) est calculé comme suit :  $m \approx \frac{1}{\sin(A)}$ ,  $A$  étant l'angle entre l'incidence des rayons lumineux et l'horizontale à la Terre.

Pour une uniformisation du précepte solaire et des résultats mondiaux, l'industrie PV couplée à l'American Society for Testing and Materials (ASTM), la recherche gouvernementale et les différents laboratoires, ont développé et défini 2 uniques distributions d'irradiation du spectre solaire standard. Ces 2 distributions définissent un spectre solaire normal direct et un spectre total (global, hémisphérique, dans un angle solide de  $2\pi$  stéradians de la surface illuminée). Le spectre normal direct est la composante directe contribuant au spectre global total (hémisphérique). Ces spectres de définition AM1.5 sont référencés dans un document ASTM G-173-03 [16].

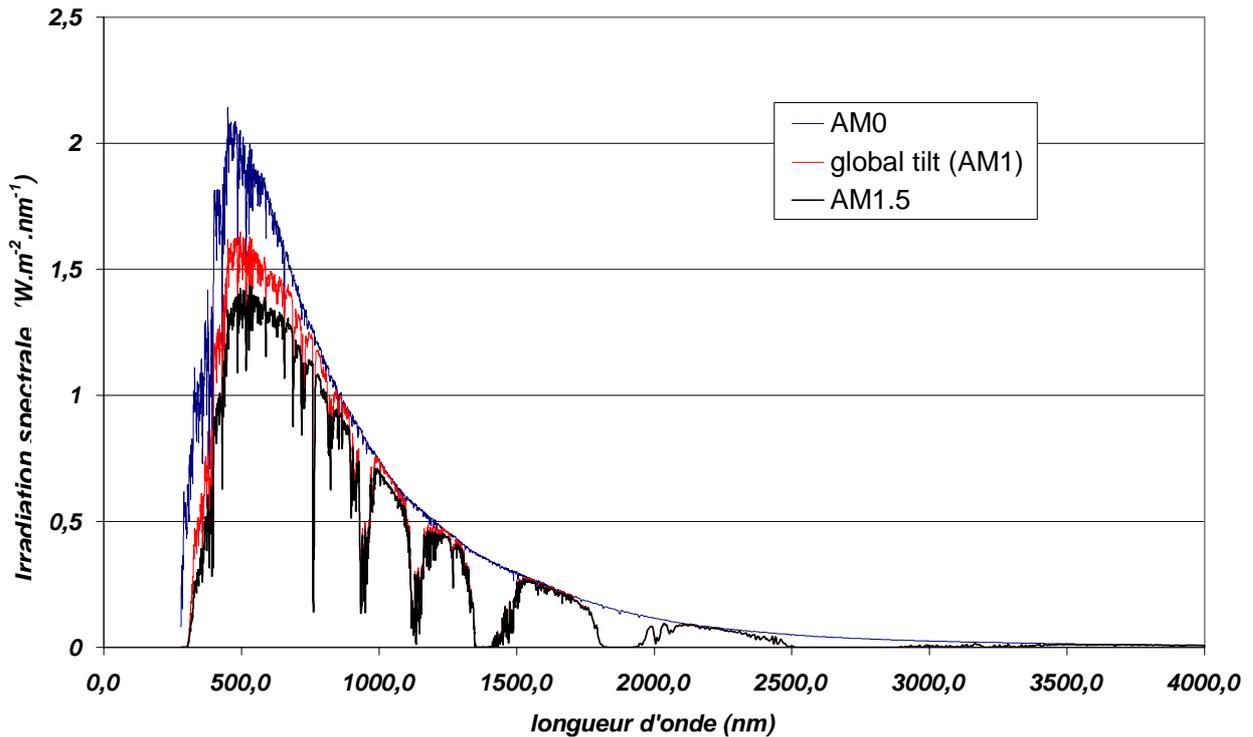


Figure 4 : Référence ASTM 173-03 : Spectres extraterrestre (AM0), terrestre AM1 et AM1.5.

Le spectre ASTM G173 représente l'irradiation du spectre solaire terrestre sur une surface orientée spécifiquement sous une unique condition atmosphérique. Cette surface réceptrice est le plan incliné à  $37^\circ$  vers l'équateur, faisant face au soleil. La normale au plan pointe vers le soleil, à une élévation de  $48,81^\circ$  au dessus de l'horizon. Les conditions atmosphériques représentent une moyenne de 48 états contigus des U.S.A. sur une période d'un an. Ces conditions spécifiques tiennent compte du standard atmosphérique U.S. 1976 [17], de la masse d'air absolue de 1,5 (angle du soleil au zénith de  $48,19^\circ$ ), des différentes colonnes gazeuses et de la réflectivité (Surface spectral albedo of light soil [18]).

Les spectres standards sont modélisés en utilisant SMART32 (version 2.9.2) Simple Model for Atmospheric Transmission of Sunshine de Gueymard [19].

L'AM0, ou spectre extraterrestre, utilisé pour générer le spectre de référence terrestre a été développé par Gueymard [20]. En 2000, l'American Society for Testing and Materials développa un spectre de référence AM0 (ASTM E-490) pour l'usage de la communauté de l'aérospatial. Ce spectre ASTM E490 est basé sur les données recueillies par des satellites,

des missions spatiales, des aéronefs à haute altitude, des télescopes terrestres et des modélisations. L'intégrale du spectre est conforme à la valeur de la constante solaire acceptée par la communauté spatiale de 1366,1 W/m<sup>2</sup>.

Cette brève revue de l'énergie solaire achevée, nous allons à présent plonger dans les matériaux organiques composant notre transducteur énergétique. Nous verrons les principales caractéristiques et mécanismes liés à leur absorption photonique, le processus de transport des charges, les différents arrangements structuraux et les améliorations que l'on peut y porter.

## II – Propriétés fondamentales des semiconducteurs organiques

Les propriétés discutées dans ce présent chapitre au sujet des petites molécules et des polymères  $\pi$ -conjugués seront illustrées respectivement par l'Alq<sub>3</sub> (tris (8-hydroxyquinolate) d'Aluminium) et le PPP (polyparaphénylène), ces 2 représentants étant étudiés depuis de longue date au laboratoire.

### II-1 Echelle moléculaire et macromoléculaire : schémas de bande et absorptions optiques

#### II-1-a Petites molécules

Afin d'offrir une clarté rédactionnelle, nous allons nous limiter à l'indication de la structure de bande électronique de notre petite molécule type, l'Alq<sub>3</sub>, qui est d'un caractère amorphe et substantiellement d'une large application dans l'optoélectronique organique. Comme l'illustre la figure 5, l'Alq<sub>3</sub> comporte en son centre un cation métallique lié à 3 ligands l'entourant. Les interactions entre ces ligands doivent évidemment être prises en considération. Une étude a été portée en associant les déterminations des orbitales moléculaires de manière semi-empirique et les niveaux d'énergie associés en suivant une méthodologie intermédiaire entre les méthodes d'Hückel et ab initio (méthode semi-

empirique ZINDO, nécessitant l'utilisation d'un certain nombre de configurations). Il est à noter que ces dernières sont en général réservées pour des molécules plus petites [21]

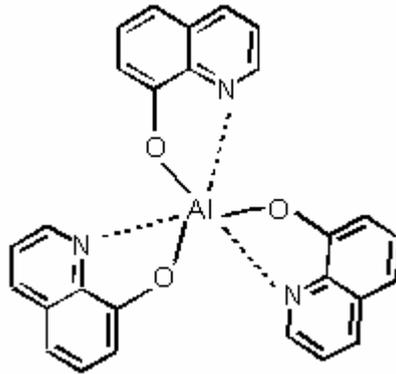


Figure 5 : structure chimique de l'Alq3.

Sous l'hypothèse qu'une molécule isolée d'Alq3 développe des caractéristiques équivalentes à celles disposées dans un film fin, et en ignorant consciencieusement les effets externes dus aux faibles forces de Van der Waals, les niveaux d'énergie de l'Alq3 ont été déterminés par Burrows et al [22]. Les calculs entrepris indiquent que les orbitales  $\pi$  et  $\pi^*$  sont localisées vers les ligands quinoléiques, montrés figure 6, et que les orbitales  $\pi$  (HOMO: highest occupied molecular orbitals) remplies sont situées plus spécifiquement au niveau des groupes phénoliques alors que les orbitales  $\pi^*$  vides (LUMO : lowest unoccupied molecular orbitals) sont sur les groupes pyridines. Il y a ainsi 3 petites transitions optiques à  $\lambda = 377, 369$  et  $362$  nm, soit à des énergies de  $3,28, 3,35$  et  $3,42$  eV. Ces transitions calculées sont proches de celle observée expérimentalement à  $385$ nm. Il est montré dans le calcul que 2 isomères de l'Alq3 donnent des résultats très similaires, indiquant que les films fins d'Alq3 en état solide sont stables et contiennent les 2 isomères.

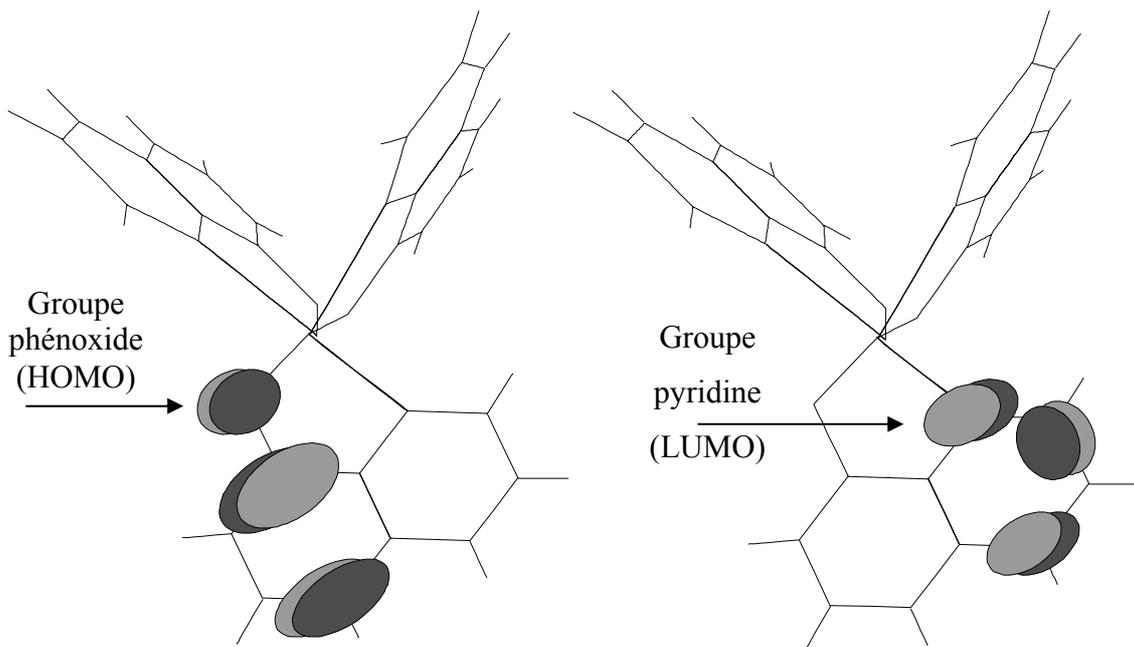


Figure 6 : localisation des orbitales remplies (HOMO) et vides (LUMO) sur l'Alq3.

La figure 7 montre les spectres d'absorption et d'électroluminescence (EL) obtenus pour l'Alq3. Les 2 spectres sont approximativement de même taille et on peut noter que l'action de l'électroluminescence soit décalée vers les plus grandes longueurs d'onde d'environ 0,4 eV (mesuré pic à pic) par rapport au spectre d'absorption. Ce décalage, connu sous le nom de décalage Franck-Condon, est dû aux grands changements énergétiques qui suit l'excitation optique. Ces variations sont dues au fort couplage électron-phonon. Ce décalage donne lieu à un large spectre d'électroluminescence et à la distribution d'énergies de piégeage dans la bande interdite HOMO-LUMO.

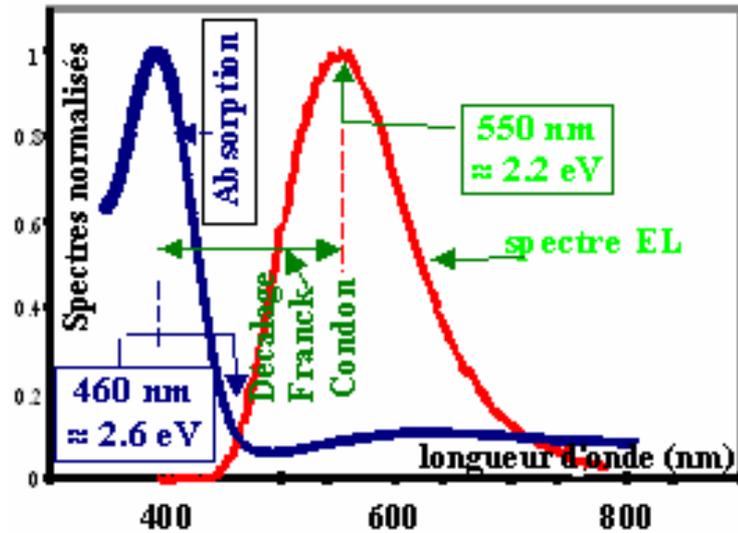


Figure 7 : spectres d'absorption et EL de l'Alq3.

III-1-b Schéma de bande généré par une macromolécule :

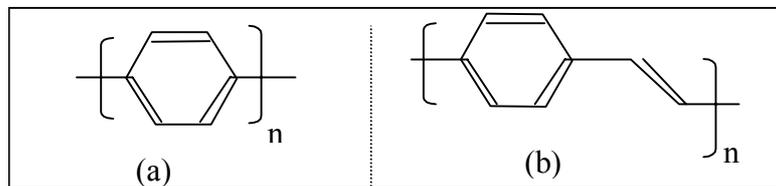


Figure 8 : structure du (a) PPP et (b) PPV (polyparaphénylène vinylène).

Afin d'établir le schéma de bande pour un polymère isolé, la théorie d'Hückel (cas de liaison forte) peut être appliquée au PPP (figure 8-a) en admettant qu'il est basé sur une chaîne de cycle benzénique ; cette technique habituellement utilisée pour les liaisons covalentes intramoléculaires peut être appliquée à ce matériau organique.

Dans un premier stade on calcule les niveaux d'énergie pour une molécule de benzène isolée, sans s'occuper des interactions avec ses voisins.

Le recouvrement entre les orbitales  $\pi$  étant moindre que celui entre orbitales  $\sigma$ , l'énergie de séparation entre les liaisons  $\pi$  et  $\pi^*$  est plus petite que celle entre  $\sigma$  et  $\sigma^*$ . Notre attention sera donc portée sur l'étude des bandes orbitales moléculaires  $\pi$  (liantes) et  $\pi^*$  (anti-liantes) entre lesquelles sont distribuées énergétiquement les plus hautes orbitales moléculaires occupées (HOMO) et les plus petites orbitales moléculaires inoccupées (LUMO). Sémantiquement, ces états sont aussi définis comme bande de valence (BV – le plus haut niveau d'énergie rempli) et bande de conduction (BC – le plus petit niveau énergétique vide ou partiellement occupé), qui sont traditionnellement présentés dans la physique du solide dans un schéma de bande de faibles liaisons [23].

Ce schéma de bande est obtenu en deux étapes. Tout d'abord les états énergétiques du benzène seul (figure 9-a) sont déterminés à une dimension en utilisant les résultats de l'application du théorème de Floquet [24]. Dans un second temps, figure 9-b, nous considérons l'état d'interactions du cycle de benzène inscrit dans une chaîne polymère, ce qui donne lieu à un éclatement des bandes  $\pi$  et  $\pi^*$  dû au couplage des orbitales moléculaires. Les calculs réalisés [25] donnent un gap final  $E_G = 2\beta_0 - 4\beta_1$ , où  $\beta_0$  est l'intégrale de transfert (aussi notée intégrale d'échange ou de résonance) entre 2 atomes de carbone situés sur le cycle (figure 9-a), et  $\beta_1$  est l'intégrale de transfert inter-benzénique et désigne le couplage des cycles adjacents en position para (figure 9-b). Cette dernière intégrale de résonance conduit à l'éclatement des niveaux associés aux fonctions d'onde de type antinodale en bandes  $\pi$  et  $\pi^*$ , chacune d'une taille de  $4\beta_1$ . La valeur théorique de  $E_G = 2\beta_0 - 4\beta_1 \approx 3$  eV est en bon accord avec la valeur expérimentale déduite du spectre UV-visible du PPP.

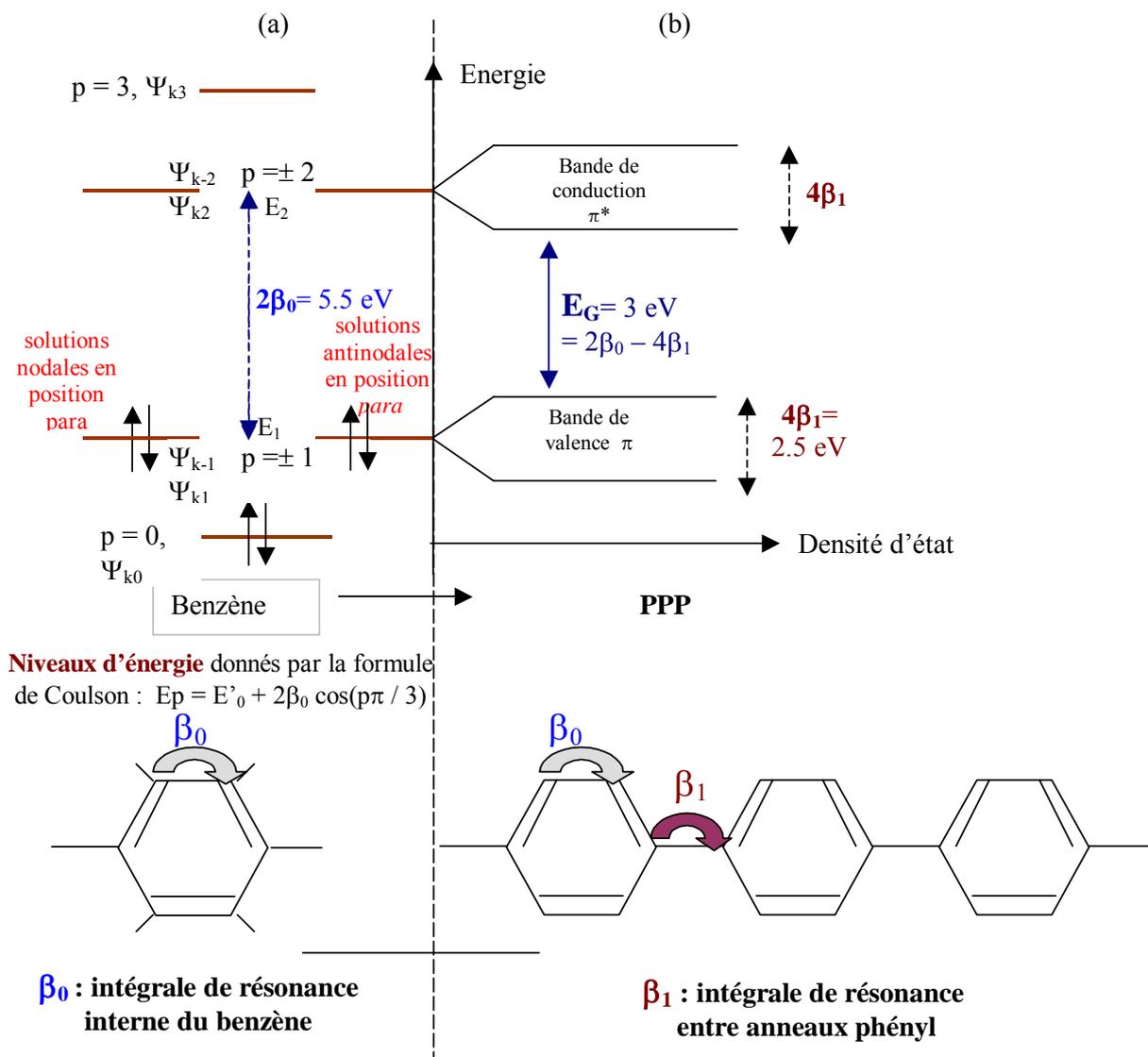


Figure 9 : niveaux d'énergie pour (a) le benzène et (b) le PPP.

### III-1-c L'absorption optique des semi-conducteurs [26]

Les propriétés optiques d'un solide sont conditionnées par son schéma de bande conventionnel tracé dans l'espace réciproque  $k$ . L'absorption d'un photon dans un solide présentant une structure de type direct (figure 10-a) est très probable du fait que cette transition électronique est seulement associée à 2 corps : électron – photon. Le photon assure la conservation de l'énergie lors de la transition entre BV (bande de valence) et BC (bande de conduction). Dans le cas d'un gap indirect (figure 10-b), la transition oblique est peu probable

du fait que 3 particules doivent être associées : électron, photon et phonon (où  $\Delta k_{\text{phonon}}$  doit être suffisamment grand pour respecter la conservation de la quantité de mouvement).

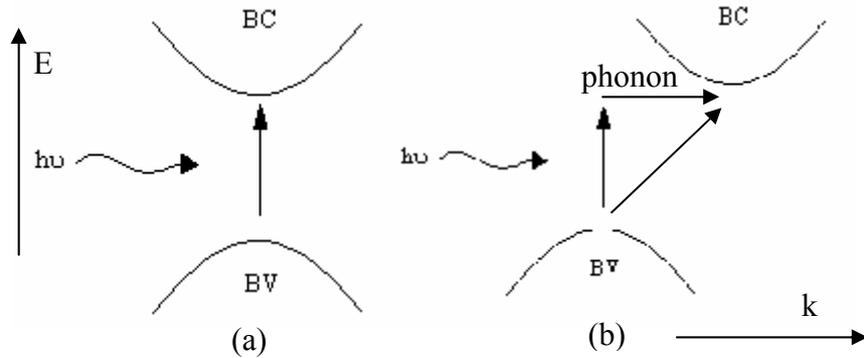


Figure 10 : transition dans un solide de type (a) verticale (gap direct) et (b) oblique (gap indirect).

Le coefficient d'absorption répond à l'équation suivante (pour les semi-conducteur SC à gap direct) :

$$\alpha(\bar{h}\omega) \cong 3.10^6 \left( \frac{m_r^*}{m_0} \right)^{3/2} \frac{(\bar{h}\omega - E_G)^{1/2}}{\bar{h}\omega} \text{ cm}^{-1} \text{ (avec les énergies en eV)}$$

Dans le cas d'un gap indirect (cas du Si), ce coefficient d'absorption se voit diminuer de 2 ordres de grandeur.

On a  $\alpha = 0$  dans un domaine de longueurs d'onde  $\lambda > \lambda_C = \frac{hc}{E_G} = \frac{1,24}{E_G(\text{eV})} (\mu\text{m})$ .

Pour la détection d'un signal, le pourcentage de lumière incidente absorbée est :

$$1 - e^{-\alpha L}, \text{ avec } L \text{ l'épaisseur de l'échantillon.}$$

Pour une forte absorption, il faut donc que  $L > \frac{1}{\alpha(\bar{h}\omega)}$ .

Une fois le coefficient d'absorption  $\alpha$  connu, on a besoin de connaître le taux de génération de paires électron – trou (e – h). On considère un faisceau optique d'intensité  $P_{OP}(0)$  (W/cm<sup>2</sup>).

Pour une valeur de x donné, on a  $P_{OP}(x) = P_{OP}(0) e^{-\alpha x}$ .

L'énergie absorbée /s.cm<sup>2</sup> dans dx, entre x et x + dx est :

$$P_{OP}(x + dx) - P_{OP}(x) = P_{OP}(0) [e^{-\alpha(x+dx)} - e^{-\alpha x}] = P_{OP}(0) e^{-\alpha x} \alpha dx.$$

Si l'énergie absorbée crée des paires e – h d'énergie  $\bar{h}\omega$ , le taux de génération en porteurs est :  $G_L = \frac{\alpha P_{OP}(0)}{\bar{h}\omega} = \alpha \Phi_0(x)$ , où  $\Phi_0$  est la densité de flux photonique au point x (/cm<sup>2</sup>.s).

Les performances dépendent de la collecte des porteurs photogénérés et donc du changement de la conductivité du matériau en fonction de l'illumination ou de l'application d'une différence de potentiel. En l'absence de champ électrique ou d'un gradient de concentration, la paire e – h se recombine et ne génère pas de signal détectable.

On définit la réponse  $R_{ph}$  (ou rendement de conversion énergétique  $\eta_e$ ) qui représente le courant produit par une certaine puissance optique :  $R_{ph} = \frac{I_L/A}{P_{OP}} = \frac{J_L}{P_{OP}}$ , avec  $J_L$  la densité de photocourant, soit  $I_L$  le photocourant produit à travers une surface A.

$$\text{Le rendement quantique est : } \eta_Q = \frac{J_L/e}{P_{OP}/\bar{h}\omega} = R_{ph} \frac{\bar{h}\omega}{e}.$$

Ce rendement nous donne combien de porteurs sont collectés pour chaque photon arrivant.

Lorsque  $\lambda < \lambda_C$ , l'énergie du photon est plus grande que  $E_G$  et le surplus d'énergie est libéré en chaleur (phénomène de thermalisation). Donc, lorsque l'énergie photonique augmente, il produit toujours le même nombre de paires  $e - h$ , d'où une diminution de  $R_{ph}$ .

Pour collecter les paires  $e - h$  photogénérées, on a besoin d'un champ électrique. Il peut être généré soit en appliquant une tension, soit en utilisant une jonction  $p - n$ . Le choix initial était le changement de la conductivité du SC par les paires  $e - h$ . La diode  $p - n$  (ou  $p - i - n$ ) est largement utilisée comme détecteur et exploite le champ électrique généré par la jonction avec une tension inverse appliquée pour collecter les électrons et les trous.

## II-2 Echelle supra-moléculaire : mobilité des porteurs et les conséquences portées aux processus de transport [25][26][27]

Nous ne considérerons pas dans ce paragraphe les mécanismes de conduction spécifiques des solides organiques lorsqu'ils se trouvent à un état plutôt isolant, où la conductivité peut être limitée par la charge d'espace, les électrodes/interfaces, et/ou se faire par niveaux pièges.

Dans un solide, la mobilité  $\mu$  est souvent déterminée par approximation de la masse effective ( $m^*$ ) sous l'hypothèse que  $B \gg kT$ , où  $B$  est la largeur de bande permise ( $B = 2\beta_1$  dans le cas du PPP). Avec cette considération,  $m^* = \frac{\hbar^2}{Ba^2}Z$ , avec  $a$  le paramètre de la cellule (si il y a un ordre local) et  $Z$  le nombre de coordination, soit le nombre de plus proches voisins. L'expression de la mobilité  $\mu = \frac{q\tau}{m^*}$  ( $\tau$  étant le temps de relaxation, l'intervalle moyen de temps entre deux collisions successives d'un électron) prend alors la forme :  $\mu = \frac{q\tau a^2 B}{\hbar^2 Z}$ . Dans le cadre des semiconducteurs organiques, et compte tenue de leur largeur de bande permise, cette expression ne peut être en fait considérée viable que pour les polymères  $\pi$ -conjugués.

## II-2-a Petites molécules ; cas des systèmes à bandes permises étroites ( $B \ll kT$ )

Les solides moléculaires présentent en fait d'étroites bandes permises car les interactions intermoléculaires s'opèrent par l'entremise de faibles liaisons de Van der Waals et du recouvrement limité des orbitales. L'approximation de la masse effective ne peut plus par ce fait être appliquée pour évaluer la mobilité des charges.

En admettant que toute collision est isotrope (les différentes composantes moyennes de la vitesse  $v$  de l'électron dans l'espace des  $k$  sont donc égales), et que le temps de relaxation, à une énergie  $E$ ,  $\tau(E)$  est équivalent au temps moyen entre 2 collisions, nous pouvons utiliser la formule générale pour la mobilité :  $\mu(E) = \frac{q \tau(E) v_x^2}{kT}$  [29].

Le libre parcours moyen d'un électron étant :  $l = \tau v_x$ , on a  $\mu = \frac{q}{kT} \langle \tau v_x^2 \rangle = \frac{ql}{kT} \langle v_x \rangle$ .

Comme  $v_x = \frac{1}{\hbar} \frac{\Delta E}{\Delta k_x}$ , et en considérant que la largeur de bande permise est  $B$ , nous avons  $\Delta E \approx B$ , et puisque  $\Delta k \approx 1/a$  (ordre de grandeur de la largeur d'une zone de Brillouin dans l'espace réciproque, et correspondant à une largeur  $B$  de bande permise) nous obtenons  $v_x \approx \frac{Ba}{\hbar}$ , soit en d'autre terme :  $\mu = \frac{ql}{kT} \frac{Ba}{\hbar}$ .

Afin d'avoir une conduction entre les états délocalisés, la relation  $l > a$  doit être vérifiée (Ioffe et Regel, 1960 [30]). Nous obtenons alors la condition :  $\mu > \frac{qa^2 B}{kT \hbar}$ .

Avec une largeur de bande permise  $B \approx kT$ , nous obtenons finalement :  $\mu > \frac{qa^2}{\hbar}$ .

En prenant  $a \approx 5.10^{-8}$  cm ( $a$  représente la distance intermoléculaire, qui est légèrement plus grande que les liaisons covalentes), nous devrions avoir  $\mu \geq 1$  à  $10$   $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ . Or, dans le cas des solides moléculaires  $\mu \ll 1$   $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  ( $\mu \approx 5.10^{-5}$   $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  dans l'Alq3), et nous

n'obtenons donc pas l'inégalité requise (i.e.  $\mu \geq 1$  to  $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) pour avoir une conduction entre états délocalisés.

## II-2-b Polymères $\pi$ -conjugués

Dans ce cas, l'approximation de la masse effective est acceptable puisque  $B \approx 1 - 3 \text{ eV}$   $\gg kT \approx 0,026 \text{ eV}$  à température ambiante. En accord avec la condition Ioffe et Regel, B doit être plus grand que  $\Delta E$  ( $\Delta E \approx \frac{\hbar}{\tau}$  selon le principe de Pauli). Pour permettre une conduction dans ces bandes, l'inéquation  $\mu = \frac{q\tau a^2 B}{\hbar^2 Z} > \frac{q\tau a^2 \Delta E}{\hbar^2 Z} \approx \frac{qa^2}{\hbar Z}$  doit être vérifiée.

L'inégalité  $\mu > \frac{qa^2}{\hbar Z}$  est donc la condition finale pour obtenir une conductivité dans les bandes délocalisées de taille B.

Pratiquement a est de l'ordre de plusieurs Å (longueur d'une liaison forte dans un polymère  $\pi$ -conjugué), et  $Z \approx 2$ . La condition résultante est ainsi  $\mu > 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Comme la valeur observée pour ces polymères est typiquement de l'ordre de  $\mu \approx 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , nous pouvons en conclure que le transport ne s'effectue probablement pas par l'intermédiaire de ces bandes délocalisées.

## II-2-c Conséquences

Nous devons donc constater que dans tous les semiconducteurs organiques, la mobilité de charge intervient principalement dans des états autres que ceux des bandes délocalisés (cas des semiconducteurs inorganiques). En effet, les matériaux organiques sous forme solide apparaissent sous forme amorphe, sans un arrangement organisé du réseau moléculaire, comportant un désordre important et de nombreuses impuretés. En approfondissant le sujet, le fort couplage entre électron et réseau génère des quasi-particules dans la forme solide appelées polarons. Pour ces raisons, de nombreux niveaux localisés prennent forme dans le schéma de bande des semiconducteurs organiques, et la mobilité entre ces états localisés,

séparés par une énergie  $U$ , est possible par application d'une énergie d'activation. La mobilité peut ainsi être exprimée par la relation :  $\mu = \mu_0 \exp\left[-\frac{U}{kT}\right]$ .

Selon l'origine de ces états localisés,  $U$  peut être l'énergie :

- qui sépare 2 niveaux adjacents dans les queues de bande. Ces niveaux sont associés au désordre géométrique trouvé dans les semiconducteurs amorphes [31],
- qui sépare 2 pièges adjacents où la conduction se fait via les pièges [32] induits par des impuretés ou des défauts structuraux qui insèrent des niveaux dans la bande interdite,
- ou par un mécanisme introduit par Emin [33] dans la théorie du transport polaronique : le transport s'effectue lorsque deux puits adjacents présentent simultanément le même niveau d'énergie.

Il est aussi bon de considérer que la mobilité est thermiquement activée selon la loi classique  $\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\frac{U}{kT}\right]$ , qui peut être appliquée. Cependant, des modèles plus élaborés ont été développés pour tenir compte d'autres concepts physiques : par exemple, lorsqu'un saut ne peut intervenir entre 2 états localisés adjacents de différence énergétique trop importante, mais entre 2 niveaux non-adjacents séparés par une faible énergie, la distance de saut entre sites peut être optimisée, ce qui conduit à la loi estampillée « VRH » (Variable Range Hopping) ; la conductivité prend alors la forme  $\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}$ .

Dans la majorité des cas, nous pouvons supposer que la résistivité  $\rho$  peut être exprimée en utilisant la formule générale [35] :  $\rho = BT^{-m} \exp(T_0/T)^x$ .

Nous pouvons noter que  $(T_0/T)^x = (T_0^x T^{1-x})/T = \varepsilon(T)/T$ , soit :

- lorsque  $x = 1$ ,  $\varepsilon(T) = T_0 = \text{constante}$ , on décrit un régime thermiquement activé où  $\rho = \rho_0 \exp(\Delta E/kT)$ , avec  $\Delta E = k T_0$ ,

- lorsque  $x = 1/4$ ,  $\varepsilon(T) = (T_0^x T^{3/4})$ , où  $\varepsilon(T)$  décroît avec  $T$ , on obtient un comportement caractéristique de VRH, avec l'énergie d'activation  $k\varepsilon(T)$  qui diminue avec  $T$ ,
- et lorsque  $x = 1/2$ , la relation de la conductivité devient  $\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^{1/2}$ . Cette loi correspond à celle obtenue dans le modèle du polaron transverse où un dopant s'intercale entre 2 chaînes polymères conjugués [38]. Cette loi est aussi obtenue avec diverses hypothèses [25] : modèle de métal granulaire de Sheng et modèle d'Efros-Shklovskii remanié par les calculs impliquant les effets coulombiens.

On peut noter que pour la modélisation des mobilités de dérive des trous dans les polymères, Bässler suggéra le « formalisme du désordre » [34], où le phénomène de transport de porteur est quantitativement analysé en utilisant la méthode Monte – Carlo. L'équation de Bässler – Borsenberger donne l'énergie de formation du polaron, la mobilité du porteur de charge dans un solide moléculaire désordonné, la dépendance de la température sur le taux de « hopping »  $v_{ij}$  entre les sites  $i$  et  $j$  de potentiels  $\varepsilon_i$  et  $\varepsilon_j$ , et l'énergie effective d'activation d'Arrhenius  $\Delta^{\text{eff}}$ .

### II-3 Echelle nanométrique et diffusion excitonique

Il existe certains cas limites conduisant à l'apparition d'agrégats pour de nombreuses molécules. Initialement, nous pouvons considérer un dimère constitué par 2 molécules identiques proches l'une de l'autre mais non liées par une liaison chimique. On peut observer des changements spectroscopiques du système dimère par rapport à une molécule isolée dus aux interactions intermoléculaires. Il apparaît donc un éclatement de la transition initiale en deux transitions dues aux 2 orientations possibles des 2 molécules. Cependant, selon les 2 arrangements classiques permis des 2 molécules formant notre dimère, une des 2 transitions est interdite :

- pour une orientation « tête à queue » des 2 molécules (agrégat J, symbolisant l'orientation tête à queue), montrée figure 11-a, le moment de transition qui correspond à l'addition des deux moments de transition (moment  $M^+$  correspondant à l'énergie  $E^+$ ) donne lieu à une

transition permise (indiquée par la flèche pleine) ; au contraire, lorsqu'ils s'annulent l'un l'autre (moment  $M_-$  correspondant à l'énergie  $E_-$ ) il en résulte une transition interdite (flèche en pointillée),

- pour une orientation parallèle des molécules (agrégat H, H rappelant la disposition géométrique des deux molécules), figure 11-b, un résultat inverse est obtenu pour les deux positions de Gauss possibles pour les dipôles.

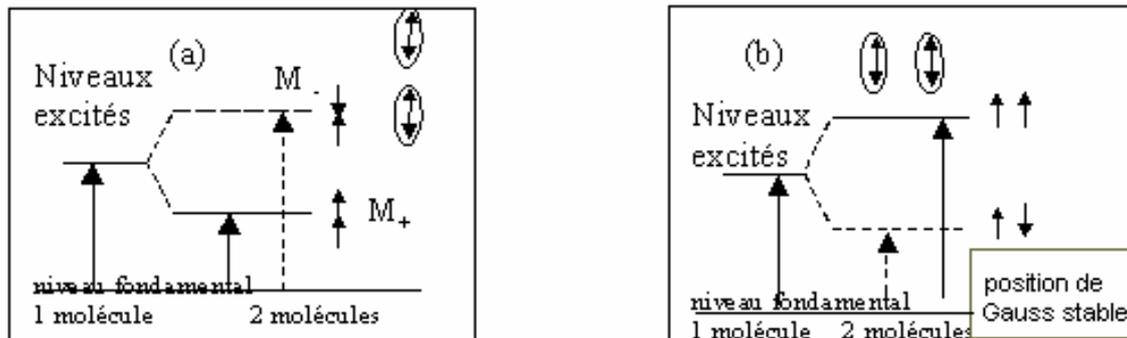


Figure 11 : (a) arrangement « tête à queue » : décalage vers le rouge ; (b) arrangement parallèle : décalage vers le bleu.

Les transitions associées à l'absorption optique ainsi que l'émission spontanée (fluorescence due à la recombinaison directe des paires électron-trou) sont représentées figure 12 pour les 2 molécules séparées ou couplées (dans le cas des agrégats). Si les moments dipolaires des 2 molécules sont parallèles entre eux et perpendiculaires à leurs axes (agrégat H), figure 12-a, la transition permise s'opère vers le niveau le plus haut, donnant un décalage vers le bleu. Les transitions vers le niveau plus bas sont interdites, si bien que la relaxation s'opère du niveau le plus haut vers le niveau le plus bas : la fluorescence correspondante est alors très faible et pénalise l'électroluminescence. Cependant, une fois que le système a relaxé, le retour des états excités au niveau fondamental reste improbable, si bien que cette excitation (l'exciton) peut diffuser sur des distances relativement longues ( $\approx 100\text{nm}$ ). Cette configuration profite donc à l'effet photovoltaïque : plus grande sera la longueur de diffusion des excitons, et meilleure sera la séparation des charges s'opérant par la présence d'un champ électrique qui peut être généré à une distance éloignée du site de création de l'excitation.

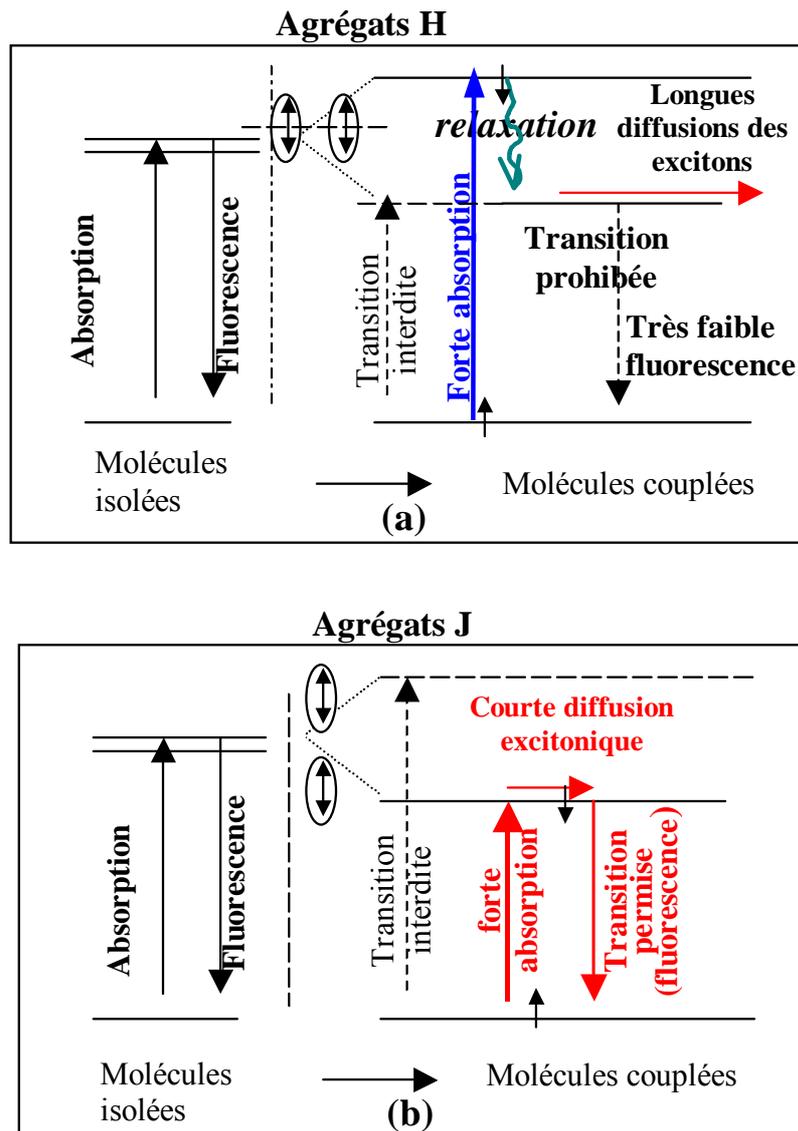


Figure 12 : transitions et diffusion des excitons pour : (a) agrégats H, et (b) agrégats J.

Dans le cas où les moments dipolaires des 2 molécules sont alignés (agrégat J), c'est entre le niveau fondamental et le niveau de plus basse énergie que l'absorption et l'émission se produisent (figure 12-b). Cette disposition moléculaire profite au phénomène de l'électroluminescence au dépend d'une conversion photovoltaïque. Les excitons peuvent se recombiner aisément, n'assurant qu'une faible distance de diffusion de l'excitation. Les chances réduites à l'exciton de rencontrer un centre actif, tel un volume d'une hétérojonction p-n, amenuisent grandement la séparation des charges qui s'opère sous l'influence d'un tel potentiel.

Nous avons donc vu que pour obtenir la fluorescence (et aussi l'électroluminescence), un arrangement tête à queue des moments dipolaires des molécules est souhaitable dans les matériaux condensés mis en œuvre. Dans les systèmes photovoltaïques, de part leur longueur de diffusion excitonique réduite, les agrégats J doivent être évités. Des matériaux comportant des agrégats H sont par contre bien plus favorables à une séparation électron – trou optimale (d'où une forte recherche apportée dans le domaine des matériaux du type cristal-liquide dans la composante photovoltaïque).

## II-4 Effets à l'échelle de la micro-structure

### II-4-a Pertes optiques

Lorsqu'un signal optique est injecté dans un solide cristallin, des pertes optiques peuvent être produites par diffusion de la lumière par le réseau cristallin. Afin d'estomper cette perte, les matériaux organiques sont souvent traités thermiquement à des températures proches de leur transition vitreuse pour obtenir une phase amorphe (par exemple, les polyimides utilisés comme matériau hôte dans les modulateurs électro-optiques sont recuits dans un premier temps sur une plaque chauffante à 120°C pendant 30 min puis dans un four à 300°C pendant au moins 1 heure). Dans le cas des OLEDs (organic light emitting diodes), où un signal lumineux doit être extrait des couches organiques, l'usage de matériaux amorphes est des plus utile.

La qualité de la surface d'injection ou d'extraction lumineuse est aussi importante. La rugosité ( $R$ ), qui est définie par la différence entre les points le plus haut et le plus bas de cette surface, est la caractéristique généralement employée. Par exemple, dans le cas d'un guide optique réalisé dans un polyimide,  $R = 87\text{nm} \pm 9\text{nm}$  sur un matériau non traité (figure 13-a). Pour un polyimide traité ioniquement avec un procédé RIBE (Reactive Ion Beam Etching) avec des ions oxygène  $O^+$  d'énergie  $E = 6\text{ keV}$  et une densité de courant  $J = 0,5\text{ mA/cm}^2$  (figure 13-b), nous obtenons  $R = 24\text{nm} \pm 3\text{nm}$ . Dans le cas d'un traitement IBAE (Ion Beam Assisted Etching) avec des ions  $O^+$  d'énergie  $E = 6\text{ keV}$  et une densité de courant  $J = 0,5\text{ mA/cm}^2$  (figure 13-c), nous avons  $R = 11\text{nm} \pm 2\text{nm}$ . Nous pouvons conclure que l'application d'un faisceau d'ions sur nos surface est efficace pour polir les surface de sortie et d'entrée des composants.

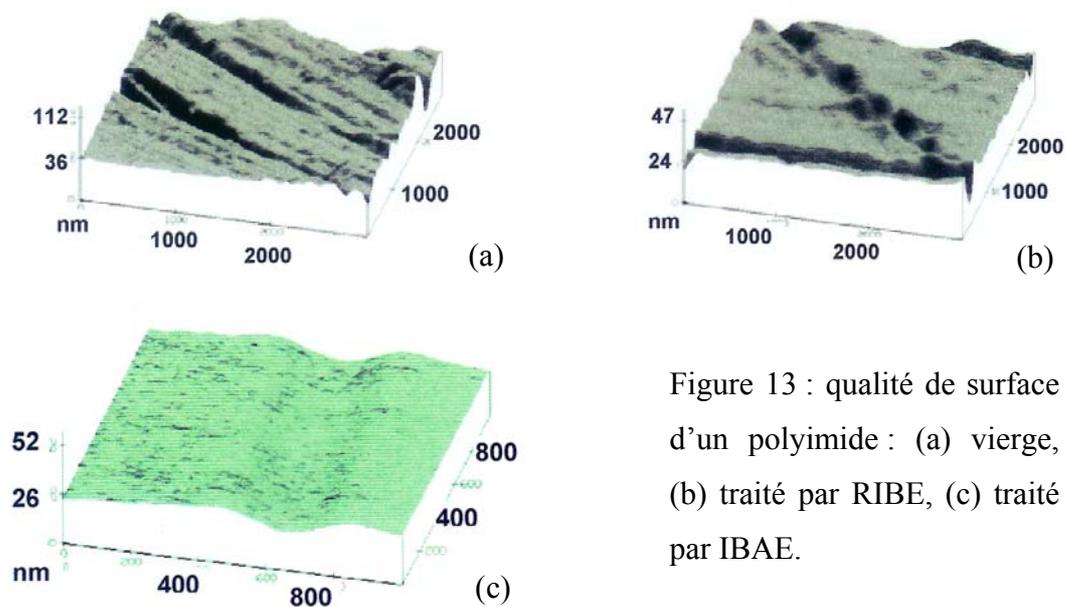


Figure 13 : qualité de surface d'un polyimide : (a) vierge, (b) traité par RIBE, (c) traité par IBAE.

#### II-4-b Améliorations de l'absorption [35]

Nous allons prendre pour exemple le cas d'un oligomère de thiophène, l'octathiophène ( $\alpha$ -8T). Les propriétés de l' $\alpha$ -8T ont démontré une grande variation selon l'orientation moléculaire des films déposés sur un substrat. Il a été réalisé une jonction p-n à base respectivement d'une couche d' $\alpha$ -8T et d'un dérivé du pérylène « sandwichée » entre une anode d'ITO (Indium Tin Oxyde) et une cathode d'aluminium (Al). Sous illumination monochromatique entre 400 et 600nm, un photocourant est généré entre les électrodes de cette cellule. Ce courant augmente d'un facteur 10 lorsque les molécules d' $\alpha$ -8T passent d'une orientation perpendiculaire au substrat à une orientation parallèle à celui-ci. Cet effet n'est pas seulement imputable à l'amélioration des propriétés de transport dans l' $\alpha$ -8T, mais aussi à un meilleur couplage entre les molécules et la lumière incidente (soit une amélioration de l'absorption optique).

## II-4-c Amélioration du transport des charges à proximité des interfaces

Dans ce cadre, divers traitements physiques peuvent être envisagés. Le plus commun est un traitement thermique par variation de la température du substrat. En utilisant cette technique, une étude complète a été réalisée sur des films de para-sexiphényle [36]. Il a été observé une transition structurale ordonnée-désordonnée à 290°K, et la formation d'un arrangement cristallin pour des dépôts à très faible vitesse (0,1 angström/sec) et sur des substrats chauffés à 200°C (de taille *ca.* de 2µm). La nature du substrat peut aussi avoir une incidence sur les structures : des substrats cristallins (silicium) tendent à accroître la cristallinité par rapport à des substrats amorphes tels que le verre.

De plus l'insertion d'une fine couche de phtalocyanine de cuivre (CuPc) ou de complexe à transfert de charge de type poly(3,4-ethylenedioxy thiophène) et poly(4-styrenesulfonic acid) (PEDOT-PSS) détaillé figure 14, peut agir comme une couche d'injection de trous (HIL : Hole Injection Layer) et aplanir la surface de l'anode d'ITO. Cette couche empêche aussi l'apparition de court-circuits électriques et réduirait la diffusion de l'oxygène et de l'indium provenant de l'anode.

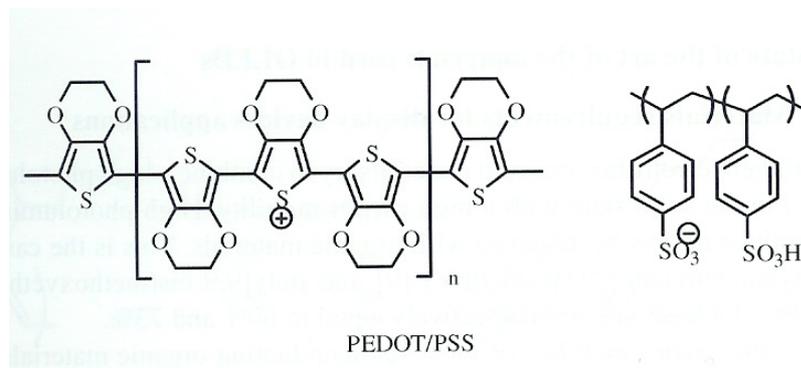


Figure 14 : structure chimique du PEDOT-PSS.

Une intervention physique, basée sur le procédé de dépôt assisté par faisceau d'ions (IBAD : Ion Beam Assisted Deposition), peut aussi être envisagée. Ce procédé permet d'une part une modification de la nature du matériau traité et d'autre part une amélioration de la qualité des interfaces :

- effets sur les interfaces (ITO/couche active) : le bombardement ionique agit sur le processus de nucléation durant les premières étapes de croissance du film [37]. Le résultat

obtenu (figures 15-a pour l'injection de trou sans IBAD et 15-b pour l'injection des trous avec IBAD) est une limitation des volumes vides (porosités) à l'interface entre le substrat d'ITO et le film assisté durant son dépôt, soit une augmentation de la surface de contact entre substrat et film. Une augmentation de l'injection des trous est donc espérée au niveau de l'anode,

- effets sur la couche : les modifications micro-structurales produites par l'IBAD sont la densification de la zone 1 du modèle de Thornton [38], les atomes incidents remplissant les vides. Ces effets incluent un recul des atomes du film, des déplacements latéraux, et la compression du réseau vers une configuration plus dense.

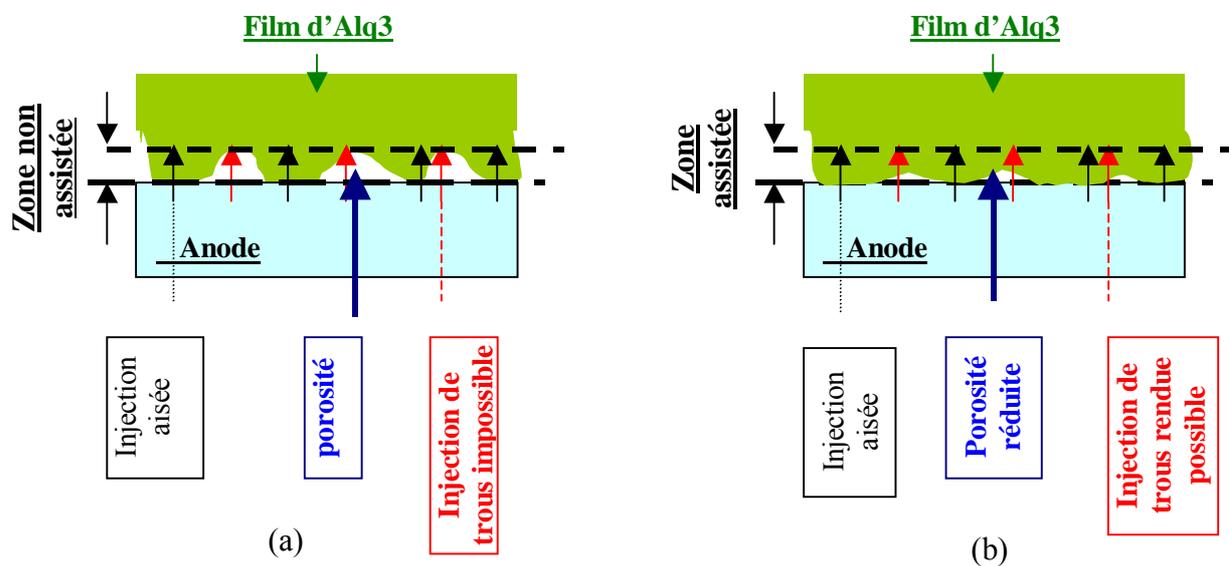


Figure 15 : injection de porteurs (a) sans IBAD, et (b) avec IBAD.

### III - Circuit électrique basé sur une jonction p-n illuminée ; paramètres photovoltaïques

Dans cette étude, nous considérerons une jonction pn avec des contacts métalliques ohmiques. Nous avons en général un contact ohmique entre un métal et un matériau organique lorsque le travail de sortie  $W_s$  du métal est supérieur au niveau de Fermi de la couche organique. Une vision plus réaliste montre un décalage des niveaux électroniques à l'interface, ce qui affecte l'injection des charges. Il a été observé les effets électroniques

associés au dépôt d'une molécule organique sur un métal [39]. Pour le transport des charges, la position des niveaux d'énergie à l'interface métal – organique est très révélatrice. En utilisant l'UPS (UV photoelectron spectroscopy), on mesure les niveaux d'énergie directement à l'interface. On s'aperçoit alors de la présence d'un dipôle à l'interface oligomère ( $\delta^+$ ) – métal ( $\delta^-$ ). Les niveaux du vide ne sont plus alignés comme cela est présenté figure 16.

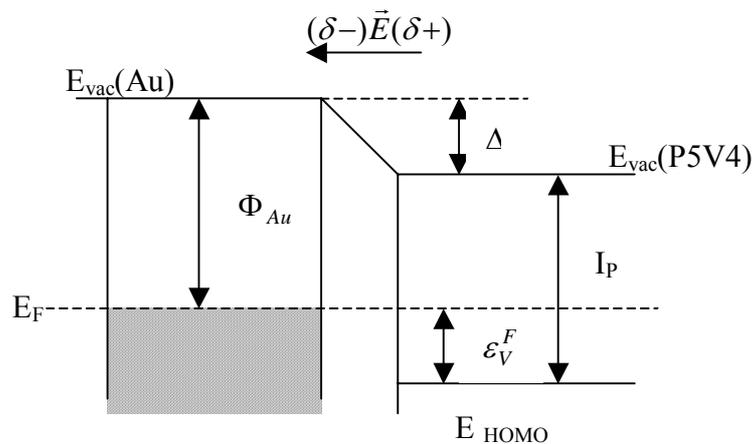


Figure 16 : décalage des niveaux du vide à l'interface métal-couche organique.

L'explication de la présence de ce champ électrique reste encore sujet à discussion. On montre qu'une, ou très peu de couches moléculaires sont impliquées. Ce décalage affecte directement l'injection de trous par la barrière  $\epsilon_V^F$ . L'injection de trous de la couche d'Au vers l'organique est rendue plus difficile, mais dans le cadre d'une application photovoltaïque, l'extraction des trous est améliorée. Dû à ce décalage, toujours négatif dans les différents cas étudiés : P5V4 (oligomère non substitué) / Au ou Ag (-1eV ou -0.4eV), et MEH-phenylene-vinylene oligomer OPV5 / Au ou Ag (-1.2eV ou -0.5eV), la barrière d'injection de trous est presque insensible au travail de sortie  $\Phi_s$  de l'électrode et à l'énergie d'ionisation  $I_p$  de l'oligomère.

### III-1 – Rappels : les équations des courants d'obscurité de la jonction PN.

#### III-1-1 Expression générale de la densité de courant dans un semiconducteur.

Dans un cristal à l'équilibre ou hors équilibre thermodynamique, la concentration des porteurs est donnée par (cas des électrons par exemple) :

$$n = n_I \exp\left(\frac{E_{FN} - E_I}{kT}\right) \quad (1)$$

( $E_{FN}$  : niveau de Fermi des électrons pour le système en équilibre thermodynamique, qui devient le pseudo niveau de Fermi défini en fait par la formule donnée hors équilibre thermodynamique).

La densité de courant due aux électrons est :

$$\vec{j}_n = qD_n \overrightarrow{\text{grad}}n + qn\mu_n \vec{E} \quad (2)$$

Le champ électrique total est tel que  $\vec{E} = \frac{1}{q} \overrightarrow{\text{grad}}E_I(r)$  (3).

A partir de (1), qui donne par exemple après dérivation par rapport à x :

$$\frac{dn}{dx} = \frac{n_I}{kT} \left[ \frac{d}{dx}(E_{FN} - E_I) \right] \exp\left(\frac{E_{FN} - E_I}{kT}\right) = \frac{n}{kT} \left[ \frac{d}{dx}(E_{FN} - E_I) \right], \text{ on peut écrire :}$$

$$\overrightarrow{\text{grad}}n = \frac{n}{kT} \left[ \overrightarrow{\text{grad}}E_{FN} - \overrightarrow{\text{grad}}E_I \right] \quad (4).$$

En reportant (3) et (4) dans (2) on a avec  $\mu_n = \frac{q}{kT} D_n$  :

$$\vec{j}_n = n\mu_n \overrightarrow{\text{grad}}E_{FN} \quad (5).$$

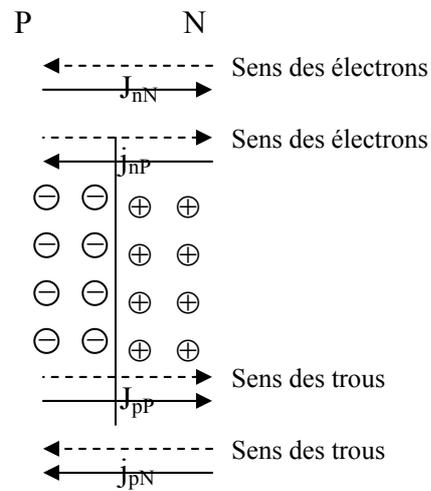
On obtient de même pour  $j_p$  :  $\vec{j}_p = p\mu_p \overrightarrow{\text{grad}}E_{FP}$  (5').

### III-1-2 Densité de courant dans une jonction PN.

a – Cas où il n’y a pas de polarisation appliquée, ni de perturbation extérieure :  $E_{FN} = E_{FP} =$  Constante.

Selon (5) et (5’), on a  $j_n = j_p = 0$  :  $j_n = 0$  ne signifie pas qu’il n’y a pas de courant électronique, mais simplement que la résultante des courants électroniques est nulle (de même pour  $j_p$ ).

En réalité on a :  $j_n = J_{nN} + j_{nP}$ , où  $J_{nN}$  est le courant de diffusion des majoritaires de N vers P. Il correspond aux quelques électrons de la zone N qui ont pénétré dans la zone de charge d’espace (ZCE) avec une énergie suffisante (acquise par agitation thermique) pour franchir la barrière de potentiel interne de hauteur  $qV_{b0}$  : la densité des électrons qui ont une telle énergie étant proportionnelle à  $\exp\left(-\frac{qV_{b0}}{kT}\right)$ , la densité de courant correspondante est de la forme :  $J_{nN} = J_{n0} \exp\left(-\frac{qV_{b0}}{kT}\right)$  (6).



Pour sa part,  $j_{nP}$  est le courant dû aux électrons minoritaires de la zone P : lorsque de tels électrons pénètrent dans la ZCE, le champ interne les propulse dans la zone N (en recevant l’énergie  $eV_{b0}$ ); ces électrons, générés par ionisation thermique, ont une concentration qui ne dépend que de la température T, tout comme la densité de courant correspondante.

De même,  $j_p = J_{pP} + j_{pN}$ , où  $J_{pP}$  est le courant de diffusion des trous majoritaires de P vers N, alors que  $j_{pN}$  représente le courant des trous (minoritaires dans N), qui va de N vers P.

On a ainsi avec  $j_n = j_p = 0$  :

$$\vec{J}_{total} = \vec{J}_n + \vec{J}_p = 0 \quad (7).$$

Autre façon d'appréhender :

Le courant total des majoritaires, qui est un courant de diffusion s'écrit :

$\vec{J}_D = \vec{J}_{nN} + \vec{J}_{pP}$  ; c'est un courant direct, dirigé de P vers N de la forme :

$$J_D = J_0 \exp\left(-\frac{qV_{b0}}{kT}\right).$$

Il est opposé au courant total des minoritaires (dit de saturation) qui est un courant

inverse :  $\vec{J}_S = \vec{J}_{nP} + \vec{J}_{pN}$ .

En résultante, on a  $\vec{J}_D + \vec{J}_S = 0 = \vec{J}_{total}$  (7') : résultat identique à (7).

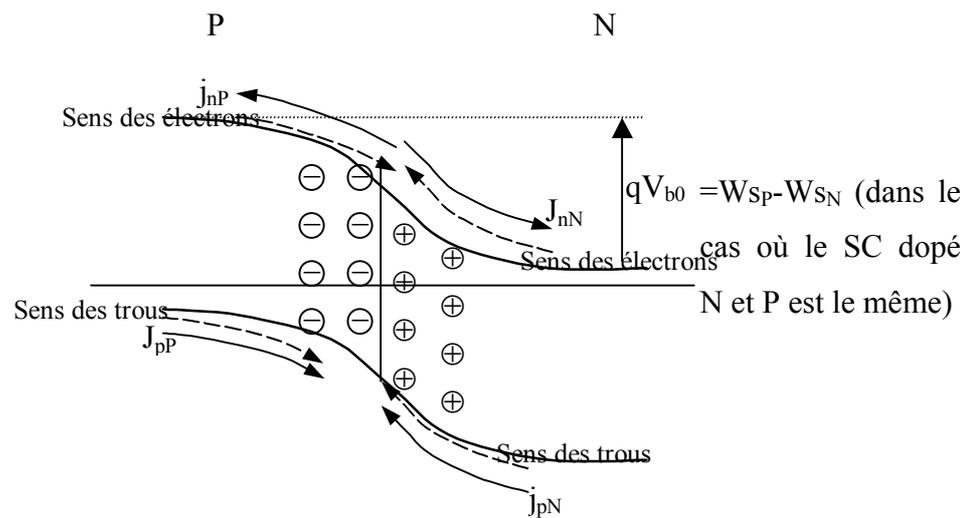
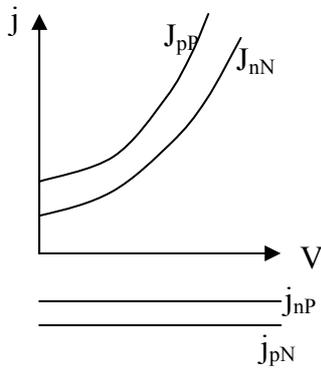


Figure 17 : différents courants opérant dans une jonction p-n

b- Avec une polarisation passante (polarisation positive sur P).



La présence de la polarisation passante  $V_f$  ( $V = V_f > 0$ ) ne modifie pas les courants de minoritaires  $j_{nP}$  et  $j_{pN}$  ;  $j_s$  conserve la même valeur qui est telle que  $|j_s| = |(J_D)_{V_f=0}| = J_0 \exp\left(-\frac{qV_{b0}}{kT}\right)$ .

Par contre  $J_D$  augmente du fait que la barrière de potentiel ne vaut plus que  $q(V_{b0} - V_f)$ , si bien que :

$$J_D = J_0 \exp\left(-\frac{q[V_{b0} - V_f]}{kT}\right) = J_0 \exp\left(-\frac{qV_{b0}}{kT}\right) \exp\left(\frac{qV_f}{kT}\right)$$

Le courant résultant est  $\vec{J} = \vec{j}_{total} = \vec{J}_D + \vec{j}_s$  ; comme  $\vec{J}_D$  et  $\vec{j}_s$  sont antiparallèles, on a :

$$(8) \quad J = J_D - j_s = j_s \left[ \exp\left(\frac{qV_f}{kT}\right) - 1 \right] \text{ (courant passant qui va de P vers N).}$$

Par ailleurs, on peut montrer (avec des notations classiques), que :

$$j_s = qn_i^2 \left( \frac{D_{nP}}{L_{nP}N_a} + \frac{D_{pN}}{L_{pN}N_d} \right).$$

c - Avec une polarisation dans le sens inverse ( $V = -V_i < 0$ ),  $j_s$  reste inchangé ; par contre la barrière de potentiel est encore augmentée pour les majoritaires, et on a :

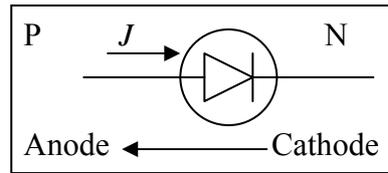
$$J_D = J_0 \exp\left(-\frac{q[V_{b0} + V_i]}{kT}\right) = J_0 \exp\left(-\frac{qV_{b0}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{qV_i}{kT}\right), \text{ soit } J_D = j_s \exp\left(-\frac{qV_i}{kT}\right) < j_s ; \text{ le}$$

courant résultant est dans le sens de  $\vec{j}_s$  : il va de N vers P (sens bloquant) et on a :

$$J = J_s - J_D = j_s \left[ 1 - \exp\left(-\frac{qV_i}{kT}\right) \right].$$

d - En fait, en adoptant les sens positifs de mesure comme indiqué sur la figure ci-contre, l'expression algébrique du courant est donnée par la même expression générale (que  $V$  soit une polarisation directe [ $V=V_f$ ] ou inverse [ $V=-V_i$ ]) :

$$J = j_s \left[ \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (9)$$



On voit tout de suite que lorsque  $V = -V_i < 0$ , on a rapidement lorsque  $V_i$  augmente que  $\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{qV_i}{kT}\right) \ll 1$ , et en polarisation inverse on a donc :

$$J = -j_s.$$

### III-2 – Etude de la jonction PN sous éclairage.

Lorsqu'on soumet une jonction PN dont les contacts ont été métallisés (contact supposé ohmique) à un rayonnement lumineux (solaire typiquement), une différence de potentiel (ddp) apparaît aux bornes de la jonction ; si on ferme sur une résistance de charge  $R_C$  le circuit issu de ces bornes, il circule un courant qui est une fonction du flux lumineux incident et de la résistance.

#### III-2-1 Représentation du système en court-circuit et dans l'obscurité

Les niveaux de Fermi sont alignés sur la même ligne horizontale et la barrière qui empêche les porteurs majoritaires de s'écouler est  $qV_{b0} = W_{Sp} - W_{Sn}$  ( $=W_{anode} - W_{cathode}$ , dans le cas où les contacts sont ohmiques), où  $W_{Sp}$  et  $W_{Sn}$  sont les travaux de sortie des semi-conducteurs de type p et n (figure 18). Avec l'indexation 0 lorsqu'on est dans l'obscurité, les courants d'électrons et de trous résultants sont respectivement :

$\vec{j}_{0n} = \vec{j}_{0nN} + \vec{j}_{0nP} = 0$  (les modules des courants de majoritaires et de minoritaires électroniques sont égaux), et

$$\vec{j}_{0p} = \vec{j}_{0pP} + \vec{j}_{0pN} = 0 \text{ (idem pour les courants de trous).}$$

Le courant résultant global est nul :  $\vec{j}_0 = \vec{j}_{0n} + \vec{j}_{0p} = 0$ , et nous pouvons écrire :

$\vec{j}_0 = (\vec{J}_{0nN} + \vec{J}_{0pP}) + (\vec{j}_{0nP} + \vec{j}_{0pN}) = \vec{J}_{Maj} + \vec{j}_s$ , avec  $\vec{J}_{Maj}$  le courant des porteurs majoritaires et  $\vec{j}_s$  le courant de saturation des minoritaires.

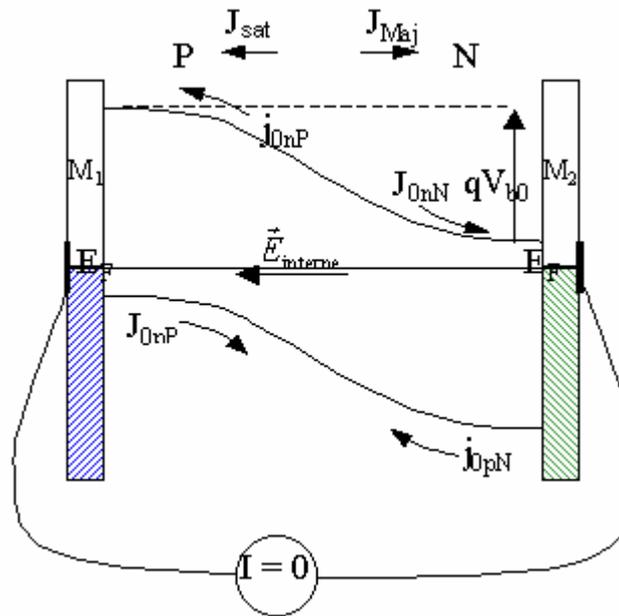


Figure 18 : densités de courant d'une jonction pn en court-circuit et dans l'obscurité.

### III-2-2 Représentation du système en court-circuit sous rayonnement

Les métaux d'électrodes étant encore réunis par un fil de connexion, leurs niveaux de Fermi restent alignés ; par contre, la jonction étant soumise à un rayonnement, les niveaux de Fermi des zones irradiées deviennent des pseudo-niveaux de Fermi (figure 19).

La concentration des porteurs majoritaires étant relativement peu modifiée dans les zones N et P par l'effet de l'irradiation, les densités de courant  $J_{Maj}$  associées à ces porteurs conservent sensiblement les mêmes valeurs que dans l'obscurité :  $J_{Maj} = J_{0nN} + J_{0pP}$ .

Par contre, dans les zones N et P, la concentration des minoritaires est fortement augmentée par l'effet du rayonnement, et les densités de courant associées augmentent et deviennent  $j_{nP}$  et  $j_{pN}$  telles que  $j_{nP} \gg j_{0nP}$  et  $j_{pN} \gg j_{0pN}$ .

Un courant lié à l'augmentation de ces courants de minoritaires apparaît ainsi, et en résultante, on obtient pratiquement un seul courant de minoritaires ; il est tel que la densité de courant, qui est donc non nulle maintenant, soit de la forme :  $j \approx j_{nP} + j_{pN}$ .

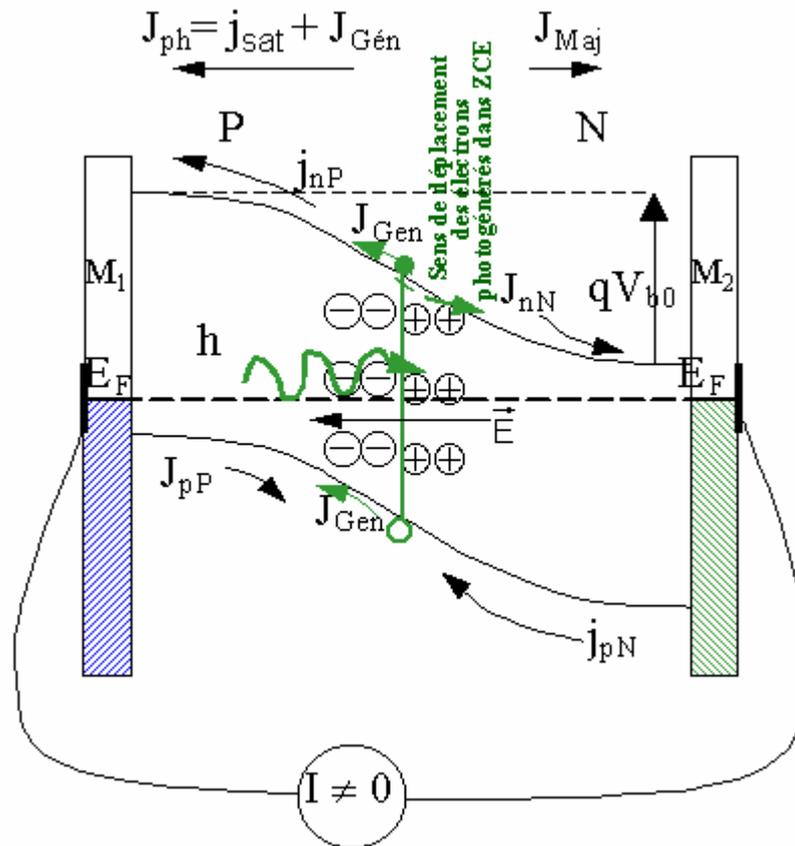


Figure 19 : densités de courant dans une jonction pn en court-circuit et sous illumination.

Dans le raisonnement, on doit tout de même remarquer deux points importants :

- seuls les porteurs minoritaires produits, lors de la génération des paires électron-trou par le rayonnement dans les zones P ou N, à une distance  $d \leq 3L_D$  pourront être pris en charge par le champ qui règne dans la zone de transition pour les propulser dans des directions opposées ( $L_D$ : longueur de diffusion des porteurs, et distance  $d$  mesurée par rapport à la limite de la ZCE). C'est ce mécanisme qui explique l'origine physique du courant de minoritaires, qui va de la zone N vers la zone P, et qui est ici, sous rayonnement, souvent appelé courant de diffusion :  $j_{diff} \approx j_{nP} + j_{pN}$ . Pour être rigoureux, il faudrait aussi tenir

compte du courant de recombinaison qui peut avoir lieu dans la zone de charge d'espace, et que l'on néglige ici.

- on n'a pas, jusqu'alors, tenu compte de la génération sous l'effet du rayonnement des paires électrons-trous dans la zone de transition (ZCE) : comme on peut le voir sur le schéma, sous l'influence du champ interne  $\vec{E}$  dans la ZCE, les électrons photogénérés sont dirigés vers la zone N et les trous vers la zone P ; ces porteurs donnent naissance à deux composantes de courant allant de la zone N vers la zone P ; en résultante, ce courant appelé courant de génération, est noté  $J_{Gén}$  : allant de la zone N vers la zone P, il s'ajoute donc au courant de minoritaires précédent  $j_{diff} \approx j_{nP} + j_{pN}$ .

En conclusion, sous l'influence du rayonnement, il apparaît un courant inverse (puisque allant de la zone N vers la zone P), d'intensité  $I_{ph} = I_{diff} + I_{Gén}$ , les densités de courant correspondantes étant  $J_{ph} = j_{diff} + J_{Gén}$

### III-2-3 - Représentation du système en circuit ouvert sous rayonnement

Ce cas correspond par exemple à la situation où la jonction éclairée est reliée aux bornes d'un voltmètre de grande impédance ( $Z_{voltmètre} \rightarrow \infty$ ).

Du fait que les métaux des électrodes ne sont plus reliés directement entre eux par un court-circuit, leurs niveaux de Fermi ne sont plus alignés, et il apparaît ainsi une différence de potentiel (ddp) entre ces électrodes.

Le circuit entre  $M_1$  et  $M_2$  étant ouvert, le courant résultant  $J$  entre ces deux électrodes est nul :  $J = J_{Maj} + J_{ph} = J_{Maj} + (j_{diff} + J_{Gén}) = (J_{nN} + J_{pP}) + (j_{nP} + j_{pN}) + J_{Gén} = 0$ .

Par rapport au cas précédent, le courant dû aux photons est inchangé et vaut donc  $J_{ph}$ . Pour avoir un courant nul dans le circuit extérieur comme dans le cas 1, il faut que le courant de majoritaire ait augmenté et qu'il soit tel que  $|J_{nN} + J_{pP}| = |j_{nP} + j_{pN} + J_{Gén}|$ .

Pour que le courant de majoritaires soit accru, il faut donc que la hauteur de la barrière qui freine le passage des majoritaires soit abaissée, et que sa valeur initiale  $qV_{b0}$  soit devenue  $qV_b$  telle que  $qV_b < qV_{b0}$ .

Il apparaît ainsi une tension  $V_{CO}$  en circuit ouvert telle que  $V_{CO} = V_{b0} - V_b$  (côté  $M_2$ , le niveau de Fermi doit être remonté d'une hauteur  $q(V_{b0} - V_b)$  afin que la barrière vue par les électrons, porteurs majoritaires, passe de la valeur  $qV_{b0}$  à la valeur  $qV_b$ ) ; les contacts métalliques ( $M_1$  avec la zone P,  $M_2$  avec la zone N) sont bien évidemment considérés comme ohmiques.

Le potentiel de la zone N qui est positif par rapport la zone P d'une quantité initialement  $V_{b0}$ , devient moins positif en circuit ouvert sous éclaircissement (puisque  $V_b < V_{b0}$ ).

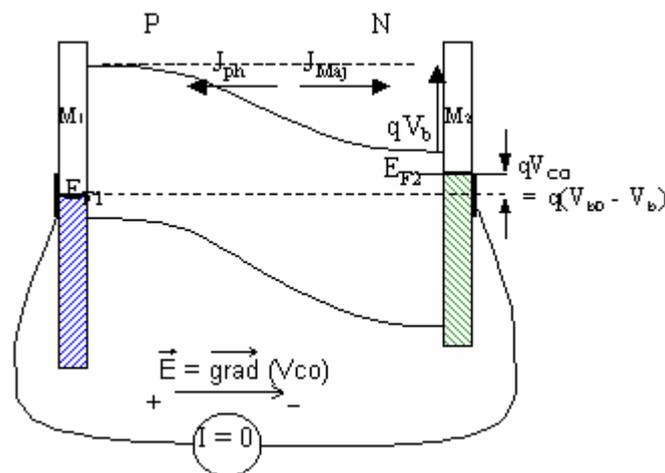


Figure 20 : densités de courant de la jonction en circuit ouvert et sous illumination

La tension  $V_{CO}$  mesurée sous éclaircissement en circuit ouvert ne correspond donc pas à la ddp Volta qui est la ddp qui existe entre les surfaces des zones N et P en contact sans éclaircissement : cette ddp Volta  $V_V$  est égale à  $V_V = V_{b0}$ , comme le montre la figure 17.

La tension  $V_{CO}$  correspond en fait à un décalage des niveaux de Fermi produit par un éclaircissement en circuit ouvert ; comme  $V_{CO} = V_{b0} - V_b$ , on peut dire en fait que cette tension est égale à la variation, sans et avec éclaircissement, de la ddp Volta, et non à la ddp Volta, comme on le pensait lorsque l'effet a été découvert, ce qui explique le terme d'effet photovoltaïque qui lui a été attribué.

On notera que si  $V_b \rightarrow 0$  (fort courant majoritaire), alors  $V_{CO} \rightarrow V_{b0}$  :  $V_{b0}$  peut ainsi être vue comme la valeur maximum de la tension disponible en circuit ouvert sous éclaircissement ( $V_{b0} \approx 0,2$  eV avec Ge,  $V_{b0} \approx 0,6$  eV avec Si).

On a notamment avec des notations classiques :

$$qV_{b0} = E_G - kT \log \frac{N_c N_v}{N_A N_D}, \text{ soit aussi } qV_{b0} = kT \log \frac{N_A N_D}{n_i^2}$$

On voit ainsi que plus  $E_G$  est grand, plus  $V_{b0}$  est grand pour un dopage donné ( $N_A$  et  $N_D$  fixés) ; la première relation indique également que lorsque  $T$  augmente,  $V_{b0}$  diminue pour une jonction donnée.

### III-3 – Propriétés et caractérisation des cellules photovoltaïques.

#### III-3-1 - Caractéristiques I(V) de la jonction.

Comme on l'a rappelé, la jonction PN non éclairée et polarisée par une tension  $V$  est le siège d'un courant de densité  $J = j_s \left[ \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right]$  (équation (9)). Le courant des porteurs minoritaires reste inchangé ( $j_s$ ), alors que le courant de majoritaires est renforcé exponentiellement.

La caractéristique I(V) dans l'obscurité passe donc par l'origine (avec par conséquent :

$$I = JA = I_s \left[ \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right], \text{ où } A \text{ est la surface de la diode.}$$

Cette même jonction polarisée sous  $V$  et soumise à un rayonnement est alors le siège du courant supplémentaire inverse  $I_{ph} = I_{diff} + I_{Gén}$ , si bien que l'intensité s'écrit :

$$I = I_s \left[ \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] - I_{ph} \quad (10), \text{ où } I_{ph} \text{ est un courant inverse (allant de N vers P).}$$

La caractéristique ne passe plus alors par l'origine, comme on peut le voir sur la figure 21.

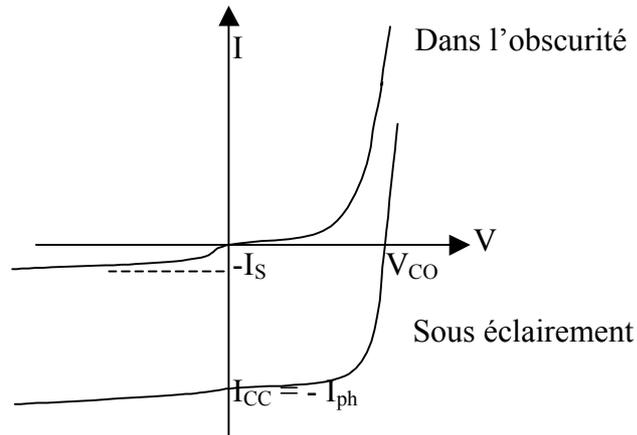


Figure 21 : profil I(V) dans l'obscurité et sous éclaircissement.

### III-3-2 – Les différents régimes.

Cette jonction PN polarisée sous rayonnement, et dont la caractéristique I(V) vient d'être tracée, peut fonctionner sous deux régimes, en plus de sa fonction rectifiante pour  $V > V_{co}$  (dans le premier quadrant) :

a - le régime photodiode, qui est tel que la jonction PN soit polarisée en inverse par une tension  $V \ll 0$  ; avec  $|V| \gg \frac{kT}{q}$ , l'expression du courant devient  $I = -(I_s + I_{ph})$ , soit comme en général  $I_s \ll I_{ph}$ ,  $I \approx -I_{ph}$  : le courant mesuré est alors approximativement proportionnel à l'éclaircissement (3<sup>ème</sup> quadrant de la figure).

Lorsqu'on met la diode en court-circuit,  $V \rightarrow 0$ , et  $I \rightarrow I_{cc} = -I_{ph}$  (courant de court-circuit).

b- le régime photovoltaïque, où aucun potentiel n'est appliqué, mais où un courant circule à travers une résistance de charge  $R_C$  dans le 4<sup>ème</sup> quadrant si bien que ce régime n'est pas seulement réduit à un circuit ouvert. Dans ce 4<sup>ème</sup> quadrant le produit VI est négatif et non nul, ce système développe donc une puissance électrique. Si l'on prend  $I' = -I$ , la courbe  $I'(V)$

(figure 22) démontre une puissance optimale (maximum) pour  $I' = I'_m$  et  $V = V_m$ , et  $P_{max} = V_m I'_m$ .

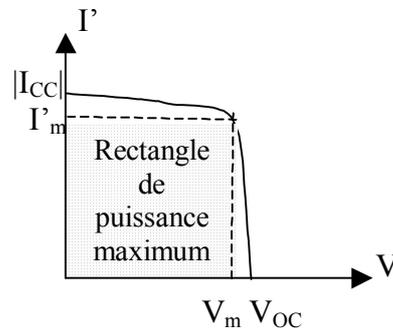


Figure 22 : caractéristique  $I'(V)$ ,  $I' = -I$ .

On peut définir le facteur de remplissage FF par :  $FF = \frac{P_{max}}{V_{OC} \times I_{CC}}$ .

Nous pouvons déduire la tension en circuit ouvert  $V_{CO}$  (obtenue pour  $I = 0$ ), par :

$$I = I_s \left[ \exp\left(\frac{qV_{CO}}{kT}\right) - 1 \right] - I_{ph} = 0, \text{ soit } V_{CO} = \frac{kT}{q} \text{Log}\left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1\right).$$

On peut en fait considérer, qu'en circuit ouvert, la jonction est autopolarisée par cette tension  $V_{CO}$ ; bien que le courant résultant soit nul, elle est le siège de deux courants inverses qui s'annulent : le courant dans la diode autopolarisée  $I_s \left[ \exp\left(\frac{qV_{CO}}{kT}\right) - 1 \right]$ , et le courant d'origine photonique  $I_{ph}$ , qui est un courant inverse.

Deux régimes peuvent être observés suivant le degré d'éclairement (figure 23) :

- régime des faibles flux lumineux : dans ce cas,  $I_{ph} \ll I_s$ , ce qui permet d'écrire

$$\text{Log}\left(1 + \frac{I_{ph}}{I_s}\right) \approx \frac{I_{ph}}{I_s}, \text{ d'où : } V_{CO} \approx \frac{kT}{q} \frac{I_{ph}}{I_s} : \text{c'est la zone de comportement linéaire de la}$$

cellule. La formule précédente peut s'écrire aussi  $V_{CO} = R_0 I_{ph}$ , en posant  $R_0 = \frac{kT}{q} \frac{1}{I_s} : R_0$

est la résistance interne de la diode en polarisation externe nulle (circuit ouvert) et sous faible flux lumineux.

- régime des flux lumineux suffisamment intenses pour que  $I_{ph} \gg I_s$ , soit

$$\frac{I_{ph}}{I_s} \gg 1, \text{ d'où : } V_{CO} = \frac{kT}{q} \text{Log} \frac{I_{ph}}{I_s} : \text{ c'est le domaine du comportement logarithmique.}$$

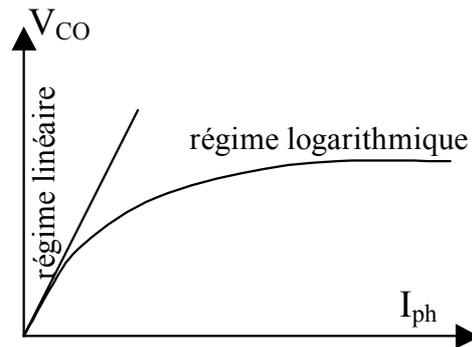


Figure 23 : différents régimes selon la puissance d'éclairement.

### III-4 - Les paramètres photovoltaïques :

#### III-4-1- les différents rendements

a - Le rendement quantique interne (IQE) est défini par  $IQE = \eta_{diff} \times \eta_{TC} \times \eta_{tr} \times \eta_{CC}$ , où ces différents rendements sont respectivement associés à la diffusion excitonique, la séparation des charges, le transport de celles-ci et leurs collectes aux électrodes (voir § IV-2). L'expression du rendement quantique externe est  $EQE = \eta_A \times IQE$  (où  $\eta_A$  est le rendement d'absorption photonique). L'EQE est le produit de toutes les efficacités mises en jeu dans le mécanisme photovoltaïque ; il représente le rapport entre le nombre d'électrons générés et le nombre de photons incidents. Ce coefficient, aussi nommé l'IPCE représente le rapport entre :

- le photocourant mesuré, exprimé comme étant le nombre d'électrons collectés par unité de

$$\text{temps et de surface : } \frac{I_{CC}/S}{e} = \frac{J_{CC}}{e}, \text{ où } J_{CC} = I_{CC}/S \text{ est la densité de courant en } A/cm^2,$$

- et l'intensité de la lumière chromatique incidente exprimée comme étant le nombre de photons de longueur d'onde  $\lambda$  par unité de temps et de surface :  $\frac{\phi_e}{S} = \frac{E_e}{hc/\lambda}$  ;  $\phi_e$  est le flux énergétique incident (exprimé en Watt) et  $E_e$  est l'éclairement défini par :  $E_e = \phi_e/S$  (en  $W/cm^2$ ).

Nous obtenons donc 
$$EQE = \frac{I_{CC}}{\phi_e} \times \frac{hc}{e\lambda} = \frac{J_{CC}}{E_e} \times \frac{hc}{e\lambda}.$$

Numériquement, avec la longueur d'onde exprimée en  $\mu m$ , 
$$EQE = 1,24 \frac{J_{CC}}{\lambda \times E_e}.$$

Afin de mesurer  $J_{CC}$  et  $E_e$  de front, on utilise le banc de caractérisation dont le principe est décrit figure 24.

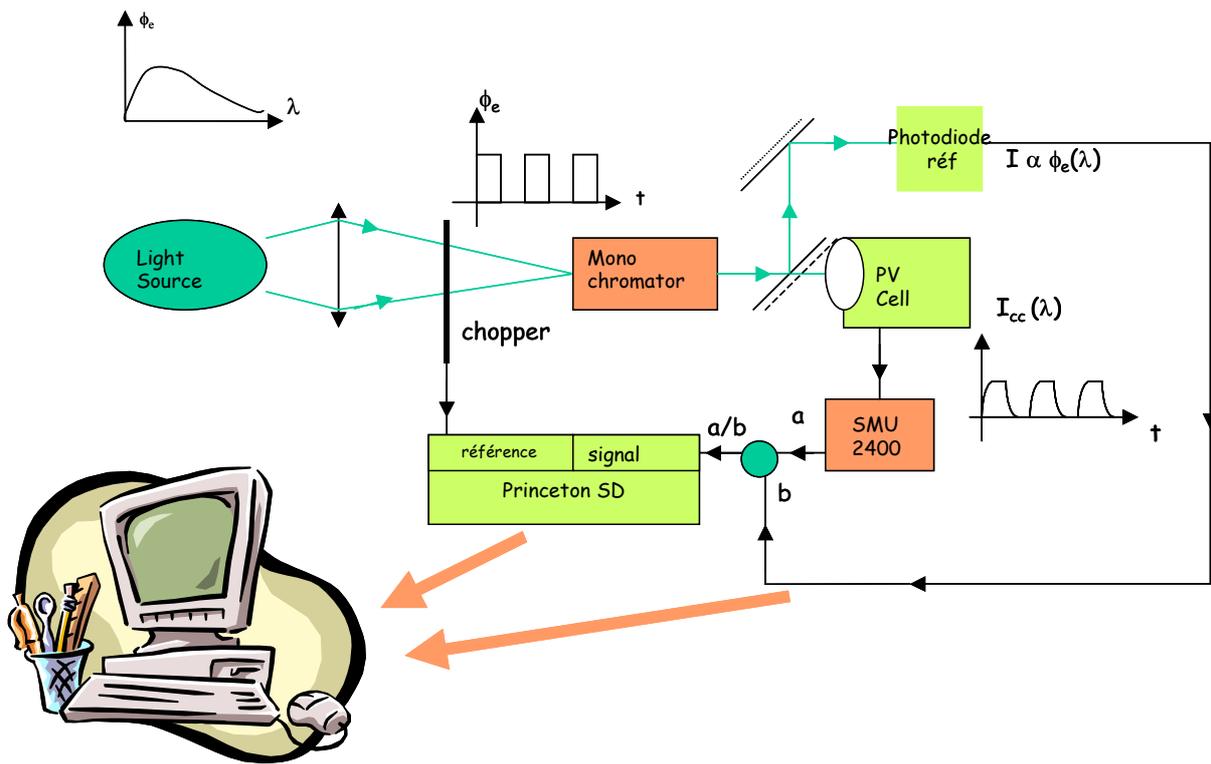


Figure 24 : procédé expérimental de la détermination de l'IPCE (Incident Photon-to-Current Efficiency).

b - Finalement le rendement énergétique externe  $\eta_e$  est défini comme le rapport de la puissance maximale développée par la cellule photovoltaïque  $P_{\max}$  sur le flux énergétique lumineux incident  $\phi_e = E_e \times S$  :  $\eta_e = \frac{P_{\max}}{\phi_e} = \frac{FF \times I_{CC} \times V_{OC}}{\phi_e}$ .

Ce rendement maximum peut être optimisé en améliorant les 3 termes supérieurs du rapport. En pratique, ce rendement est amoindri par 2 facteurs : l'effet des résistances série et shunt du composant et l'effet de réflexion à la surface de la cellule.

### III-4-2 Circuit équivalent d'une cellule solaire

a- Cas d'une cellule idéale

Comme  $I = I_s \left[ \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] - I_{ph}$ , la jonction pn sous éclairement peut être schématisée par un générateur de courant  $I_{ph}$  (un courant inverse proportionnel à la lumière incidente) en parallèle avec une diode délivrant un courant  $i = I_s \left[ \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right]$  dans le noir.

Nous obtenons ainsi le circuit équivalent d'une cellule solaire idéale, présenté figure 25.

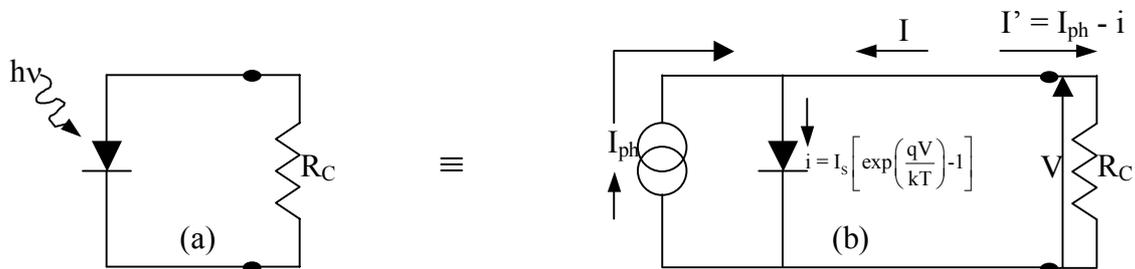


Figure 25 : circuit électrique d'une jonction pn idéale sous illumination (a) connecté à une résistance de charge, et son circuit équivalent (b).

Lorsque la jonction est reliée à une résistance de charge  $R_C$ , la tension  $V$  apparaît par la chute ohmique du courant à travers  $R_C$  (en circuit ouvert,  $R_C \rightarrow \infty$  et  $V \rightarrow V_{CO}$ ). L'orientation de  $I_{ph}$  vers  $R_C$  produit une tension  $V$  induisant une polarisation directe à travers la jonction si bien que le courant ( $i$ ) est de sens opposé à  $I_{ph}$ . D'un autre point de vue, nous pouvons considérer que la direction du photocourant dans la résistance de charge induit une tension à travers la jonction qui génère le courant direct  $i$  dans la direction opposée à  $I_{ph}$ , si bien que globalement nous n'observons pas le photocourant entier  $I_{ph}$ , mais seulement :

$$I' = I_{ph} - i.$$

b- Cas d'une cellule photovoltaïque réelle :

Lorsque les résistances de contacts (résistivité des électrodes et des interfaces métal-matériaux organiques) et les pertes ohmiques (dues à la résistivité des couches organiques) génèrent une résistance non négligeable par rapport à la résistance de charge, nous devons associer au schéma équivalent une résistance série ( $r_s$ ), comme il est présenté figure 26. Si on note  $V_j$  la tension à travers la jonction, la tension  $V$  à travers la cellule est réduite à :

$V = V_j - r_s I'$ . Dans le premier quadrant nous avons :

$$I' = I_{ph} - I_s \left[ \exp\left(\frac{qV_j}{kT}\right) - 1 \right] = I_{ph} - I_s \left[ \exp\left(\frac{q[V + r_s I']}{kT}\right) - 1 \right].$$

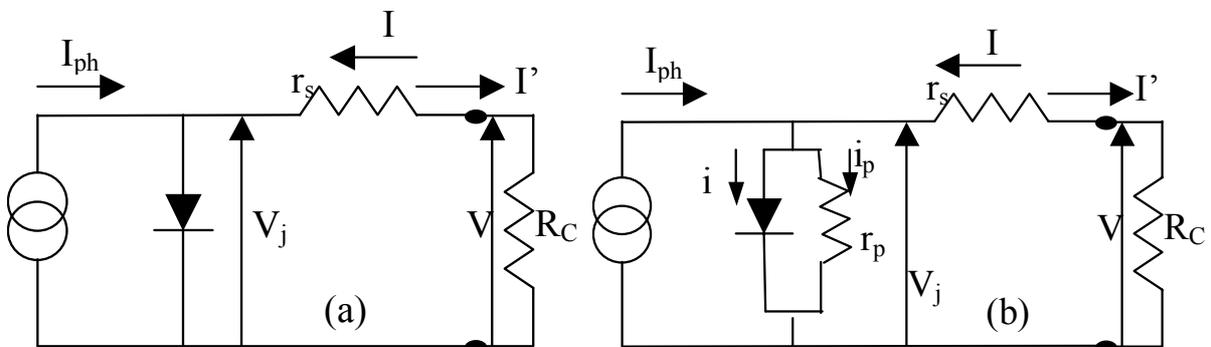


Figure 26 : cas d'une jonction pn avec (a) une résistance série, et (b) résistances shunt et série.

De plus, lorsque des courants de fuite (des courants de court-circuit) apparaissent à travers la cellule, nous pouvons prendre en compte cette nouvelle composante en insérant une résistance parallèle ( $r_p$ ) telle que  $r_p \rightarrow \infty$  lorsque ces courants de fuite  $i_p \approx 0$ . Nous obtenons

$$\text{ainsi : } I' = I_{ph} - i - i_p = I_{ph} - I_s \left[ \exp\left(\frac{qV_j}{kT}\right) - 1 \right] - \frac{V_j}{r_p} .$$

En remplaçant  $V_j$  par  $V_j = V + r_s I'$ , nous avons :

$$I' = I_{ph} - I_s \left[ \exp\left(\frac{qV + r_s I'}{kT}\right) - 1 \right] - \frac{V + r_s I'}{r_p} . \quad (a)$$

Déjà que dans le cas d'une cellule idéale nous ne trouvons pas le courant total  $I_{ph}$  mais seulement  $I' = I_{ph} - i$ , dans le cas réel cette réduction est encore bien plus prononcée. Ceci vient de la résistance shunt  $r_p$  qui introduit le courant de fuite  $i_p$  et qui globalement donne :

$$I' = I_{ph} - i - i_p.$$

Simultanément la résistance série consomme une puissance  $r_s I'^2$ .

Alors que dans le cas idéal on a  $r_s = 0$  et  $r_p \rightarrow \infty$ , ces résistances donnent dans le cas réel une évaluation des imperfections de la diode ; en considérant que  $r_s$  présente une valeur faible et que  $r_s \ll r_p$ , nous pouvons estimer les valeurs de  $r_s$  et  $r_p$  à partir de la différenciation de l'expression déduite de (a) :

$$f(I', V) = I_{ph} - I_s \left[ \exp\left(\frac{qV + r_s I'}{kT}\right) - 1 \right] - \frac{V + r_s I'}{r_p} - I' = 0, \text{ nous déduisons :}$$

$$\frac{dV}{dI'} = - \frac{f'_{I'}}{f'_V}, \text{ qui mène à (avec } u_T = kT/q \approx 0,024 \text{ V) :}$$

$$\left[ \frac{dV}{dI'} \right]_{I'=0} \approx - r_s - \frac{r_p}{1 + \frac{I_s r_p}{u_T} \exp\left(\frac{V}{u_T}\right)} \approx - r_s \quad (\text{puisque lorsque } I'=0, V = V_{OC} \gg u_T)$$

$$\left[ \frac{dV}{dI'} \right]_{V=0} \approx -r_s - \frac{r_p}{1 + \frac{I_s r_p}{u_T} \exp \frac{r_s I'}{kT}} \approx -r_s - r_p \approx -r_p \quad (\text{comme } r_s \text{ est petit}).$$

Avec  $I = -I'$ , nous avons aussi :  $r_s^{-1} = \left[ \frac{dI}{dV} \right]_{I=0}$  et  $r_p^{-1} = \left[ \frac{dI}{dV} \right]_{V=0}$  ; les pentes de la caractéristique  $I(V)$  sous illumination, calculées en  $I = 0$  (circuit ouvert) et  $V = 0$  (court circuit) donnent respectivement les valeurs inverses des résistances série et shunt (figure 27). Lorsque  $r_s$  augmente, la pente de la caractéristique décroît dans le premier quadrant et  $I_{cc}$  diminue aussi. Lorsque  $r_p$  décroît, la pente augmente dans le 4<sup>ème</sup> quadrant, et la tension  $V_{oc}$  diminue de la sorte.

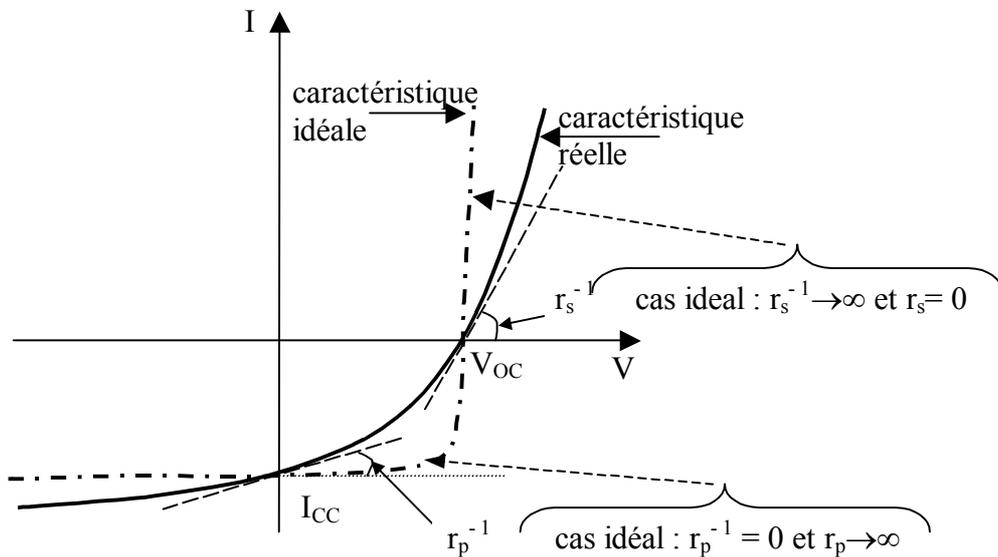


Figure 27 : valeurs des résistances série et shunt liées aux pentes de la caractéristique  $I(V)$ .

D'un point de vue physique [40], la résistance série  $r_s$  fait intervenir la conductivité des matériaux, et donc la mobilité des porteurs dans leur couche respective (mobilité de l'électron dans l'accepteur et des trous à travers la couche de type p). La mobilité peut être affectée par les charges d'espace, les pièges ou d'autres barrières énergétiques à escalader par saut. La résistance série varie évidemment selon la distance que doivent parcourir les porteurs ( $r_s$  augmente lorsque les couches sont plus épaisses).

Nous avons  $r_s^{-1} = \left[ \frac{dI}{dV} \right]_{I=0}$ , puisque pour les grandes tensions positives  $V$  appliquées la

diode est passante et devient plus conductrice que la résistance shunt  $r_p$  en parallèle. Si bien que globalement seule la résistance  $r_s$  donne la mesure, modelant la forme de la courbe dans ce domaine de tension.

La résistance shunt  $r_p$  interprète la recombinaison des porteurs à proximité du site de dissociation des charges (à l'interface D/A). Comme de plus  $r_s \ll r_p$ , cette résistance marque aussi les recombinaisons intervenant plus loin de l'interface (comme aux électrodes). Il a été observé que cette résistance varie proportionnellement selon le carré de l'éclairement.

Pour les faibles tensions  $V$  appliquées la diode n'est que peu conductrice, et le courant global  $I$  est principalement conditionné par la série des résistances  $r_p + r_s \approx r_p$ , si bien que l'on

$$a \quad r_p^{-1} = \left[ \frac{dI}{dV} \right]_{V=0}.$$

Dans le cas de courants de fuite à travers la cellule entière (porosités à travers la couche organique active), nous pouvons faire intervenir une deuxième résistance shunt  $r_{p2}$ , tel qu'il est présenté à la figure 28-a. L'intervention d'une telle résistance diminue nettement (d'un facteur  $\frac{r_{p2}}{r_{p2}+r_s}$ ) la tension  $V_{co}$ , qui devient  $V_{co}'$  (figure 28-b).

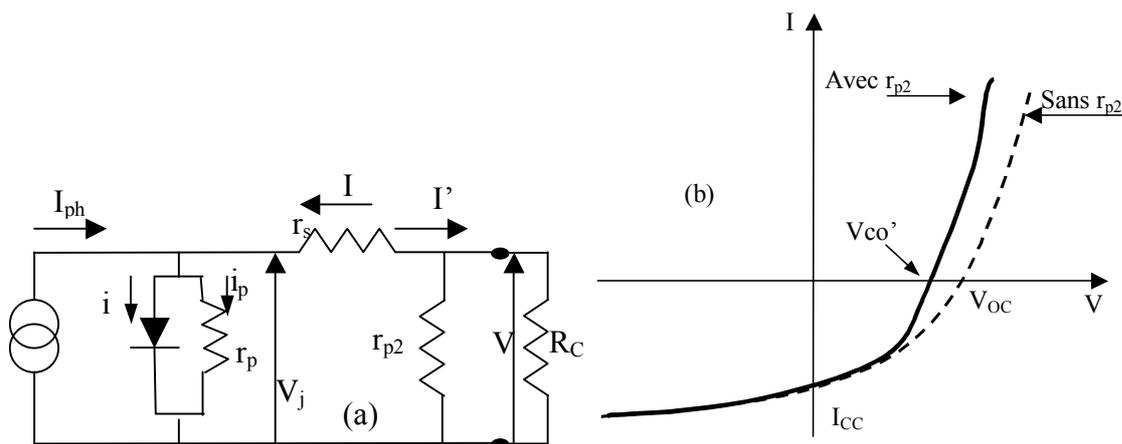


Figure 28 : insertion de  $r_{p2}$  (a) dans le schéma équivalent et (b) son influence sur la caractéristique  $I(V)$ .

On peut noter que dans le cadre d'une simulation numérique de la caractéristique I-V, les solutions exactes sont déterminées en utilisant la fonction LambertW. Il a été simulé l'effet de la variation du facteur d'idéalité de la diode n, et l'on s'aperçoit que celui-ci est lié à la résistance shunt  $r_{p2}$  [41].

### III-4-3 Limites à attendre dans les cellules solaires organiques actuelles

Brève transition avant de passer, chapitre suivant, au cadre spécifique du mécanisme photovoltaïque dans les matériaux organiques, nous pouvons être amenés à nous questionner sur les possibilités actuelles des cellules solaires plastiques. On peut penser qu'un rendement de plus de 10% peut être atteint avec les cellules photovoltaïques organiques ([42] et [43]).

Etant donné que :

$$\eta_e = \frac{FF \times I_{CC} \times V_{OC}}{\phi_e} = FF \times V_{OC} \times \frac{J_{CC}}{E_e} = FF \times V_{OC} \times \frac{e}{h\nu} \times EQE, \text{ alors :}$$

$$\eta_e = FF \times \frac{eV_{OC}}{h\nu} \times \eta_A \times IQE = FF \times \frac{eV_{OC}}{h\nu} \times \eta_A \times \eta_{diff} \times \eta_{TC} \times \eta_{tr} \times \eta_{CC}.$$

Comme  $\eta_{TC}$ ,  $\eta_{tr}$  et  $\eta_{CC}$  sont proches de 1, nous pouvons considérer que le rendement énergétique externe est essentiellement le produit de 4 termes :  $\eta = FF \times (qV_{co}/h\nu) \times \eta_A \times \eta_{diff}$ ; en considérant des résistances  $r_s < 50 \Omega$  et  $r_p > 25 k\Omega$ , soit un facteur de remplissage optimisé  $FF \approx 1$ , une tension  $V_{co}$  de 0,5V, un  $\eta_A = 0,5$  et  $\eta_{diff} \approx 1$  (toutes ces valeurs étant évaluées dans des systèmes appropriés [42]), nous obtenons finalement un rendement  $\eta_e \approx 10\%$ .

Il ne faut tout de même pas perdre de vue que dans le cas d'un  $FF \approx 1$ , soit une tension maximale proche de  $V_{co}$ , le champ dans la cellule est approximativement nul à une composante près qui permet de générer un courant de dérive contrebalançant le courant de diffusion dans le cas de circuit ouvert absolu où  $V = V_{co}$ , et  $J_{totale} = J_{diffusion} + J_{dérive} = 0$ . Comme les porteurs ne peuvent s'acheminer que par diffusion, la grande difficulté dans ces structures sera donc l'extraction des charges photo-générées [44].

## IV - Cellules photovoltaïques organiques

### IV – 1 Mécanismes généraux dans les solides organiques

#### IV-1-a Introduction

De nombreux avantages sont envisagés quant à la fabrication de cellules photovoltaïques à base de matériaux organiques. L'utilisation de matériaux organiques offre une facilité de fabrication et de manipulation, la possibilité de réaliser ces cellules sur des substrats flexibles, un poids faible des composants et un bas coût de production. Il a été mis en lumière qu'il est tout à fait possible de réaliser des cellules solaires organiques sur substrat flexible et de grande surface sans perte de rendement [45].

Le procédé photovoltaïque actuellement admis est l'absorption d'un photon par la couche organique active qui génère un exciton, qui est lui-même un état excité. Cette quasi-particule diffuse à travers le matériau aussi longtemps que les processus de recombinaison (de la paire électron-trou qui constitue l'exciton) n'interviennent. Dans le cas où la longueur de diffusion de l'exciton est suffisamment grande pour rencontrer un champ interne, la séparation des charges peut avoir lieu. Trou et électron sont ensuite collectés aux électrodes idoines (respectivement à l'anode et à la cathode) suivant le champ interne de la cellule.

Nous allons au fur et à mesure de ces pages décrire les diverses architectures rencontrées dans les cellules photovoltaïques organiques et leurs mécanismes propres.

#### IV-1-b Structure Schottky

Dans les structures MIM (métal-isolant-métal), seule la différence du potentiel interne ( $\Delta W_{\text{int}}$ ) s'efforce de dissocier l'exciton photogénéré comme il est représenté figure 29 (avec  $\Delta W_{\text{int}} = W_{\text{anode}} - W_{\text{cathode}}$ ;  $\Delta W_{\text{int}}$  est la différence des travaux de sortie de l'anode et de la cathode). Ne pouvant que difficilement traverser la couche d'isolant (une certaine vue de la couche organique), les électrons sont piégés ou se recombinent avec les trous, donnant un résultat global médiocre dans une telle structure.

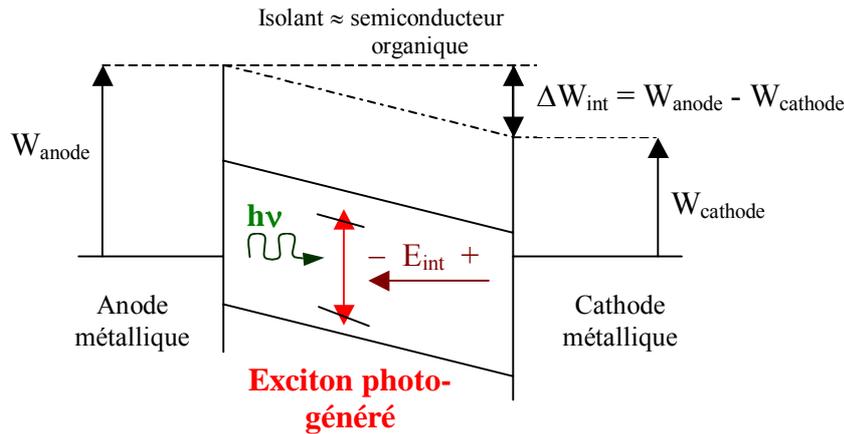


Figure 29 : photogénération de charges dans une structure MIM.

En ce qui concerne les configurations monocouches, les propriétés de la cellule sont fortement liées aux électrodes ; ainsi le photocourant observé dans la cellule Al/porphyrine ( $H_2Pc$ ) vient de la photocorrosion de l'électrode d'Al [46]. De plus le faible facteur de remplissage FF relevé est attribué à la grande série de résistances associée au caractère isolant des couches organiques ; la production des charges est dépendante du champ appliqué aux bornes des électrodes, puisque la zone active est la zone de charge d'espace à proximité de l'électrode.

Afin d'augmenter la réponse photovoltaïque des polymères utilisés, une étude a été menée sur l'importance de l'épaisseur de la couche photoactive d'une cellule solaire monocouche (structure Schottky) de MEH-PPV (poly(2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenyl vinylene) « sandwichée » entre des électrodes d'ITO (Indium Tin Oxyde) et d'Al [47]. Il a été montré par l'observation de l'extinction de la photoluminescence PL et de l'électroluminescence EL que le transfert d'énergie non radiatif d'une molécule excitée vers le métal est efficace si la molécule est proche du film métallique.

Il est ainsi montré que le photocourant est produit en prédominance dans seulement quelques dizaines de nm de la couche active. Le dispositif photovoltaïque est plus efficace si son épaisseur est inférieure à  $\approx 30nm$ .

Afin d'augmenter le rendement global d'une cellule photovoltaïque monocouche, il a été réalisé une structure monocouche dopée. Une diode photovoltaïque basée sur une structure Schottky a été réalisée avec du pentacène dopé (iode ou brome) [48], le pentacène faisant parti des polyarènes. Les résultats, à prendre avec prudence compte tenu de la remise en cause

des travaux de Schön, démontreraient une augmentation des rendements quantiques et énergétiques due au dopage. Les dopants jouent le rôle de séparateur de charges des excitons photogénérés. Ce dopage conduit à :

- une augmentation de la conductivité du pentacène,
- un décalage de la bande d'absorption vers les plus basses énergies,
- une augmentation du rendement.

On note les résultats de ces cellules tableau 1.

dopant	brome	iode
$V_{OC}$ (mV)	970	955
$I_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	5.3	4.5
FF	0.47	0.46
$\eta_e$ AM1.5 100mW/cm <sup>2</sup> (200 mW/cm <sup>2</sup> )	2.4% (2.6%)	1.9% (2.1%)

Tableau 1 : performances d'une structure Schottky dopé.

Malgré cette structure particulière, émule d'une structure à hétérojonction dans le volume, une forte amélioration des cellules photovoltaïques organiques a été apportée par la réalisation d'hétérostructures qui font intervenir une jonction p-n entre une couche de molécules donneuses (type p) et une couche de molécules acceptrices (type n).

## IV-2 Mécanismes menant à la génération de porteurs dans les organiques

Dans les structures à hétérojonction, la conception et la collecte des charges photoinduites suit le processus suivant, où les matériaux donneur et accepteur développent une interface susceptible de séparer les charges.

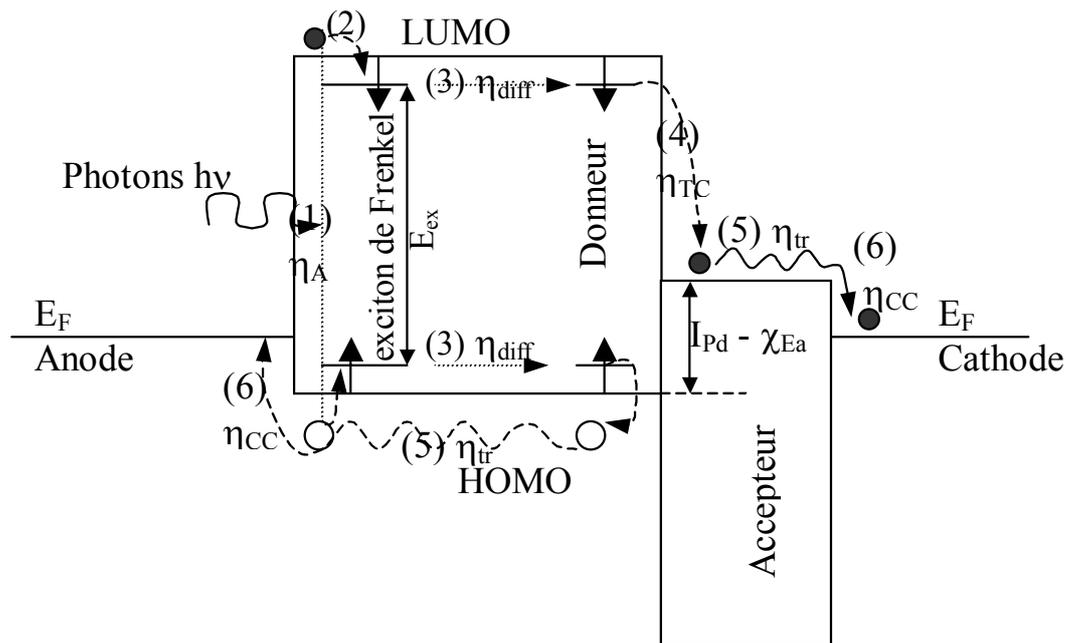


Figure 30 : mécanismes de la génération de photoporteurs dans une hétérojonction organique.

La figure 30 présente les diverses étapes de la conversion photovoltaïque dans les organiques qui font intervenir plusieurs rendements ( $\eta$ ), qui sont :

(1) Absorption photonique ( $\eta_A$ ). La lumière incidente génère des paires électron-trou dans le matériau de type p ( $P_{OD}$ ) dues aux transitions électroniques des bandes  $\pi$  HOMO à  $\pi^*$  LUMO.  $\eta_A$  dépend de la valeur du coefficient d'absorption optique et de l'épaisseur du  $P_{OD}$ ,

(2) Génération des excitons. La génération d'une paire électron-trou par photoexcitation résulte d'un état excité mais globalement neutre avec une durée de vie définie. Cet état est nommé un exciton et consiste en un électron et un trou liés par des états excités énergétiques ( $E_{ex}$ ) dans les limites de bandes permises (LUMO et HOMO respectivement). L'occupation des états excités, LUMO pour l'électron et HOMO pour le

trou, est présentée sous la dénomination d'exciton non-recombiné observé dans les matériaux organiques,

(3) Diffusion de l'exciton ( $\eta_{diff}$ ). Cette quasi-particule diffuse à travers le donneur aussi longtemps que les processus de recombinaison de la paire électron-trou n'entravent pas sa diffusion. Les transferts de Förster (à longue distance) ou de Dexter (entre molécules adjacentes) peuvent s'appliquer entre la molécule excitée et une autre molécule prête à recevoir l'excitation.  $\eta_{diff} < 1$  à cause des diverses recombinaisons apparaissant dans l'épaisseur du donneur,

(4) Séparation des charges (dissociation de l'exciton,  $\eta_{TC}$ ). Si la durée de vie de l'excitation est suffisante pour que l'exciton rencontre un champ interne, il apparaît une séparation du trou et de l'électron. Le champ interne peut être créé à l'interface donneur-accepteur, tant que le niveau de la LUMO de l'accepteur est plus bas que l'état excitonique localisé en bas de la bande de conduction du donneur. Plus précisément, Peumans [48] indique (voir figure 30) que la condition à remplir est la suivante :  $E_{ex} > I_{pd} - \chi_{Ea}$ , où  $E_{ex}$  est l'énergie de liaison de l'exciton,  $I_{pd}$  est l'énergie d'ionisation du donneur et  $\chi_{Ea}$  est l'affinité électronique de l'accepteur. Dans ces conditions  $\eta_{TC} \approx 1$ ,

(5) Transport des charges vers les électrodes ( $\eta_{tr}$ ). Ce transport s'opère par le mécanisme classique de saut dans les matériaux organiques. Les pièges peuvent évidemment réduire la mobilité des charges. Avec l'hypothèse que les porteurs ne sont pas infiniment piégés (comme par exemple dans les défauts de réseau tels des dislocations), nous pouvons considérer que  $\eta_{tr} \approx 1$ ,

(6) Collecte des charges aux électrodes respectives ( $\eta_{CC}$ ). Pour qu'une collecte efficace s'opère il faut que  $(E_F)_{cathode} < (E_{LUMO})_{Accepteur}$  et  $(E_F)_{anode} > (E_{HOMO})_{Donor}$ . Dans ce cas, et lorsque les pièges d'interface sont remplis :  $\eta_{CC} \approx 1$ .

Il est à noter que l'accepteur peut également contribuer à la création d'excitons si son domaine d'absorption photonique lui permet une excitation de ses molécules. Le processus de conversion reste identique à celui décrit ci-dessus.

### IV-3 Propriétés et limites des hétérojonctions ; vers des réseaux interpénétrés

En fait, un système bicouche comme représenté figure 30, présente des limites de performance, et bien que ce système présente un fort coefficient d'absorption ( $\approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ), la zone d'absorption est considérablement plus grande que la longueur de diffusion des excitons. Comme un exciton ne peut se dissocier qu'à l'interface D-A qui doit se trouver à proximité de la zone d'existence de l'exciton, toutes photo-excitations générées en deçà de cette zone proche de l'interface D-A sont vouées à une recombinaison quasi-probable sans possibilité de générer des porteurs libres. Le photocourant se fera sans leur contribution, si bien que l'on a une perte de la puissance lumineuse dans les premiers nanomètres du donneur, donnant lieu à des excitations inopérantes en terme de conversion photovoltaïque. L'effet photovoltaïque n'est alimenté que par les photons absorbés dans le mince volume autour de l'interface D-A.

Une amélioration de cette situation de perte photonique peut être réalisée en introduisant des couches d'épaisseur de l'ordre de la longueur de diffusion des excitons, avec de forts niveaux d'absorptions optiques (cas des petites molécules) ou, alternativement, en utilisant comme dans les semiconducteurs cristallins des matériaux (polymères) présentant un haut niveau de pureté qui permet des longueurs de diffusion des excitons plus importantes.

#### IV-3-a Structures bicouches à base de petites molécules

Bien que l'épaisseur de la couche utile de génération de charge dans les cellules organiques soit beaucoup plus fine que celle des cellules inorganiques, d'honnêtes rendements de conversion de puissance peuvent être atteints à cause des forts coefficients d'absorption de ces petites molécules. Ces « dye molecules » ont une bonne stabilité thermique, de hauts coefficients d'absorption ( $>10^5 \text{ cm}^{-1}$ ), et une conductivité électrique suffisante.

En 1985, une grande nouveauté est apportée en passant d'une couche organique entre deux électrodes différentes (système Schottky) à deux couches organiques (CuPc : phthalocyanine de cuivre; PV : dérivé perylène tétracarboxylique) [49]. Il en résulte une conversion de puissance de 1% sous illumination AM2 ( $75 \text{ mW/cm}^2$ ). L'efficacité de la génération de charge est trouvée indépendante de la tension appliquée, et le FF (facteur de

remplissage : fill factor) de cette cellule est de 0,65. De plus, l'interface entre les deux couches organiques est cruciale pour déterminer les propriétés photovoltaïques de la cellule. La structure de la cellule employée est représentée figure 31.

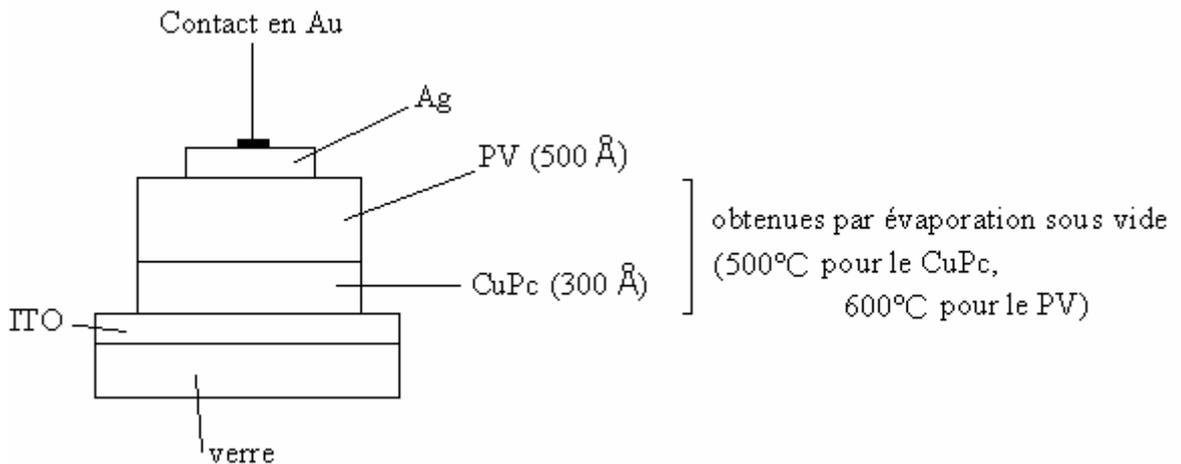


Figure 31 : structure d'une hétérojonction CuPc/PV.

On peut noter dans cette architecture que la surface décrite par l'électrode d'argent Ag définit la surface active de la cellule.

Le rendement de production des porteurs est faiblement dépendant du champ appliqué. On dépasse ainsi la sérieuse limitation des cellules monocouches et on obtient un FF significativement plus fort. De plus, la grandeur et la polarité de la tension en circuit ouvert  $V_{CO}$  montrent une plus grande dépendance vis à vis de la nature de l'interface organique - organique que vis à vis de l'interface électrode – organique et de la nature des matériaux des électrodes.

A cette époque, Tang propose que cette cellule se comporte telle une jonction p-n :

- Le CuPc se comporte comme un semi-conducteur de type p à température ambiante, mais ce comportement n'implique pas nécessairement que la concentration en porteurs puisse être influencée par des dopants. Sa résistivité est presque indépendante de sa préparation.
- Le PV est lui de type de conduction inconnu (maintenant défini comme matériau de type n).

Si l'intensité du champ créé à la jonction est suffisamment grande ( $\approx 10^6$  V/cm), l'efficacité de la génération de porteurs serait virtuellement saturée et en fait déterminée par la diffusion des excitons vers l'interface (la paire électron-trou étant une entité globalement neutre, sa diffusion s'effectue de manière arbitraire).

En conclusion, cette première structure bicouche ne souffre pas de la dépendance usuelle (dans les structures Schottky) de la production de charges sous l'effet du champ électrique. On a ainsi une amélioration du FF et du rendement photovoltaïque.

Les études plus récentes d'une cellule fabriquée à partir de perylène (MPP) et phtalocyanine (ZnPc) [50] montrent que la génération de porteurs apparaît seulement au niveau d'une très fine région de la couche active. Cette jonction p – n organique est modélisée dans le cas où les semi-conducteurs ont une faible longueur de diffusion.

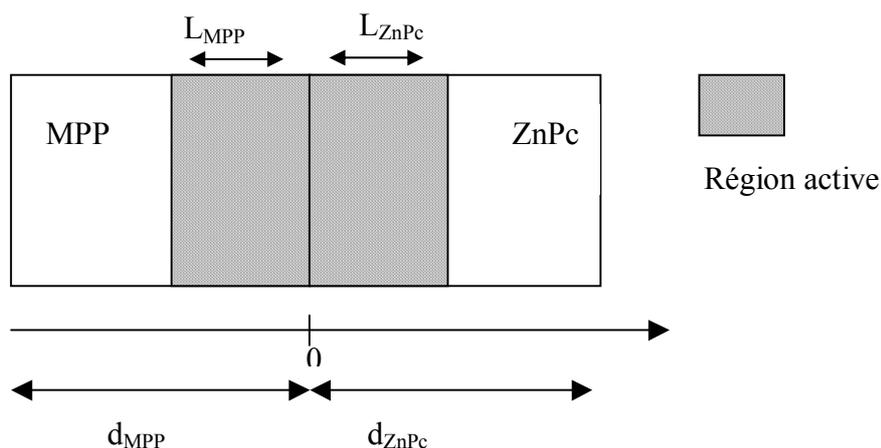


Figure 32 : région active d'une hétérojonction MPP/ZnPc.

Tous photons absorbés dans la région active (figure 32) contribuent au photocourant avec une probabilité de 1. En première approximation, l'effet des photons absorbés hors de la région active sur la photoconductivité est négligeable. Les photons absorbés hors de la région active ne contribuent pas au photocourant. Après modélisation et calcul il est obtenu :  $L_{MPP} = 1$  nm, et  $L_{ZnPc} = 5$  nm. Il est tout de même notable qu'à ces épaisseurs l'absorption optique n'est pas optimale (une couche de 30nm de CuPc n'absorbe que 85% de la lumière incidente à son pic d'absorption de 625nm [51]). Pratiquement, les meilleurs rendements sont trouvés pour des épaisseurs de l'ordre de quelques dizaines de nm. Pour ces épaisseurs, une meilleure

morphologie des couches est notée, améliorant les interfaces D/A et organiques/électrodes [51].

En plus de cette optimisation d'épaisseur, l'insertion d'une couche diélectrique non absorbante mais bonne conductrice entre la couche active et la cathode métallique permettrait d'obtenir le maximum d'absorption lumineuse dans les couches organiques, à proximité de l'interface D-A.

Outre les dérivés de pérylène, une autre molécule acceptrice largement répandue et employée est le  $C_{60}$  (buckminster fullerène). Le  $C_{60}$  est un composé organique moléculaire et un semi-conducteur à bande étroite sous sa forme intrinsèque, ainsi qu'un métal et même un supraconducteur haute température dans l'état fortement dopé n (où il présente aussi des propriétés ferromagnétiques). Néanmoins, le  $C_{60}$  est une molécule conjuguée et la plupart de ses propriétés à l'état solide peuvent être comprises avec la structure des solides moléculaires  $\pi$  - électron [52]. Le  $C_{60}$  peut capter jusqu'à 6 électrons.

De plus, le  $C_{60}$  apparaît comme une excellente molécule acceptrice dans la réalisation de cellule photovoltaïque organique du fait de [43]:

- une longueur de diffusion relativement grande permettant d'éloigner la couche du donneur de la cathode (l'interface organique – cathode étant un nœud des champs optiques) et profiter ainsi des régions de plus forte intensité du champ optique incident,
- un indice de réfraction  $> 2,1$  dans le visible qui donne l'opportunité de réduire son épaisseur puisque le maximum d'intensité se trouve vers  $\lambda/4n$  de la cathode,
- une absorption photonique en générale différente de celle du donneur employé (du type phtalocyanine pour les petites molécules).

#### IV-2-b Hétérojonction à base de polymère et $C_{60}$

Ce type d'architecture alliant le  $C_{60}$  et un polymère a été le premier réalisé, le  $C_{60}$  n'étant que très faiblement soluble pour réaliser des films composites de grande teneur en fullerène. La couche de  $C_{60}$  est donc en général déposée par sublimation sur un film de

polymère étalé par spin-coating. Un avantage important des polymères par rapport aux petites molécules est une plus grande longueur de diffusion excitonique (60 à 80 nm dans le PPV [53])

Un effet redresseur est observé entre polymère et  $C_{60}$  [53] [54], démontrant le fonctionnement de la jonction p-n entre ces 2 composés. Le choix du polymère en fonction de ses bandes électroniques paraît crucial. Ainsi, pour l'exemple du PITN [54] (poly(isothianaphthalène)) qui a la particularité intéressante d'avoir un gap électronique de 1eV, soit un large domaine d'absorption photonique, contre environ 2eV pour la plupart des autres polymères, les excitons créés dans le PITN présentent une forte recombinaison du fait que sa LUMO soit bien inférieure à celle du  $C_{60}$ . Une meilleure dissociation excitonique et de meilleures performances ont été reportées dans le PPP [55] et le PPV [53]. Pour le cas du PPV, une tension  $V_{CO}$  élevée de 0,9V a été mesurée. De plus il a été observé que la couche de  $C_{60}$  agit comme un espaceur diélectrique, fournissant une augmentation des champs optiques à l'interface PPV –  $C_{60}$ . La lumière traversant d'abord la couche de PPV se propage ensuite dans le  $C_{60}$ , se réfléchit au contact avec l'Al (avec un indice de réflexion  $R \approx 0.92$ ) et rentre à nouveau dans le PPV via le  $C_{60}$ . Les phases relatives des ondes directes et réfléchies dépendent de l'épaisseur de la couche de  $C_{60}$ . Il est donc possible d'imposer une interférence constructive à l'interface PPV /  $C_{60}$ , où la génération d'exciton est la plus favorable pour donner lieu ensuite à la séparation des charges. De plus, l'indice du  $C_{60}$  ( $\approx 2$ ) est proche de celui du PPV dans le visible. On a donc peu ou pas de réflexion à l'interface PPV /  $C_{60}$ .

#### IV-2-c hétérojonction tout polymère

La méthode du spin-coating étant la plus usitée, les structures bicouches ont pu être réalisées une fois trouvés des solvants distincts pour chaque polymère de la couche active.

La grande variété des polymères permet d'imaginer bon nombre d'hétérojonctions facilitant le transfert de charge. Ainsi pour exemple, des cellules à base de PPyV (poly(p-pyridyl vinylène de type n)/P3HT (poly(3-hexylthiophène) de type p), PPyV/PAT6 (poly(3-alkylthiophène))[56], ou alors MDO-PPV (type p)[poly(2-methoxy-5-dodecyloxy-p-phenylene vinylène) / PPy (type n)[polypyridine] [56] ont été réalisées. Toutes ces cellules montrent une

photoréponse (par une extinction de la photoluminescence) prouvant un transfert de charge photoinduite. Dans le cas du MDO-PPV/PPy ce transfert ne peut s'expliquer par les états d'énergie électronique des polymères. Un mécanisme proposé serait la modulation des états d'énergie électronique à l'interface due à la distorsion du réseau local tel qu'il est représenté figure 33.

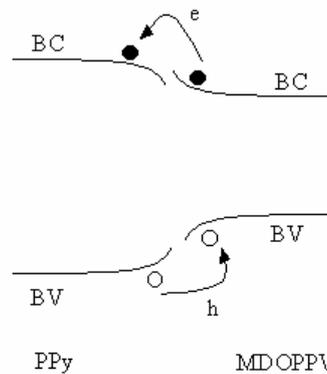


Figure 33 : transfert des charges entre PPy et MDO-PPV.

Pour améliorer les rendements des structures bicouches, on se doit d'augmenter les épaisseurs des régions actives en utilisant des matériaux de plus grande pureté ou des molécules se disposant en agrégat H, et/ou de concevoir de nouvelles structures de cellules.

#### IV – 4 Structures interpénétrées

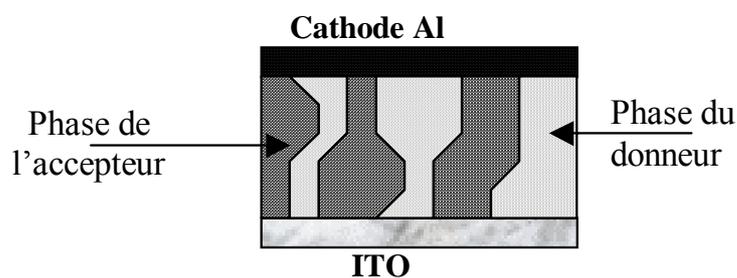


Figure 34 : Schématisation d'une structure à hétérojonction dans le volume.

Une autre approche pour améliorer ce système à hétérojonction est de redéfinir son architecture en élaborant des films fins constitués par un mélange intime des molécules

donneuses D et acceptrices A. Ainsi, tout le volume organique déposé est susceptible de collaborer à la conversion photovoltaïque du fait que tout exciton généré se trouve proche d'une zone de séparation [57], et ceci quelque soit la direction prise durant sa diffusion. La figure 34 représente un système composite de 2 phases p et n interpénétrées.

En comparaison avec l'étude approfondie portée sur les polymères (principalement les polyphényle vinylène (PPV) et les dérivés solubles du  $C_{60}$ ), peu de travaux rapportent l'étude d'une telle structure réalisée à l'aide de petites molécules. La réalisation de réseaux interpénétrés à base de petites molécules fait intervenir une co-évaporation des 2 molécules D et A à des vitesses appropriées pour l'obtention de différents rapports moléculaires ou pondéraux D:A. Ce mélange intime est ainsi obtenu sans le recours à une chimie sophistiquée de greffage ou de solubilisation hypothétique de matériaux. La difficulté, une fois passée celle du contrôle fin des taux d'évaporation des molécules, est de pouvoir contrôler la morphologie des films composites. Il est habituellement observé une amélioration des performances par rapport aux structures bicouches.

#### IV-4-a Petites molécules

Des études furent principalement consacrées au couple phtalocyanine –  $C_{60}$  [43][51][58][92]. Des cellules interpénétrées à base de ZnPc (phtlocyanine de zinc) et  $C_{60}$  montrent l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption optique à 1,5 eV et une forte modification de la bande d'absorption du ZnPc à 1,9 eV. On peut noter que l'intensité de ces bandes dépend de la concentration du dopant de  $C_{60}$  dans le ZnPc. Ces variations, aussi observées sur le spectre d'action IPCE, sont assimilées au transfert de charge entre ZnPc (donneur) et  $C_{60}$  (accepteur) à l'intérieur du volume.

L'épaisseur de la région active de ces cellules est bien supérieure à celle des hétérojonctions. Il a été trouvé des épaisseurs au-delà de 30 nm (jusqu'à 50nm [59]) pour des hétérojonctions dans le volume à base de ZnPc :  $C_{60}$  [60]. Il est aussi reporté qu'un mélange D : A où la concentration en  $C_{60}$  devient prépondérante améliore les performances des cellules. En effet pour un rapport pondéral ZnPc :  $C_{60} = 1 : 1$ , le transport électronique est le principal facteur limitatif des performances. Dans un tel mélange, le rapport D : A doit être optimisé. Toujours dans le cas du CuPc :  $C_{60}$ , si on augmente le nombre de  $C_{60}$  par rapport au

CuPc, nous améliorons le transport des électrons vers la cathode, et si nous faisons pencher cette balance en faveur du CuPc, nous favorisons une plus grande absorption, d'où un accroissement en génération d'excitons. Il faut aussi ne pas perdre de vue que ce rapport jouera directement sur les surfaces inter-faciales D/A. D'un point de vue morphologique, une teneur plus grande en CuPc rend plus intime les 2 phases (CuPc et C<sub>60</sub>). A plus forte teneur de C<sub>60</sub>, il se forme des îlots de C<sub>60</sub> plus grands, qui augmentent les distances qu'ont à parcourir les excitons pour atteindre une interface D/A. Cette granulosité handicape le C<sub>60</sub> que l'on croyait être l'accepteur idéal.

Pour un rapport pondéral CuPc : C<sub>60</sub> = 1 : 1, nous avons une optimisation du rendement d'environ 1% pour une épaisseur de 60nm [61]. Des épaisseurs plus grandes augmentent significativement la résistance série de la cellule, et dégradent ainsi ses performances. Une diminution de la tension en circuit ouvert par rapport aux hétérojonctions due à l'amointrissement du champ interne est reportée. Pour palier à ce phénomène, de fines couches d'accepteur et de donneur sont intercalées entre le mélange D : A et les électrodes. A ceci, s'ajoute une amélioration des résistances série et shunt de la cellule. Ces insertions démontrent une amélioration de 10% du rendement. L'insertion d'une pré-couche de CuPc diminue la taille des grains de séparation de phase entre donneur et accepteur de la couche interpénétrée en attirant préférentiellement le CuPc vers le substrat.

Les rendements actuels de conversion d'énergie restent faibles à cause d'une faible mobilité des charges dans les solides organiques, même si les couches sont aussi fines que possible. Pour leur part, les polymères conjugués présentent une meilleure mobilité, et reportent de ce fait de meilleurs rendements.

#### IV-4-b réseaux interpénétrés à base de polymères

Dans les polymères conjugués, la stabilisation de la paire électron (e) – trou (h) photogénérée peut être obtenue en mélangeant le polymère (surtout de type p) avec une couche acceptrice ayant une affinité électronique supérieure à celle du polymère mais inférieure au potentiel d'ionisation de ce dernier : majoritairement, ce sont les dérivés du C<sub>60</sub> qui jouent le rôle de couche acceptrice. Le donneur et l'accepteur sont soit en liaison covalente (intramoléculaire : chaîne polymère entée C<sub>60</sub>, polymère 'double cable'), soit proches spatialement mais non liés (intermoléculaire : film composite polymère – C<sub>60</sub> rendu

possible en utilisant un même solvant (ortho dichloro benzene : ODCB), afin d'obtenir une grande concentration de  $C_{60}$ , soit une plus grande interface D – A). Nous rappelons que pour une séparation efficace des charges, il faut que :  $I_D^* - A_A - U_C < 0$ , avec  $I_D^*$  le potentiel d'ionisation de l'état excité du donneur,  $A_A$  l'affinité électronique de l'accepteur, et  $U_C$  l'énergie coulombienne des radicaux séparés (incluant les effets de polarisation) [62]. Outre la conversion photovoltaïque, il est à noter que cette séparation de charge pourrait aussi trouver son application dans le stockage d'informations [52].

L'équipe de Sariciftci et Heeger a mis en évidence le transfert électronique photoinduit de l'état excité d'un polymère conducteur vers le buckminster fullerène  $C_{60}$  [62]. Le composite de ces deux matériaux montre un transfert électronique photoinduit et une séparation de charge ultrarapide, réversible et métastable [63]. Ce processus est similaire à la première étape de la photosynthèse. Les électrons photoexcités se transfèrent au  $C_{60}$  en des temps inférieurs à la picoseconde après excitation (200 fs avec le PPV [64]) soit environ 1000 fois plus rapide que le délai concurrentiel radiatif ou non radiatif des photoexcitations [65] ; le rendement quantique pour le transfert et la séparation des charges dans la paire D – A est alors proche de l'unité. Comme tous les autres mécanismes de relaxation sont beaucoup plus lents, presque tous les électrons excités par l'absorption d'un photon (d'énergie  $h\nu > E_G$ ) sont transférés au  $C_{60}$ . En plus, la relaxation des charges excitées et séparées prend quelques  $\mu s$  à température ambiante, ce qui permet de générer de grandes concentrations en électron et trou non équilibrés [64].

Finalement d'un point de vue morphologique, on a vu qu'une séparation efficace des charges n'apparaît qu'à l'interface D – A. Aussi, la photoexcitation créée loin de l'interface D – A donne lieu à des recombinaisons plutôt qu'à une diffusion efficace à l'hétérojonction. De plus, même si les charges sont séparées à l'interface, le rendement de conversion est limité par l'efficacité de la collecte des charges. Les différents rendements d'une cellule photovoltaïque sont fonction de la morphologie et de la composition chimique du composite. L'amélioration des rendements provient de l'augmentation de la surface d'interface D – A, et de la relative courte distance entre n'importe quel point du volume photoactif et l'interface D – A de séparation des charges. Les jonctions internes D – A empêchent de plus la recombinaison des porteurs et donc améliore la durée de vie des porteurs photoinduits [66].

Les dérivés solubles du  $C_{60}$  (par exemple le PCBM : (6,6)-phenyl-C61-butyrac acid methyl ester) conduisent à des films composites contenant plus de 80 %wt en molécules de fullerène ; pour sa part, le  $C_{60}$  pur n'est que faiblement soluble [66].

Un exemple d'une structure interpénétrée composée d'une phase de MEH-PPV agissant comme un donneur (type p), et d'une phase de fullerène-[60] ( $C_{60}$ ) de type n à cause de sa forte affinité électronique [67][68], est donné figure 35.

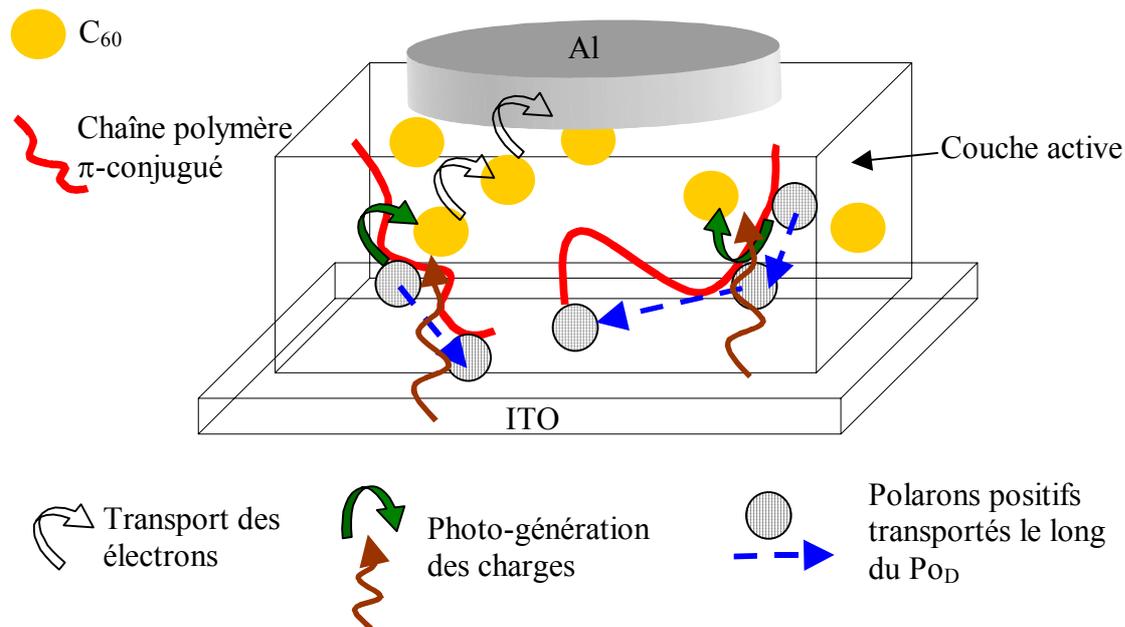


Figure 35 : Schématisation du procédé physique dans un composite d'un polymère  $P_{OD}$  et de  $C_{60}$ .

Cette structure peut être affiliée à un réseau interpénétré d'hétérojonctions D-A, permettant une séparation efficace quasi-immédiate des charges photo-générées, qui sont ensuite transportées par des chemins de percolation de type n et p vers leurs électrodes respectives. La couche photo-active englobe tout le volume. Les 2 matériaux mélangés de gaps différents donnent lieu à des zones sub-systèmes avec des niveaux où les électrons sont transférés entre les donneurs et les accepteurs. Pour une telle structure, l'idéal est que la distance donneur-accepteur reste inférieure à la longueur de diffusion des excitons, d'où une séparation des paires photo-générées (une dissociation excitonique) facilitée [69].

Le rendement de conversion en puissance des systèmes à hétérojonction était de 0.04% [69]. Maintenant, des cellules solaires avec un rendement quantique de 20 électrons pour 100 photons et une conversion de puissance de plus de 1% ont été réalisées. Les systèmes Schottky (M – SC) basés sur ce transfert appliqués aux photodiodes atteignent un rendement quantique de 80% à –15V et 540nm, ce qui est tout à fait compétitif avec les photodétecteurs en Si sensibilisés dans l’UV. Pour exemple, des photodiodes fabriquées à partir de polymères conjugués et de C<sub>60</sub> (P3OT ou MEH-PPV : C<sub>60</sub>) montrent une excellente sensibilité aux radiations UV – visible [70]. Cette photosensibilité augmente en appliquant une tension inverse. De façon pratique, le sens direct est obtenu avec le potentiel positif appliqué à l’électrode qui présente le plus grand travail de sortie.

La facilité de fabrication des photodiodes polymères de grande taille, avec des formes arbitraires et sur des substrats flexibles (avec comme électrode transparente la polyaniline PANI qui remplace l’ITO) fait de ces photodiodes un nouveau détecteur avec un large potentiel d’utilisation et d’application, à faible coût et muni d’une grande sensibilité. De plus, la sensibilité continue d’augmenter sans saturation à de plus hautes tensions inverses appliquées.

Malgré une dégradation à l’air et sous illumination plus lente des cellules composites à base de C<sub>60</sub> [71], l’inconvénient principal du C<sub>60</sub> a été soulevé par une étude de Geens & al [72]. Cette dernière s’est attachée à déterminer quelles parties de la structure à hétérojonction dans le volume sont responsables du comportement redresseur, et lesquelles peuvent être considérées comme ohmiques. Il a été trouvé que la présence de C<sub>60</sub> dans le volume introduit des courants de fuite réduisant le FF. Les structures suivantes ont été analysées :

- ITO/OOct-OPV5 (5-ring n-octyloxy-substitued oligo (p-phenylen vinylene))/Al : le rapport de redressement est attribué au contact Schottky à l’interface Al/oligomère. L’interface ITO/oligomère est un contact ohmique.
- ITO/C<sub>60</sub> : PS (polystyrene) /Al : pas de redressement observé. Ce résultat limitera sérieusement la performance photovoltaïque d’une cellule basée sur le C<sub>60</sub>.
- Au/OOct-OPV5/C<sub>60</sub> : PS/ITO : faible rapport de redressement dû à l’interface oligomère /C<sub>60</sub>.

Il en ressort que les avantages d'utiliser deux polymères (au lieu du C<sub>60</sub> comme accepteur) sont :

- pas d'entropie de mélange pour la séparation de phase des macromolécules,
- pas de problème morphologique lié au C<sub>60</sub>,
- en prenant des polymères D et A de gaps différents, on peut concevoir des cellules photosensibles aux photons d'énergie dans tout le spectre visible.

Ainsi, des réseaux interpénétrés à base de MEH-PPV (comme donneur d'électron) et de CN-PPV (cyano-polyparaphénylène : comme accepteur) [67], ou de MEH-PPV et PPEI (perylene bis(phenethylimide)) [74] ont pu être réalisés. A l'opposé de la plupart des fullerènes, les diimides pérylène comme le PPEI sont stables en présence de lumière et d'humidité. L'inconvénient réside en leur faible solubilité : les mélanges ne peuvent contenir au delà de 2 %wt (en poids) de PPEI (par voie humide).

Aussi, des réseaux interpénétrés à base de PTh (polythiophène régio-régulier) et de H<sub>2</sub>Tpp (porphyrines) ont été réalisés [73]. On aperçoit une nette amélioration de ce mélange par rapport aux produits purs. Dans ce cas, on peut assimiler le rôle du H<sub>2</sub>Tpp à celui d'unité « Light Harvesting » (LH) comme dans le mécanisme de la photosynthèse (voir Annexe I).

Dans les structures interpénétrées, il est important de contrôler :

- Le seuil de percolation : Si un bon rapport D:A est réalisé, le seuil de percolation peut être atteint pour le transport de charge, augmentant remarquablement le rendement. Pour des concentrations en fullérène supérieures au seuil de percolation de 17 % en volume, le champ interne sépare les porteurs générés par la lumière incidente, et un photocourant est délivré aux électrodes [75].
- La morphologie : Pour les systèmes interpénétrés, le point crucial est la séparation des phases entre donneur et accepteur. Un lien fort est attendu entre rendement et morphologie pour permettre la séparation des phases et le transport de charge bipolaire dans le volume. Des films inhomogènes avec des petites cavités et/ou une grande résistance série conduisent à un faible FF et à la diminution de la tension V<sub>CO</sub> [75]. On peut dégrader les performances avec des discontinuités de phases ; un mélange moléculaire D:A plus équilibré cause un désordre des niveaux d'énergie, crée des pièges, et donc diminue la

mobilité des porteurs. Une structure interdigitée est considérée comme favorable pour une opération photovoltaïque efficace [39], cette architecture conduit à la conception de blocs de copolymère permettant le contrôle de la séparation de phase.

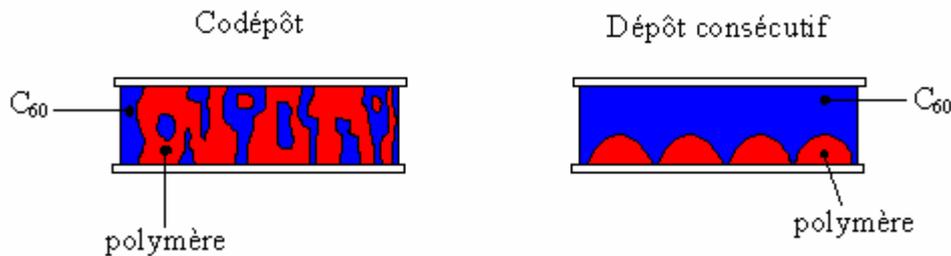


Figure 36 : Différences morphologiques entre structure interpénétrée et interdigitée.

La principale limite des performances des réseaux interpénétrés est le rendement de collecte  $\eta_c$ . Les cellules photovoltaïques basées sur une hétérojonction dans le volume sont limitées par le transport des charges. La recombinaison électron-trou s'opérant dans le volume ne permet seulement qu'aux charges proches des électrodes de contribuer au photocourant.

Il est aussi montré que le rendement de conversion énergétique est limité par la saturation du photocourant aux hautes intensités lumineuses. Ceci est principalement dû au déséquilibre du transport des porteurs de charge, conséquence des différentes mobilités des composés [75].

Les améliorations sont à porter sur la morphologie du film et la formation d'un canal bien défini de transport pour les porteurs photoinduits jusqu'à l'électrode idoïne [76]. On peut aussi augmenter l'absorption optique et/ou la tension de circuit ouvert  $V_{CO}$  (par le choix des molécules D et A), et optimiser la couche photoactive (épaisseur). En extrapolant ces améliorations, on peut attendre un rendement de conversion énergétique  $\eta_e$  approximativement doublé [75].

## IV-5 structures alternatives

### IV-5-a structures laminées

Le transfert d'électrons photoexcités entre D et A produit une méthode efficace de génération de charge. Mais, une séparation efficace des charges et le transport aux électrodes collectrices sont problématiques, puisque d'une part les photons absorbés doivent être proche de l'hétérojonction D – A, et que d'autre part, une bonne connexion des matériaux D et A (contact ohmique si possible) à leur électrode respective est souhaitée.

On concilie ici les avantages des hétérostructures en fabriquant un système bicouche fabriqué par technique de lamination suivi par le contrôle du recuit [77]. On arrive à des résultats de  $\eta_C = 29 \%$ , et  $\eta_e = 1.9\%$ , avec un spectre solaire simulé AM1.5. Les structures résultantes produisent de bonne connexion aux électrodes.

Les films composites peuvent être réalisés soit par le mélange de polymères, soit en mêlant les substances moléculaires (comme le  $C_{60}$  dans la matrice polymère). Si ceci est réalisé, alors un chemin de percolation pour le porteur de charge vers son électrode augmente grandement le rendement.

Il est donc utilisé dans ce cas le MEH-CN-PPV (dérivé cyano du poly(p-phenylene vinylene)) comme accepteur et un dérivé du polythiophène comme donneur (POPT).

La photodiode est réalisée dans une structure laminée suivant la figure 37.

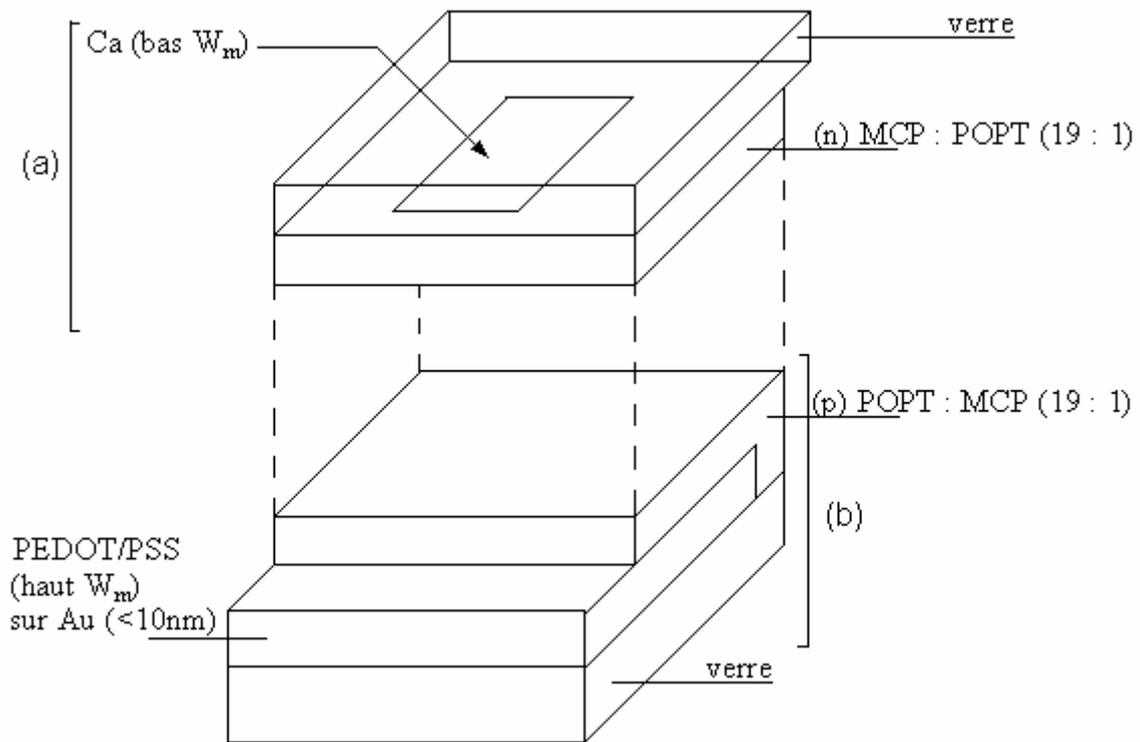


Figure 37 : assemblage d'une structure laminée MCP/POPT

Pour assurer le contact entre les parties (a) et (b), on applique une légère pression de la partie (a) sur la partie (b) à température élevée ( : technique de lamination).

L'addition d'une petite quantité du polymère de type « opposé » dans chaque polymère produit une forte augmentation du rendement. Il est suggéré que tout le volume sert à la conversion photovoltaïque.

Une étude de la structure montre une interpénétration entre les deux couches (de 20 à 30 nm) ainsi qu'entre les deux polymères, bien en deçà de la longueur de diffusion des excitons. Ceci combiné au fait que chaque polymère est bien en contact avec l'électrode désirée explique les hauts rendements trouvés par rapport aux précédentes cellules photovoltaïques.

Dans le cadre des petites molécules déposées par sublimation, de telles structures peuvent être réalisées. En adoptant des courbes de taux d'évaporation (lié à la température appliquée) décroissantes pour le donneur et croissantes pour l'accepteur il est possible de réaliser des structures à gradient de concentration (figure 38)

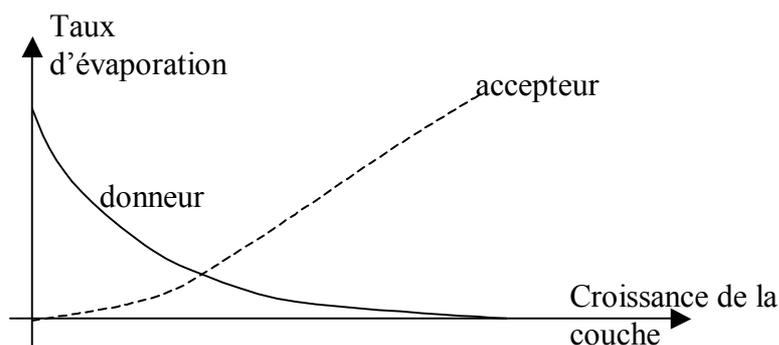


Figure 38 : profil de réalisation d'une cellule à gradient de concentration.

Cette mise en œuvre requiert un contrôle absolu des taux d'évaporations et un pilotage fin de la boucle de régulation. De façon plus pratique, il est déposé successivement par co-évaporation plusieurs couches organiques à des rapports D : A graduellement augmentés en accepteur. D'excellents résultats ont été trouvés pour cette structure par rapport aux hétérojonctions dans le volume ou non, avec des rendements d'1,4% sous illumination AM1.5 à 100mW/cm<sup>2</sup> pour le couple CuPc : C<sub>60</sub> [51].

#### IV-5-b Structure tri-couches

Cette structure est le pendant direct de la photosynthèse ; on utilise un hétérodimère (HD) comme photosensibilisateur : c'est un composé constitué par un faible donneur 5,10,15,20-tetra(2,5-dimethoxyphenyl)porphyrinatozinc et un faible accepteur d'électrons 5,12,15-triphenyl-20-(3-pyridyl)porphyrin [46]. Le transfert électronique photoinduit intramoléculaire est obtenu et résulte d'une séparation efficace des charges.

Pour créer un système électroniquement bien agencé, le HD est placé entre une couche de type n de PV (perylène-3,4,9,10-tetracarboxyl-bis-benzimidazole) et une de type p de MC (3-carboxymethyl-5-[(3-ethyl-2(3H)-benzothiazolylidene)ethylidene]-2-thioxo-4-thiazolidinone), où le transfert d'électron photoinduit intermoléculaire du HD au PV et la rapide injection des électrons du MC au HD inhibent le transfert arrière des électrons de l'accepteur vers le séparateur de charge HD.

La cellule Al/PV (20nm)/HD (10nm)/MC (40nm)/Au montre un rendement quantique de 49.2 %, une tension  $V_{CO} = 0.39V$ , un  $FF = 0.51$ , et un rendement de conversion

énergétique  $\eta_e$  de 3.51 % sous irradiation monochromatique à 445nm de puissance  $12\mu\text{W}/\text{cm}^2$  transmis à travers l'interface Al/PV. Comme le photocourant diminue peu avec le temps, le photocourant observé ici provient réellement de la conversion d'énergie et non de la photocorrosion de l'électrode d'Al qui est parfois responsable du photocourant mesuré.

## IV – 6 Améliorations des composants

Outre les améliorations apportées à la couche organique active (épaisseur, morphologie, rapport molaire des composants donneur et accepteur...), d'autres techniques portant sur le substrat, les électrodes ou le recuit de la cellule peuvent être utilisées.

### IV-6-a Traitement de l'ITO

Une étude porte sur les différents traitements que l'on peut appliquer à la surface d'ITO (traitement UV-ozone excepté) [78] :

- nettoyage mécanique, où la surface de l'ITO est frottée avec une feuille de Teflon imprégnée d'éthanol puis rincée dans un bain à ultrasons de IPA (propane-2-ol) et séchée sous flux d'azote,
- nettoyage par voie humide, dans des bains à ultrasons d'acétone, d'IPA, d'une solution RCA à base de  $\text{NH}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ , et d'une solution d'aquaregia à base de  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  et d'eau désionisée, durant 30 minutes. Les substrats sont ensuite séchés sous flux d'azote,
- nettoyage par voie sèche sous plasma d'oxygène ou d'argon.

Si le nettoyage mécanique et par voie humide réduisent le travail de sortie de l'ITO, les traitements plasma ont tendance à le rehausser. Le traitement plasma d'oxygène induit une plus petite résistance par carré, et une surface plus dure et plus lisse.

Dans le cas des cellules photovoltaïques on peut noter une augmentation des facteurs de remplissage lorsque les substrats sont traités par plasma  $\text{O}_2$  et Ar [79]. Ce traitement modifie apparemment la structure électronique à la surface du PEDOT-PSS déposé sur l'ITO, menant à des propriétés de collecte des charges (trou) améliorées.

#### IV-6-b Insertion d'une couche de PEDOT-PSS

Le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) dopé au poly(styrène sulfonate) PEDOT-PSS est un polymère conducteur, et est employé comme un excellent « injecteur » de trous à travers l'interface couche organique/ITO. Il a aussi la charge de limiter la diffusion d'impuretés de l'anode d'ITO vers la couche organique. De plus sa fonction est de planariser la surface de l'ITO, dont la surface rugueuse est susceptible de générer des court-circuits à travers les films minces organiques.

#### IV-6-c Insertion d'une couche de BCP

Dans la technologie des OLEDs (diodes électroluminescentes organiques), une couche de bathocuproïne BCP est insérée comme couche de blocage de trous afin de confiner ces derniers et d'augmenter leur recombinaison dans la couche émissive. Dans les cellules photovoltaïques organiques (OPVs), la couche de BCP est insérée entre la couche organique et la cathode d'Al. Son rôle n'est pas encore clairement défini, mais il est particulièrement clair qu'il améliore nettement les performances des OPVs en réduisant les passages par résistance shunt dans la cellule. Une possible explication serait son rôle protecteur de la couche organique face à l'agression des atomes de la cathode pendant et après dépôt de ces derniers (bien qu'une telle diffusion n'intervienne que sur quelques nanomètres). Dans le cas où l'on emploie le  $C_{60}$  (90% des cas), on pourrait aussi penser, comme le rôle du PEDOT-PSS sur l'ITO, que le BCP uniformise la surface granuleuse du  $C_{60}$ , améliorant notablement l'interface  $C_{60}$ /cathode. De plus, le BCP intervient comme une couche de blocage excitonique, évitant toute recombinaison des excitons à l'interface organique/métal. Son épaisseur doit être comprise entre 10 et 15nm [43] pour un rôle optimal. La couche de BCP agit aussi comme un espaceur optique entre la cathode et la couche organique, promouvant l'absorption de la couche active [79]. Un des désagréments du BCP est son aptitude à cristalliser en présence d'humidité, donnant des domaines microscopiques. Ce problème a trouvé sa réponse en dopant le BCP avec 5 à 15% d'un dérivé de pérylène PTCBI (de type n).

#### IV-6-d Traitement post-production [80]

L'application d'un recuit à une température supérieure à la transition vitreuse du composé et d'un potentiel externe supérieur au  $V_{CO}$  améliore nettement les caractéristiques d'une cellule photovoltaïque organique à base de P3HT-PCBM. Le recuit génère un

réarrangement des chaînes et l'application du champ externe induit une meilleure orientation de celles-ci. De plus, comme on observe une augmentation du  $V_{CO}$ , les chemins de court-circuit sont réduits.

#### IV-7 Etat de l'art des performances des divers types de cellules photovoltaïques organiques

Cette partie répertorie les meilleures performances obtenues pour les cellules photovoltaïques organiques (petites molécules et polymères) toutes structures confondues (monocouches, hétérojonctions dans le volume ou non). On ne peut proprement parler de comparaison étant donnée que les résultats donnés dans le tableau 2 ne sont pas tous soumis aux mêmes conditions expérimentales, que ce soit la puissance lumineuse d'éclairement, ou la surface de la couche active.

Bien qu'avec une surface active extrêmement réduite (0,78 mm<sup>2</sup>), Peumans et al. ont réussi à obtenir un rendement de  $3,6 \pm 0,2\%$  pour une cellule photovoltaïque à base de petites molécules sous illumination AM1.5. Les polymères offrent, de manière générale, de meilleurs rendements, avec un pic de performance à 3,8% avec une cellule interpénétrée à base de P3HT:PCBM.

<b>Structure du composant</b>	$J_{CC}(mA/cm^2)$	$V_{CO}$ (V)	FF	$\eta_e$ (%)	Surface (cm <sup>2</sup> )	Ref
<i>Petites molécules – simple couche</i>						
<i>Ag/merocyanine/Al</i>	0,18	1,2	0,25	0,62	1	[43]
<i>Au/ZnPc/Al</i>	$5,61 \times 10^{-4}$	0,59	0,1	$3 \times 10^{-4}$	-	[81]
<i>ITO/pentacène (dopé Brome)/Mg ou Al</i>	5,3	0,97	0,47	2,4		[48]
<i>Petites molécules – hétérojonction</i>						
<i>ITO/CuPc/PTCBI/Ag</i>	2,6	0,45	0,65	0,95	0,1	[82]

<b>Structure du composant</b>	$J_{cc}(mA/cm^2)$	$V_{co}$ (V)	FF	$\eta_e$ (%)	Surface ( $cm^2$ )	Ref
<i>ITO/CuPc/PTCDA/In</i>	2,0	0,55	0,35	1,8	$5,7 \times 10^{-4}$	[49]
<i>ITO/DM-PTCD/H<sub>2</sub>Pc/Au</i>	2,6	0,55	0,30	0,77	-	[83]
	2,0	0,58	0,23	0,49	...	
	1,6	0,66	0,22	0,41	...	
<i>ITO/DM-PTCD/H<sub>2</sub>Pc/Au</i>	2,7	0,40	0,56	0,76	-	[84]
<i>ITO/PTCBI/ H<sub>2</sub>Pc/Au</i>	0,18	0,37	0,32	0,08	-	[85]
<i>ITO/PTCBI/DM-PTCDI/H<sub>2</sub>Pc/Au</i>	0,5	0,37	0,27	0,20	...	
<i>ITO/CuPc/PTCBI/BCP/Ag</i>	4,2	0,48	0,55	$1,1 \pm 0,1$	$7,85 \times 10^{-3}$	[86]
<i>ITO/PEDOT :PSS/CuPc/C<sub>60</sub>/BCP/Al</i>	18,8	0,58	0,52	$3,6 \pm 0,2$	$7,85 \times 10^{-3}$	[87]
<i>ITO/PEDOT:PSS/CuPc/C60/BCP/Al</i>	3	0,45	-	0,94	0,1	[51]
<i>ITO/PEDOT-PSS/CuPc:C60/BCP/Al</i>	2,5	0,4	-	0,87	...	
<i>ITO/PEDOT:PSS/CuPc/CuPc:C60/C60)BCP/Al</i>	5,6	0,45	-	1,15	...	
<i>Petites molécules – hétérojonctions empilées</i>						
<i>ITO/[DM-PTCD/H<sub>2</sub>Pc]<sub>2</sub>/Au</i>	0,55	0,30	0,35	0,08	-	[79]
<i>ITO/PEDOT-PSS/[CuPc/PTCBI]<sub>2</sub>/Ag</i>	5,2	0,93	0,52	$2,5 \pm 0,1$	$7,85 \times 10^{-3}$	[43]
<i>ITO/PEDOT:PSS/[CuPc/PTCBI]<sub>3</sub>/Ag</i>	4,5	1,20	0,43	$2,3 \pm 0,1$	...	
<i>ITO/PEDOT/CuPc/(CuPc:C60)<sub>3</sub>/C60/BCP/Al</i>	5,8	0,45	0,54	1,36	...	[51]
<i>Polymères- simple couche</i>						
<i>ITO/MEH-PPV/Ca</i>	$6,1 \times 10^{-3}$	1,6	~0,20	<0,03	-	[70]
<i>Polymères – hétérojonction</i>						
<i>ITO/PPV/C<sub>60</sub>/Al</i>	$3,6 \times 10^{-3}$	~0,8	0,48	~0,55	0,03	[53]
<i>ITO/PEDOT :PSS/MDMO-PPV/PCBM/Al</i>	0,96	0,78	~0,5	0,5	0,08-1	[45]
<i>ITO/MEH-PPV:PCBM/Ca</i>	2	~0,8	~0,25	~1,5	0,1-1,5	[77]
<i>Au/PEDOT:PSS/PEOPT:MEH-CN-PPV/Ca</i>	-	-	0,30- 0,35	1,9	2,5	[64]
<i>ITO/PEDOT:PSS/MDMO-PPV:PCBM/LiF/Al</i>	5,25	0,82	0,61	2,5	~0,1	[67]
<i>ITO/MDMO-PPV:PCBM/Al</i>	7,2	0,942	0,46	3,1	0,02	[88]
<i>/P3HT:PCBM/</i>	15,9	0,56	0,47	3,8	-	[61]

Tableau 2 : Meilleures performances obtenues pour les différentes structures de cellules photovoltaïques organiques.

Comme nous l'avons vu, les cellules photovoltaïques peuvent être réalisées aussi bien à partir de structures à base de polymères que de petites molécules. Le groupe de Dresde [59] a obtenu les meilleurs résultats en procédant à un dopage chimique de ces petites molécules à l'aide de colorant. Pour notre part, nous avons développé, en nous appuyant sur les acquis du laboratoire, un banc de coévaporation, présenté au chapitre II. Après avoir indiqué (au chapitre III) l'étude qui en a découlé sur les cellules solaires à base de petites molécules, le but de notre sujet sera de montrer que l'on peut appliquer des traitements spécifiques à ces cellules (chapitre IV) pour améliorer le transport des charges aux électrodes par dopage physique et leur durée de vie par encapsulation.

## *Chapitre II*



# CHAPITRE II – METHODES DE REALISATION ET DE CARACTERISATION DES CELLULES SOLAIRES ORGANIQUES

## I - Mise en œuvre expérimentale des cellules photovoltaïques

Les cellules conçues au laboratoire ont été développées au sein d'un bâti d'évaporation Auto 306 (Edwards). Ce bâti a été historiquement employé pour réaliser des métallisations de structures capacitives 'sandwich' ou planaires pour des mesures de conductivités alternatives ou de permittivités diélectriques [89] de matériaux polymères (poly(paraphénylène) PPP, polypyridine PPy...). Il a été par la suite dédié à la sublimation de couches de C<sub>60</sub> lors d'une étude de l'effet des faisceaux d'ions sur ce matériau [90]. Doté par la suite d'une nacelle de sublimation supplémentaire, d'un système de suivi de vitesse d'évaporation par quartz et d'un asservissement des sources par un régulateur de procédé, ce bâti m'a permis dans le cadre de mon stage de DEA la réalisation de films de polyimide par procédé de coévaporation (polymérisation en phase gazeuse). L'annexe II présente la réalisation et la caractérisation de différents films de polyimide obtenus au laboratoire.

Nous allons dans un premier temps décrire ce dispositif tel que nous l'avons mis au point pour la coévaporation des polyimides, puis nous mentionnerons les améliorations que nous avons apportées en vue de la réalisation des cellules photovoltaïques.

## I-1 - Bâti initial (co-évaporation des polyimides)

Les polyimides sont des polymères à haute stabilité thermique qui peuvent être conditionnés aisément sous forme de films et possèdent de bonnes propriétés diélectriques (faible constante diélectrique). Les films de polyimide sont en général obtenus par étalement à la tournette d'une solution d'acide polyamique avec un solvant tel que le N-méthylpyrrolidone (NMP) ou le diméthyl formamide (DMF). Cette technique présente cependant quelques inconvénients : difficulté d'éliminer les résidus de solvants qui peuvent être dangereux pour la santé, problèmes d'adhésion nécessitant des étapes de process avec un promoteur d'adhésion, impossibilité d'effectuer un dopage de matériau.

Une autre possibilité d'obtenir des films de polyimide est d'effectuer une polycondensation sur le substrat de deux monomères tels que l'oxydianiline (ODA) et le dianhydride pyromellitique (PMDA) coévaporés avec un rapport stœchiométrique molaire rigoureux. De tels matériaux présentent en effet de bonnes propriétés d'adhésion sur tout type de substrat et offrent en outre la possibilité d'incorporer une espèce dopante lors de l'évaporation des deux monomères. L'acide polyamique ainsi obtenu peut alors être converti en polyimide par une étape de recuit conventionnelle. C'est cette technique que nous nous sommes proposés de mettre au point au laboratoire afin de la transposer au CEA Le Ripault pour des applications spécifiques (polyimides de hautes propriétés mécaniques pour le confinement inertiel et polyimides sulfonés pouvant servir de membranes d'échange ionique dans les piles à combustible).

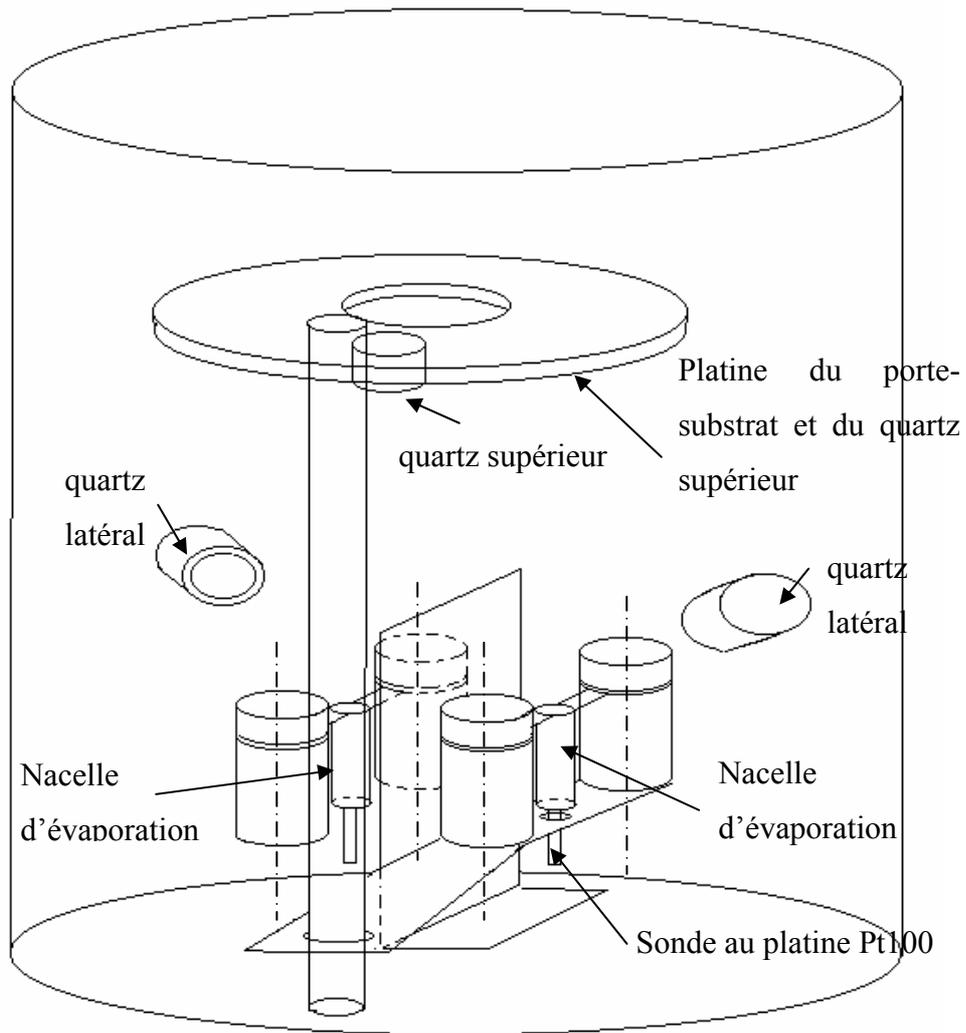


Figure 1 : vue d'ensemble du banc d'évaporation.

Le dispositif expérimental représenté figure 1 est constitué d'une enceinte maintenue sous vide secondaire (pression  $\sim 10^{-6}$  mbar) par l'entremise d'une pompe à diffusion, secondée par une pompe primaire à palette.

La réalisation de films de polyimide de bonne qualité mécanique passe par un contrôle rigoureux de la stœchiométrie des deux monomères coévaporés [91], donc de leur taux d'incidence au niveau du substrat.

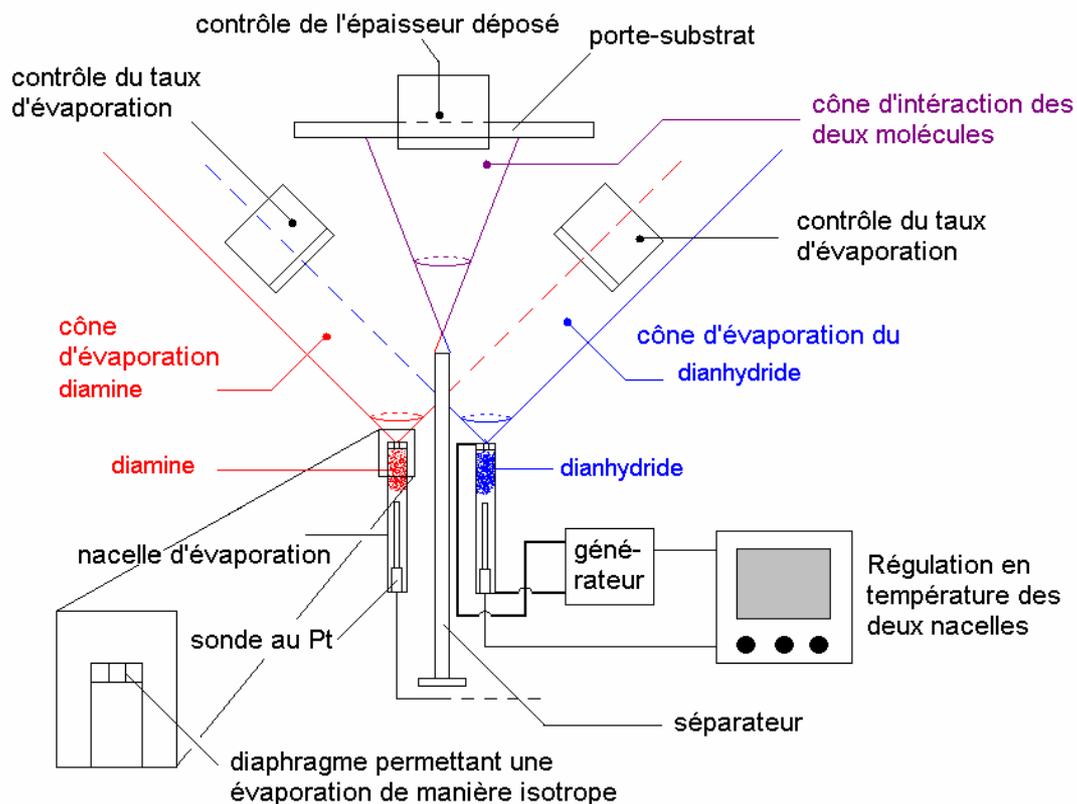


Figure 2 : schéma du banc de coévaporation du polyimide.

Pour cela nous avons mis au point des cellules en tantale dont les parois sont suffisamment fines ( $\sim 0.1$  mm) pour limiter au plus leur inertie thermique : la température d'évaporation des monomères peut ainsi être réglée au 1/10 de degré près à l'aide d'une sonde platine (insérée au sein du produit à évaporer à l'intérieur des cellules) et d'un régulateur de température. De plus, ces cellules sont « diaphragmées » ( $\varnothing \sim 0.1$  mm) afin d'avoir une source quasi-ponctuelle permettant une bonne homogénéité des cônes d'évaporation. Cette condition est a priori obtenue lorsque la température du diaphragme est supérieure ou de l'ordre de celle de sublimation du matériau à évaporer [92]. Les contrôles des taux d'incidences des monomères et de l'épaisseur du dépôt sur le substrat sont effectués par trois microbalances à quartz, deux étant utilisées pour le contrôle de l'évaporation de chacun des monomères, la troisième servant au contrôle de l'épaisseur du dépôt sur le substrat (fig. 2). Les vitesses de dépôts que nous avons utilisées sont comprises entre  $0,1$  et  $10 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ .

## I-1-a Régulation des sources de coévaporation.

Le contrôle des vitesses d'évaporation des monomères contenus dans les nacelles est essentiel pour le process. Il est important de pouvoir accéder à une stœchiométrie donnée, la qualité du film formé tenant principalement à ce critère : la masse moléculaire du polymère, et par voie de conséquence ses propriétés mécaniques, dépendent de cette stœchiométrie.

De manière idéale la boucle de rétroaction se fait en passant directement par le contrôle de la vitesse de dépôt des monomères, en utilisant une rétroaction pilotée par la microbalance à quartz (figure 3.a). Ce type de contrôle, commercialisé par Méca 2000 ou Edwards, est très coûteux (environ 16.500 euros par cellule d'évaporation).

Une autre manière de réaliser ce contrôle est d'utiliser une boucle de rétroaction n'agissant que sur le suivi de la température de la nacelle (figure 3.b). La mesure de la vitesse de dépôt se fait, elle, de manière totalement indépendante et n'intervient plus dans l'asservissement du procédé. Ce type de régulation s'avère être moins coûteux (environ 3.200 euros pour 2 cellules d'évaporation). En contrepartie, un tel procédé suppose une parfaite reproductibilité des conditions d'évaporation des monomères dans les cellules. Cette méthode a été retenue pour nos expériences.

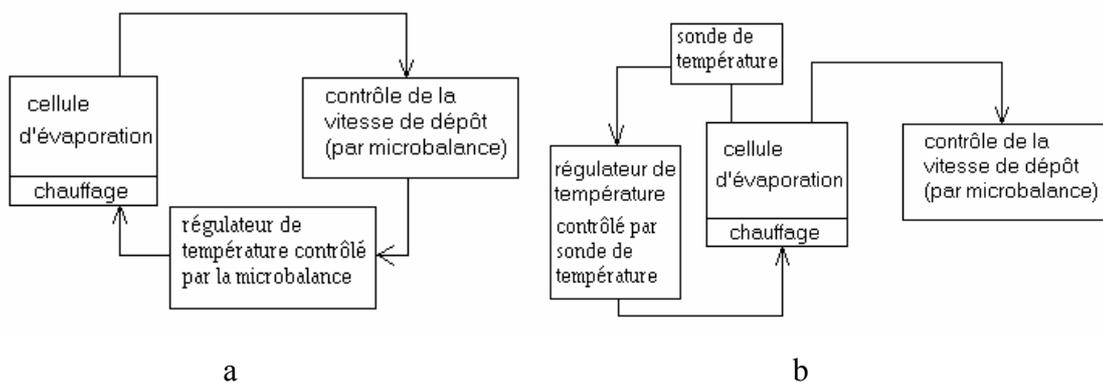


Figure 3: régulation des taux d'incidence : a) par quartz ; b) par température

Suivant cette configuration nous avons utilisé un régulateur de procédé Eurotherm 2704, la commande de la source d'évaporation s'effectuant par l'intermédiaire d'un thyristor

(figure 4). Ce dernier permet la régulation de la température de la nacelle en agissant comme un interrupteur qui génère des séquences de marche et d'arrêt du générateur de courant. Ces séquences d'interruption sont générées suivant la méthode PID (proportionnelle-intégrale-différentielle).

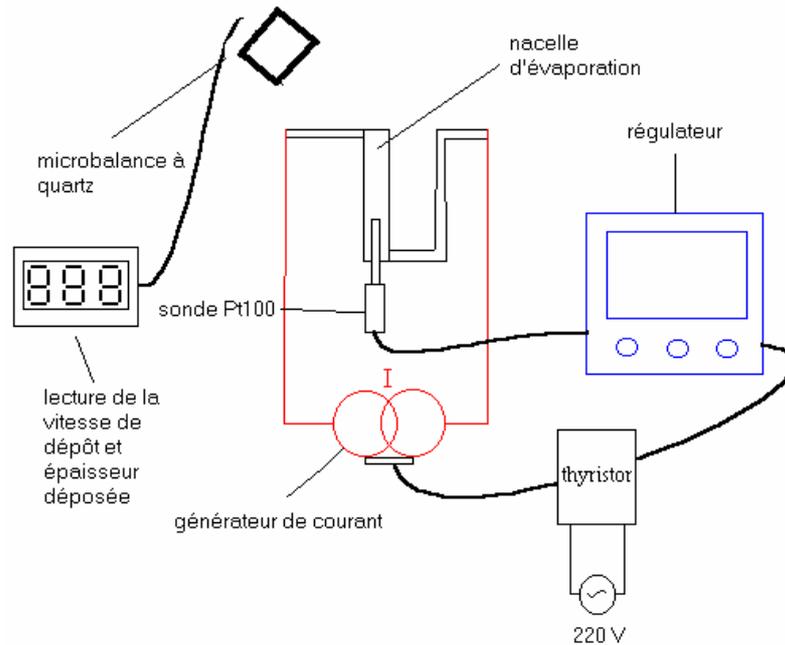


Figure 4 : régulation utilisée sur le bâti.

#### I-1-b Configuration des cellules d'évaporation et mise en place sur le bâti.

Pour un bon contrôle et une bonne régularité de l'évaporation nous avons dû effectuer plusieurs transformations successives de nos cellules représentées sur la figure 5.

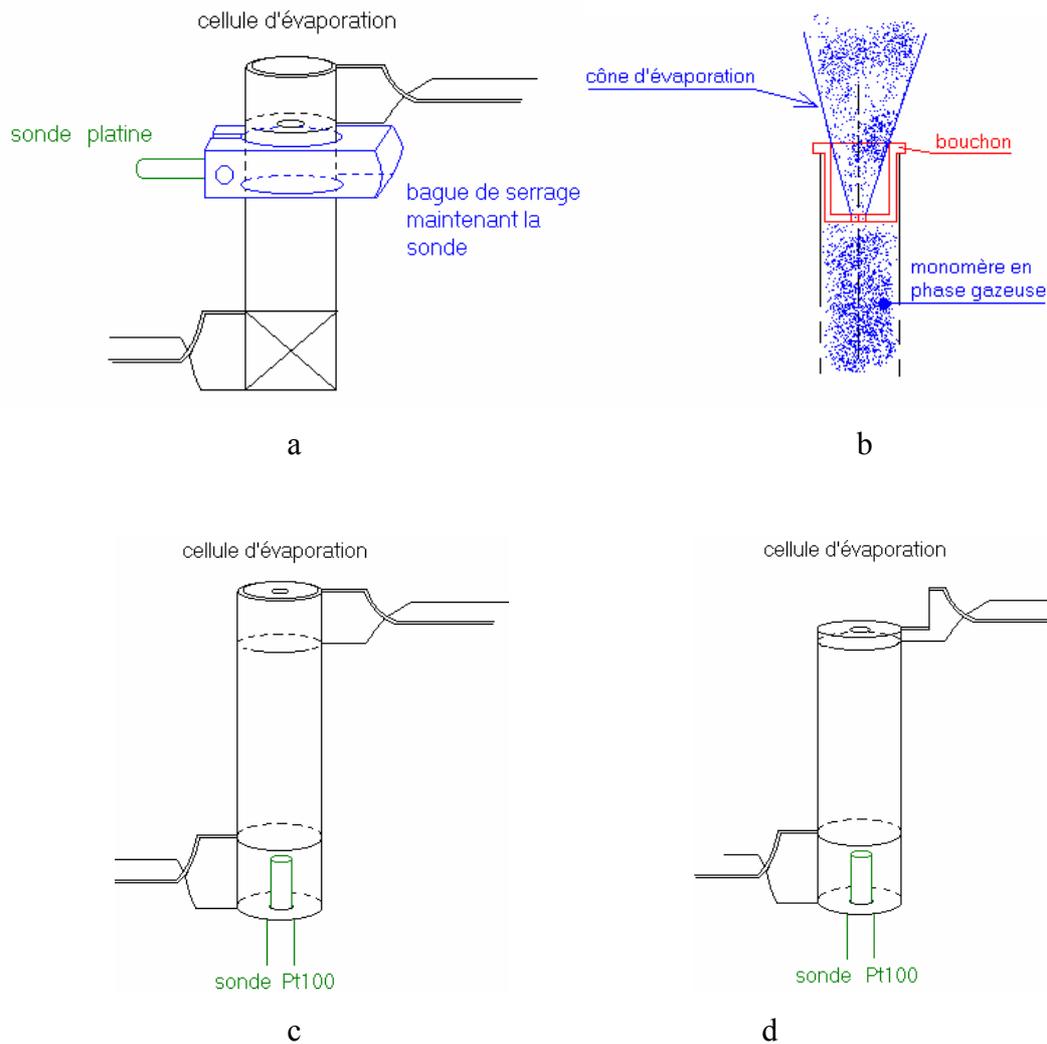


Figure 5 : conformations successives de nos cellules d'évaporation

Initialement nous avons utilisé des sources tubulaires en tantale (R.D. MATHIS S19C distribuées par NEYCO) avec un contrôle de la température sur la paroi latérale (figure 5.a). Des diaphragmes en tantale ( $\varnothing = 0.2$  mm) ont été ajoutés pour se rapprocher d'une source ponctuelle (figure 5.b). Ces sources présentaient les deux inconvénients suivants :

- mesure de la température différente de celle des monomères et forte inertie de la régulation en température
- les diaphragmes « en creux » limitaient l'ouverture du cône d'évaporation des cellules (figure 5.b).

Nous avons donc par la suite usiné des cellules en tantale représentées sur la figure 5.c. La régulation en température a été nettement améliorée et le diaphragme a été reporté à la surface des obturateurs, sans limitation du cône d'évaporation. La forme finale des cellules est représentée figure 5.d, où nous avons diminué la section du contact électrique haut de la cellule, afin d'élever le diaphragme à une température supérieure à la température d'évaporation des monomères: cette précaution permet d'éviter tout dépôt de monomères en amont du diaphragme et ainsi d'obturer la cellule.

Nous avons fixé la géométrie du bâti décrite en figure 6. Celle-ci peut être reproduite à l'aide de pièces de centrage (figure 7) lorsque l'on doit changer de cellules d'évaporation ou nettoyer le banc.

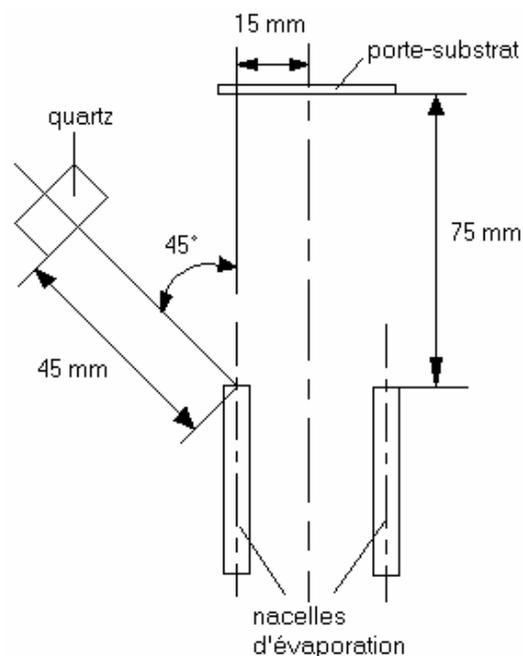


Figure 6 : géométrie des cellules d'évaporation par rapport aux différents éléments du bâti.

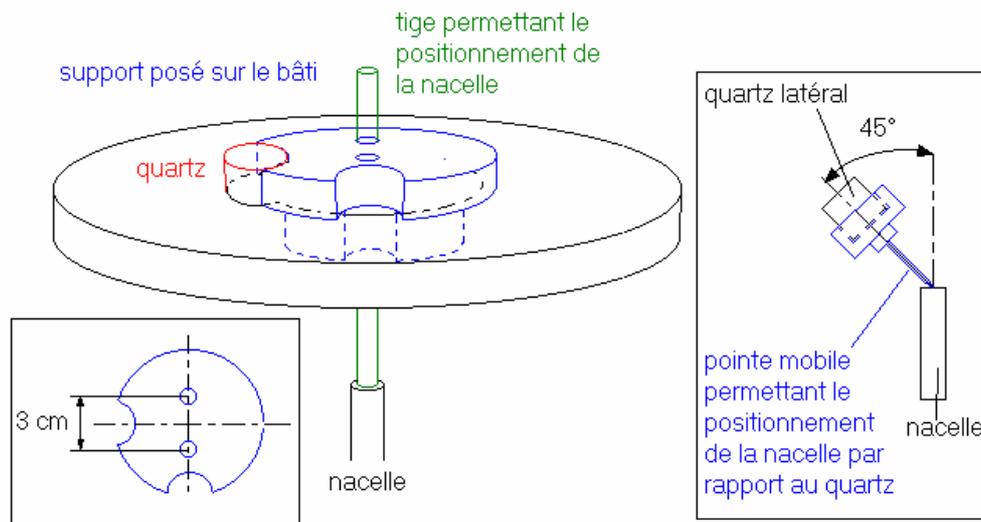


Figure 7 : système de centrage

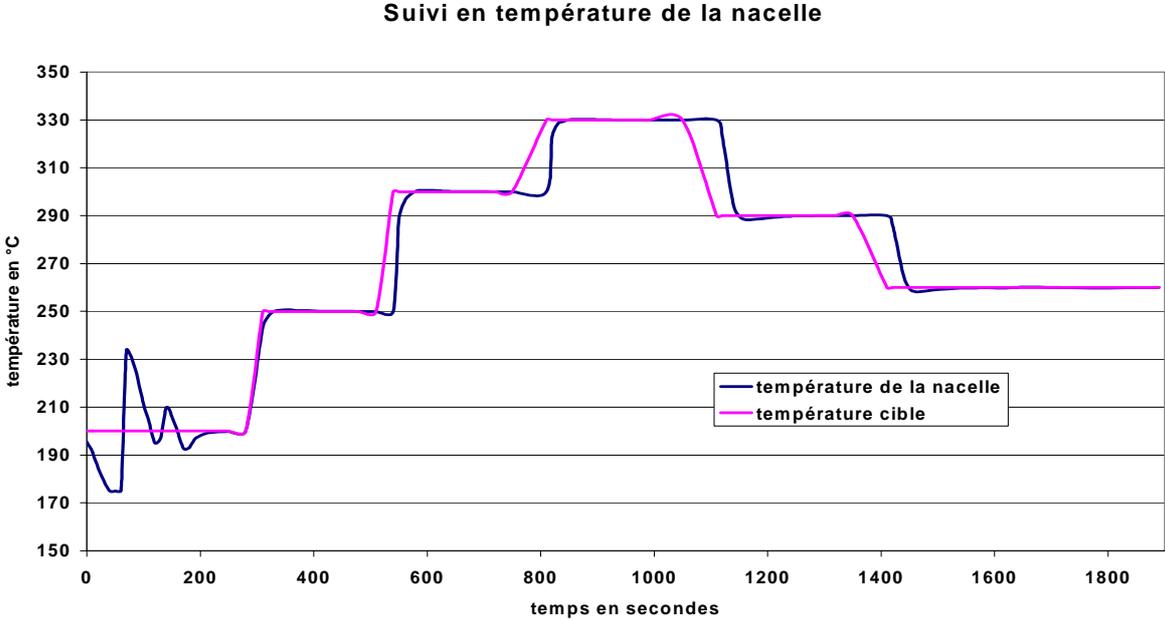
### I-1-c Comportement en dynamique des cellules d'évaporation.

Il convient de dissocier deux comportements : l'inertie de la cellule à une sollicitation de la consigne en température, directement mesurable par la régulation, et la réponse du matériau à évaporer, directement mesurable par le signal de la microbalance à quartz.

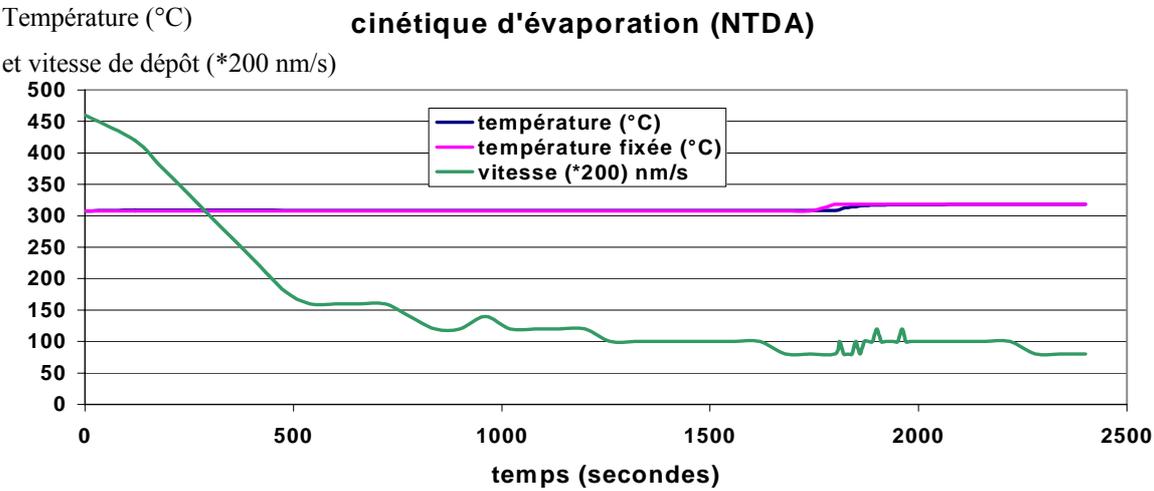
L'inertie de la cellule est reportée sur la figure 8.a : elle est d'autant plus rapide que la température à atteindre se trouve dans un domaine de température autour de 200° C, ce qui est le cas d'un bon nombre de monomères entrant dans la composition des polyimides (et des molécules donneur et accepteur dans le cadre des cellules photovoltaïques). Par exemple, la réponse à un échelon de température de 200 à 250°C est effectuée en 10 secondes alors que le temps réponse est double si cet échelon est effectué entre 250 et 300°C. Pour que cette mesure soit significative, il faut bien entendu que la cellule soit remplie d'un matériau à évaporer (un dianhydride NTDA dans le cas de la figure 8).

La réponse du matériau est reportée sur la figure 8.b dans le cas de monomères NTDA. Sur cette courbe est représentée la dérive de la vitesse de dépôts après stabilisation de la température de la cellule ( $t = 0$  s,  $T = 308^\circ\text{C}$ ). La régulation de la température est parfaite (à 1° C près) alors que l'on observe une première phase ( $0 < t < 500$ s) où la vitesse de dépôt décroît de manière quasi-linéaire. On observe ensuite une suite de décroissances par paliers qui

doivent correspondre à un réarrangement du matériau dans la cellule, et à la purification de celui-ci : plus le matériau est pur et plus sa température de sublimation est élevée.



(a)



(b)

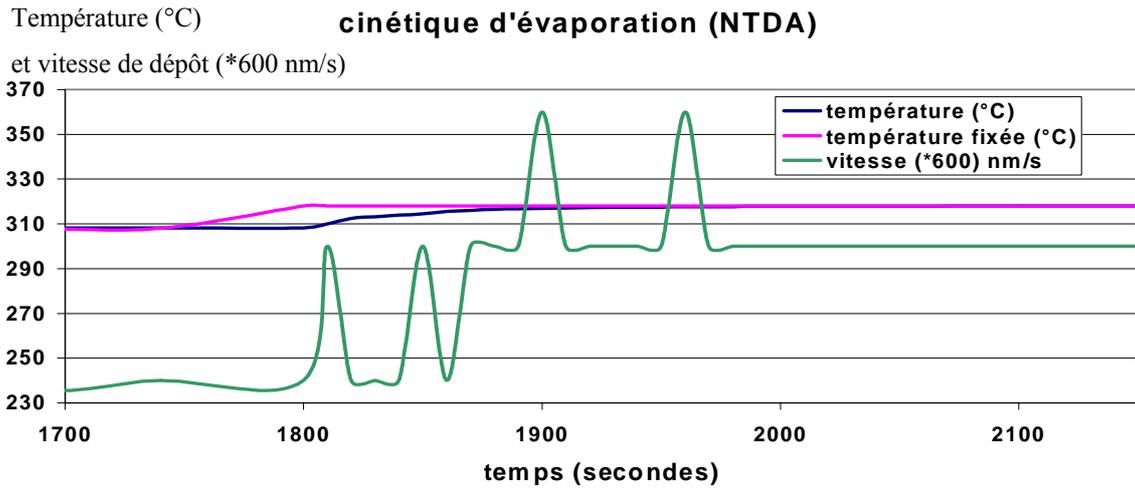


Figure 8 : comportement en dynamique d'une cellule

A  $t = 30$  mn (1800 s) nous avons augmenté la consigne en température de  $10^{\circ}$  C. Dans ce cas, après l'apparition de « pics » d'instabilité de l'évaporation, la stabilité du dépôt peut être assurée (absence des paliers de décroissance), et c'est ainsi que nous avons procédé pour l'élaboration des dépôts de cette étude. Cette phase est reportée sur la figure 8.c.

Il faut noter que l'amplitude et la largeur (c'est à dire leur durée) des « pics » d'évaporation ne sont pas déterminées, puisqu'elles dépendent ici de la sensibilité du quartz (vitesse de dépôt à 0.1 nm/s près) et de l'échantillonnage des mesures (toutes les dix secondes) : on peut simplement conclure que l'écart avec la vitesse d'évaporation moyenne est d'au plus 20% et la durée d'un pic d'au plus 20 secondes.

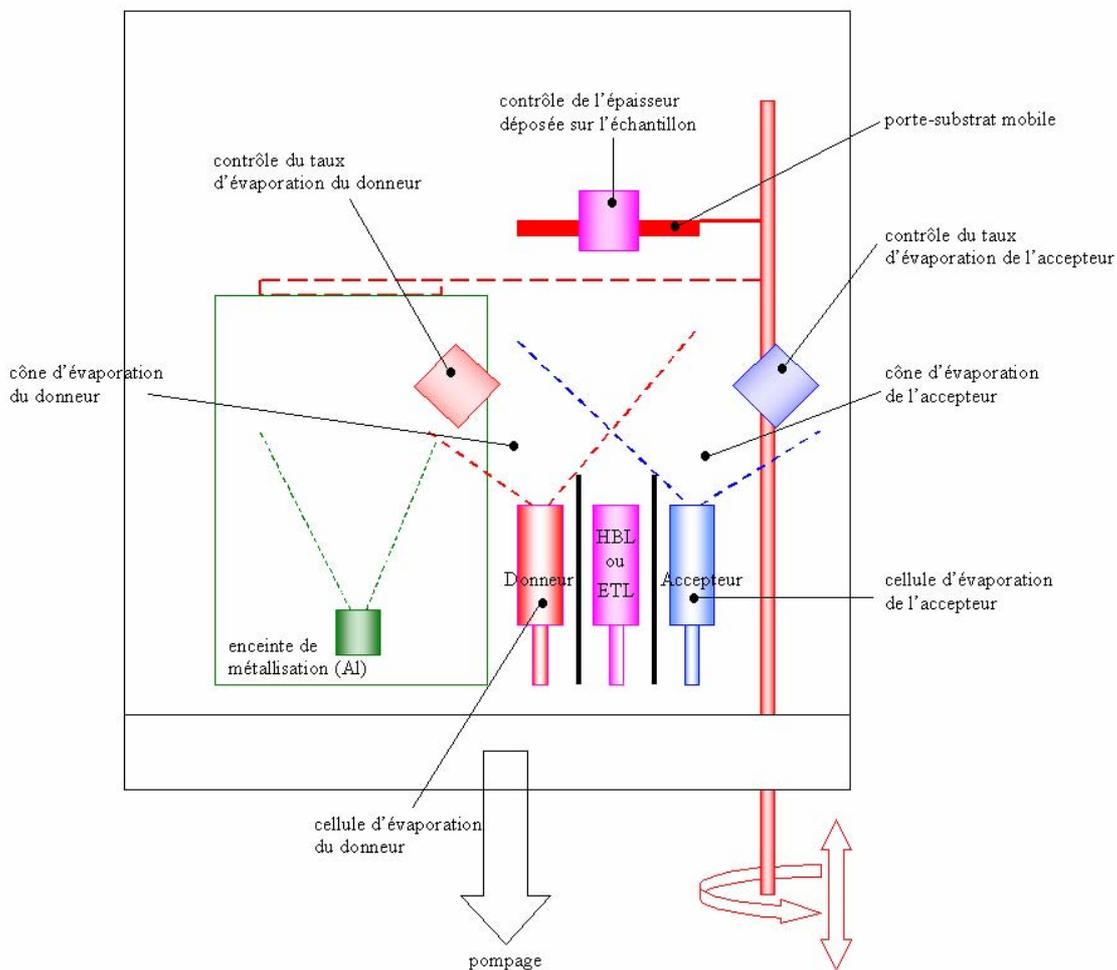
## I-2 - Optimisation du bâti pour la réalisation de cellules photovoltaïques :

Diverses modifications ont été entreprises afin de vouer l'auto 306 à la fabrication de cellules photovoltaïques dans une enceinte unique :

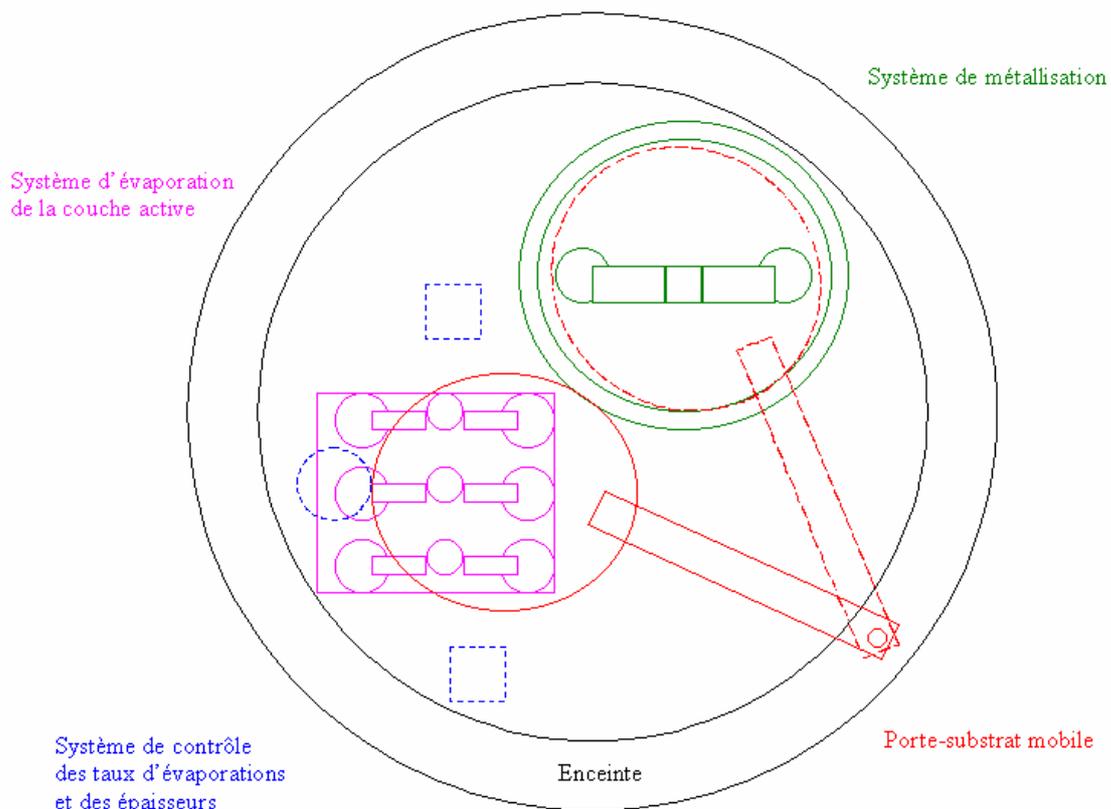
- alors que les deux premières nacelles servent à évaporer le donneur et l'accepteur, l'ajout d'une 3<sup>ème</sup> nacelle d'évaporation régulée thermiquement nous permet d'insérer soit une couche de blocage de trou HBL (BCP) ou de transport de trous HTL (TPD), soit une

couche de LiF, soit la possibilité de dépôt par VDP d'un polyimide actif photovoltaïquement,

- l'insertion d'un banc de métallisation in situ permet d'obtenir un meilleur contact couche active – cathode,
- le positionnement d'un sas au sommet de l'enceinte (non représenté sur la figure 9) évite le transfert à l'air libre de la cellule vers la boîte à gant,
- le remplacement de notre système de pompage secondaire par une pompe cryo CTI-Cryogenics (Helix Technology Corporation) permet d'améliorer notre qualité de vide.



a)



b)

Figure 9 : vue d'ensemble du banc de co-évaporation, multicouches et métallisation in situ a) de face et b) de dessus.

### I-2-a Système d'évaporation de la couche active

L'ajout d'une troisième nacelle médiane aux deux initiales, dotée d'une sonde au platine Pt100, donne une flexibilité accrue à notre dispositif expérimental, élargissant nos perspectives de conception de cellules photovoltaïques. Cette nacelle nous permet de créer des cellules multicouches à base de 3 molécules différentes, passant par l'insertion d'une couche de BCP ou de LiF entre la couche active et la cathode d'Al, ou de TPD entre l'anode et la couche active, ou le dépôt d'une couche active supplémentaire.

Cette nacelle ne peut pas pour l'instant être partie prenante d'une coévaporation contrôlée du fait qu'elle n'est pas suivie individuellement par une balance à quartz qui lui serait spécifiquement destinée.

La contrepartie de l'insertion de cette nacelle entre les 2 autres, est l'écartement supérieur occasionné entre ces dernières, qui passe de 30mm à 50mm. Cette distance plus importante entre les nacelles servant à la co-évaporation produit un déséquilibre notable dans les morphologies des couches co-évaporées. La figure 10 modélise une co-évaporation stœchiométrique de deux molécules sur un substrat. Dans le cas d'un faible écartement (figure 10.a) on peut émettre l'hypothèse d'une morphologie homogène de la couche (grâce au design des nacelles développées au laboratoire). Pour une distance inter-cellule d'évaporation plus grande (figure 10.b), les molécules se déposeront préférentiellement à l'aplomb de leur nacelle d'évaporation respective, donnant lieu à un mélange plus hétérogène.

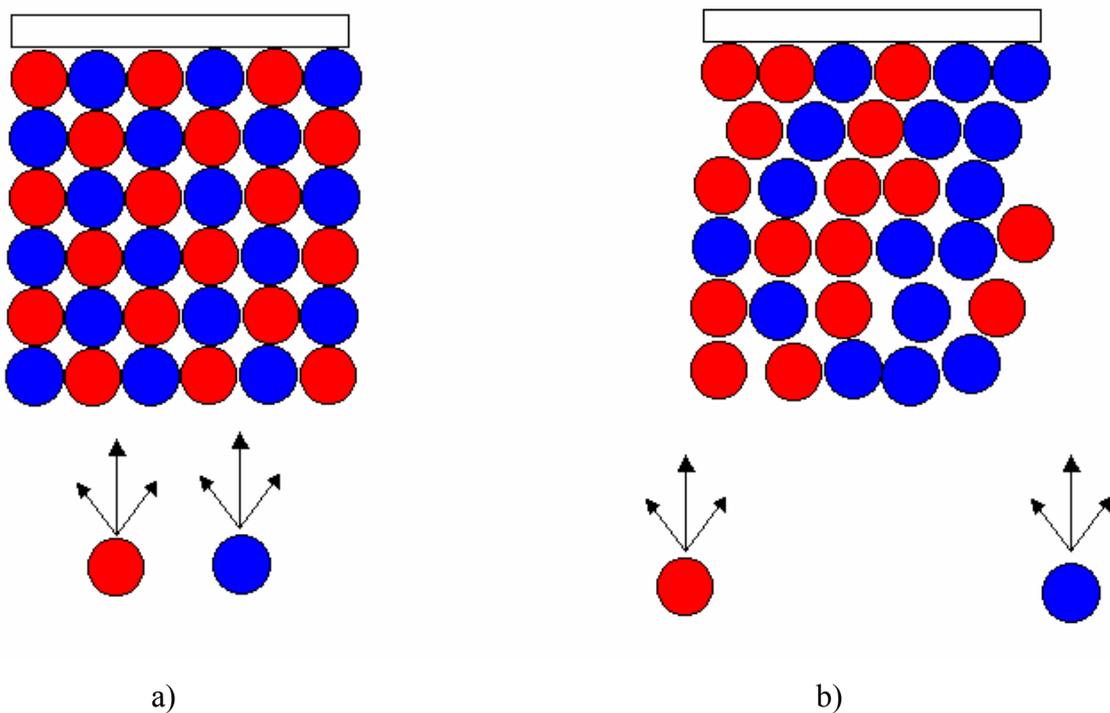
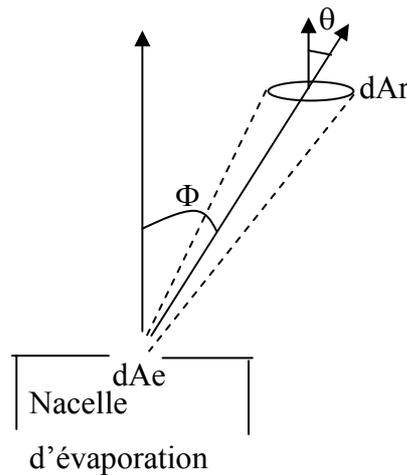


Figure 10 : incidence de la distance entre les nacelles de co-évaporation a) faible distance b) écartement plus important.

Afin d'étayer cette hypothèse, nous pouvons rappeler l'établissement de la relation d'Hertz – Knudsen [149], qui propose le calcul de la masse de particules déposées  $M_r$  sur un

élément de surface réceptrice  $dA_r$  pour une masse de particules évaporées  $M_e$  sortant d'un élément de surface  $dA_e$  de la nacelle d'évaporation (présenté figure suivante) :

$$dMr(\Phi, \theta) = \frac{M_e}{\pi r^2} \cdot \cos(\Phi) \cdot \cos(\theta) .$$



Pratiquement, nous obtenons donc un maximum de produit déposé sur une surface réceptrice  $A_r$  placée le plus proche possible de l'ouverture de l'ouverture  $A_e$  ( $r$  minimum),  $A_r$  parallèle à  $A_e$  ( $\Phi$  nul), et la surface réceptrice placée juste à la verticale de  $A_e$  ( $\theta$  nul).

Bien que n'ayant pas les outils nécessaires pour une étude morphologique approfondie suivant la position sur le substrat, ce déséquilibre est observé lors des dépôts de polyimide dans cette nouvelle configuration de nacelles. Les films obtenus offrent une qualité mécanique moindre que les premiers obtenus avec l'ancienne configuration, témoins d'une disposition moléculaire moins homogène sur le substrat.

Afin de palier à ce problème, un des quartz latéraux de suivi doit être déplacé au niveau de la nacelle centrale, la coévaporation pouvant ainsi avoir lieu avec 2 nacelles successives de faible écartement.

## I-2-b Métallisation in situ

Lors de la réalisation de cellules photovoltaïques, le constat des facteurs de remplissage médiocres (variant entre 0,2 et 0,3) nous a conduit à améliorer notre bâti d'évaporation par la dotation d'une partie supplémentaire dédiée à la métallisation. Cette métallisation in-situ nous permet le dépôt de la cathode d'Al sur nos cellules sans que ces dernières ne soient en contact avec l'air lors de leur transfert vers l'évaporateur situé dans la boîte à gant. Ces cellules ainsi traitées se voient doter d'une interface couche active – cathode non polluée, évitant un dopage à l'oxygène non désiré à la surface de l'accepteur.

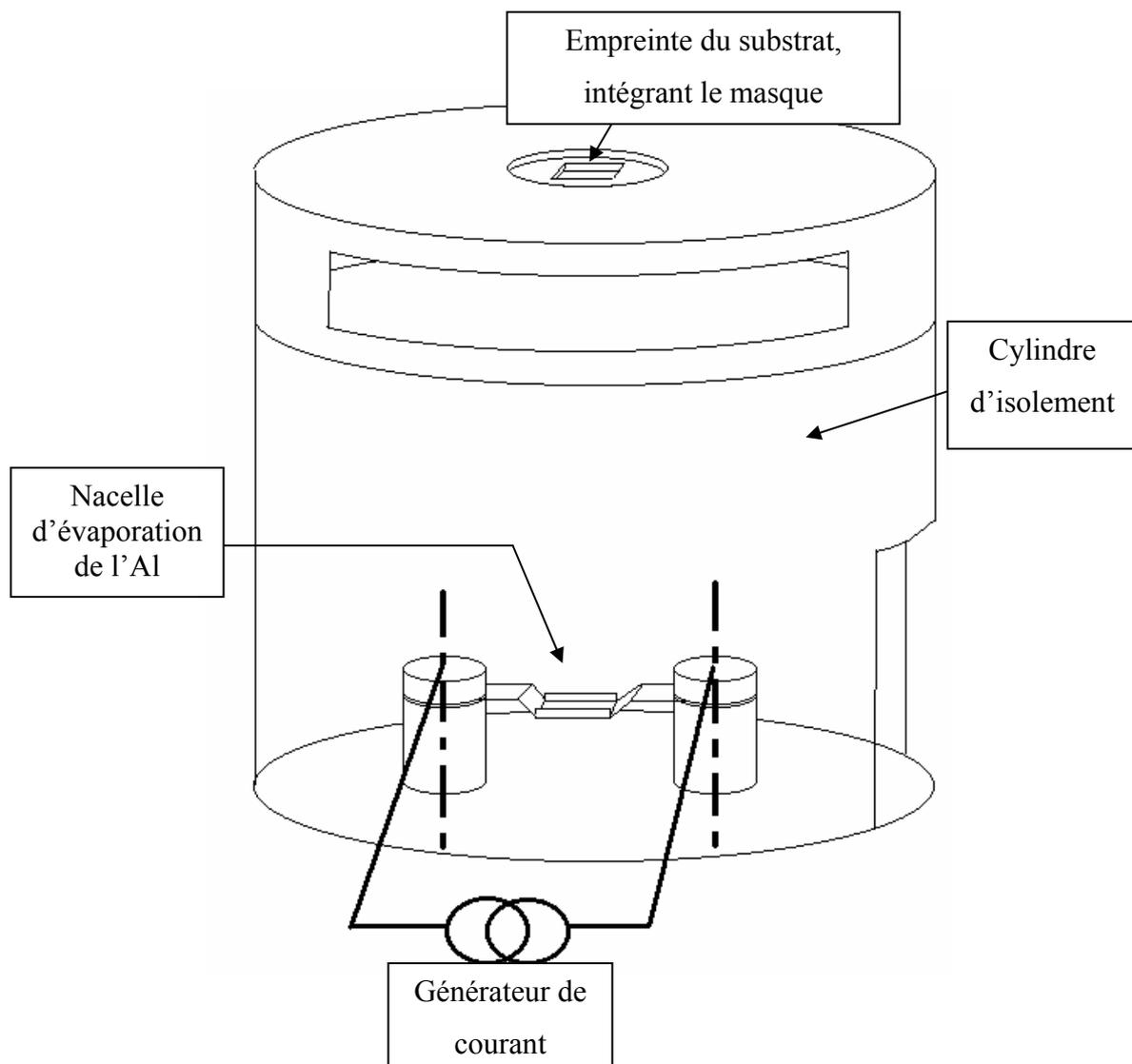


Figure 11 : bloc de métallisation.

Une nacelle de type bateau en tungstène (Umicore : 32\*7\*0,1 mm<sup>3</sup>) est cloisonnée dans un tube en acier inoxydable pour ne pas polluer le système d'évaporation de la couche active (et inversement, limiter l'infiltration des molécules D et A à l'intérieur du système de métallisation). Ce tube comporte des ouvertures afin d'éviter un confinement trop important du bloc de métallisation, qui porterait préjudice au niveau du vide lors du dégazage de la nacelle de métallisation. Au sommet de ce tube est usinée l'empreinte du porte-substrat mobile afin d'obtenir un positionnement reproductible de l'échantillon au dessus de la nacelle d'Al. La nacelle est chauffée comme celles du bloc d'évaporation de la couche active par un générateur de courant (d'une puissance maximale de 900 VA) piloté manuellement par le boîtier Eurotherm.

Nous avons pu apprécier l'amélioration apportée par cette métallisation in situ lors d'un test comparatif (figure 12) entre deux cellules bicouche CuPc (30nm) / C<sub>60</sub> (50nm), l'une comportant une métallisation dans l'évaporateur de la boîte à gants (« métallisation extra-bâti »), l'autre métallisée in situ (« métallisation in situ »). Les masques utilisés sont circulaires et de surface 0,5 cm<sup>2</sup>.

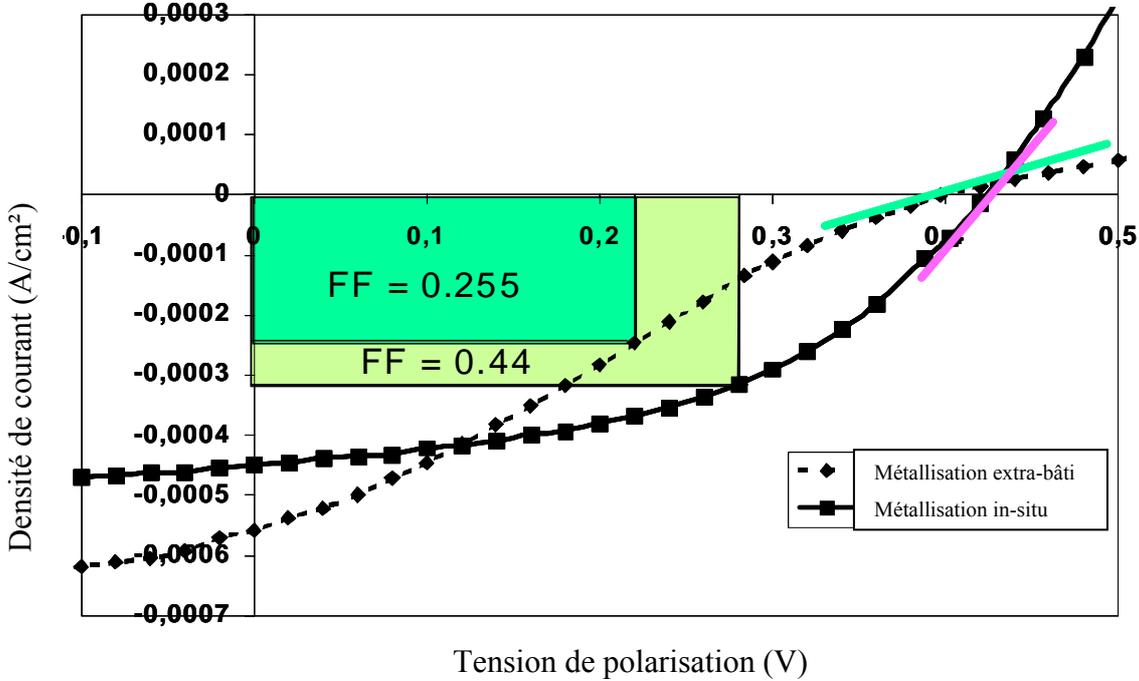


Figure 12 : effet de la métallisation in situ.

On note une nette augmentation du facteur de remplissage FF associée à une amélioration notable de la résistance série (illustrée par l'augmentation de la pente en  $(V_{co}, 0)$  de la cellule métallisée in situ par rapport à celle métallisée dans un autre banc d'évaporation), et celle plus modeste de la résistance shunt (pente en  $(0, J_{cc})$ ). Globalement, la métallisation in situ apporte une résistance de contact entre la couche active et la cathode de bien meilleure qualité.

Nous devons tout de même modérer l'intérêt de ce résultat obtenu avec la métallisation in situ en soulignant deux points :

- Le premier est la faible contenance de la nacelle d'Al, qui implique une recharge systématique de celle-ci à chaque métallisation. Aucun autre compromis n'a été trouvé : toute nacelle de plus grande capacité essayée, nous forçant à augmenter substantiellement la puissance électrique employée, dégrade le niveau du vide, et développe des couches de piètre état ; dans les pires des cas, l'étanchéité des passages de contacts de la manipulation est détériorée.
- L'enchaînement des manipulations voit une lente détérioration du FF (entre 0,3 et 0,4) des cellules testées. Cela est dû à une contamination insidieuse du bloc de métallisation au fur et à mesure des dépôts de la couche active. Si bien qu'une enceinte unique pour réaliser un composant complet ne paraît pas optimale. Une dissociation en deux bancs d'évaporation indépendants, avec un sas étanche entre les deux, serait une solution à envisager.

Néanmoins, il faut tout de même souligner que la métallisation in situ, de part sa facilité de mise en œuvre (aucune sortie hasardeuse de l'échantillon en cours de fabrication) et du gain de temps expérimental conséquent (une seule étape de pompage est nécessaire), a constitué une nette amélioration de la qualité des cellules réalisées.

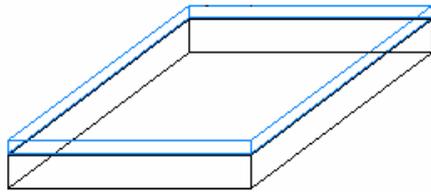
### I-2-c Amélioration du vide

De nombreux désagréments expérimentaux liés au pompage secondaire à diffusion (remontées d'huile, souillure des matériaux sublimés par celle-ci, tenue d'un piège à azote...) nous ont fait opter pour une pompe cryogénique. Il en résulte un niveau de vide amélioré, un temps de pompage restreint, soit une qualité de vide supérieure à celle obtenue avec une pompe à diffusion.

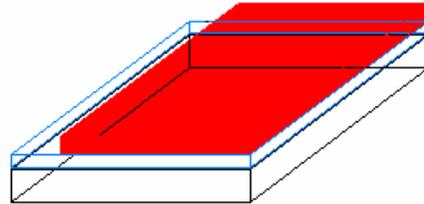
### I-3 Préparation des échantillons

#### I-3-a gravure de l'ITO

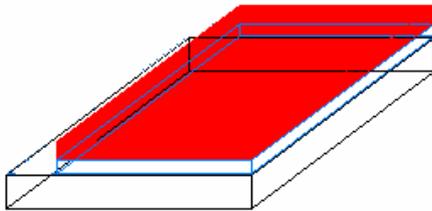
Pour se faire, des plaques de verre de 1,1mm d'épaisseur recouvertes d'ITO (d'une épaisseur de 100 nm, d'une résistance  $<20 \Omega$  par carré et d'une transmittance de 75 à 90% sur une plage de longueur d'onde de 380-740nm) sont pré-découpées en substrats carré de 12 mm de côté [Merck Display Technology]. Sur ces échantillons « bruts », nous gravons la couche d'ITO sur une bande de 2-3 mm (figure 13). Cette manipulation se fait en recouvrant de 2 couches de vernis nos échantillons, exceptée la partie que l'on gravera chimiquement par trempage dans un bain d'acide HCl (partie que l'on masque avec du scotch durant l'application du vernis). Les couches de vernis appliquées et une fois sèches, on plonge les échantillons dans le bain chaud d'acide durant 5 à 10 secondes. On contrôle l'attaque du HCl sur l'ITO avec un ohm-mètre qui doit indiquer une résistance infinie pour une gravure complète. La technique éprouvée des 3 bains est ensuite appliquée : Acétone, Ethanol, Eau désionisée (ou milli-Q en jargon de chimie). Le procédé commence par l'acétone, rinçage à l'eau désionisée, éthanol et s'achève encore par un rinçage à l'eau désionisée, le tout dans une cuve à ultrasons.



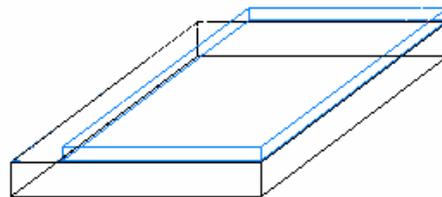
échantillon ab initio



pose du vernis



gravure chimique par HCl



lavage de l'échantillon

Figure 13 : étapes de gravure d'ITO.

Les « designs » des substrats ainsi traités (soient les différentes géométries de gravure utilisées) sont représentés sur la figure 14.

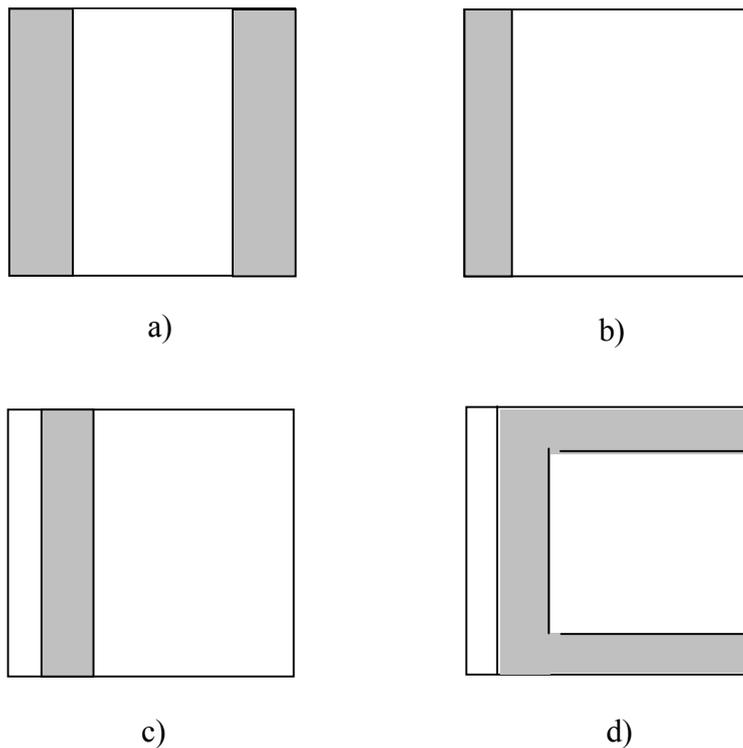


Figure 14 : géométries d'anodes utilisées.

### I-3-b Dépôt d'une couche de PEDOT-PSS

Nos échantillons sont ensuite recouverts d'une couche de PEDOT-PSS (Baytron P) d'une centaine de nanomètres. Cette étape s'effectue par dépôt à la tournette (« spin-coating »). L'insertion d'une couche de PEDOT-PSS entre l'anode d'ITO et la couche active joue un rôle de couche tampon tout en favorisant une meilleure collecte des charges (trous). Cette couche diminuerait la diffusion d'oxygène et d'indium vers la couche active organique et limite les porosités d'interface dues à l'état de surface chaotique de l'ITO. L'insertion de la couche de PEDOT-PSS a déjà démontré ses preuves dans les structures d'OLEDs et dans notre cas pour les cellules photovoltaïques.

Le dépôt de cette couche de PEDOT-PSS se décompose en 3 étapes :

1- Filtrage du PEDOT-PSS par seringue (Terumo) et embout de filtration à usage unique (Millex). On débarrasse la solution d'une partie des solvants qui reste emprisonnée dans la toile du filtre. La solution « mère » est contingentée au frais dans une enceinte obscure. La contenance de la seringue est mise dans une petite fiole que l'on garde à l'abri de la lumière.

2- On prend ensuite nos échantillons, rincés et séchés sous un souffle d'azote, que l'on place sur la tournette. Pas plus de deux échantillons sont préparés en même temps, d'une part du fait de l'encombrement sur le porte échantillons, et d'autre part de la pollution du film de PEDOT-PSS à l'air libre lorsque l'échantillon est en attente de dépôt. A l'aide d'une pipette, on dépose une large goutte de PEDOT-PSS filtré sur l'échantillon et on lance la giration de la tournette suivant les spécifications suivantes : une accélération de  $x$ , une vitesse de  $y$ , et un temps de 50s. Le process a été suivi au plus juste des préconisations du fournisseur (Baytron Applications : Organic Light Emitting Diodes [93]).

3- De suite, les 2 échantillons recouverts de PEDOT-PSS sont placés dans un four à 150-190°C sous vide primaire et durant quelques heures (au minimum 4 heures). Le traitement thermique se doit d'ôter toutes traces de solvants d'enduction dans le film de PEDOT-PSS.

Les échantillons sont ainsi prêts à être revêtus par la couche active de la cellule photovoltaïque.

Les épaisseurs de PEDOT-PSS sont sélectionnées à l'aide du réglage de la vitesse de la rotation de la tournette, de son accélération, et du temps de rotation. Les épaisseurs obtenues en fonction des paramètres de tournette (vitesse, accélération et temps de centrifugation) sont présentées figure 15. Ces épaisseurs ont été mesurées par profilomètre après l'étape de recuit des échantillons.

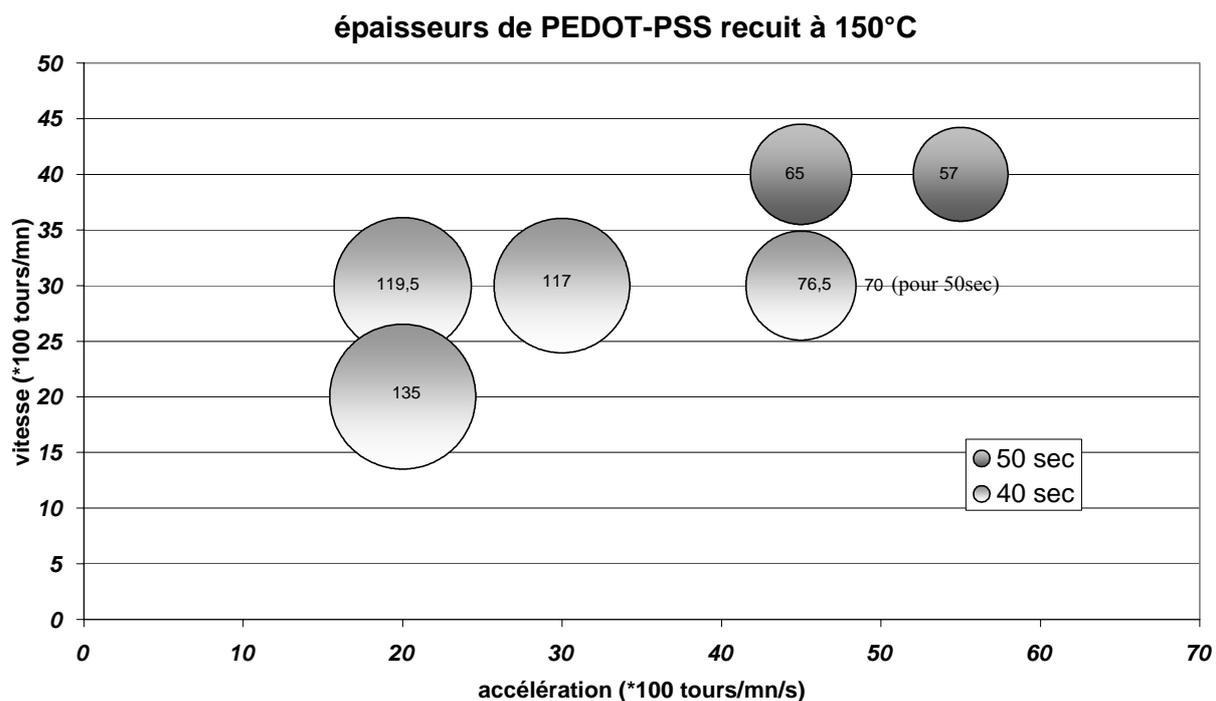


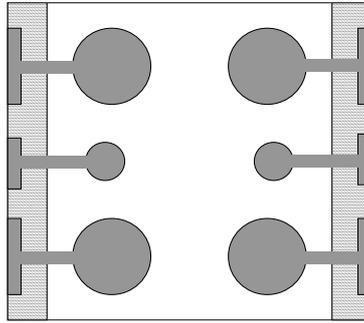
Figure 15 : épaisseurs de PEDOT-PSS en nanomètre relevées en fonction de la vitesse, de l'accélération et du temps de centrifugation.

### I-3-c Dépôt de la cathode

Les échantillons fraîchement revêtus d'une couche active sont placés dans une nouvelle enceinte se trouvant dans une boîte à gants (cas des manipulations effectuées avant la mise au point du banc de métallisation in-situ). Cette enceinte est exclusivement dédiée à la métallisation des échantillons réalisés, que ce soit avec l'aluminium ou le calcium. Pour nos cellules, une simple couche d'Al est déposée à  $\sim 5 \cdot 10^{-6}$  mbar à travers un masque qui détermine la surface active. Dans la majorité des cas, une surface de  $0,5 \text{ cm}^2$  a été utilisée. Pour des raisons qui nous échappent encore, les cellules ayant une surface active inférieure à  $0,5 \text{ cm}^2$  développent un meilleur rendement que ces mêmes cellules de surface supérieure [88]. C'est donc par soucis d'éviter des mécanismes non compris que l'on se fixe dans la majorité des cas une surface de cathode de  $0,5 \text{ cm}^2$ .

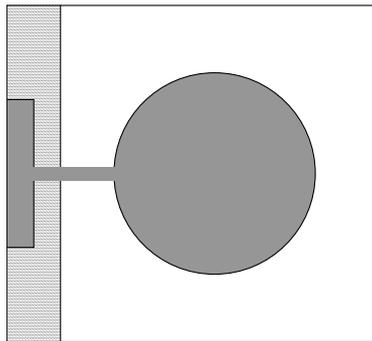
Différents masques de cathode ont été employés :

- Type I : Emploi du masque utilisé au laboratoire pour les OLEDs

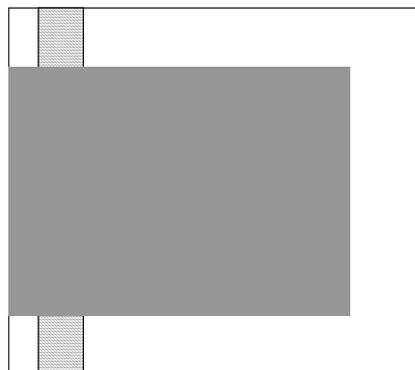


Deux surfaces sont disponibles sur un même substrat :  $7,1 \text{ mm}^2$  et  $1,77 \text{ mm}^2$ .

- Type II : Masque circulaire de  $0,5 \text{ cm}^2$  (historiquement utilisé pour les mesures de capacitance au laboratoire).



- Type III : Dernière génération de masque développé au laboratoire et exclusivement dédié aux cellules photovoltaïques de surface  $0,5 \text{ cm}^2$ .



Les améliorations apportées à ce masque par rapport aux précédents sont :

- l'abandon de la liaison intermédiaire entre la surface de la cathode et la surface de prise de contact,
- une zone clairement définie par la superposition de la surface d'ITO non gravée et celle de la cathode,
- une prise de contact améliorée puisque assurée au niveau de la cathode par la présence d'une bande sous jacente isolée de l'anode d'ITO.

Légendes :  ITO,  ITO gravé (verre),  Cathode d'Al.

#### I-3-d Calibrage des quartz

Etape on ne peut plus essentielle au dépôt des molécules mises en jeu durant l'assemblage de la couche active des cellules photovoltaïques, le calibrage des balances à quartz, soit la recherche des densités du matériau déposé à la surface du quartz ( $d$ ), et du facteur de forme (ou géométrique :  $f$ ) à appliquer pour retrouver l'épaisseur déposée au niveau du porte-substrat pour chacun des produits requiert une minutie, un temps de recherche à ne jamais mésestimer, ainsi qu'une attention perpétuelle au cours des manipulations. Ainsi dans l'exemple de la ZnPc (phthalocyanine de zinc), 3 remises en question furent nécessaires afin de trouver le compromis optimal entre densité et facteur géométrique des différents quartz. Un précepte pour une bonne qualité de suivi de dépôt par quartz est la parfaite maîtrise de la reproductibilité du système d'évaporation (paramètres géométriques de la configuration des éléments entrant en jeu, quantité et « fraîcheur » des molécules incorporées dans les nacelles, niveau du vide durant la sublimation...). Pour poursuivre l'exemple de la ZnPc, un recalibrage des quartz paraît nécessaire dès que les quartz de suivi latéral et supérieur (au niveau du substrat) commencent à diverger (figure 2, §I-1). Ainsi, malgré une attention portée à l'ajustement du bouchon dans la nacelle, sous l'effet des contraintes mécaniques (lorsqu'on le met et l'enlève) et thermiques (on peut monter à plus de 550°C), un jeu apparaît et laisse

des fuites sur les côtés. Dans ce cas, le quartz du bas affichera une valeur supérieure à celle du haut. Un autre problème est dû à l'obstruction du diaphragme durant le dépôt, affinant le cône d'évaporation du produit, et ainsi pénalisant le quartz du bas. Ces constatations empiriques faites, avant de commencer un quelconque dépôt on se doit de vérifier la convergence des informations données par les 2 quartz, haut et bas, et retoucher s'il y a lieu au facteur de forme des 2 quartz.

Pour le calibrage des quartz, on dispose un échantillon de Si sur chaque bord de ceux-ci ainsi qu'au centre du porte-substrat (figure 16). Le réglage des densités et facteurs de forme se font par une méthode itérative, en débutant par  $d=1$  et  $f=1$ . On se place à un vide de  $10^{-6}$  mbar et à une température légèrement supérieure à celle de sublimation du produit (dans le cas où cette dernière est reconnue), et on dépose une épaisseur relativement épaisse pour que le profilomètre puisse nous proposer des valeurs facilement mesurables.

Le traitement, l'évolution de la densité et du facteur se mènent de front. L'acquisition d'une nouvelle densité est régie par la loi :

$$D_{fn+1} = D_{fn} \left( \frac{e_{\text{quartz}}}{e_{\text{dektak}}} \right),$$
 avec  $D_{f0} = 1$ ,  $e_{\text{quartz}}$  l'épaisseur affichée sur le contrôleur de quartz et  $e_{\text{dektak}}$  celle mesurée au profilomètre.

Les facteurs de forme des quartz haut et bas sont les rapports :

$f_{\text{haut}} = (\text{épaisseur déposée sur le Si sur le porte-substrat}) / (\text{épaisseur déposée sur le Si du quartz du haut}),$

$f_{\text{bas}} = (\text{épaisseur déposée sur le Si sur le porte-substrat}) / (\text{épaisseur déposée sur le Si du quartz du bas}).$

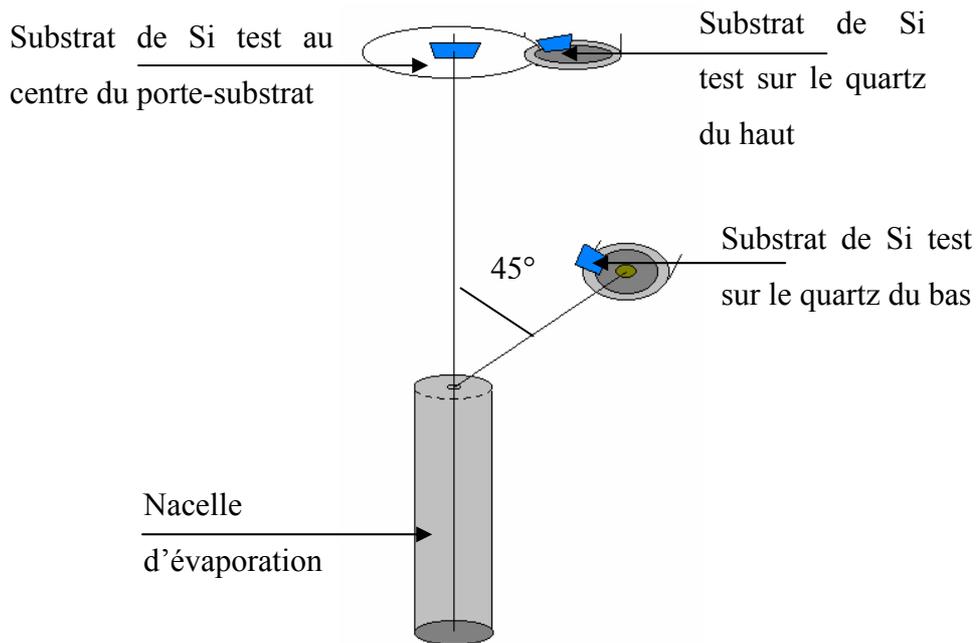


Figure 16 : disposition des substrats tests pour l'acquisition des densités et facteurs géométriques d'un composé.

Afin de parer à l'éventualité d'une évolution du facteur de forme en fonction de la vitesse de dépôt de notre produit, ou une variation du cône d'évaporation en fonction de la température d'évaporation, des vitesses de dépôt proches de 0,1 nm/s sont essentiellement prises.

## II – Bancs de caractérisation des cellules photovoltaïques

### II-1 Caractéristiques I(V)

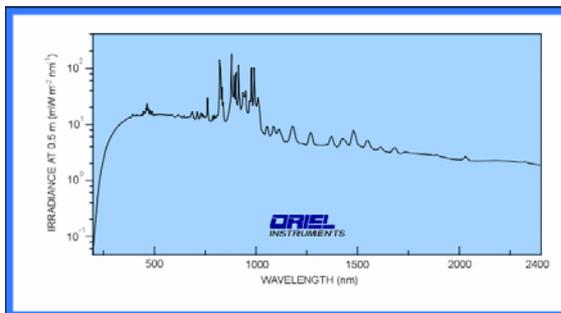
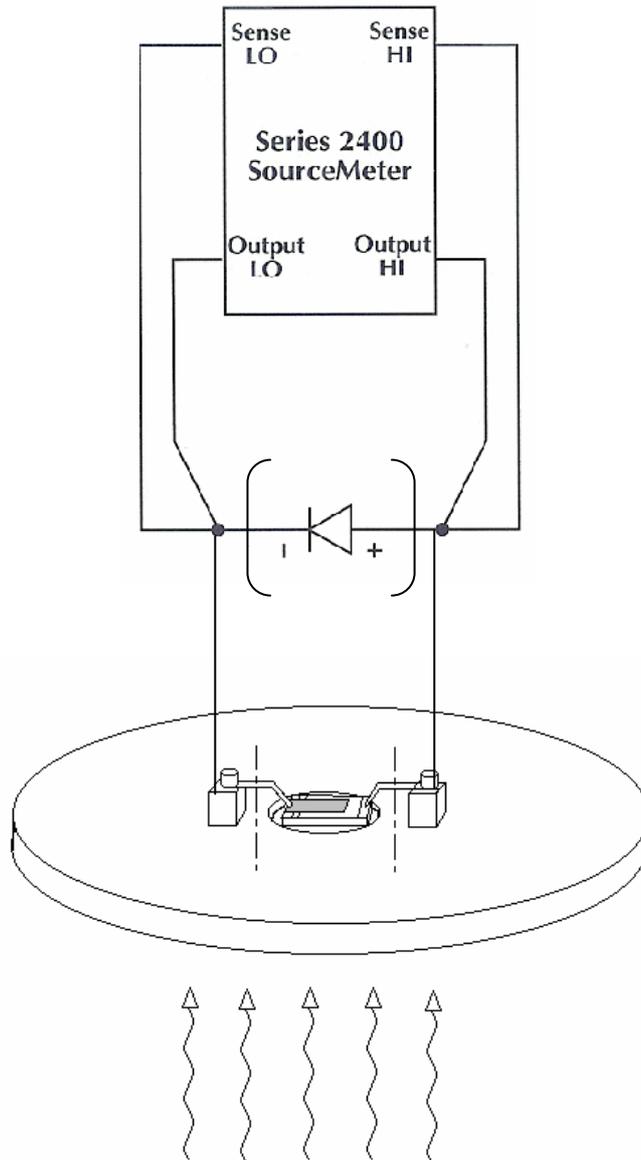
La cellule est reliée à un appareil SMU 2400 Keithley piloté par ordinateur nous permettant de tracer la courbe I(V). Une rampe de tension est programmée par le logiciel Keithley Labtracer, assurant aussi la mesure du courant associé. En règle générale nous définissons une rampe de tension par pas de 0,02 V dans un encadrement [-1, 1,5] V.

Dans la première étape nous laissons la cellule plongée dans le noir pour tracer la caractéristique I(V) dans l'obscurité.

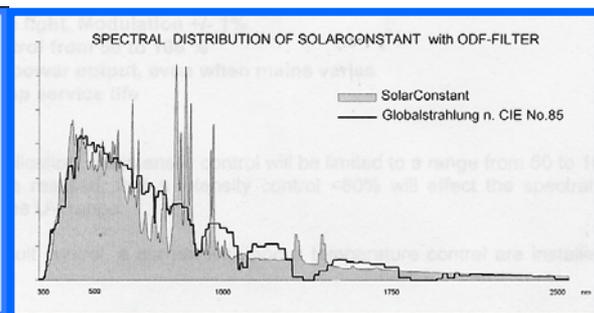
Ensuite, nous illuminons la cellule (figure 17) soit :

- dans un premier temps, par une lampe à arc xénon haute pression de puissance lumineuse égale à  $4\text{mW/cm}^2$  à 50 cm de l'ampoule. Cette lampe est alimentée par un générateur HB0 200 (220V/50Hz) CUNOW PARIS.
- dans un second temps, après acquisition d'un simulateur solaire SolarCell test 575 KHS, les cellules sont testées sous illumination AM1.5 de puissance lumineuse réglable par l'ajout de filtres (qui sont au nombre de 4). A ceux-ci sont adjoints un filtre ODF, qui coupe toutes radiations  $< 290\text{nm}$  et réduit la quantité de radiation UV, spécialement la gamme des UVB (280-320nm), et un filtre UV absorbant cette gamme de rayonnement (l'intensité lumineuse est ainsi réduite de 6% par rapport à l'AM1.5G). La lampe est alimentée avec un module-EPS 575/2. La puissance lumineuse peut donc varier de 13% à 100% (soit de 12 à  $94\text{ mW/cm}^2$ ) par un jeu de 4 filtres grillagés supplémentaires.

Toutes les cellules caractérisées ont été traitées à l'ambiante, sans aucun confinement à l'azote ou sous vide.



(a)



(b)

Figure 17 : schéma du banc de caractérisation I(V) sous illumination (a) lampe à arc Xe et (b) simulateur AM1.5.

## II-2 Spectroscopie d'impédance :

Nous avons occasionnellement effectué des mesures avec un pont d'impédance Hewlett 4284 A pour déterminer la capacité  $C_p$  et la résistance  $R_p$  du film à caractériser dans une gamme de fréquences de 20Hz à 1MHz, et selon une polarisation variable de la cellule.

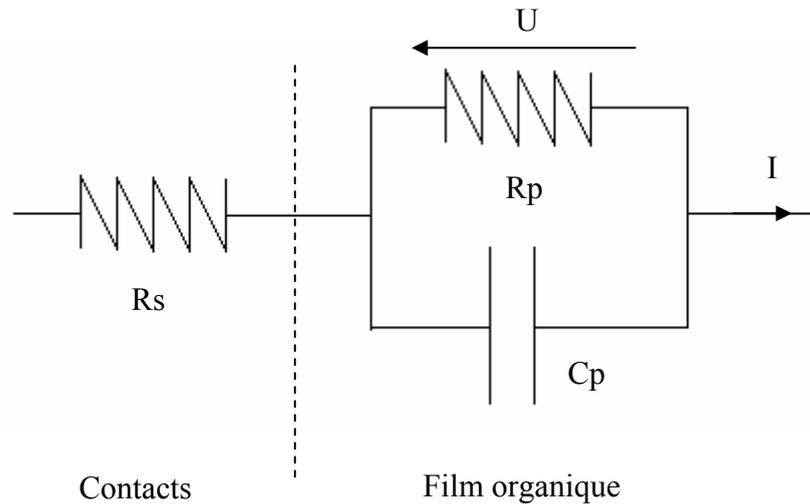


Figure 18 : schématisation de l'échantillon à caractériser.

La cellule caractérisée peut être schématisée selon la figure 18 en une résistance  $R_s$  (résistance de contacts) en série avec une résistance  $R_p$  et une capacitance  $C_p$  en parallèle (film organique). Les valeurs  $R_p(f, V)$  et  $C_p(f, V)$  nous permettent d'obtenir les permittivités réelles et imaginaires de notre cellule. En effet, on considère la couche organique comme une impédance  $Z = U/I$ , telle que :

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R_p} + jC_p\omega, \text{ soit } Z = \frac{R_p}{1 + R_p^2 C_p^2 \omega^2} - j \frac{R_p^2 C_p \omega}{1 + R_p^2 C_p^2 \omega^2} = \text{Re}(Z) - j\text{Im}(Z).$$

Nous pouvons aussi formuler le courant  $I$  complexe de la manière suivante :

$\bar{I} = \omega \varepsilon' C_0 V + j \omega \varepsilon'' C_0 V$ , en considérant les permittivités réelle  $\varepsilon'$  et imaginaire  $\varepsilon''$ , et avec  $C_0 = \frac{\varepsilon_0 S}{e}$  ( $\varepsilon_0$  la permittivité absolue,  $S$  et  $e$  respectivement la surface et l'épaisseur de la cellule).

Nous obtenons ainsi :

$$\varepsilon' = \frac{Cp}{C_0}, \text{ et } \varepsilon'' = \frac{1}{RpC_0\omega}.$$

Dans le cadre de cette étude, seule est considérée la permittivité imaginaire qui nous renseigne entre autre sur la conductivité des couches organiques après leur traitement par implantation ionique.

### II-3 Mesure d'IPCE

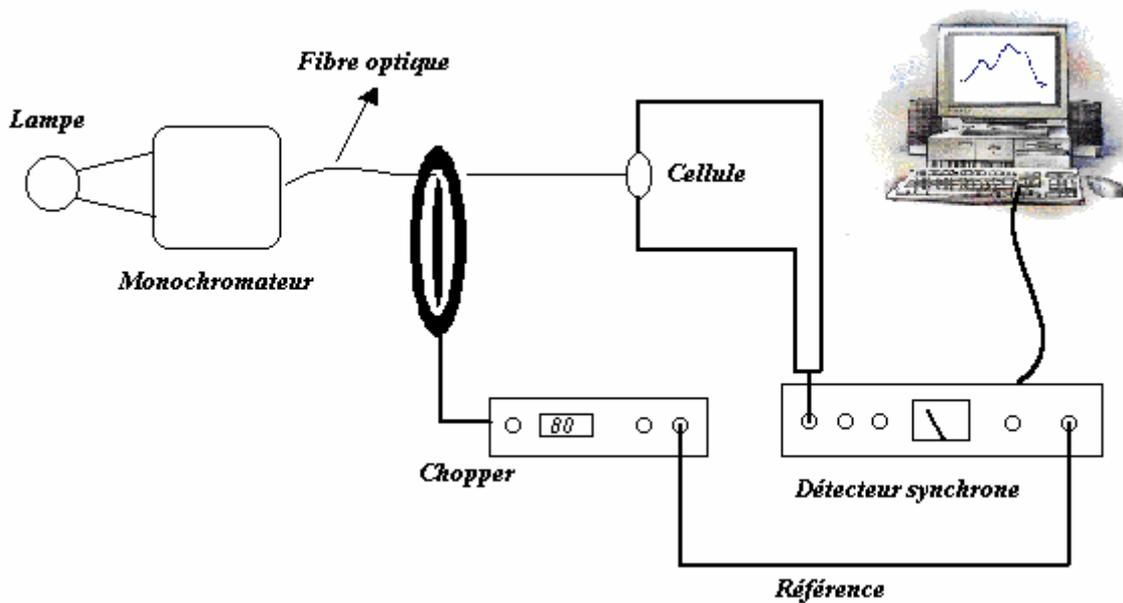


Figure 19 : Schéma du banc de mesure réalisé

La source d'excitation lumineuse est une lampe halogène en tungstène de 250 W de puissance. La lumière issue de la lampe est décomposée en faisceau monochromatique lors de la traversée d'un monochromateur SpectraPro 2150i (ACTON) à double réseau. Les caractéristiques des réseaux et des fentes du monochromateur ne constituent pas un paramètre déterminant du banc, étant donné qu'une précision à 5 nm près est amplement suffisante pour décrire le spectre d'action d'une cellule solaire organique. En effet le spectre d'absorption des matériaux utilisés est en général très étalé. Grâce à une fibre optique, afin d'éviter les pertes,

le faisceau monochromatique lumineux est acheminé vers un montage fixe constitué d'un chopper optique et d'un support pour la cellule de référence et l'échantillon, afin d'obtenir la reproductibilité des conditions expérimentales [94].

La plupart des spectres proportionnels à l'IPCE ont été tracés avec une fréquence du chopper de 80 Hz, une puissance lumineuse de 200W et un délai d'acquisition de 500ms sur un domaine de longueur d'onde compris entre 300 et 800nm.

## *Chapitre III*



# CHAPITRE III – CELLULES PHOTOVOLTAIQUES REALISEES

## I - Introduction

Nous présentons dans cette section l'élaboration et la caractérisation des cellules photovoltaïques réalisées au cours de notre étude. De par le côté exploratoire de notre travail (qui représente le début de l'activité du laboratoire dans le domaine du photovoltaïque organique), il semble difficile de présenter ces résultats de manière chronologique, les manipulations ayant été entreprises au gré de la réception des molécules donneuses et acceptrices à la base des cellules. Présenter ces cellules par une gradation positive des résultats serait flatteur mais nous semble tout aussi artificiel.

Aussi nous avons pris le parti de présenter ces cellules par les familles de couples donneur-accepteur qui constituent leur couche active, en commençant d'abord par le couple phthalocyanine-C<sub>60</sub>, puisqu'il demeure pour nous une référence par la richesse de sa bibliographie dans le cas des cellules de types jonctions pn et réseaux interpénétrés. Nous poursuivrons successivement par les couples oligomères de thiophène-C<sub>60</sub>, pour terminer avec les cellules à base de CuPc – dérivé de pérylène.

Au chapitre suivant nous présenterons les premiers résultats de cellules dont la couche active a été traitée par faisceau d'ions de basse énergie, ce traitement ayant été initialement entrepris afin d'améliorer le transport des charges photogénérées vers les électrodes.

Finalement nous terminerons par les perspectives d'encapsulation de ces composants par l'adjonction d'une couche organique déposée par polymérisation entraînée. Le concept nouveau d'une couche ayant à la fois les rôles d'accepteur dans une jonction p-n et d'encapsulant sera aussi présenté.

## II – Cellules photovoltaïques à base de phtalocyanine et de C<sub>60</sub>

Les phtalocyanines sont traditionnellement utilisées comme molécules pigments, d'une couleur bleu-violet pour la ZnPc (phtalocyanine de zinc) et la CuPc (phtalocyanine de cuivre). Elles ont l'intérêt d'allier un faible coût à de grandes propriétés photoélectroniques. Elles sont entre autre employées dans les transistors à effet de champs [95] et les détecteurs moléculaires [96], mais gardent leurs meilleures perspectives dans l'optoélectronique comme les OLEDs [97] et les cellules solaires [59]. Bien que la ZnPc démontre un gap électrochimique légèrement plus petit (1,4eV) que la CuPc (1,7eV) [98], la phtalocyanine de zinc utilisée dans notre étude présente l'inconvénient d'avoir une pureté relativement faible (97%) par rapport à celle du CuPc (99%), point essentiel à la qualité des cellules réalisées.

### II-1 ZnPc/C<sub>60</sub>

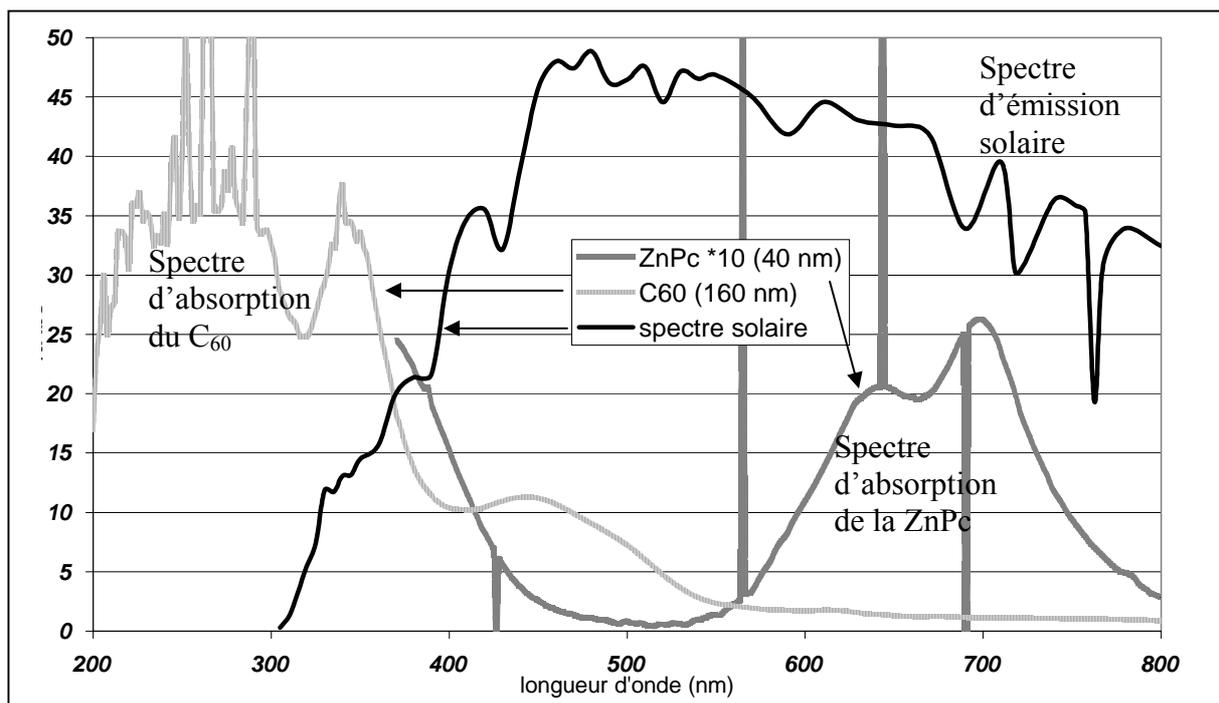


Figure 1 : spectre d'absorption UV-visible de la ZnPc et du C<sub>60</sub>. Le spectre d'émission solaire à la surface de la terre est représenté pour comparaison.

Le couple ZnPc-C<sub>60</sub> a été à la base de nos premiers travaux sur les cellules photovoltaïques organiques obtenues par évaporation de petites molécules. Ce choix provient des critères suivants :

- nous avons une expérience au laboratoire de l'évaporation du C<sub>60</sub> (thèse de P. Trouillas [90]) et une source d'approvisionnement fiable (MER Corp, USA),
- les spectres d'absorption de ZnPc et C<sub>60</sub> (figure 1) sont complémentaires, si bien que la première couche de ZnPc traversée par le rayonnement solaire n'entravera pas l'absorption du C<sub>60</sub>. De plus les deux domaines d'absorption des matériaux coïncident avec le maximum du spectre solaire,
- la ZnPc est la molécule de phthalocyanine la moins chère sur le marché (Aldrich).

### II-1-a Structure bicouche

La meilleure structure réalisée correspond à une architecture ITO/ZnPc (25nm)/C<sub>60</sub> (45nm)/Al. Il est à noter que cette cellule ne comporte pas de couche de PEDOT-PSS, les cellules avec l'insertion de cette couche démontrant des performances inférieures.

Les données résultantes de l'observation de la courbe I(V) sous illumination de 4mW/cm<sup>2</sup> sont présentées sur le tableau 1 et la figure 2 :

V <sub>co</sub>	J <sub>cc</sub>	FF	η <sub>e</sub>
0,18 V	-0,17 mA/cm <sup>2</sup>	0,3	0,24%

Tableau 1 : performances d'une structure bicouche ITO/ZnPc (25nm)/C<sub>60</sub> (45nm)/Al.

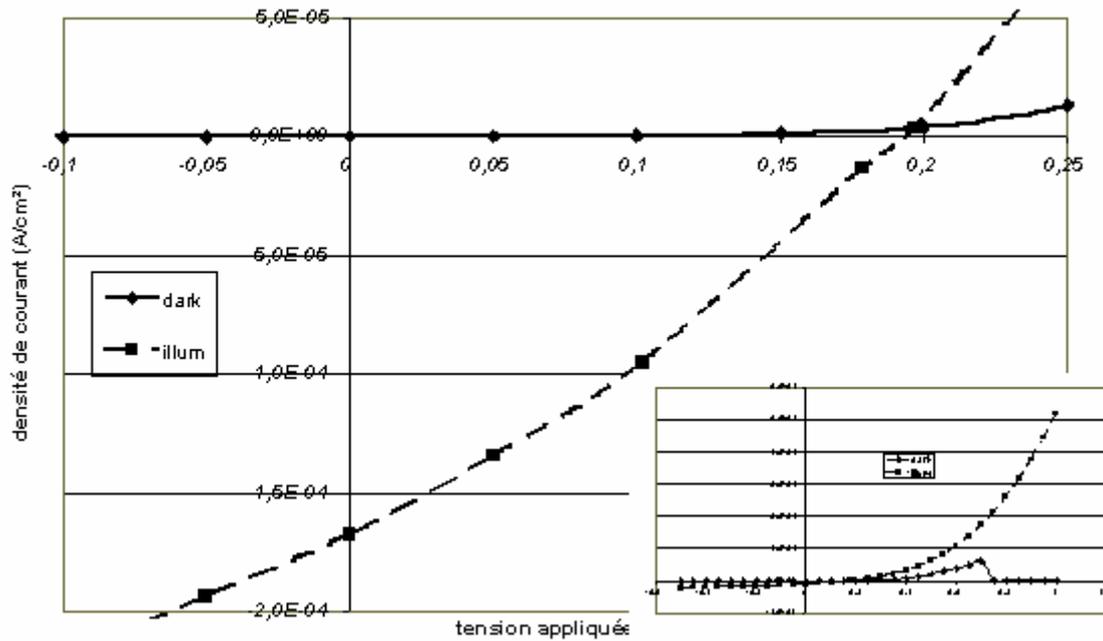


Figure 2 : caractéristique I-V d'une cellule ITO/ZnPc/C60/Al de 7,1 mm<sup>2</sup> sous illumination de 4 mW/cm<sup>2</sup>.

L'origine de la tension en circuit ouvert de la cellule dans le cas d'une hétérojonction pn (qu'elle soit bicouche ou dans le volume dans le cas de réseaux interpénétrés) reste plus délicate à formuler que dans le cas d'une homojonction pn (cellule inorganique). Dans ce dernier cas, comme nous l'avons exposé dans la partie bibliographique (chapitre I, § II-2-3) la tension en circuit ouvert sous illumination correspond à la différence  $qV_{bo}$  des travaux de sortie des deux zones p et n, diminuée de la valeur  $qV_b$  nécessaire à l'ajustement du niveau de Fermi pour avoir un courant de porteurs majoritaires contrebalançant le courant de minoritaires photogénérés ( $I = 0$  aux bornes de la diode en circuit ouvert).

Dans le cas d'une hétérojonction, qui est donc constituée de deux matériaux ayant des structures de bande différentes, et en supposant que les deux contacts des électrodes soient ohmiques (pas de barrière aux interfaces), la configuration des niveaux d'énergie de la cellule en circuit ouvert peut être considérée en première approximation comme un diagramme en condition de bande plate représenté figure 3 (dans l'absolu, la présence d'un champ électrique est nécessaire pour annuler la diffusion des porteurs, inclinant les bandes des matériaux). Sous condition de bande plate, les porteurs doivent atteindre les électrodes par diffusion, donc par un processus relativement lent, et l'on peut concevoir qu'ils auront le temps de regagner par

thermalisation respectivement la HOMO du donneur pour les trous et la LUMO de l'accepteur pour les électrons, quelque soit l'énergie d'excitation lumineuse incidente (ce processus de thermalisation s'observe bien dans le cas des inorganiques où la  $V_{co}$  maximum ne peut pas dépasser la valeur du gap du semiconducteur même pour des photons d'énergie supérieure à ce gap).

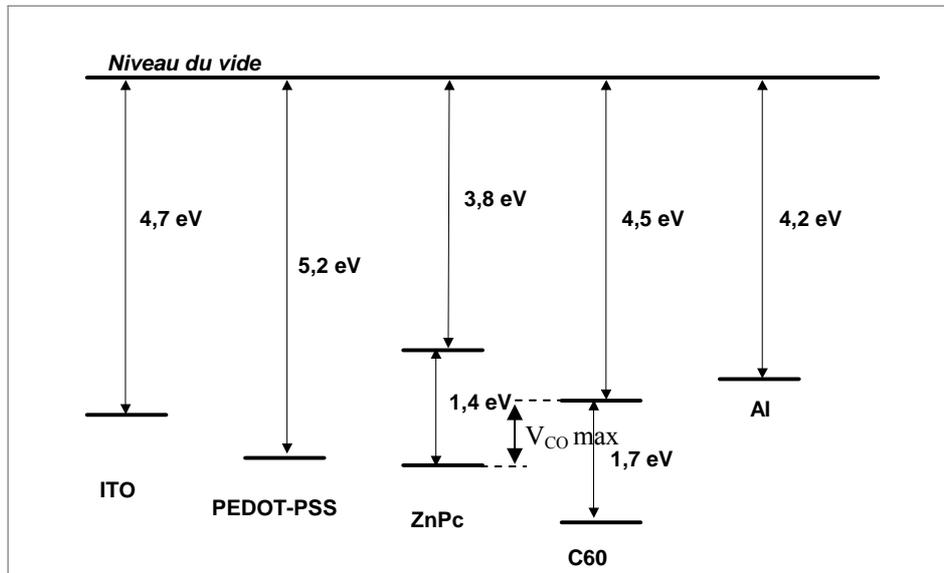


Figure 3 : régime de bande plate du système ZnPc/C<sub>60</sub>.

L'extraction des porteurs aux électrodes se passera donc pour le mieux si les travaux de sortie des électrodes sont au plus juste appariés avec la HOMO du donneur pour l'anode et la LUMO de l'accepteur pour la cathode. Dans ce cas, et pour une structure bicouche représentée figure 3 la valeur maximum du  $V_{co}$  sera donnée par la différence  $LUMO_{accepteur} - HOMO_{donneur}$ . La tension  $V_{co}$  sera inférieure si le travail de sortie de l'anode est inférieur à l' $HOMO_{donneur}$ , ce qui est le cas de la figure 3, ou si le travail de sortie de la cathode est supérieur à la  $LUMO_{donneur}$  (non le cas de la figure 3, où nous avons l'apparition d'une barrière énergétique). On peut cependant envisager pour des hétérojonctions dans le volume (figure 4) des cas où la  $V_{co}$  maximum est supérieure au gap combiné des deux matériaux. Il suffit pour cela que le travail de sortie de l'anode soit compris entre les deux HOMO des deux matériaux ou que le travail de sortie de la cathode soit situé entre les deux LUMO. Dans ce cas, des excitons photogénérés et séparés par la « tension interne de construction » (built-in voltage) de la jonction au voisinage de la cathode (respectivement anode) peuvent produire des électrons (trous) compris entre ces niveaux LUMO (respectivement HOMO) et extraits

par les électrodes sans que le processus de thermalisation des porteurs ait pu se produire. Dans ce cas la  $V_{co}$  est donnée par la différence des travaux de sortie des deux électrodes et peut être supérieure à  $LUMO_{accepteur} - HOMO_{donneur}$ . Ce cas est effectivement observé dans la littérature [99].

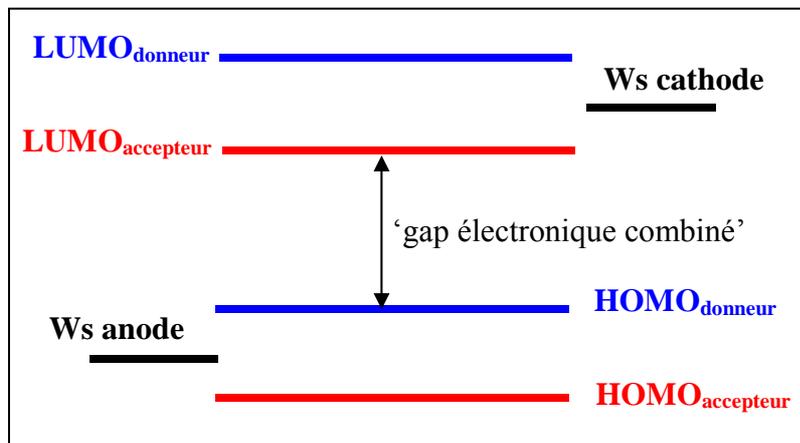


Figure 4 : schéma de bande plate d'une hétérojonction dans le volume D:A.

Dans notre cas nous nous attacherons aux données expérimentales dans le cadre des cellules photovoltaïques, où plus particulièrement Brabec et al. [100] ont montré dans le cas d'hétérojonctions de volume MDMO-PPV/[accepteur à base de C<sub>60</sub>] la dépendance directe de la tension  $V_{co}$  avec l'affinité électronique des différents accepteurs à base de C<sub>60</sub> utilisés. Pour ces auteurs, l'acceptation d'un modèle de réseau interpénétré en un matériau unique ayant un « gap combiné »  $LUMO_{accepteur} - HOMO_{donneur}$  est effectivement de mise et n'est pas sujet à controverse [99].

Dans le cas de notre cellule bicouche ZnPc/C<sub>60</sub>, il est à noter une valeur de  $V_{co}$  inférieure à celle qui est relatée dans la littérature (~0,4eV) [48][58][60], expliqué en premier lieu par la faible pureté de notre matériau ZnPc (97%). Les impuretés peuvent créer des niveaux de piégeage dans le gap des matériaux et ainsi diminuer la valeur  $LUMO_{accepteur} - HOMO_{donneur}$  qui constituerait la valeur maximale de la  $V_{co}$  [41].

La figure 5 indique un processus hypothétique de transport de charge via des niveaux pièges (au dessus de la HOMO du donneur pour les trous et au dessous de la LUMO de l'accepteur pour les électrons). On peut donc aisément concevoir un abaissement de la tension du circuit ouvert par ce processus.

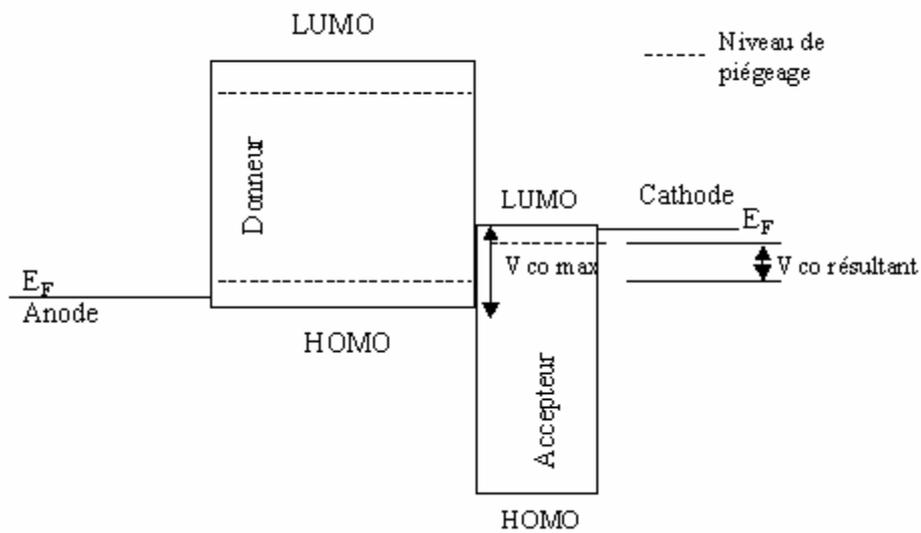


Figure 5 : Abaissement du  $V_{co}$  dû aux impuretés.

### II-1-b Réseau interpénétré

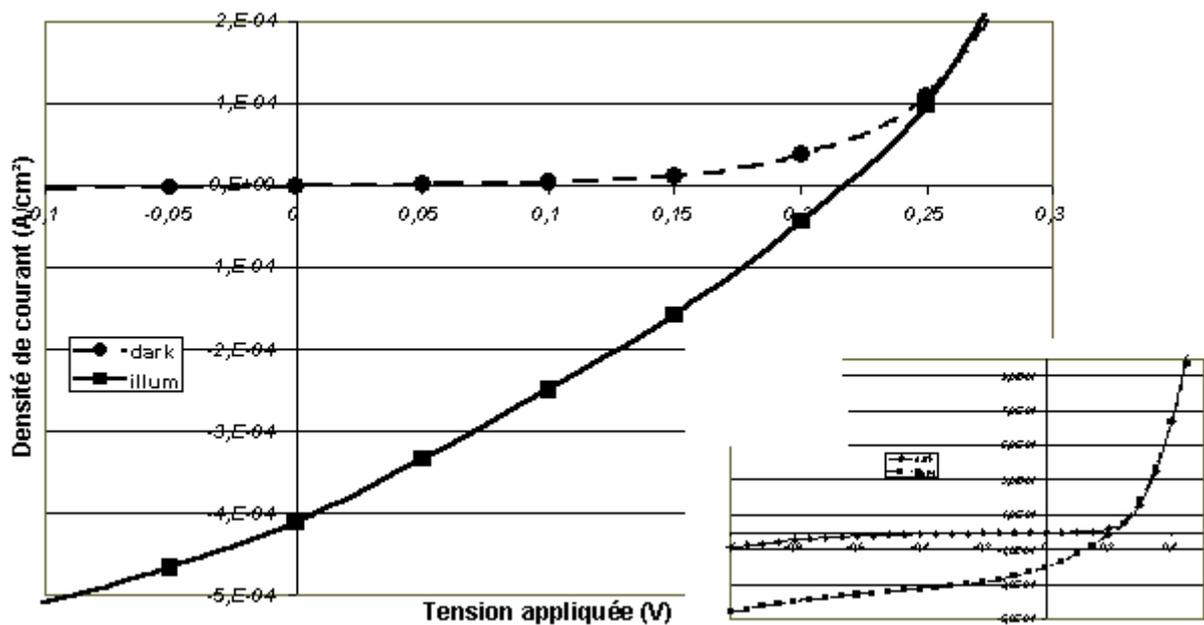


Figure 6 : caractéristique I-V d'une cellule ITO/PEDOT:PSS/ZnPc : C<sub>60</sub>/Al sous illumination de 4mW/cm<sup>2</sup> et de surface 0,5 cm<sup>2</sup>

Cette cellule a pour structure : ITO/PEDOT-PSS(120nm)/ZnPc:C<sub>60</sub>=1:2(135nm)/Al, selon les paramètres du tableau 2. Nous précisons que le rapport 1:2 du mélange ZnPc:C<sub>60</sub> obtenu par coévaporation est un rapport molaire (contrairement à la littérature où ce rapport est généralement un rapport massique). Nous précisons en annexe III le calcul des taux d'évaporation nécessaires à l'établissement de ce rapport molaire.

Molécule	Vitesse de dépôt	Taux d'évaporation
ZnPc	0,6 nm/s	201 nmol/h
C <sub>60</sub>	2,1 nm/s	398 nmol/h

Tableau 2 : paramètres de coévaporation d'une couche active ZnPc:C<sub>60</sub>=1:2.

Les résultats obtenus pour la structure interpénétrée (caractéristiques I-V figure 6) sont reportés sur le tableau 3.

V <sub>co</sub>	J <sub>cc</sub>	FF	η <sub>e</sub>
0,22 V	-0,41 mA/cm <sup>2</sup>	0,29	0,64%

Tableau 3 : performances d'une cellule ITO/PEDOT-PSS(120nm)/ZnPc:C<sub>60</sub>=1:2(135nm)/Al de 0,5 cm<sup>2</sup> sous illumination de 4mW/cm<sup>2</sup>.

Contrairement à la structure bicouche, nous avons pu noter dans ce cas une nette amélioration en insérant une couche de PEDOT-PSS entre l'anode d'ITO et la couche active.

Une tentative d'explication tient compte de la granulosité du C<sub>60</sub> (figure 7) que nous avons observée a posteriori (voir § III-2-b) par microscopie électronique à balayage (MEB).

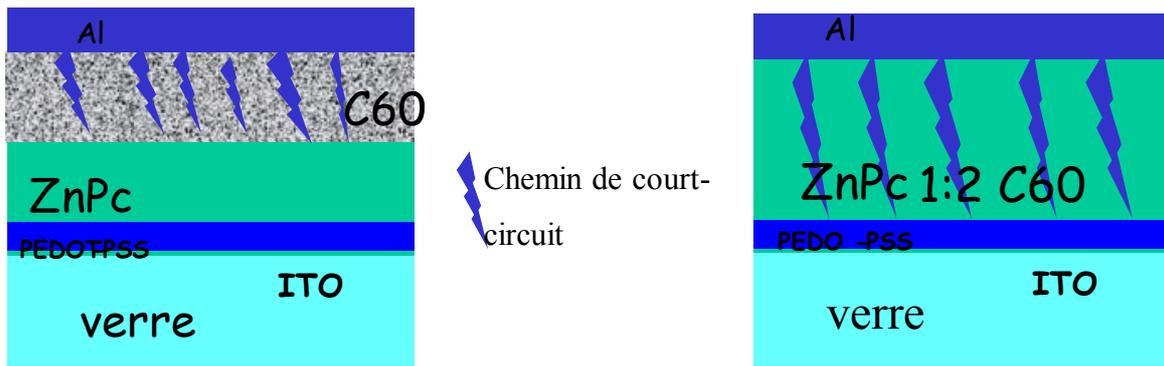


Figure 7 : effet du PEDOT-PSS

Dans une hétérojonction classique, la couche de ZnPc plus dense coupe court au chemin de court-circuit d'Al s'infiltrant à travers la couche de C<sub>60</sub>. L'insertion de PEDOT-PSS n'a donc aucune incidence par rapport à ces fuites.

Le cas de l'hétérojonction dans le volume donnerait au PEDOT-PSS une fonction de barrière aux courts-circuits intervenant dans tout le volume de la couche active, la ZnPc ne pouvant remplir toutes les lacunes laissées par le C<sub>60</sub>. Cette différence relevée entre bicouche et réseau interpénétré serait aussi liée à la qualité discutable du PEDOT:PSS alors employé pour cette série de cellules photovoltaïques.

Nous pouvons aussi remarquer que la présence de courts-circuits résiduels, qui subsisteraient finalement dans les deux types de cellules (jonction p-n et réseau interpénétré) malgré l'utilisation de la couche de PEDOT-PSS, est une cause de l'existence dans le circuit équivalent de la cellule de la résistance shunt  $r_{p2}$  (voir chapitre I, § III-4-2-b). Cela peut constituer aussi une explication des faibles  $V_{co}$  que nous obtenons dans les 2 cas.

Pour étayer notre hypothèse nous avons été amenés à nous pencher de plus près sur l'élaboration de nos couches de C<sub>60</sub>.

## II-2 étude du C<sub>60</sub>

Du fait de sa large diffusion bibliographique et de ses preuves expérimentales en tant que molécule acceptrice dans les dispositifs photovoltaïques, le C<sub>60</sub> s'est de suite imposé dans les cellules solaires comme molécule de type n du fait de sa forte affinité électronique. De plus sa structure sphérique lui confère une conductivité isotrope. Aucune orientation de prédilection n'est donc à traiter.

### II-2-a Mise en pratique du C<sub>60</sub>

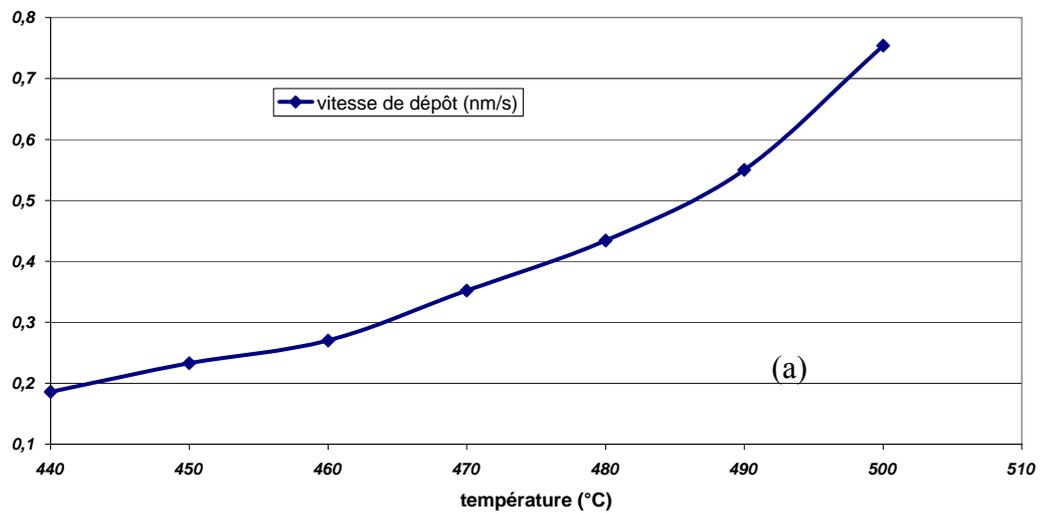
Du fait de son fort poids moléculaire (840 g/mol), impliquant l'apport d'une forte énergie pour sa sublimation, la mise en œuvre du C<sub>60</sub> nous a donné une idée des limites de notre dispositif d'évaporation. Ainsi, une température de 400°C est nécessaire pour voir la molécule s'évaporer dans le cas d'une nacelle sans diaphragme, alors qu'une température de plus de 500°C est requise avec diaphragme. Dans le cadre de structures interpénétrées, on a besoin d'obtenir des vitesses d'évaporation plus grandes pour respecter le rapport moléculaire D-A [58][60][61] (dans ces cas les rapports sont majoritairement massiques et non moléculaires, ces derniers nous informant plus précisément sur la morphologie des films co-évaporés) ; il en résulte que l'on doit augmenter encore la température, et il va sans dire que le système d'évaporation « nacelle-sonde de température » est mis à rude épreuve, occasionnant la détérioration des sondes de température en fondant littéralement la connectique de ces dernières.

D'un point de vue pratique, l'aspect positif quand à l'évaporation des molécules à fort poids moléculaire est la faible fluctuation du taux d'évaporation en fonction de la température ; aussi un léger écart de température  $\Delta T$  durant la sublimation (s'effectuant dans des laps de temps importants ) ne cause qu'une infime fluctuation de la vitesse d'évaporation  $\Delta v_d \approx 0$ .

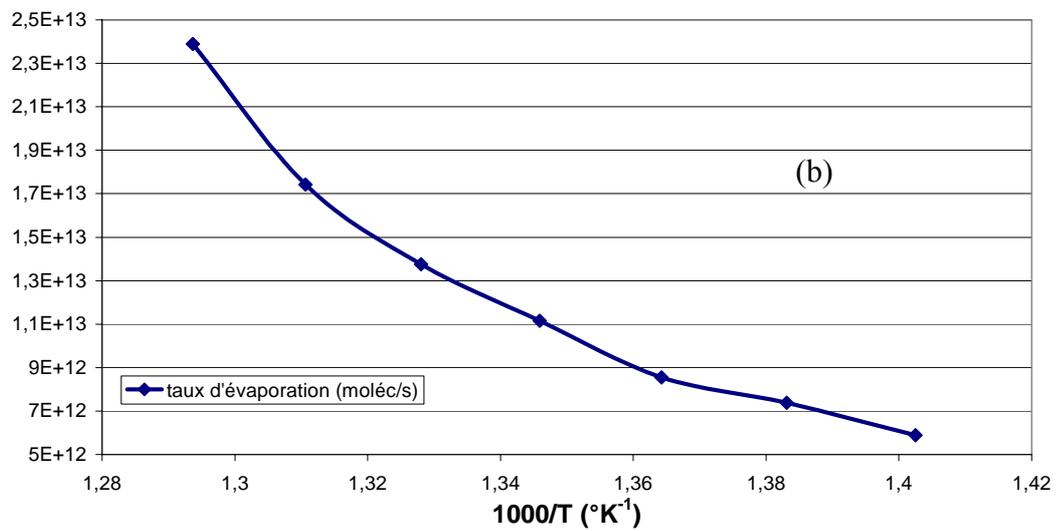
Sur les figures 8-a, b et c, nous avons respectivement répertorié les courbes de la vitesse de dépôt du C<sub>60</sub>, de son taux d'évaporation, et sa représentation en courbe d'Arrhenius dans notre banc de manipulation. On peut apprécier figure 8-c la linéarité de la courbe en logarithme népérien du taux d'évaporation nous indiquant qu'aucun changement de phase

n'apparaît durant la sublimation [99]. C'est à cette condition que l'on peut contrôler précisément la stœchiométrie d'un dépôt de molécules évaporées.

vitesse de dépôt (nm/s)



taux d'évaporation du C60 (molécules/sec)



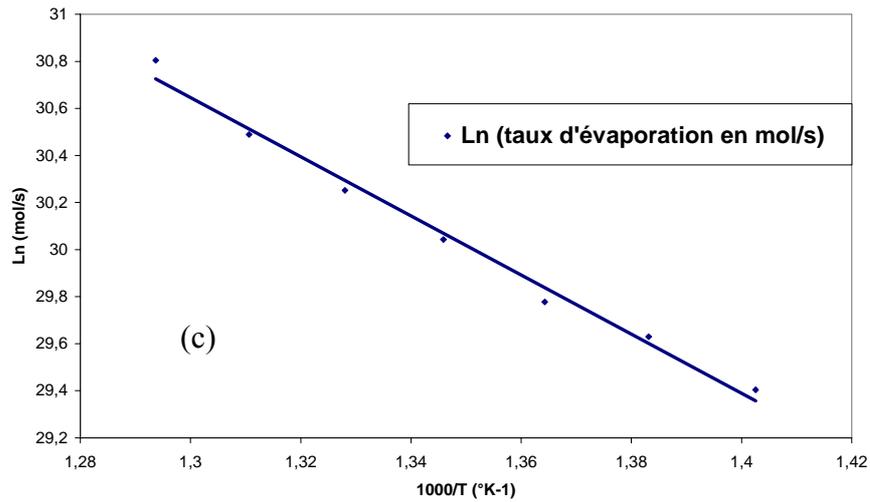
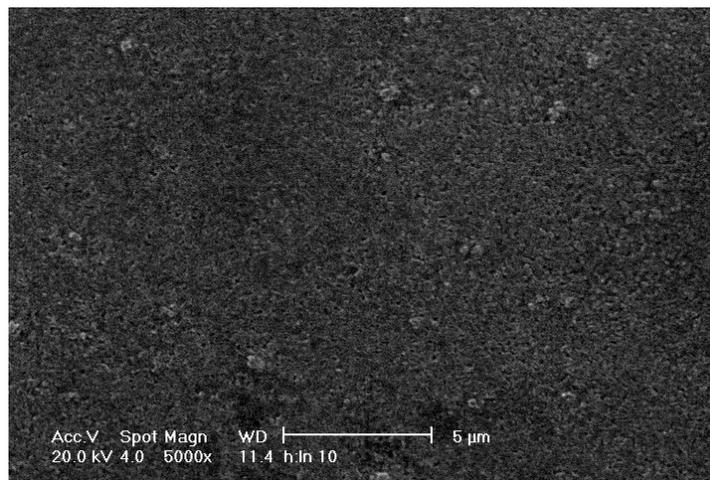


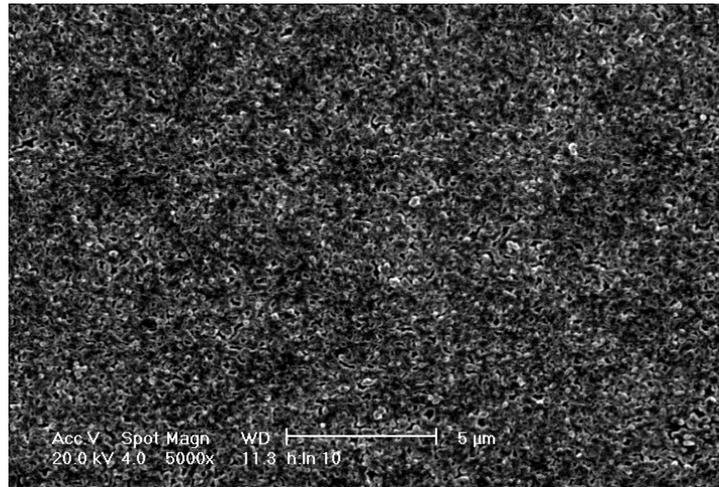
Figure 8 : courbes d'évaporation du C<sub>60</sub>

## II-2-b Morphologie du C<sub>60</sub> déposé par sublimation

Au cours de la réalisation de cellules à base de ZnPc et C<sub>60</sub>, il a été observé des Vco en dessous de la valeur optimale ( $LUMO_{\text{accepteur}} - HOMO_{\text{donneur}}$ ), révélant l'hypothèse d'une résistance shunt  $r_{p2}$  court-circuitant notre cellule. Une étude par spectroscopie électronique à balayage d'une structure ITO/ ZnPc : C<sub>60</sub> /Al avec un excès de ZnPc, et d'une structure bicouche ITO/ZnPc/C60/Al nous a permis de mettre en évidence la formation d'agrégats de C<sub>60</sub>.



(a)



(b)

Figure 9 : observation côté Al d'une structure (a) ITO/PEDOT-PSS/ ZnPc : C<sub>60</sub> /Al, avec un rapport moléculaire ZnPc : C<sub>60</sub> = 2 : 1 et (b) d'une structure bicouche ITO/ZnPc/C<sub>60</sub>/Al.

Si dans le cas d'un excès de ZnPc (figure 9-a) nous pouvons observer une couche approximativement homogène (où la ZnPc comble à peu près les lacunes laissées par le C<sub>60</sub>), nous avons l'apparition d'une couche granulaire à la surface d'une structure bicouche ZnPc/C<sub>60</sub> (figure 9-b). Un agrandissement de l'image (figure 10) nous présente clairement l'aspect granuleux de la couche de C<sub>60</sub>.

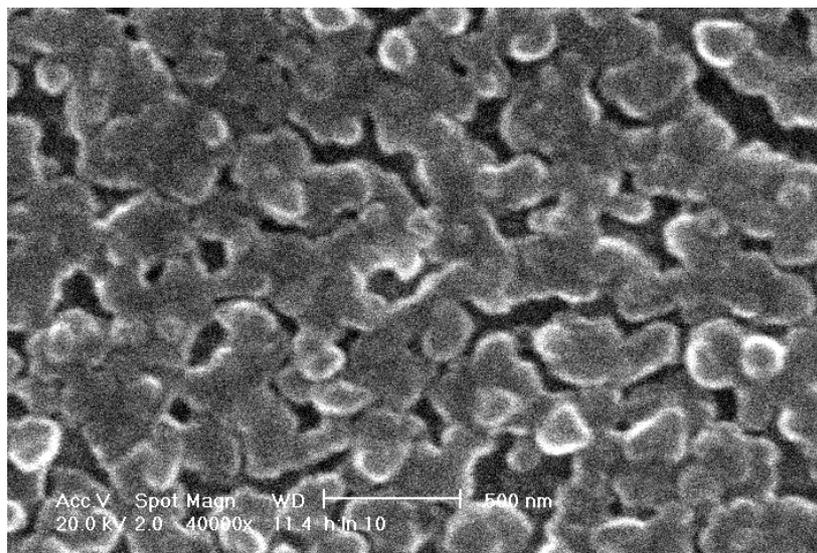


Figure 10 : image agrandie de la figure 9-b

Les zones sombres (de part leur conductivité) montrent l'Al qui s'infiltré à travers la couche de  $C_{60}$ , révélant son aspect granulaire. Le  $C_{60}$  forme des agrégats d'une taille d'environ 50nm. Des observations similaires ont été relevées par ailleurs sur le même type de cellules [99].

Un des paramètres clés de la formation d'agrégats dans le  $C_{60}$  est la vitesse à laquelle a lieu la formation de cette couche. Pour illustrer ce fait, nous avons réalisé une étude par spectroscopie d'impédance de structures ITO/ $C_{60}$  (100nm)/Al pour différentes vitesses de dépôt du  $C_{60}$  (figure 11) et à une température de substrat ambiante. Nous reportons la valeur de la partie imaginaire de la permittivité qui révèle la conductivité des cellules.

Nous pouvons clairement observer la décroissance de la conductivité de cette structure pour des vitesses de dépôt de plus en plus faible. Les épaisseurs de  $C_{60}$  étant identiques, les variations de la conductivité ne sont imputables qu'à la diffusion plus ou moins importante de l'aluminium à travers la couche de  $C_{60}$ . Ainsi, pour de fortes vitesses de dépôt de larges chemins de court-circuit se forment durant la métallisation. Pour des vitesses de dépôt plus faibles, nous avons une fermeture de ces zones de diffusion de l'aluminium à travers le  $C_{60}$  due à la formation plus homogène de la couche de  $C_{60}$ .

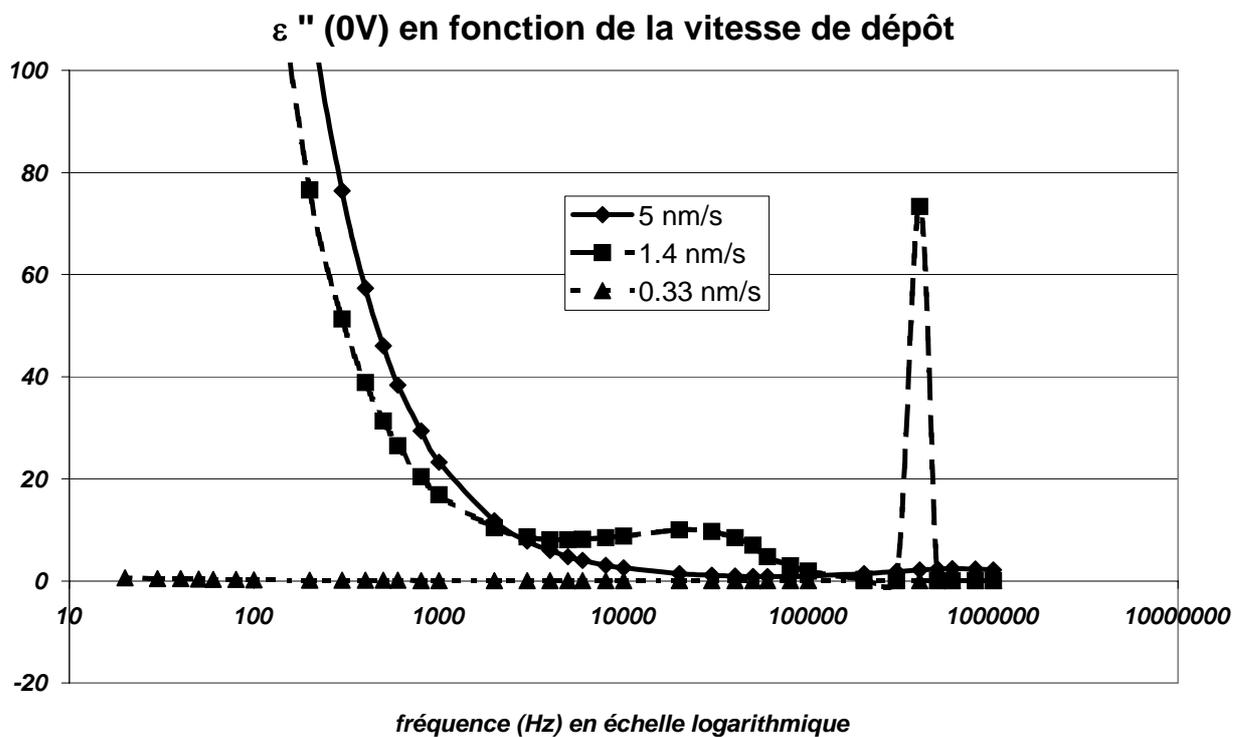


Figure 11 : diagramme de Cole-Davidson : permittivité imaginaire en fonction de la vitesse de dépôt de la couche de  $C_{60}$  dans une structure ITO/ $C_{60}$  (100nm)/Al.

## II-3 CuPc/C<sub>60</sub>

La figure 12 montre les niveaux énergétiques mis en jeu dans une structure utilisant le couple D-A : CuPc-C<sub>60</sub>.

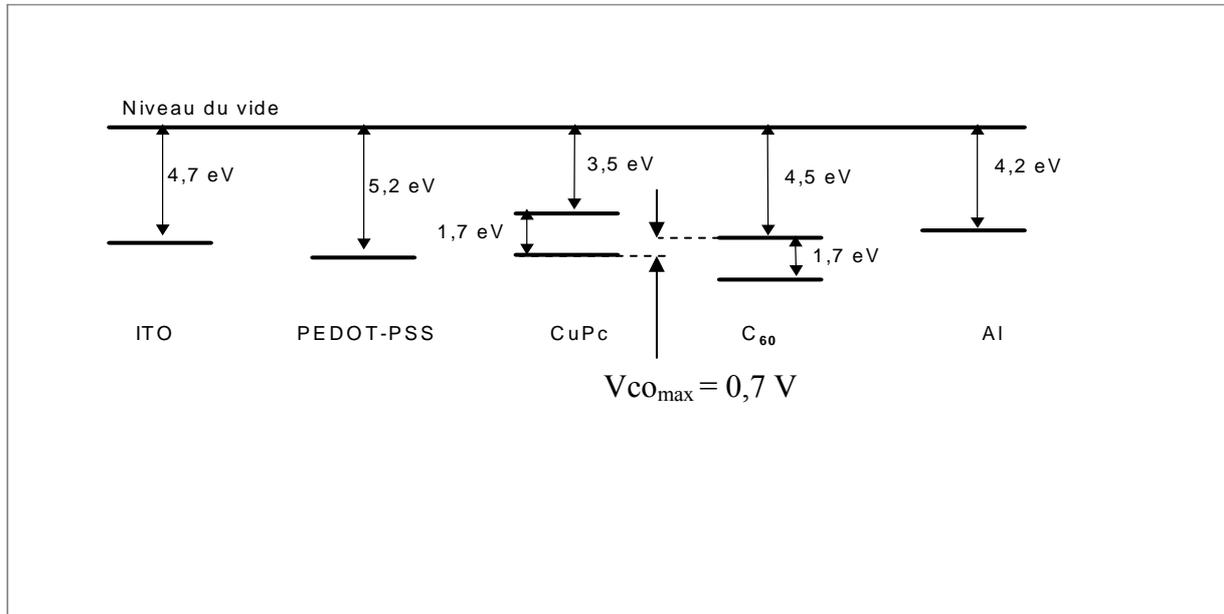


Figure 12 : régime de bande plate du système ITO/PEDOT-PSS/CuPc/C<sub>60</sub>/Al [79]

Comme il a été présenté au premier chapitre (§ III-2-3), et au §II-1-a de ce chapitre, les matériaux formant l'hétérojonction (dans le volume ou non) p-n déterminent le comportement de la cellule, notamment la tension en circuit ouvert maximale. Les contacts métalliques (formant la ddp Volta) peuvent influencer cette tension en circuit ouvert, mais ne sont pas à l'origine de sa détermination comme il est spécifié dans la description des structures M-I-M dans les composites polymère/C<sub>60</sub> [69].

En suivant le raisonnement de Janssen on est en droit d'attendre un  $V_{oc_{max}}$  de 0,7 V si on le considère égale à  $LUMO_{C_{60}} - HUMO_{CuPc}$  [103]. L'adhésion au concept M-I-M de Sariciftci nous renverrait à un  $V_{co_{max}}$  d'environ 0,5 V ( $=W_{ITO} - W_{Al}$ ).

Nous pouvons aussi nous apercevoir de la faible barrière énergétique (par rapport à ces niveaux d'énergie [79]) qu'ont à franchir les électrons pour passer du C<sub>60</sub> à la cathode d'Al de 0,3eV, ce qui pénalise la collecte globale des charges, et renforce la recombinaison des excitons dans le C<sub>60</sub>.

### II-3-a Structures bicouche

Une étape clé pour la réalisation d'hétérojonctions bicouches est l'optimisation des épaisseurs du donneur et de l'accepteur que l'on obtient en réalisant plusieurs structures bicouches ayant des épaisseurs de CuPc et de C<sub>60</sub> différentes.

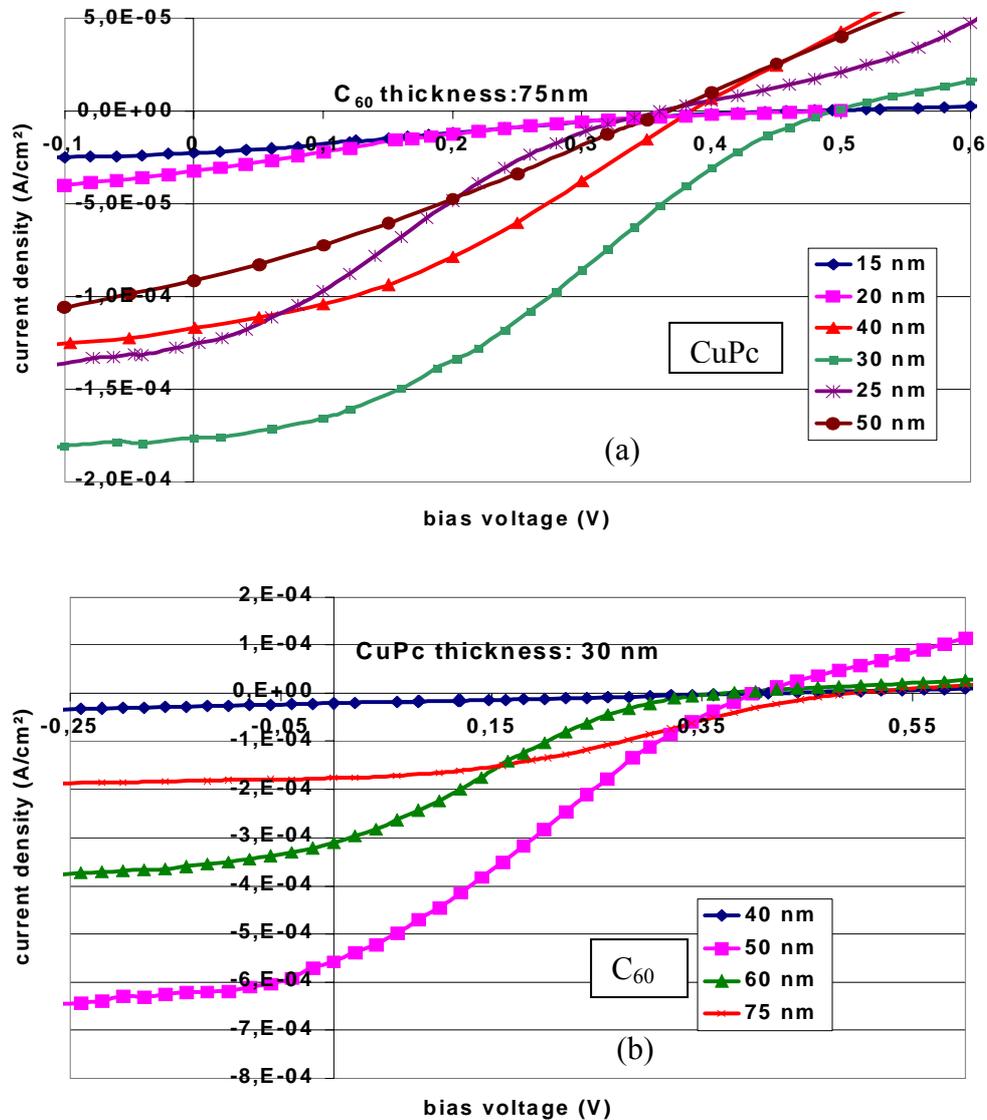


Figure 13 : Caractéristiques I-V des structures bicouches CuPc-C<sub>60</sub> pour une épaisseur de C<sub>60</sub> fixe de 75nm (a) et une épaisseur de CuPc fixe de 30nm (b) de 0,5 cm<sup>2</sup> et sous illumination de 4mW/cm<sup>2</sup>.

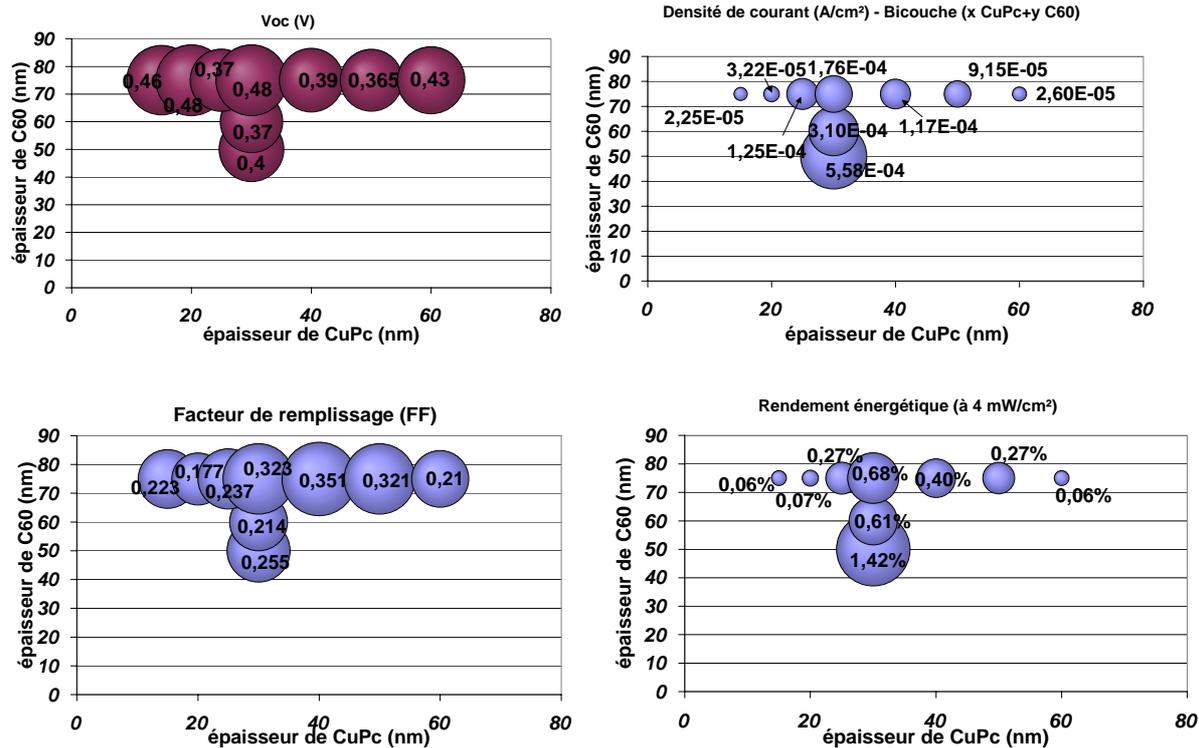


Figure 14 : comparaison des (a)  $V_{oc}$ , (b)  $J_{cc}$ , (c) FF et (d) rendement énergétique en fonction des épaisseurs de la couche active.

Pour la première optimisation, on s'est concentré sur l'épaisseur de CuPc en fixant celle du fullerène à 75nm. Une valeur optimale de 30nm de CuPc a été retenue, bien que la caractéristique à 40nm de CuPc révèle un meilleur FF, assuré par une résistance série  $r_s$  de la cellule moindre. Puisqu'il paraît évident que cet abaissement de la résistance série ne provient pas de l'épaisseur totale de la cellule, un meilleur contact serait à l'origine de ce fait et ne rentre en aucun cas dans l'optimisation présente de l'épaisseur de CuPc.

Les 30nm trouvés correspondent au compromis entre une épaisseur proche de la longueur de diffusion excitonique du CuPc comme cela a pu être vérifié dans la littérature [61][79], et une épaisseur suffisante pour prévenir toute fuite à travers cette couche.

Etape suivante logique, l'optimisation de l'épaisseur de la couche de  $C_{60}$  s'est déroulée en fixant l'épaisseur de la couche de CuPc à 30nm. A l'observation des densités de courant  $J_{cc}$  et des rendements énergétiques, il se dégage un optimum d'épaisseur pour 50nm, et ce malgré une dégradation des FF et des  $V_{oc}$  pour des épaisseurs supérieures. Avec les épaisseurs décroissantes, on aperçoit clairement une augmentation des pentes au point ( $J_{cc}$ , 158

0), soit une diminution quantitative de la résistance  $r_p$ . On peut corrélérer cette épaisseur de 50nm avec la taille des grains que forme le  $C_{60}$  durant son dépôt, soit une épaisseur critique minimale à garder afin de conserver l'« intégrité » architecturale désirée (soit la bonne conformation de la couche de  $C_{60}$ ). Ces résultats sont voisins de ceux de la littérature [60][104][105], bien que le  $C_{60}$  y présente une couche plus fine (environ 30 nm [104]). Dans notre cas, il nous est impossible d'approcher ces 30 nm tout en gardant de bonnes caractéristiques de cellules. Ce comportement indiquerait que malgré une vitesse de dépôt du  $C_{60}$  faible (0,1 nm/s), nous avons encore la présence d'agrégats et de chemins de court-circuit dans la couche de  $C_{60}$ . Cette hypothèse est confirmée par la disparité des valeurs de la tension  $V_{co}$  que nous obtenons (figure 14-a). Nous avons ainsi dans notre cas un compromis entre une couche de  $C_{60}$  assez fine pour obtenir une résistance série faible, et suffisamment épaisse afin de compenser la granulosité du  $C_{60}$ , et d'avoir une résistance shunt suffisamment grande.

Une étude en fonction de la puissance lumineuse a été ensuite menée sur cette structure bicouche d'épaisseurs optimisées 30nm de CuPc et 50nm de  $C_{60}$  (figure 15). Cette cellule comporte une couche de PEDOT-PSS d'environ 100nm, et une cathode d'Al déposée in-situ à travers un masque de type III (rectangulaire de 0,5cm<sup>2</sup>). On peut noter qu'en augmentant la puissance lumineuse, la résistance série diminue (suivant en cela la photoconductivité du matériau), comme l'indique l'augmentation de la pente de la courbe I(V) autour de  $V_{co}$ . Simultanément nous observons une diminution de la résistance shunt, indiquant une dégradation de la couche active par l'augmentation des recombinaisons de porteurs [40] ou par la formation de courts-circuits. Le comportement résultant est que le courant de court-circuit n'est pas proportionnel à l'intensité lumineuse si bien que le rendement de conversion énergétique chute de 0,9% (à 30mW/cm<sup>2</sup>) à 0,6% sous illumination AM1.5 de 94mW/cm<sup>2</sup>. On observe par ailleurs une augmentation de  $V_{co}$  de 0,4 à 0,5V pour une illumination croissante de 13% à 100% de notre simulateur solaire. Ce comportement ne suit pas le régime logarithmique décrit au chapitre I, § III-3-2. En fait, dans le modèle décrit, on ne tient pas compte de la photoconductivité qui fait évidemment diminuer la résistance série  $r_s$  comme nous l'avons observé, mais aussi la résistance shunt  $r_p$ . Un modèle tenant compte de l'évolution de la photoconductivité sous illumination a été élaboré par Schilinsky [101], pour lequel l'évolution de  $V_{co}$  est assez représentative des diodes mesurées. Pour se

faire, ce modèle tient compte d'autre part de l'évolution du temps de transit des porteurs de charge qui est altéré lui-même par l'illumination : en fait, plus l'intensité lumineuse augmente, plus  $V_b$  diminue, augmentant d'autant la différence ( $V_{b0} - V_b$ ) qui fixe la valeur de la tension  $V_{CO}$ .

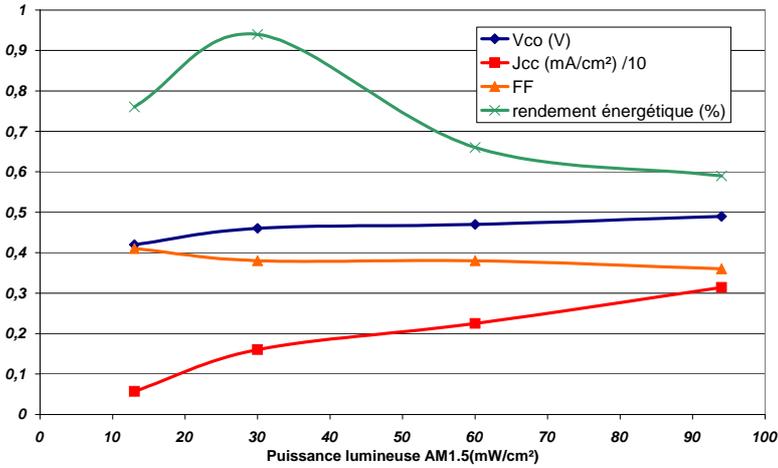
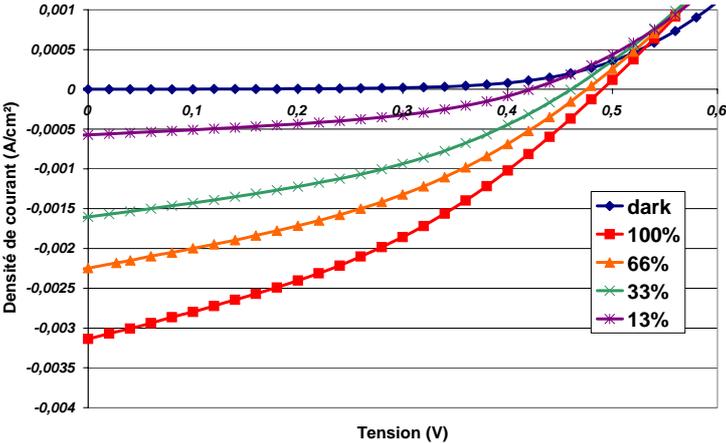


Figure 15 : variations de la (a) caractéristique I(V) en fonction de la puissance lumineuse et (b) des valeurs photovoltaïques d'une structure bicouche CuPc-C<sub>60</sub> de 0,5 cm<sup>2</sup> et sous illumination AM1.5 (94mW/cm<sup>2</sup> à 100%).

### II-3-b influences architecturales

Trois cellules de type jonction p-n avec une même couche active (bicouche optimisée CuPc (30nm) / C<sub>60</sub> (50nm)) mais comportant des architectures différentes au niveau des électrodes (représentées figure 16) ont été comparées :

- Cellule 1 : sans PEDOT-PSS, avec un masque de cathode de type III (masque rectangulaire, voir §I-3-c, répertorié comme nouveau masque sur la figure 17),
- Cellule 2 : 80 nm de PEDOT-PSS, avec un masque identique à la cellule 1,
- Cellule 3 : 100 nm de PEDOT-PSS, avec un masque de cathode de type II (ancien masque).

Tous ces masques ont une surface active voisine de 0,5 cm<sup>2</sup>.

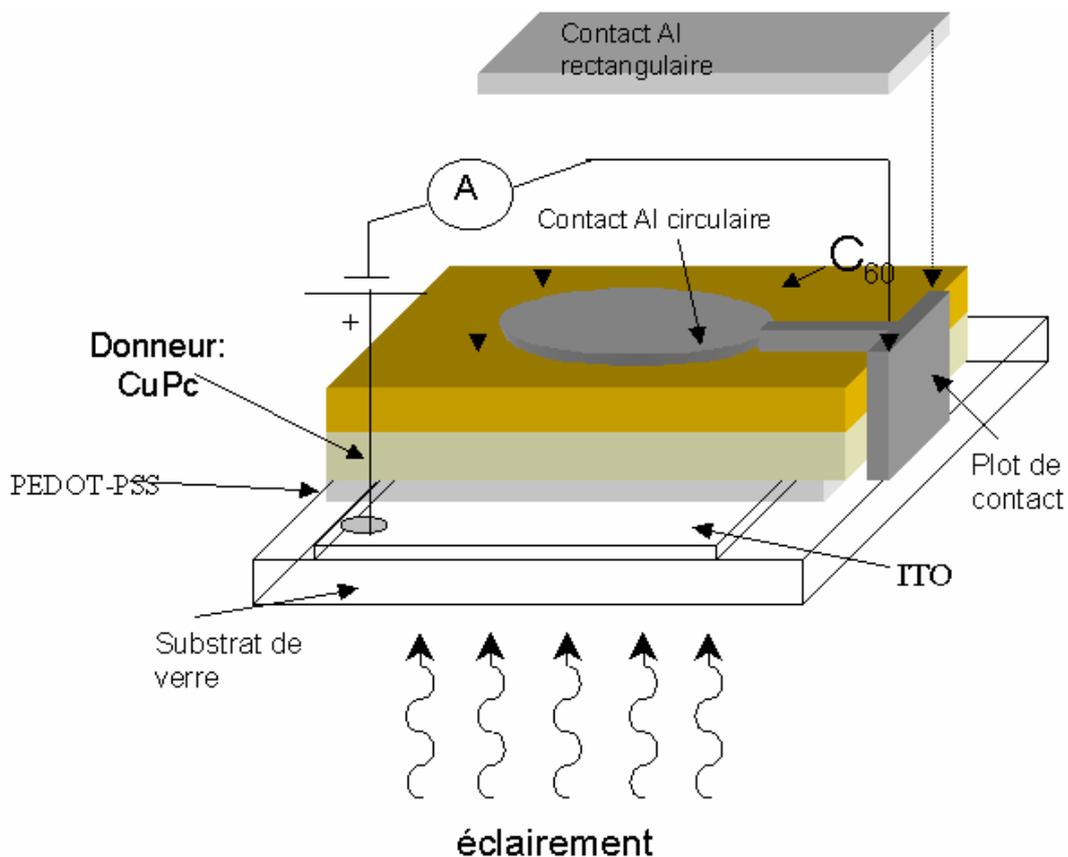


Figure 16 : architecture des cellules 1,2 et 3 testées.

Les courbes I-V (figure 17) ont été caractérisées sous éclairement AM1.5 de 94 mW/cm<sup>2</sup>.

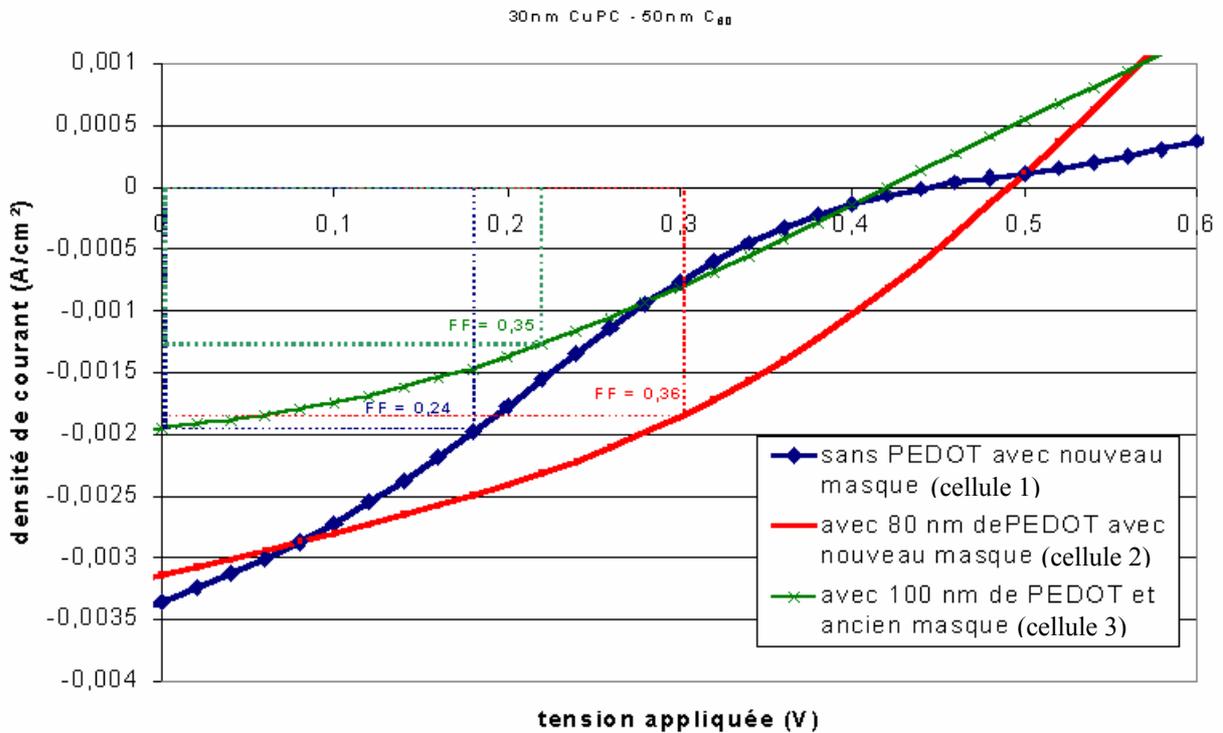


Figure 17 : caractéristiques I-V d'une structure bicouche CuPc/C60 optimisée pour différentes architectures d'électrodes et sous illumination de 94mW/cm<sup>2</sup>.

Cellule	V <sub>co</sub>	J <sub>cc</sub>	FF	η <sub>e</sub>
1	0,45 V	-3,4 mA/cm <sup>2</sup>	0,24	0,38 %
2	0,49 V	-3,2 mA/cm <sup>2</sup>	0,36	0,59 %
3	0,42 V	-1,95 mA/cm <sup>2</sup>	0,35	0,3 %

Tableau 4 : récapitulatif des résultats de la figure 36.

On apprécie clairement sur ce faisceau de courbes l'incidence positive apportée par l'insertion de la couche de PEDOT-PSS dans nos cellules avec une augmentation du facteur de remplissage FF de 50% attribuée à une amélioration globale des résistances série et shunt (tableau 4). On note toutefois que le courant de court-circuit de la diode 3 est bien inférieur à celui de la diode 2, sans pour autant que l'on puisse en déduire une limite d'épaisseur

supérieure de la couche de PEDOT-PSS, puisque les cellules 2 et 3 ne présentent pas une même géométrie de contact à la cathode.

Un autre sujet à discussion concerne l'amélioration des courants de saturation inverse ( $J_{cc}$ ) obtenue avec le masque rectangulaire de type III. Une meilleure prise de contact côté cathode est observée pour ce dernier par rapport au masque circulaire qui comportait aussi un canal restreint d'acheminement des électrons collectés.

Les spectres proportionnels à l'IPCE (figure 18), représentant le nombre de charges collectées par photons incidents suivant leur longueur d'onde, des cellules 2 et 3 nous rapportent une donnée des plus intéressantes sur le rôle supplémentaire de la couche de PEDOT-PSS : celui d'un espaceur optique.

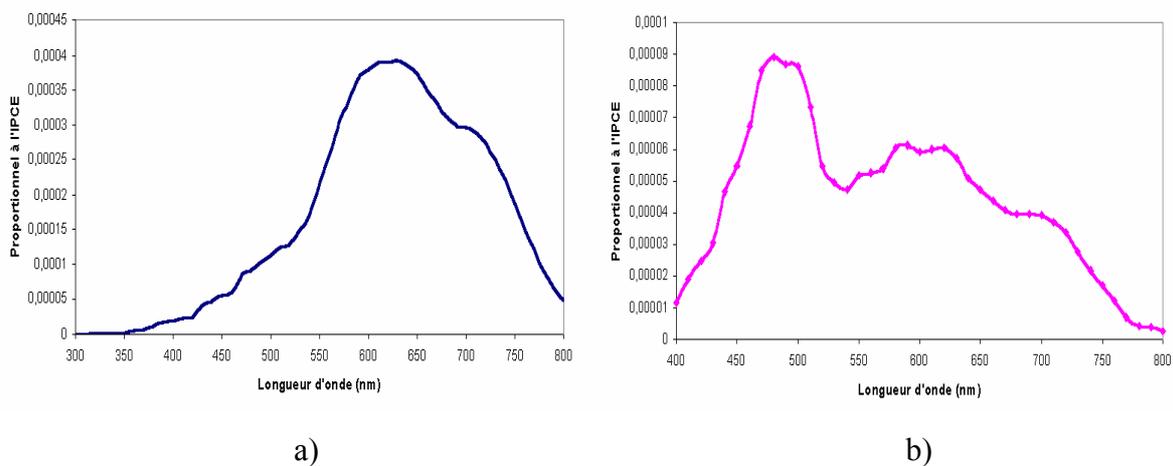


Figure 18 : spectre proportionnel à L'IPCE de la cellule 2 a) et 3 b).

Pour rappel, (voir figure 1, chapitre III, § II-1), l'absorption optique du  $C_{60}$  présente un pic autour de 400-500 nm, celle des phtalocyanines est maximale autour de 600 à 800nm. On aperçoit alors clairement la forte montée de la contribution du  $C_{60}$  dans la gamme des 400-500 nm dans la cellule 3 attribuée à un meilleur confinement de la lumière incidente dans la couche active. On rappelle que les cellules 2 et 3 ne diffèrent ici que par leur épaisseur de PEDOT-PSS qui sont respectivement de 80 et 100 nm, car seule la surface (et non la géométrie) de la cathode d'Al intervient dans cette étude. La modulation de la lumière

incidente est effectuée à 80 Hz, fréquence suffisamment lente pour permettre l'évacuation des charges photogénérées de part et d'autre de la cellule quelque soit le contact : tout blocage de génération excitonique est donc évité. On obtient ainsi un meilleur confinement de la répartition du champ optique à l'interface donneur-accepteur pour 100nm de PEDOT-PSS que pour 80nm. On peut aussi remarquer que cette cellule 3, avec une meilleure répartition du champ optique, présente la meilleure résistance shunt des trois cellules testées.

On aurait pu penser en première réflexion que la couche de PEDOT-PSS se devait d'être la plus discrète possible, n'étant présente que pour gommer la rugosité de l'anode d'ITO et éviter la diffusion des impuretés à l'interface anode - couche active, réduisant ainsi les pertes électriques liées. Mais pour une optimisation complète de notre cellule photovoltaïque, son épaisseur doit aussi être prise en compte pour obtenir une puissance lumineuse maximale dans la zone active délimitée par les longueurs de diffusion des excitons (ceci ne tenant que dans le cas des hétérojonctions bicouches). Des études de simulation du confinement du champ optique sont actuellement menées par d'autres équipes [48][106][107], et semblent étayer cette hypothèse.

Nous devons toutefois remarquer dans cette étude que le facteur d'amélioration des cellules le plus probant reste la qualité des électrodes, puisque la cellule 2, avec une cathode et une prise de contact optimisées, offre le meilleur rendement de conversion en énergie.

### II-3-c Réseaux interpénétrés

Nous avons composé des structures interpénétrées CuPc:C<sub>60</sub> avec un léger excès de CuPc pour différentes épaisseurs de couche active. Il a été observé de meilleurs propriétés morphologiques et de transport de charge lorsque la CuPc est prédominante (en rapport massique) dans une telle structure interpénétrée CuPc:C<sub>60</sub> [51]. Nous avons vite réalisé que des épaisseurs inférieures à 80nm nous menaient à des composants court-circuités.

Nous en sommes donc arrivés à une structure ITO/PEDOT-PSS(80nm)/CuPc:C<sub>60</sub>(100nm)/Al, structure qui n'est pas directement comparable aux structures bicouches de part cette augmentation notable de l'épaisseur de la couche active.

La composition du réseau interpénétré est représentée tableau 5.

Molécule	Température	Vitesse de dépôt	Taux d'évaporation
CuPc	500°C	0,1nm/s	$3,4 \cdot 10^{13}$ molécules/s
C <sub>60</sub>	530°C	0,1nm/s	$2,8 \cdot 10^{13}$ molécules/s

Tableau 5 : données de coévaporation CuPc:C<sub>60</sub>.

Nous nous sommes fixés une vitesse faible d'évaporation à la limite de la précision du contrôleur du quartz afin d'obtenir des films relativement propres tout en gardant un excellent contrôle des vitesses de dépôt. La cathode d'Al est du type II (0,5cm<sup>2</sup>).

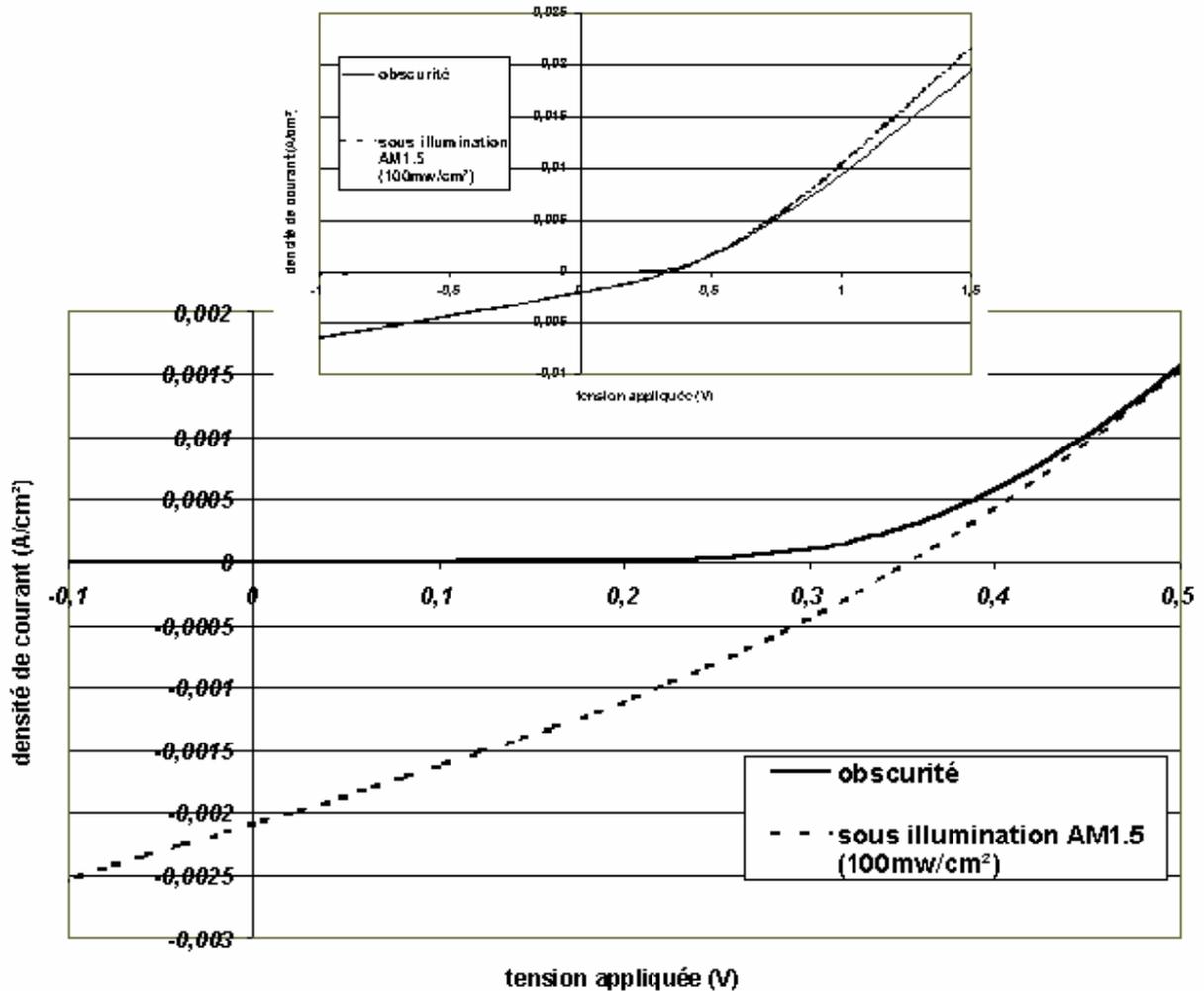


Figure 19 : caractéristiques I(V) d'une structure interpénétrée CuPc : C<sub>60</sub> de 0,5 cm<sup>2</sup> et sous illumination AM1.5 de 94mW/cm<sup>2</sup>.

V <sub>co</sub>	J <sub>cc</sub>	FF	η <sub>e</sub>
0,36 V	-2,17 mA/cm <sup>2</sup>	0,28	0,23%

Tableau 6 : résultats obtenus sous AM1.5 (94mW/cm<sup>2</sup>) d'une structure interpénétrée CuPc:C<sub>60</sub>.

Une fois encore nous obtenons une tension de circuit ouvert V<sub>co</sub> réduite par les courts-circuits intervenant à travers l'épaisseur totale de la couche active. L'aspect général de la courbe dénote une forte résistance de contact et une résistance shunt r<sub>p</sub> caractéristique d'une morphologie de film non optimale (importante recombinaison électron-trou dans le réseau interpénétré). Le compromis « séparation – non recombinaison » des charges n'est pas optimal dans ces réseaux interpénétrés sans pour autant que l'on puisse en déterminer clairement la raison : une étude morphologique de la couche interpénétrée s'avère nécessaire. Elle nous permettrait de pouvoir discerner l'origine des pertes : non percolation des zones donneur et accepteur, ou taille des agrégats de chaque type de molécules non adaptée. On peut concevoir par exemple que si les domaines sont trop petits on limiterait le nombre d'excitons créés dans chacun d'eux, mais la percolation entre domaine serait plus aisée, et vice versa pour des tailles de domaines trop grands.

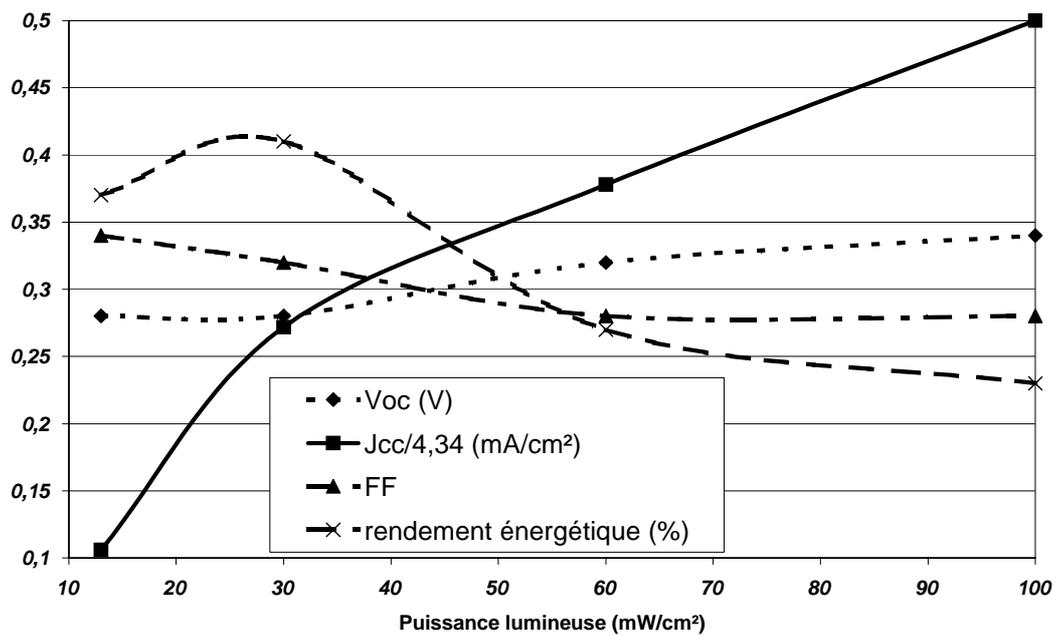
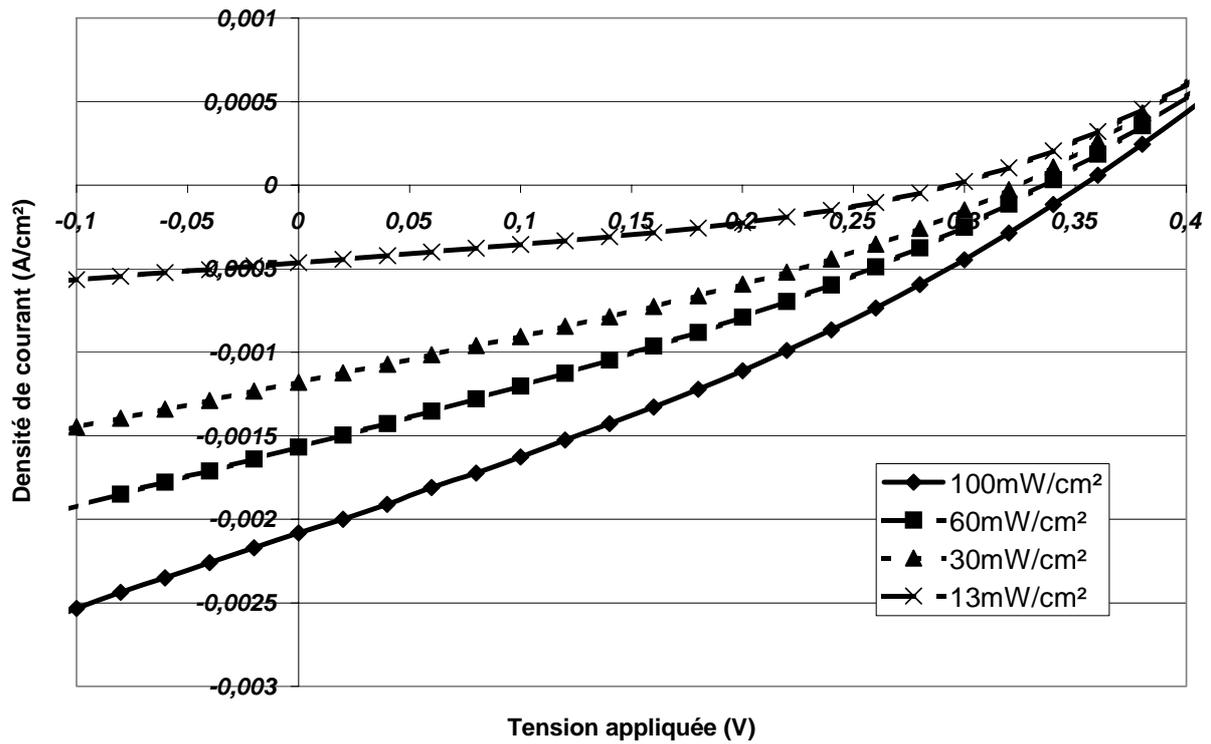


Figure 20 : comportement du réseau interpénétré CuPc : C<sub>60</sub> en fonction de la puissance lumineuse incidente d'un simulateur solaire AM1.5

<b>Puissance lumineuse</b>	<b>Voc</b>	<b>Jcc</b>	<b>FF</b>	<b><math>\eta</math></b>
<b>94mW/cm<sup>2</sup></b>	0,36 V	-2,17 mA/cm <sup>2</sup>	0,28	0,23%
<b>60mW/cm<sup>2</sup></b>	0,34 V	-1,64 mA/cm <sup>2</sup>	0,28	0,27%
<b>30mW/cm<sup>2</sup></b>	0,32 V	-1,18 mA/cm <sup>2</sup>	0,32	0,41%
<b>13mW/cm<sup>2</sup></b>	0,29 V	-0,46 mA/cm <sup>2</sup>	0,34	0,37%

Tableau 7 : récapitulatif des résultats de la figure 20.

En raisonnant en puissance lumineuse croissante de 13mW/cm<sup>2</sup> à 100mW/cm<sup>2</sup>, nous avons une forte croissance de la densité de courant Jcc dans un premier temps puis une évolution a priori linéaire par la suite (les charges d'espace créées par l'accumulation de charges de plus en plus difficiles à évacuer pour une plus forte 'illumination' occasionneront un plafond à cette montée de Jcc). Parallèlement à cette montée du courant, on note une augmentation plus mitigée de Vco, qui peut être en partie expliquée par la montée de la photoconduction des matériaux, c'est à dire la diminution de notre résistance r<sub>s</sub>.

Ce fait est souligné par la lente diminution du FF, « porte-parole » des différentes résistances du composant. La résistance série r<sub>s</sub> diminue plus lentement que la résistance shunt r<sub>p</sub> n'augmente (l'évacuation plus difficile des charges donnant lieu à une plus forte recombinaison de celles-ci), ce qui contribue globalement à la dégradation du FF.

Afin de comprendre les modestes résultats que nous avons obtenus avec les hétérojonctions de volume en comparaison avec les structures bicouches (et abstraction faite de l'épaisseur différente des couches actives qui joue en défaveur des hétérojonctions de volume), nous avons observé le spectre de photocourant de cette cellule élaborée avec un léger excès de CuPc par rapport au C<sub>60</sub>, représenté figure 21. Nous pouvons observer que la plus grande partie du photocourant est apportée par la CuPc, la contribution du C<sub>60</sub> étant résumée à un épaulement de la bande spectrale autour de 450 à 500 nm. La mesure du spectre de la même cellule laissée à l'air et reprise le lendemain montre une nette dégradation de l'amplitude du photocourant (multiplié par 10 sur la figure 21). Seule la contribution du C<sub>60</sub> est alors décelable. Ce vieillissement très rapide, corrélé avec le fait que nous n'avons pas pu

obtenir de cellule non court-circuitée avec moins de 80 nm de couche active, nous amène à penser que nous sommes encore en présence d'un problème d'inhomogénéité de couche comme nous l'avons préalablement observé dans le cas du couple ZnPc-C<sub>60</sub> par MEB. En effet, le vieillissement des couches organiques s'opère préférentiellement dans les zones moins denses ou moins cristallines, ce qui pourrait être le cas des zones de CuPc qui viendraient combler les interstices entre agrégats de C<sub>60</sub> qui eux seraient plus denses.

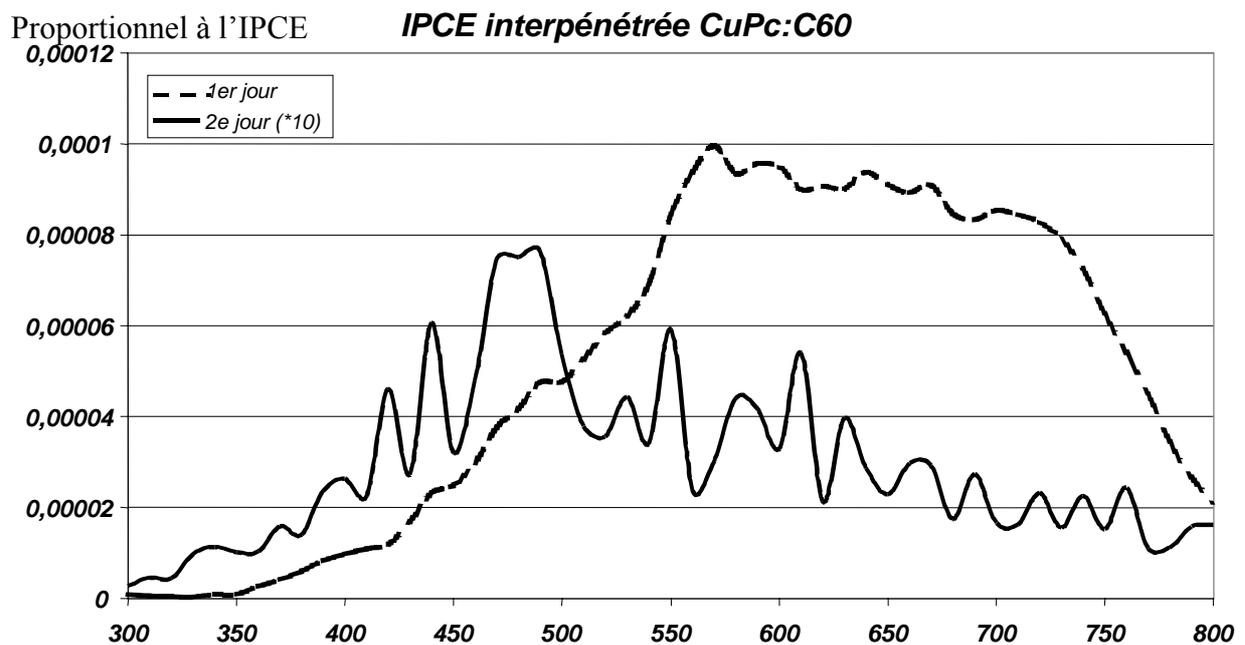


Figure 21 : spectres proportionnels à l'IPCE d'une hétérojonction dans le volume CuPc:C<sub>60</sub>,  
(a) le jour de sa réalisation et (b) le lendemain.

Des structures du type ITO/PEDOT-PSS/CuPc (20nm)/CuPc:C<sub>60</sub>=1:1 (30nm)/C<sub>60</sub> (20nm) ont été développées afin de concilier une zone active plus grande que dans les structures bicouches tout en gardant des couches de donneur et accepteur « pures » pour un meilleur transport des charges vers les électrodes idoines, et aussi pallier le problème d'inhomogénéité supposé dans le cas des réseaux interpénétrés précédents : l'obtention d'une

couche homogène pourrait agir comme un ralentisseur au processus de vieillissement préalablement observé.

Cette structure nous permet d'obtenir un niveau de  $V_{co}$  rehaussé à 0,56 V (figure 22), mais des résistances de contact déplorables et un phénomène de contre-diode réduisent considérablement ses performances. Ce phénomène de contre-diode est ainsi nommé car il est représenté par une caractéristique de diode en sens inverse de la diode représentant le courant d'obscurité dans le schéma électrique équivalent de la cellule. Cette diode est parfois nécessaire pour tenir compte de blocage de charges à l'une ou l'autre des électrodes [40].

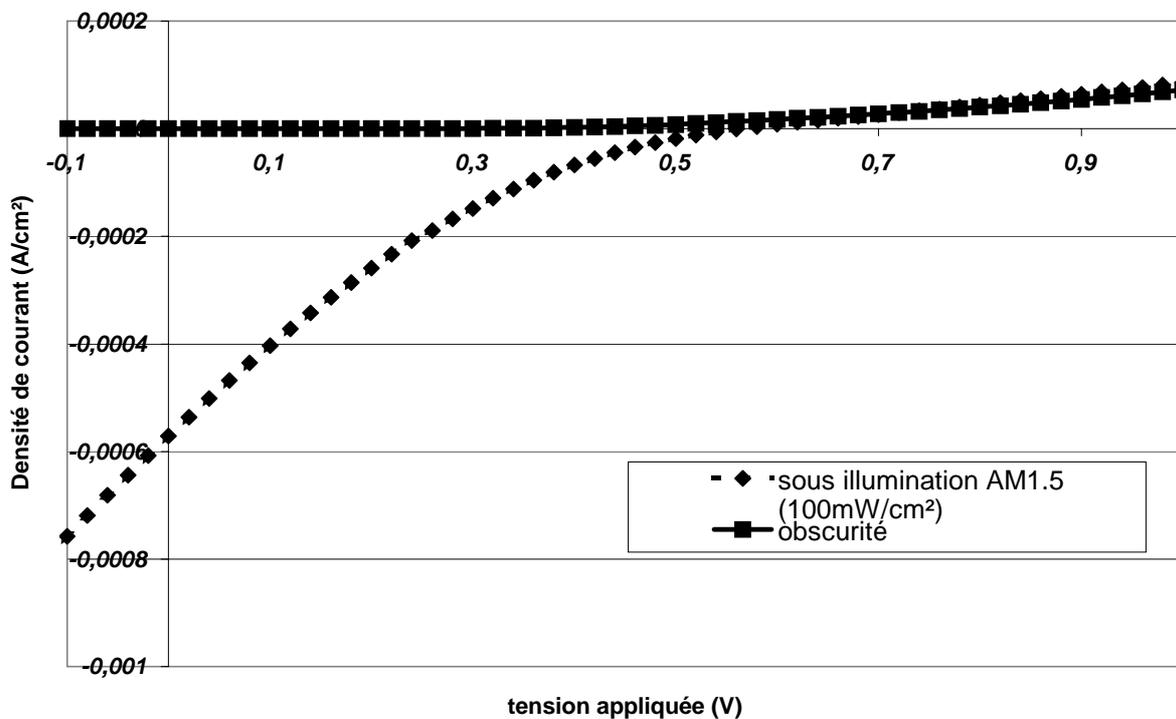


Figure 22 : caractéristiques I-V d'une cellule ITO/PEDOT-PSS/CuPc (20nm)/CuPc:C<sub>60</sub>=1:1 (30nm)/C<sub>60</sub> (20nm) de 0,5 cm<sup>2</sup> sous illumination AM1.5 de 94mW/cm<sup>2</sup>.

Bien que la réalisation de ce type de cellule ait été répétée, nous ne pouvons trouver d'explication à cette contre-performance.

### II-3-d Structure « multicouche »

La granulosité relevée du  $C_{60}$  nous a permis de réaliser une structure multicouche qui se comporterait telle une structure interpénétrée à la condition que les épaisseurs des couches de  $C_{60}$  incorporées dans la multicouche restent inférieures à la taille des grains du  $C_{60}$ .

C'est donc dans cet esprit que nous avons réalisé une structure telle que celle représentée à la figure 23 : ITO/PEDOT-PSS(100nm)/3\*[CuPc(15nm)/C60(25nm)]/Al.

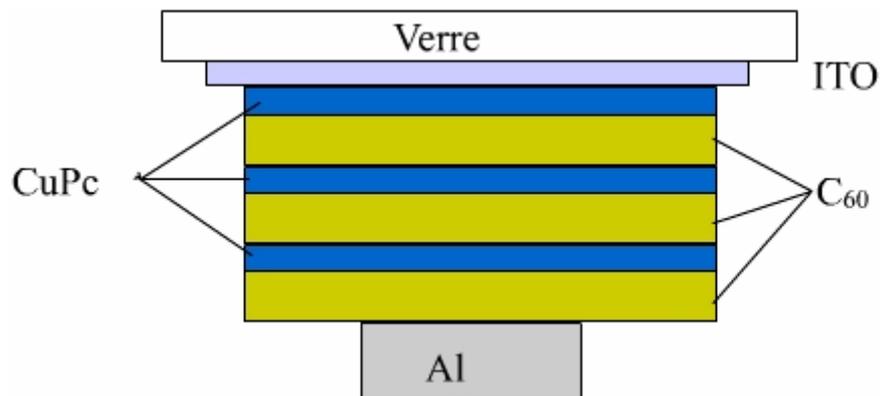


Figure 23 : multicouche idéale [CuPc/C60]<sub>3</sub>.

Compte tenu des épaisseurs optimales trouvées en bicouche (30nm de CuPc/50nm de  $C_{60}$ ), nous avons décidé d'utiliser des épaisseurs de 15nm de CuPc et 25nm de  $C_{60}$ .

A première vue une telle structure peut difficilement être viable « photovoltaïquement » ; malgré une dissociation des excitons facilitée, il est à prévoir une forte recombinaison des charges et une mobilité réduite de ces dernières, soit au final des résultats médiocres. On peut noter toutefois que l'empilement de cellules a été réalisé par Forrest [79], moyennant l'insertion de fines couches métalliques entre les jonctions, qui assurent la collecte et l'équilibrage des charges émises par chacune des cellules superposées : en effet des cellules en série ne peuvent fonctionner que si le courant sortant de l'une est égal au courant entrant de la suivante. Par ce procédé on obtient une  $V_{co}$  qui est la somme des  $V_{co}$  de chaque cellule, mais avec un courant résultant qui est celui de la plus mauvaise cellule.

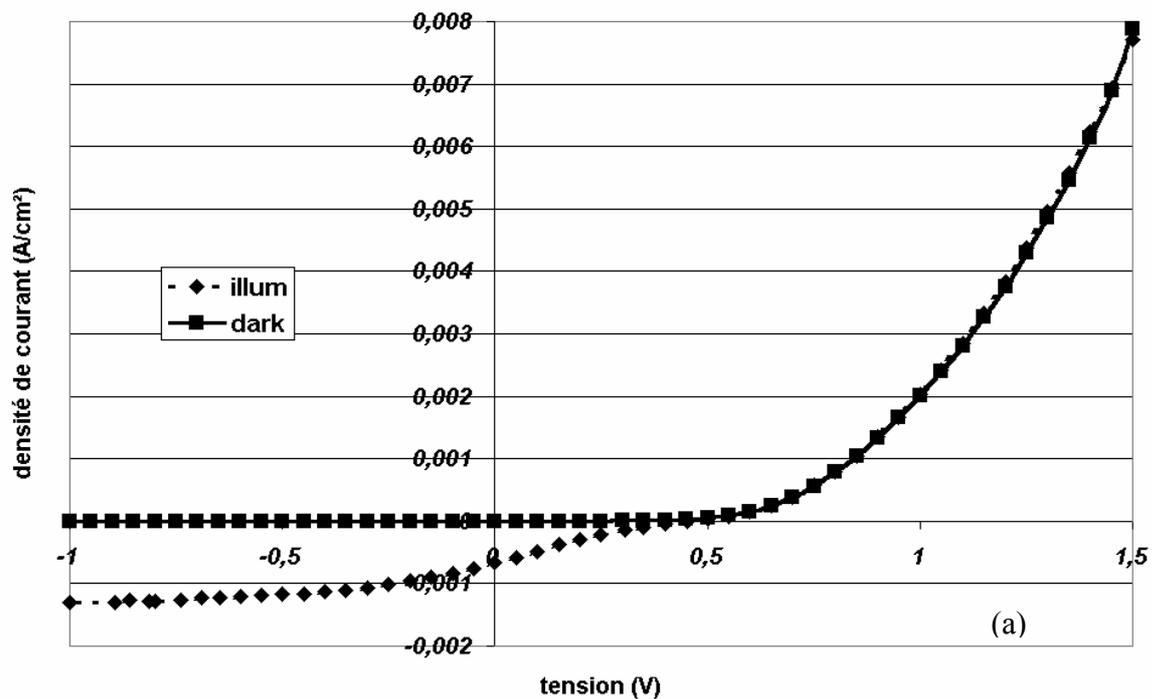
Les résultats obtenus pour notre structure multi-couches sont condensés tableau 8.

Voc	Jcc	FF	$\eta_e$
0,45 V	-0,77 mA/cm <sup>2</sup>	0,21	1,78%

Tableau 8 : valeurs I(V) de la cellule multi-couches.

La caractéristique I(V) sous illumination (figure 24) a été réalisée sous une puissance lumineuse de 4 mW/cm<sup>2</sup>, la surface active (cathode de type II) est de 0,5 cm<sup>2</sup>.

Malgré un facteur de remplissage désastreux, du fait d'une résistance série  $r_s$  très élevée (principalement due aux résistances de contact) et une résistance shunt  $r_p$  faible, cette cellule « multicouche » garde néanmoins le mérite de donner le meilleur rendement de conversion énergétique réalisée au laboratoire.



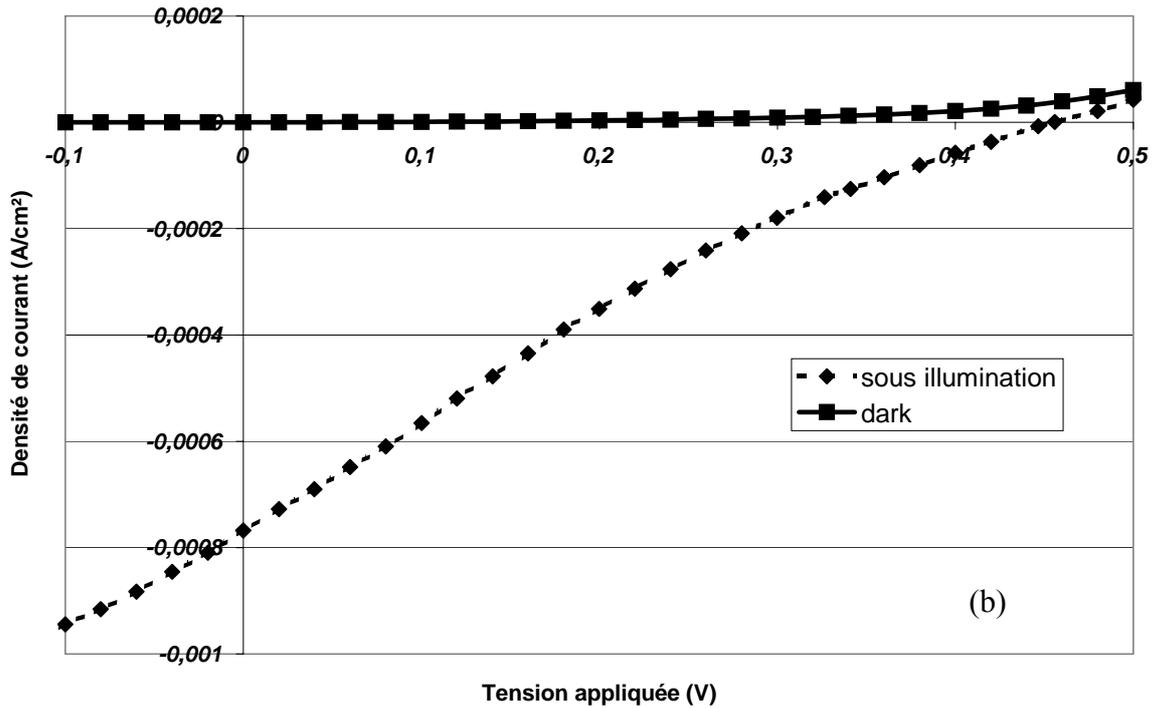
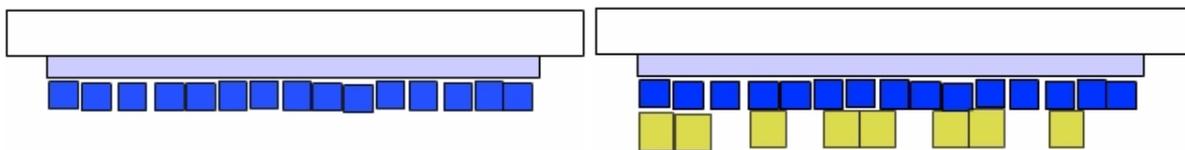


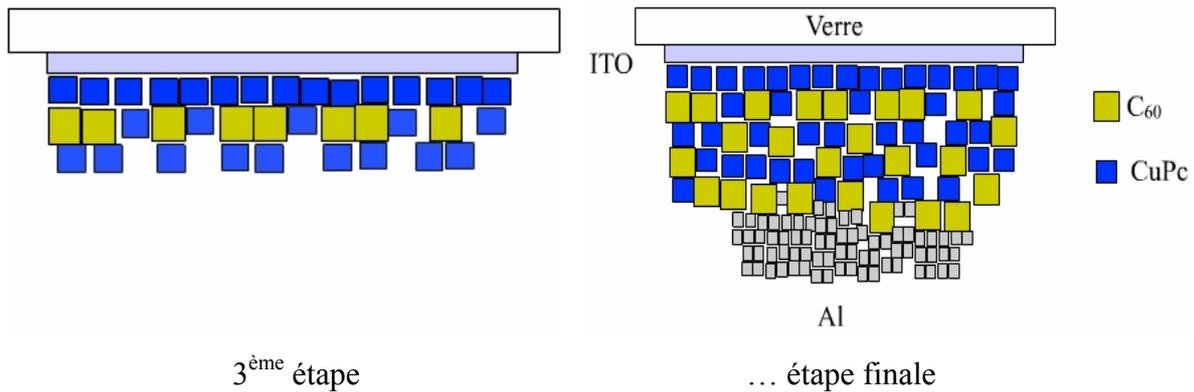
Figure 24 : caractéristiques I-V de la structure multicouche de 0.5 cm<sup>2</sup> dans l'obscurité et sous illumination de 4mw/cm<sup>2</sup> (a), et agrandissement des paramètres V<sub>co</sub> et J<sub>cc</sub> (b).

A partir de la figure 23, on ne peut que difficilement expliquer les caractéristiques photovoltaïques de cette cellule. Nous pouvons d'ores et déjà écarter la possibilité d'un empilement de cellules en série, étant donné le V<sub>co</sub> de 0,45V obtenu qui correspond à la tension en circuit ouvert d'une unique cellule. Mais si on raisonne avec la donnée supplémentaire au sujet de la granulosité de la couche de C<sub>60</sub>, nous obtenons sur le plan pratique et de façon successive les structures suivantes :



1<sup>ère</sup> étape

2<sup>ème</sup> étape



- 1<sup>ère</sup> étape : dépôt de la première couche de CuPc,
- 2<sup>ème</sup> étape : la première couche de C<sub>60</sub> laisse des lacunes,
- 3<sup>ème</sup> étape : le dépôt de la seconde couche de CuPc remplit des interstices laissés par le C<sub>60</sub>,
- ...dépôt des couches suivantes...
- étape finale : création d'un réseau interpénétré.

(Note : la couche de PEDOT-PSS est schématisée avec la couche d'ITO)

En finalité, nous obtenons une cellule en réseau interpénétré d'une épaisseur de 120nm avec en prime des chemins de percolation jusqu'aux électrodes propres à chaque charges (trou ou électron) ; du moins, ceci reste certain pour le cas du CuPc. Cette structure fait ainsi figure de réseau interpénétré quasi-idéal.

En conclusion pour les structures interpénétrées, si dans le cas d'une structuration classique d'une cellule photovoltaïque, la formation granulaire de la couche de C<sub>60</sub> est handicapante, il peut être ingénieux de retourner cette situation à notre avantage.

Il semblerait donc que l'idéal serait de déposer en premier la couche de C<sub>60</sub> sur la cathode en augmentant la vitesse de dépôt au fur et à mesure de sa croissance. L'effet

escompté serait l'obtention d'une couche de  $C_{60}$  de moins en moins dense. Ensuite serait développée par sublimation la couche de type p qui en premier lieu comblerait les lacunes laissées par le  $C_{60}$  avant de recouvrir harmonieusement la couche active. Nous obtenons ainsi sur le papier une structure bicouche (figure 25), comme aucune coévaporation n'a été réalisée, possédant une zone de dissociation équivalente à une structure interpénétrée mais avec en plus des chemins de percolation bien définis pour les deux types de porteurs jusqu'à leurs électrodes respectives. Ainsi, nous pourrions qualifier cette architecture de structure inter-digitée. Le défi technologique d'une telle cellule reste le dépôt d'une anode transparente sur la couche du donneur, c'est à dire un dépôt d'ITO « on-top » par procédé basse température. Notre laboratoire étudie actuellement l'élaboration de telles couches par pulvérisation de l'ITO par faisceau d'ions (DIBS : Dual Ion Beam Sputtering).

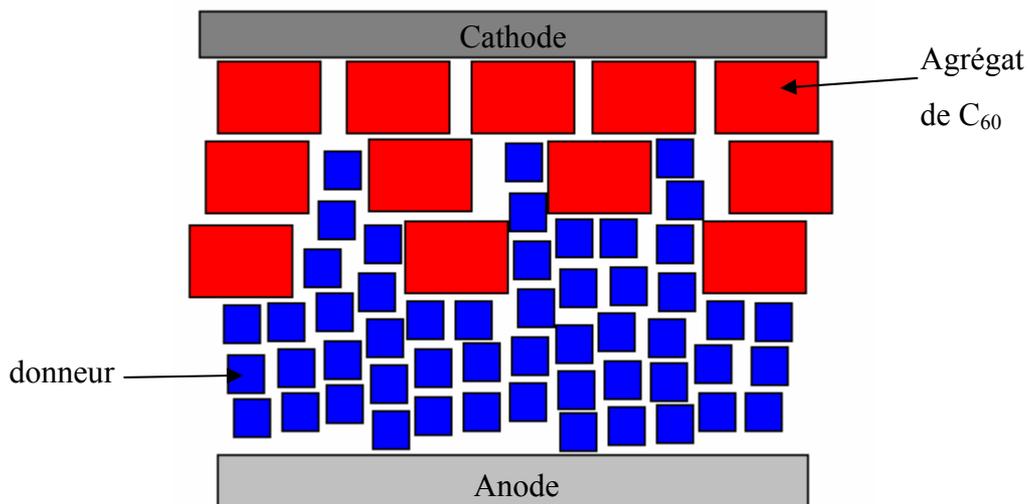


Figure 25 : structure inter-digitée à base de  $C_{60}$ .

### III – Etude de structures à base d’oligomère de thiophène et de C60

Les oligomères de thiophène ont été très largement étudiés comme composant modèle quant à la compréhension des propriétés optoélectroniques des polythiophènes (PTh) et plus généralement des polymères conjugués [108][109]. Une des raisons principales incitant à la synthèse des oligomères de thiophène est que le PTh est insoluble, infusible et présente des défauts structuraux limitant sa conductivité [110].

#### III-1 3T/C<sub>60</sub>

Premier couple D-A en lice de cette thèse, le terthiophène (3T) et le C<sub>60</sub> forment une paire n et p des plus disparates, et donc de peu d’avenir en photovoltaïque.

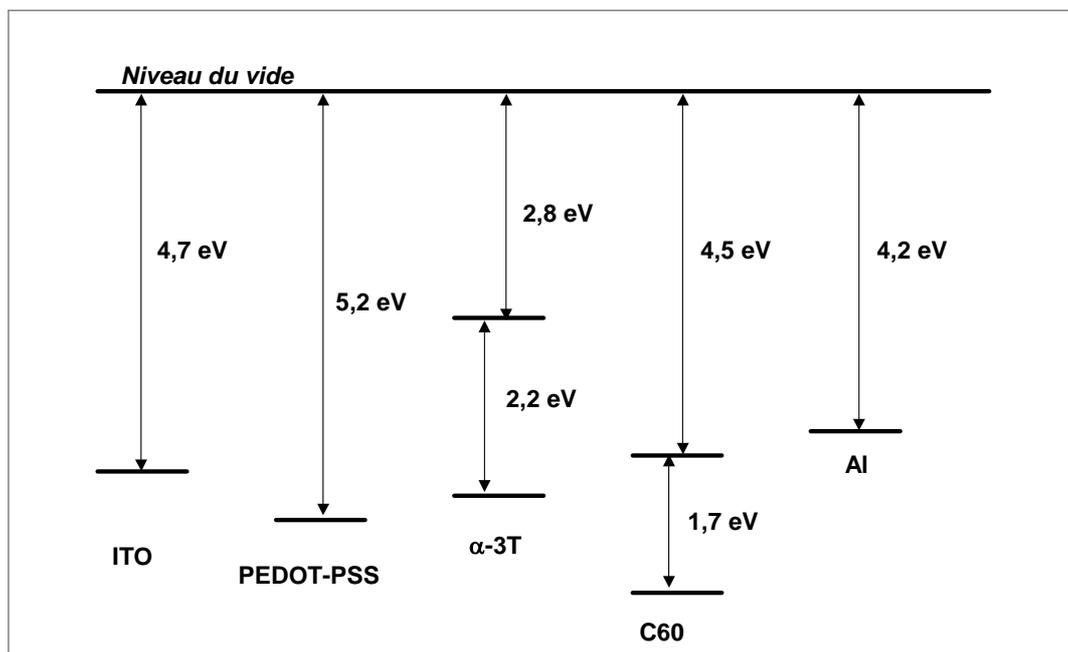


Figure 26 : régime de bande plate du système C<sub>60</sub>-3T [111].

Si l’on observe le régime de bande plate du système 3T-C<sub>60</sub>, figure 26, on peut déjà apprécier à première vue le fort gap électronique du 3T (2,2eV), conduisant à un domaine

d'absorption restreint (centré autour de 500-550 nm) ; Le couple 3T-C<sub>60</sub> ne recouvre de ce fait que faiblement le spectre solaire. Avec un choix convenable d'électrodes, on peut espérer une V<sub>co</sub> théorique de 0,5 V.

D'un point de vue plus pratique, le second point jouant en défaveur de ce couple, est que les 2 molécules se placent aux antipodes en ce qui concerne leur mise en œuvre ; en effet, le C<sub>60</sub> se dépose pour de haute température alors que le 3T se sublime à très basse température. Il en résulte que le 3T, eu déjà égard à sa difficulté de dépôt seul, ne va que bien difficilement tenir sa place sur le substrat avec un voisin aussi perturbant thermiquement. La sanction pour le 3T est une désorption exacerbée lors du dépôt successif ou simultané du C<sub>60</sub>. Pour la réalisation des cellules, il en résulte une difficulté évidente pour obtenir une épaisseur déterminée du donneur.

Ces toutes premières cellules furent déposées sur substrat conventionnel mais le masquage durant le dépôt de la cathode d'Al était celui des OLEDs réalisées au laboratoire (type I). L'avantage d'un tel masquage est la possibilité de tester 6 cellules de surfaces de cathode différentes sur un même substrat. La contrepartie est la maigre superficie de celles-ci (7,1mm<sup>2</sup> et 1,77mm<sup>2</sup>), impliquant l'application d'un facteur multiplicateur ne retranscrivant pas la réalité pour l'obtention des densités de courants par cm<sup>2</sup> (respectivement \*14,1 et \*56,5).

Les caractérisations furent obtenues avec un Keithley K2001 (notre sourcemeter SMU 2400 n'étant pas encore livré) n'assurant pas une bonne définition du pas en tension (de 0,1 V). C'est pour cette raison qu'on ne discutera pas des FF pour cette série d'échantillon.

Les caractéristiques sous illumination ont été réalisées sous lampe à arc Xe haute pression (4mW/cm<sup>2</sup>).

### III-1-a Structure bicouche

Du fait de la désorption du 3T, des épaisseurs proches de la longueur de diffusion excitonique furent improbables à réaliser, si bien que l'on a été dans l'obligation de déposer des couches plus conséquentes. La mauvaise tenue du 3T implique aussi une reproductibilité des plus hasardeuses. Deux cellules sortirent du lot et purent nous faire apprécier un comportement photovoltaïque.

La première avec respectivement des épaisseurs de 80nm et 60nm pour le 3T et le C<sub>60</sub> démontre des caractéristiques I(V) présentées figure 27.

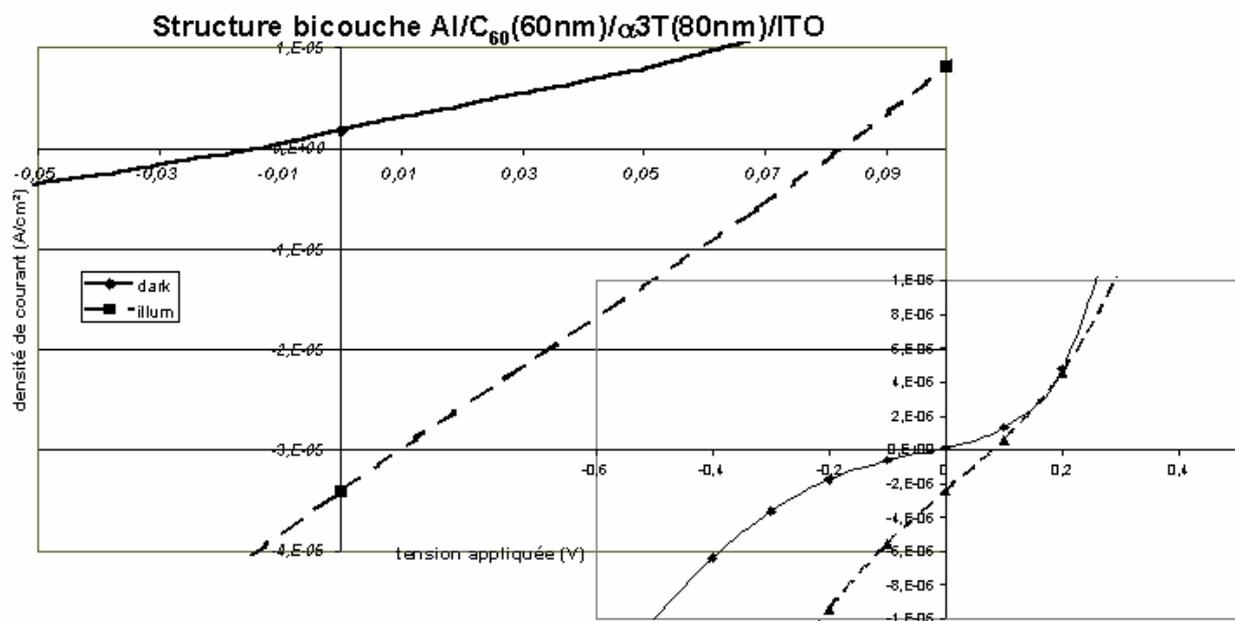


Figure 27 : caractéristiques I(V) d'une cellule bicouche ITO/3T (80nm)/C<sub>60</sub> (60nm)/Al de 7,1 mm<sup>2</sup> et sous illumination de 4mW/cm<sup>2</sup>.

La seconde avec comme épaisseurs 110nm de 3T et 70nm de C<sub>60</sub>, présente les caractéristiques I(V) de la figure 28.

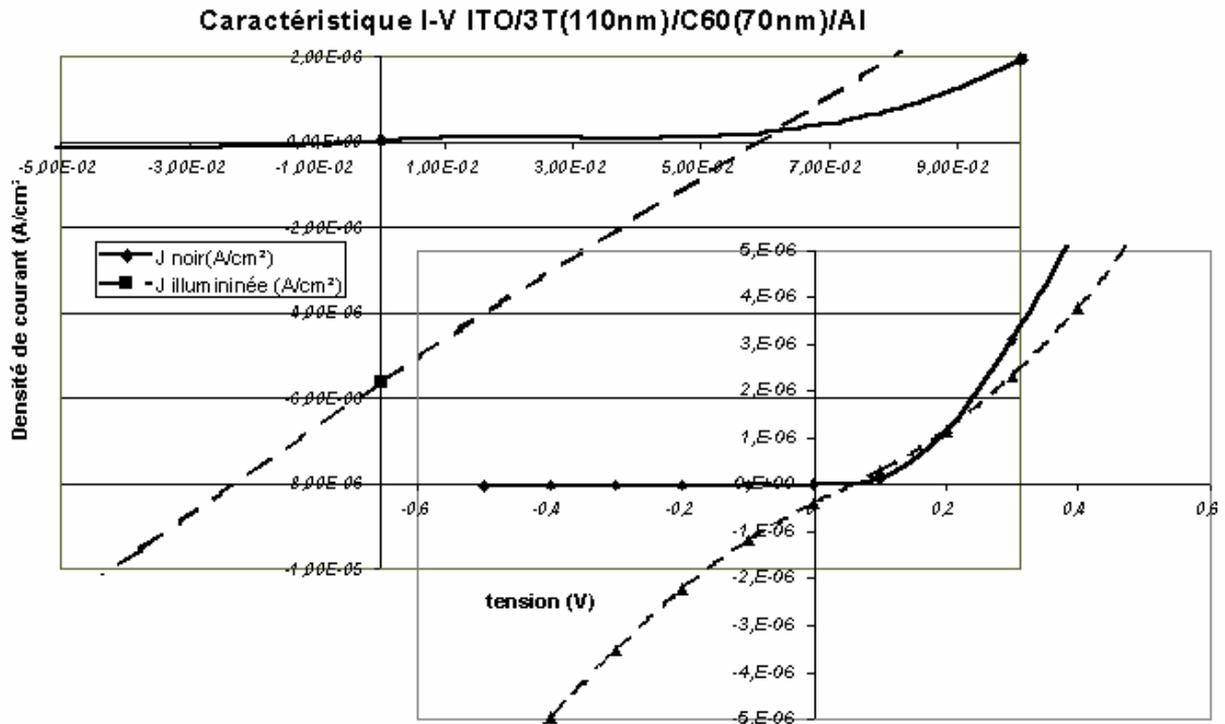


Figure 28 : caractéristiques I(V) d'une cellule bicouche ITO/3T (110nm)/C<sub>60</sub> (70nm)/Al de 7,1 mm<sup>2</sup> et sous illumination de 4mW/cm<sup>2</sup>.

Les très modestes résultats obtenus avec ces cellules sont répertoriés sur le tableau 9.

Couche active	V <sub>co</sub>	J <sub>cc</sub>	Surface
3T (80nm) – C <sub>60</sub> (60nm)	0,08 V	-34 μA/cm <sup>2</sup>	7,1 mm <sup>2</sup>
3T (110nm) – C <sub>60</sub> (70nm)	0,06 V	-5,6 μA/cm <sup>2</sup>	7,1 mm <sup>2</sup>

Tableau 9 : performances des cellules bicouches 3T/C<sub>60</sub>.

La différence de niveau des densités de courant de court-circuit entre les 2 relevés peut être imputable à l'épaisseur totale des couches actives des 2 diodes, 140 nm pour la première contre 180 nm pour la deuxième.

L'observation des courbes I(V) montre bien évidemment une structure de diode très peu redresseuse, qui doit être imputable à une couche de 3T plus ou moins dessorbée lors de la remise à l'air de l'échantillon. Compte tenu d'une approximation (V<sub>co</sub> est au plus égale au

potentiel interne  $V_{bi}$  de la jonction) et en supposant que le schéma de bande soit valide pour des composés moléculaires, la jonction 3T- $C_{60}$  devrait au mieux produire, comme il a été déjà souligné, une tension de circuit ouvert  $V_{co}$  de 0,5 V (fonction des valeurs énergétiques relevées pour le  $C_{60}$  [79] et le 3T [111]), sans rapport avec celle que nous relevons qui est approximativement de 0,07 V (il faut aussi noter que le 3T n'a pas été purifié).

Ceci révèle de forts courants de fuite s'opérant dans nos cellules (l'allure des courbes I-V ne manque pas de le montrer), probablement imputable à la désorption des molécules de 3T.

### III-1-b Réseau interpénétré

La réalisation de réseaux interpénétrés amplifie le problème lié à la désorption du 3T en présence du dépôt simultané du  $C_{60}$ . L'épaisseur de la couche active mise à part, le paramètre clé d'une hétérojonction dans le volume est le ratio de la composition intime des 2 molécules. Dans le cas du 3T- $C_{60}$ , on peut aisément imaginer que le rapport moléculaire désiré ne fait pas transparaître la réelle composition de notre cellule finalisée. Avec pour idée initiale un rapport 3T :  $C_{60}$  = 1 : 1, les premiers résultats obtenus sont loin d'être ceux escomptés, si bien que les expériences ont évoluées vers des rapports moléculaires 3T :  $C_{60}$  tournant au net avantage du 3T.

De ce fait, la cellule présentée est formée d'un rapport moléculaire 3T :  $C_{60}$  = 20 : 1 (tableau 10), et d'une épaisseur de couche active de 170 nm.

	Vitesse de dépôt	Température de sublimation	Taux d'évaporation
3T	0,7 nm/s	100°C	2794 nmol/h
$C_{60}$	0,7 nm/s	500°C	143 nmol/h

Tableau 10 : données de coévaporation de la couche active 3T: $C_{60}$  = 20:1

Nous comparons alors les caractéristiques I(V) de cette même couche active en fonction de leur surface active (7,1 mm<sup>2</sup> pour la grande surface, figure 29-a, et 1,77 mm<sup>2</sup> pour la plus petite, figure 29-b). Cette comparaison est réalisée sur un même substrat.

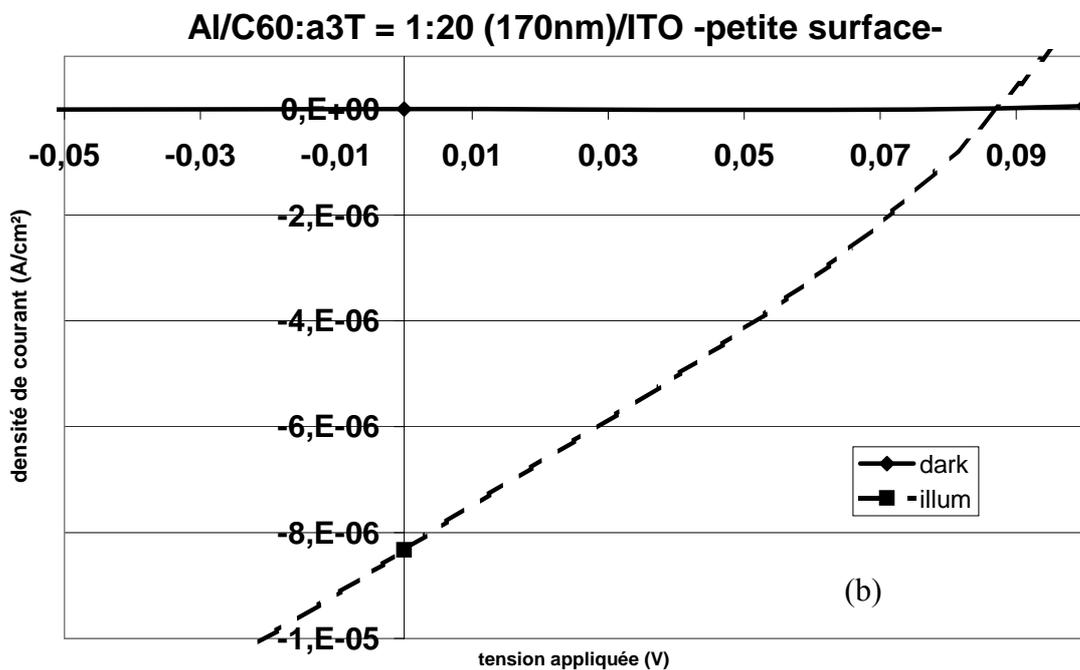
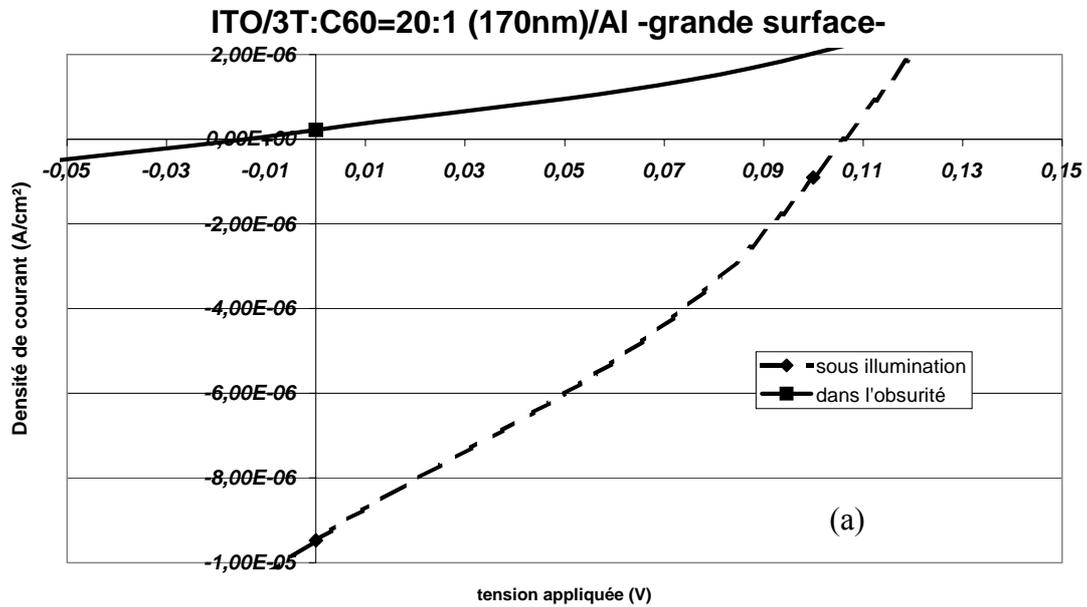


Figure 29 : Caractéristiques I(V) de réseaux interpénétrés 3T:C60 (= 20:1) de surfaces actives de (a) 7,1 mm<sup>2</sup> et (b) 1,77 mm<sup>2</sup> sous illumination de 4mW/cm<sup>2</sup>.

Surface	J <sub>cc</sub>	V <sub>co</sub>
7,1 mm <sup>2</sup>	-9,47 μA/cm <sup>2</sup>	0,1 V
1,77 mm <sup>2</sup>	-8,33 μA/cm <sup>2</sup>	0,09 V

Tableau 11 : récapitulatifs des caractéristiques I(V) de la figure 29.

On peut apprécier sur ces caractéristiques la similitude des résultats malgré la différence de surface d'un facteur 4 entre petite (1,77mm<sup>2</sup>) et grande (7,1mm<sup>2</sup>). Ces 2 surfaces restent tout de même d'une taille réduite, expliquant ce peu de différence.

Les résultats du réseau interpénétré restent tout de même en deçà de la structure bicouche « optimisée » de 140nm d'épaisseur de couche active, mais est proche des résultats de l'hétérojonction de 180nm. Cette donnée renforce l'idée que durant le dépôt du C<sub>60</sub> dans les structures bicouches, la désorption du 3T fait tendre cette structure vers un réseau interpénétré. Nous pouvons aussi être amenés à nous demander si nous créons de véritable réseau interpénétré avec des domaines donneur (3T) et accepteur (C<sub>60</sub>) clairement définis.

On peut ainsi résumer le bilan du 3T-C<sub>60</sub> :

- grande difficulté du contrôle structurale et de la composition moléculaire,
- reproductibilité quasi-inexistante,
- effet photovoltaïque faiblement observé.

De part son faible poids moléculaire et son gap important, sa difficile mise en oeuvre expérimentale et sa faible absorption optique, le 3T apparaît comme une molécule non adaptée à la réalisation d'un système photovoltaïque. En conséquence, on s'est orienté vers un oligomère de thiophène de plus longue chaîne, qui présente le double avantage d'un plus faible gap électronique (plus le nombre d'unité de thiophènes augmente, et plus le maximum

d'absorption optique de l'oligomère se décale vers les grandes longueurs d'onde) et d'une masse molaire plus importante.

### III-2 Sexithiophène 6T/C<sub>60</sub>

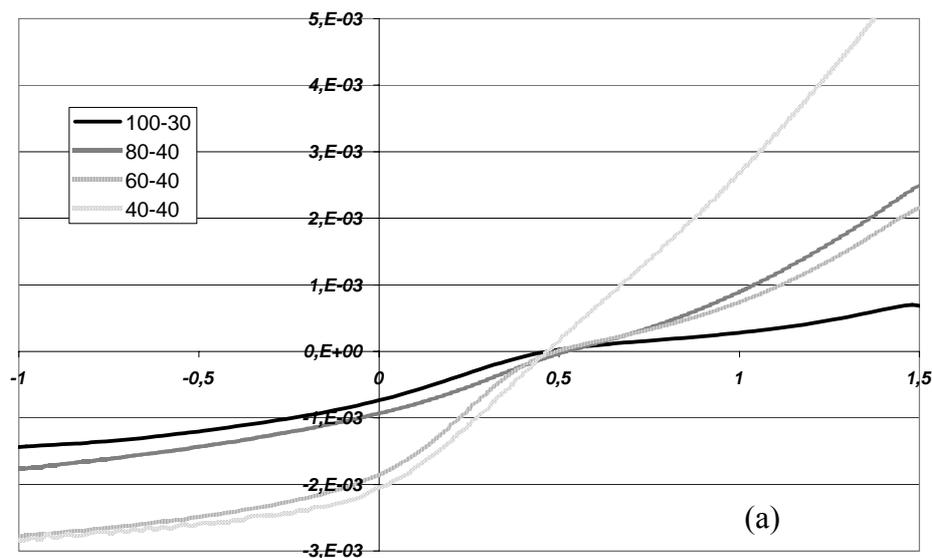
Le 6T, étudié par microscopie à effet tunnel sous assistance laser, montre une bonne morphologie sous forme film (déposé à très faible vitesse); il s'organise en structure en terrasse, caractéristique de ce matériau lamellaire [112], et passe pour un bon transporteur de charges.

Le 6T synthétisé par le laboratoire de chimie LPPI de Cergy-Pontoise a été déposé tel quel après sa synthèse sans étape de purification.

#### III-2-a Structure bicouche

La première architecture employée pour ce couple correspond à la structure bicouche, et une première étude porte sur l'optimisation des épaisseurs des couches de 6T et de C<sub>60</sub>.

$\alpha$  - caractéristiques I(V)



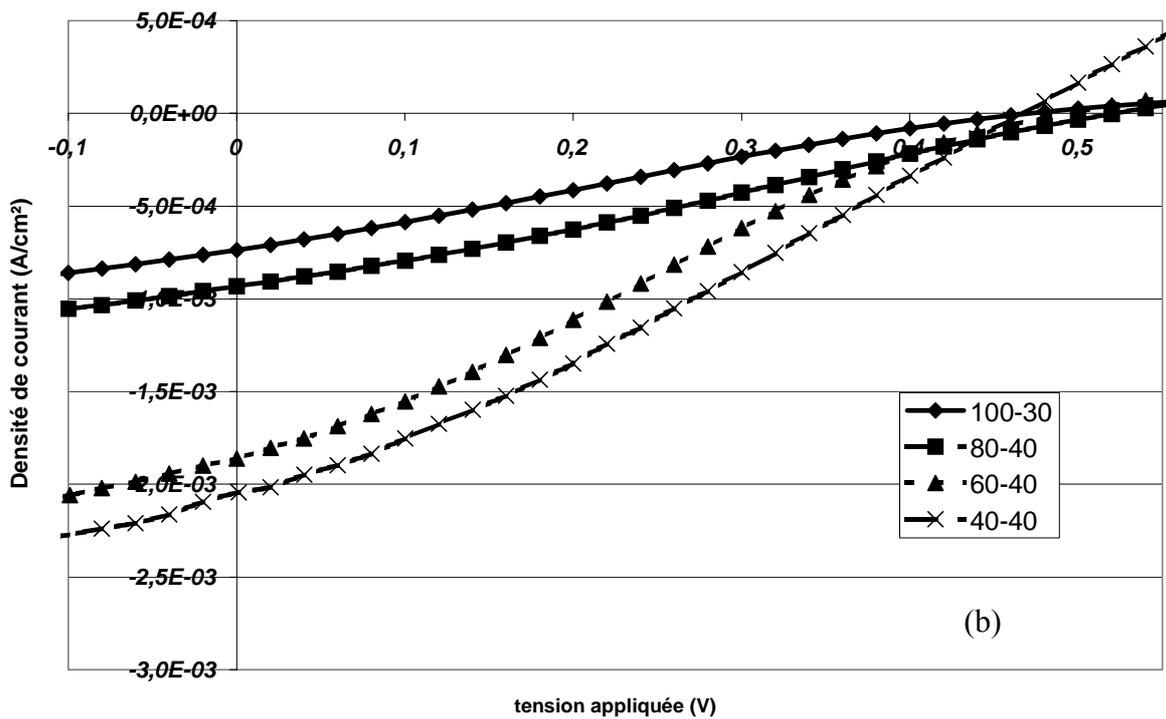


Figure 30 : Caractéristiques I-V d'une structure ITO/x nm de 6T/y nm de C<sub>60</sub>/Al de 0,5 cm<sup>2</sup> sous illumination AM1.5 de 94mW/cm<sup>2</sup> (a), et agrandissement au voisinage des paramètres V<sub>co</sub> et J<sub>cc</sub> (b).

x nm de 6T – y nm de C <sub>60</sub>	J <sub>cc</sub>	V <sub>oc</sub>	FF	Rendement énergétique
40 - 40	-2,03 mA/cm <sup>2</sup>	0,47 V	0,29	0,29%
60 - 40	-1,86 mA/cm <sup>2</sup>	0,49 V	0,245	0,23%
80 - 40	-0,93 mA/cm <sup>2</sup>	0,52 V	0,27	0,14%
100 - 30	-0,74 mA/cm <sup>2</sup>	0,47 V	0,24	0,09%

Tableau 12 : performances des cellules bicouches 6T/C<sub>60</sub>.

Le C<sub>60</sub> et le 6T ont été déposés à des vitesses inférieures au nm/s, produisant des couches aussi denses que possible. Malgré le soin apporté durant le dépôt des couches, on peut apprécier une diminution de la résistance shunt  $r_p$  au fur et à mesure de l'optimisation de

la couche de 6T, qui peut refléter l'existence de court-circuits opérant dans les couches actives puisque l'optimisation passe par une diminution de l'épaisseur globale de la couche de 6T. Cette optimisation apporte une résistance série  $r_s$  de plus en plus faible, si bien que l'on a une amélioration globale du facteur de remplissage FF. La densité de courant en court-circuit augmente graduellement durant l'optimisation de la couche de 6T que nous supposons plus adaptée à la longueur de diffusion des excitons dans cette couche, et d'un meilleur drainage des charges vers les électrodes, ce qui semble compréhensible étant donné que le champ interne dans la diode augmente avec la diminution de l'épaisseur.

Selon la bibliographie [43][51], les cellules photovoltaïques à hétérojonction présentent une efficacité maximale pour des épaisseurs de couche de donneur et accepteur égales à la longueur de diffusion de leur exciton respectif. On peut alors se poser la question de savoir pourquoi on ne présente pas des résultats relatifs à des cellules avec des épaisseurs de 6T de 10-20 nm ? La réponse est qu'une telle mise en pratique est impossible ! Tout essai de cellules avec des épaisseurs de 6T inférieures à 40nm s'est soldé par des composants court-circuités. Le banc d'évaporation nous permet tout à fait de suivre des dépôts de quelques nanomètres, mais ceci n'assure pas un recouvrement optimal des molécules sur le substrat. Plus notre couche sera épaisse et moins les chemins de court-circuit seront apparents. Afin d'obtenir des dépôts de meilleure facture, on peut penser à améliorer ce recouvrement en exacerbant la mobilité des molécules sur la surface du substrat par l'intermédiaire d'un porte-substrat chauffant.

## $\beta$ - Spectre d'absorption et IPCE

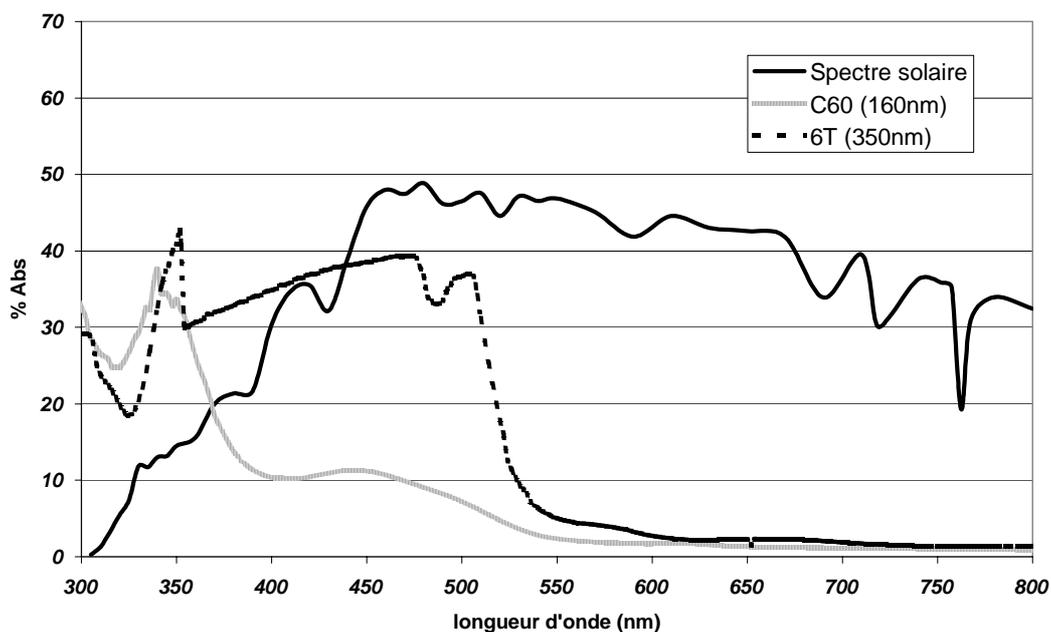


Figure 31 : Spectre d'absorption du 6T et C<sub>60</sub>

On peut apprécier sur la figure représentant les spectres d'absorption des 2 molécules le faible recouvrement du couple 6T-C<sub>60</sub> par rapport au spectre solaire. Les molécules de 6T et C<sub>60</sub> absorbent dans la même gamme de fréquence autour de 450-500 nm, si bien que ce couple n'est pas d'une grande optimisation d'un point de vue photovoltaïque, une grande partie du rayonnement utile à l'absorption dans le C<sub>60</sub> étant déjà absorbé par la couche de 6T. On peut noter que le maximum d'absorption du 6T vers 450nm est attribué à la transition fondamentale de type  $\pi$ - $\pi^*$  délocalisée sur l'ensemble de la molécule [110].

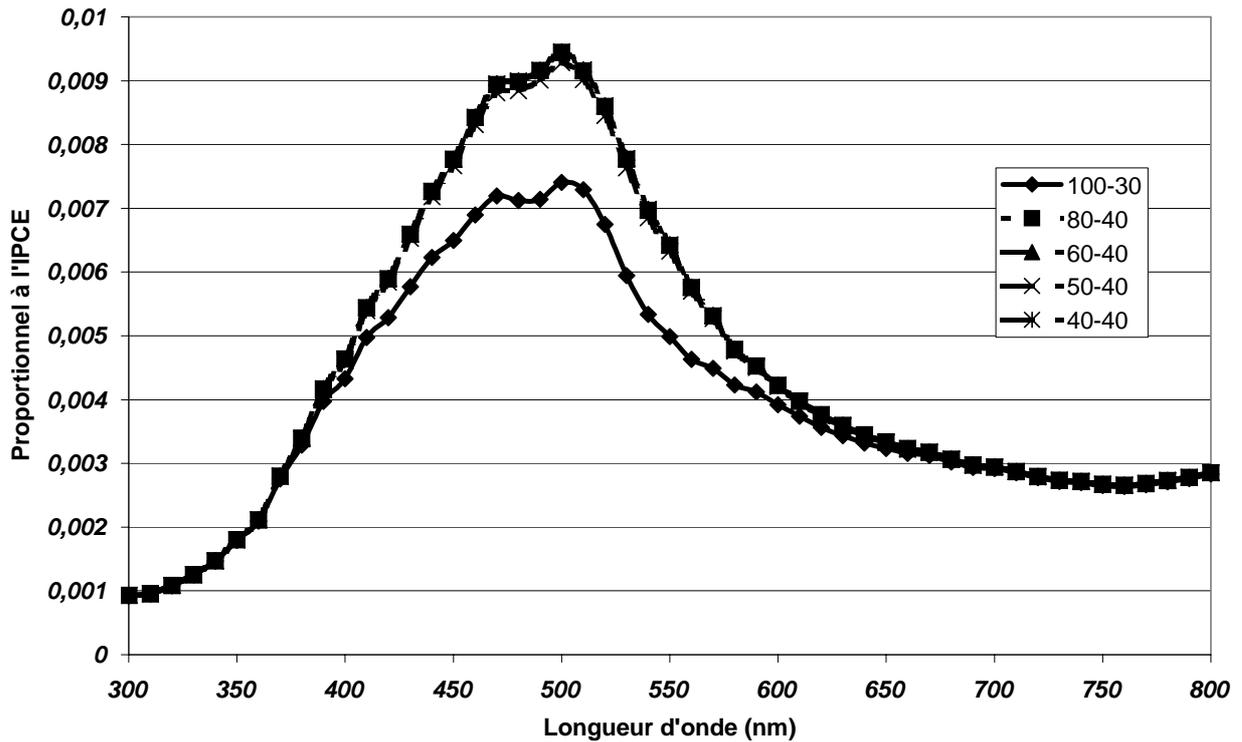


Figure 32 : spectre d'IPCE des cellules bicouche 6T(x nm)/C<sub>60</sub>(y nm).

Les spectres de photocourant quant à eux nous apportent des renseignements beaucoup plus explicites sur l'optimisation des cellules bicouches. Ce qui apparaît en premier lieu est que la diminution de l'épaisseur de la couche de 6T n'apporte absolument aucune évolution à l'amplitude de ces spectres, indiquant clairement que pour toutes ces épaisseurs la séparation de charge s'opère sans encombre, autrement dit que l'interface donneur-accepteur ne peut pas être mise en cause dans l'évolution des paramètres photovoltaïques que nous avons observée sur les courbes I(V). C'est d'ailleurs une caractéristique de ces mesures d'IPCE de ne refléter que l'efficacité de la séparation de charge à cette interface, sans être sensible aux paramètres géométriques de la cellule, tant que le temps de transfert des porteurs pour être évacués par les électrodes reste très inférieur à la fréquence de modulation du signal optique incident. Cependant il reste évident pour cette série de mesures que la diminution de l'épaisseur de la couche de C<sub>60</sub> (qui est une erreur de manipulation à l'origine) induit un effet négatif sur l'efficacité de cette interface. Il va sans dire que là encore nous nous heurtons au problème de l'homogénéité de cette couche. S'il y a formation d'agrégats de C<sub>60</sub>, il est fort probable que pour une épaisseur de 30 nm de C<sub>60</sub> il existe des zones où se produit le contact direct entre l'électrode d'aluminium et la couche de 6T. Dans ces zones il n'y a donc pas du tout

d'interface donneur - accepteur, ce qui se traduit par une diminution de la surface de cette interface D-A vis à vis du faisceau d'analyse du banc d'IPCE. Cela nous amène donc à penser que s'il y a diminution de cet interface, c'est que les zones de lacunes de C<sub>60</sub> ont une surface supérieure à celle que l'on pourrait gagner « verticalement » par la granulométrie de l'interface C<sub>60</sub>/6T (explication figure 33). En généralisant, on pourrait être appelé à se poser la question de l'opportunité de vouloir faire des cellules avec des colonnes de donneurs et d'accepteurs interpénétrées sur toute l'épaisseur d'une couche active qui malgré tout reste très mince.

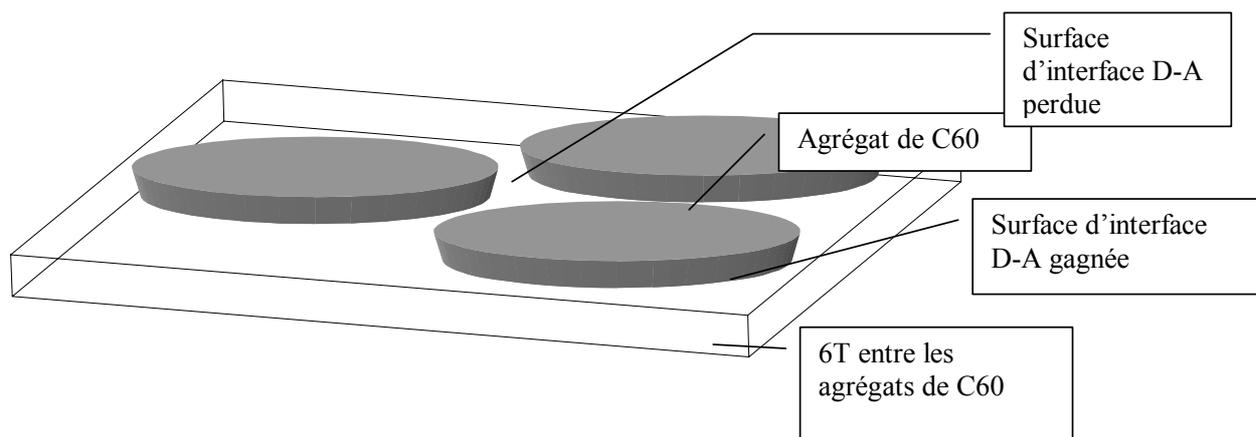


Figure 33 : interfaces entre C<sub>60</sub> et 6T.

### III-2-b Structures interpénétrées

Face aux résultats encourageants des structures bicouches, nous nous sommes essayés à la réalisation de réseaux interpénétrés de rapport moléculaire 6T : C<sub>60</sub> = 1 : 1. Pour un bon suivi des taux d'évaporation par les quartz, nous avons été dans l'obligation d'avoir une vitesse de dépôt du 6T de 0,1 nm/s (limite minimale dictée par l'affichage du contrôleur de quartz).

Molécule	Vitesse de dépôt	Taux d'évaporation
<b>6T</b>	0,1 nm/s	7,03.10 <sup>13</sup> molécules/s
<b>C60</b>	0,4 nm/s	7,1.10 <sup>13</sup> molécules/s

Tableau 13 : données de coévaporation d'un rapport molaire stœchiométrique 6T:C<sub>60</sub> = 1:1.

Après validation de ce procédé, nous avons fait varier les épaisseurs de nos composants en fonction du temps de coévaporation. Ainsi nous avons déposé 3 structures interpénétrées de rapport stœchiométrique 1:1 et d'épaisseurs distinctes (50, 70 et 90 nm) durant respectivement des temps de 5'57'', 8'20'' et 10'43''.

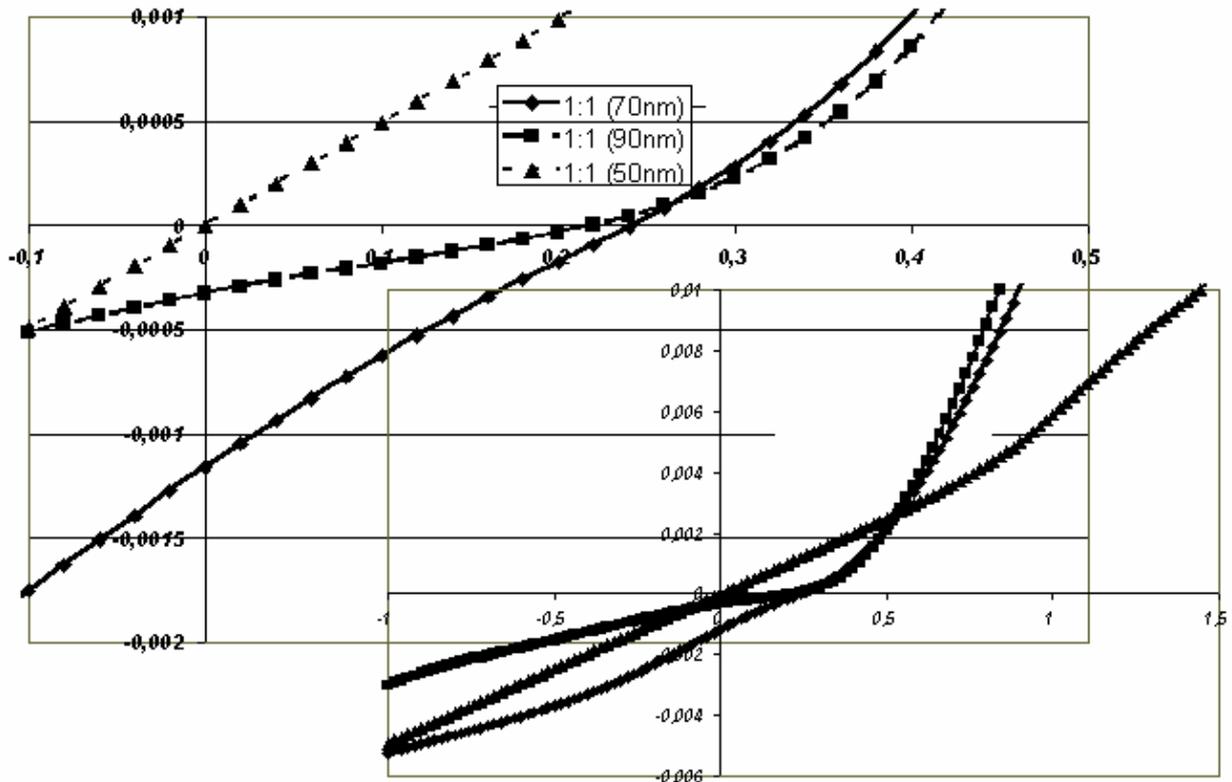


Figure 34 : caractéristiques I-V de cellules ITO/PEDOT-PSS/6T : C<sub>60</sub> (1 : 1)/Al de 0,5 cm<sup>2</sup> sous illumination AM1.5 (94mW/cm<sup>2</sup>)

Les caractéristiques I(V) montrent que de forts courants de fuite sont présents (diode proprement court-circuitée pour 50nm), ainsi qu'une résistance série conséquente, liée à des problèmes de contact (la granulométrie du C<sub>60</sub> n'y étant pas étrangère) comme nous l'avons souligné précédemment. L'adjonction d'une couche de 6T côté anode et d'une couche de C<sub>60</sub> côté cathode n'a pas jusqu'alors été réalisée dans le cadre de ce travail.

Les structures à hétérojonction restent les plus compétitives à ce stade de recherche, les structures interpénétrées souffrant encore d'une morphologie lacunaire. Des études complémentaires pour des cellules interpénétrées de rapports molaires 6T:C<sub>60</sub> différents nous permettraient aussi d'optimiser ce type d'architecture.

#### IV - Conclusion et perspectives sur la réalisation de cellules par dépôts physiques. Vers une nouvelle molécule acceptrice ?

Nous arrivons au terme des expérimentations que nous avons menées sur les cellules photovoltaïques obtenues par dépôt physique de petites molécules organiques, sans traitement additif. Avant de faire le bilan des résultats que nous avons obtenus, nous allons faire une classification des cellules réalisées en tenant compte de la morphologie des dépôts obtenus. Il va sans dire que cette classification s'effectue sur les molécules donneuses d'électrons puisque l'accepteur commun est le C<sub>60</sub>.

Les phthalocyanines appartiennent à la famille des molécules de type discotique, alors que les oligomères de thiophène sont plutôt de type bâtonnet. Nous ne pouvons pas omettre dans la discussion qu'une telle différence de morphologie n'est pas sans impact sur les propriétés à l'échelle de la nanostructure et de la microstructure des films déposés comme nous l'avons exposé au chapitre I § II :

- C'est à l'échelle de la nanostructure que se gère la diffusion excitonique avec des effets qui peuvent avantager ou nuire à cette diffusion (effet des agrégats, qui ici doivent être pris dans le sens d'interaction dipolaire entre les molécules et non au sens plus microscopique que nous avons relaté dans le cas du C<sub>60</sub>).
- C'est à l'échelle microscopique que se joue la qualité des interfaces, qu'il s'agisse des interfaces donneur-accepteur ou des interfaces avec les électrodes, ainsi que les chemins de court-circuit.

Bien que nous n'ayons pas à notre disposition dans le laboratoire d'appareillage nous permettant d'explorer ces morphologies, si ce n'est le MEB à l'échelle microscopique, il n'en reste pas moins des données bibliographiques sur ce type de molécules.

Pour ce qui est des molécules de type bâtonnet, et plus particulièrement des oligomères de thiophène, on sait qu'elles ont une propension à s'arranger plutôt verticalement sur le substrat, avec un angle d'environ  $30^\circ$  par rapport à la normale au substrat, lors de dépôt physique à très faible vitesse d'évaporation [110]. A l'échelle microscopique, leur comportement en cellule photovoltaïque peut être considérablement amélioré en « peignant » ces molécules parallèlement à la surface du substrat [110]. Une bonne conformation structurale des films est obtenue dans cette référence au prix d'une vitesse de dépôts extrêmement faible ( $\sim \text{Å}/\text{mn}$ ), incomparable à nos vitesses de dépôts ( $\text{Å}/\text{s}$ ).

Dans le cas des molécules de phthalocyanines, la morphologie des films obtenus par sublimation [113] ou par épitaxie par jet moléculaire (MBE) [51] à l'échelle nanoscopique est assez bien déterminée et l'on sait que ces molécules s'arrangent plutôt à l'horizontale (avec un angle de  $32^\circ$  par rapport au substrat) et en formant des colonnes verticales. Cette structuration donne lieu à l'apparition d'agrégats et l'effet peut être noté par spectroscopie d'absorption UV-visible, où l'on dénote un éclatement de Davidov de l'absorption, dans le cas de l'état solide, alors que ces phthalocyanines présentent une bande d'absorption relativement étroite en solution. Pour notre part, bien que notre dispositif expérimental soit loin de pouvoir rivaliser avec la MBE, nous avons toujours noté un tel éclatement dans le spectre d'absorption, comme l'atteste par exemple la figure 1 du §I-1. La nouvelle bande se trouvant décalée vers le bleu, on est en mesure de penser qu'il peut s'agir d'agrégats H, ce qui est très en faveur d'une bonne diffusion des excitons dans les couches de phthalocyanines. Heutz et al. [51] ont par ailleurs observé à la dimension microscopique que les films de phthalocyanine sont relativement homogènes mais que le rapport molaire phthalocyanine :  $C_{60}$  dans les hétérojonctions de volume était un paramètre très important quant à la morphologie des films obtenus et la présence ou non de ce type d'agrégats.

En ce qui concerne la stratégie à adopter quant au « design » des cellules, il va sans dire que dans le cas de matériaux moléculaires où la présence d'agrégats H (arrangement parallèle des molécules) favorise la diffusion excitonique, les cellules de type jonction pn restent intéressantes du fait que l'on peut utiliser des couches suffisamment épaisses pour

avoir à la fois une bonne absorption, une bonne diffusion des paires électron-trou et un transport de charge certainement plus optimisé que dans le cas d'une hétérojonction de volume où les domaines p ou n doivent « percoler ».

Ces remarques préliminaires étant faites sur la morphologie des couches moléculaires, nous pouvons maintenant faire le point sur les résultats de la caractérisation photovoltaïque de nos cellules (voir tableau 4 au chapitre IV, § IV, pour un récapitulatif global des performances de nos cellules réalisées dans cette étude).

En toute globalité nous rappelons que les résultats que nous avons obtenus sont les premiers de l'activité photovoltaïque du laboratoire et qu'il existe des disparités (dues à l'évolution et à l'amélioration du matériel à notre disposition) entre les méthodes de caractérisations des diverses cellules ; il en résulte des difficultés de comparaison entre elles. Ainsi nous pourrions regretter que toutes les diodes n'aient pas été testées en AM1.5 (même si les cellules à base de terthiophène auraient du mal à résister à un tel éclairage !), que les cellules n'aient pas toutes bénéficié d'une métallisation in-situ pour la cathode, et finalement que les mesures n'aient pas été faites en boîte à gants.

Compte tenu de ces remarques, les résultats de rendement en conversion en énergie restent un peu en-dessous des meilleurs résultats trouvés dans la littérature où les cellules se voient en général considérablement améliorées par une couche de collection des électrons à la cathode, par l'utilisation de molécules très pures et re-sublimées après achat, ce qui n'est pas encore notre cas. En tout état de cause, cette étude nous a permis de valider notre banc qui permet la réalisation de dépôts organiques complexes ; nous pouvons par exemple estimer avec une relativement bonne précision les rapports stœchiométriques des molécules co-évaporées (sauf pour les cellules avec le 3T), ce qui n'est pas le cas en général dans la littérature : on n'observe généralement qu'un rapport massique des espèces évaporées, qui dépend de la densité des dépôts, et qui n'est en conséquence pas nécessairement reproductible d'une publication à une autre.

Globalement nous pouvons tout de même dire que :

- Les résultats obtenus avec les couples phthalocyanine-C<sub>60</sub> sont qualitativement meilleurs que dans le cas des couples oligomères de thiophène-C<sub>60</sub>, puisque l'allure des courbes I(V) montre en général des résistances shunts plus élevées et des résistances séries plus

faibles, donc des facteurs de remplissages meilleurs pour les cellules réalisées avec ces couples phthalocyanine- $C_{60}$ ; cette affirmation découle particulièrement de la caractérisation des cellules testées sous AM1.5 et avec une métallisation in-situ (cas des cellules bicouches à base de CuPc et  $C_{60}$ , figure 15, § II-3-a). Nous ne pouvons que regretter de ne pas avoir eu matériellement le temps de refaire la structure multi-couches pour la caractériser dans les mêmes conditions et avec une métallisation in-situ.

- Pour les deux types de couples, les jonctions pn donnent de meilleurs résultats que les hétérojonctions de volume. Ce constat nous ramène bien évidemment à des considérations de type morphologique des couches. Nous nous garderons bien cependant de conclure de manière rapide sur des questions d'existence d'agrégats favorables au concept de la jonction pn, les problèmes d'homogénéité à l'échelle microscopique des dépôts de la couche de  $C_{60}$  semblant avant tout être la cause des pertes dans toutes ces cellules.
- Et pour corollaire des deux premiers points, on peut dire que si les résultats sont à la faveur des couples phthalocyanine- $C_{60}$  et des jonctions pn, cela pourrait être attribuable aux bonnes propriétés filmogènes des phthalocyanines.

De ces premières conclusions nous pouvons d'ores et déjà en tirer des stratégies de réalisation de cellules de meilleure qualité :

- Remédier à la création d'agrégats lors des dépôts de  $C_{60}$  en chauffant les substrats. Cette technique apporte effectivement des améliorations qui ont été relevées antérieurement au laboratoire [90] en chauffant les substrats autour de 150°C. Cette amélioration est en fait applicable si l'on fait des jonctions pn avec pour premier dépôt des phthalocyanines qui sont des molécules lourdes qui désorbent difficilement une fois déposées ; un tel traitement paraît plus hasardeux pour des molécules plus légères telles que les oligomères de thiophène. Pour l'élaboration de réseaux interpénétrés ce procédé reste envisageable à la condition de faire une impasse sur la connaissance réelle du rapport molaire des molécules donneuses et acceptrices.
- Puisque le  $C_{60}$  paraît limiter l'efficacité de nos cellules, il semblerait souhaitable de choisir un autre accepteur, et les pérylènes paraissent de bons candidats ; ils ont par ailleurs fait leur preuve depuis la première cellule de Tang [49] jusqu'aux cellules de

Forrest [79] avec un  $\eta_e$  de 2,4 %, d'autant plus qu'il existe une chimie de substitution dans ces molécules qui permet de faire évoluer « à la demande » leur affinité électronique [114].

Aussi nous nous sommes essayés à la réalisation d'hétérojonctions avec pour accepteur des molécules dérivées du pérylène (PPTC, N,N'-pentyl-3,4,9,10-pérylène tetracarboxylic). Du fait de son plus petit poids moléculaire nous obtenons des températures de sublimation d'environ 250°C. Sa plus grande stabilité à l'air lui donne un avantage supplémentaire.

Nous avons donc testé une structure bicouche ITO/PEDOT-PSS(100nm)/CuPc(30nm)/PPTC(40nm)/Al. CuPc et PPTC ont été déposés successivement à des vitesses inférieures à 0,1 nm/s. La cathode d'Al est de type II. L'éclairement lors des mesures I(V) est de 4mW/cm<sup>2</sup> par lampe à arc Xenon.

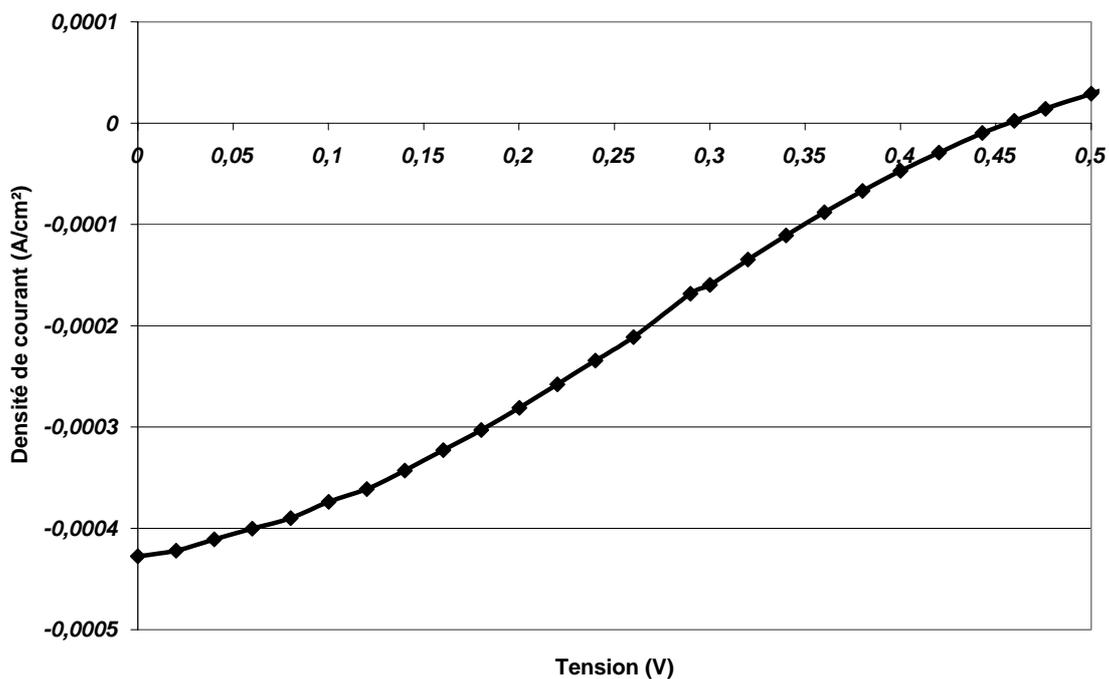


Figure 35 : caractéristique I-V d'une cellule ITO/PEDOT-PSS(100nm)/CuPc(30nm)/PPTC(40nm)/Al de 0,5 cm<sup>2</sup> sous illumination de 4mW/cm<sup>2</sup>.

V <sub>co</sub>	J <sub>cc</sub>	FF	η <sub>e</sub>
0,45 V	-0,43 mA/cm <sup>2</sup>	0,3	1,42%

Tableau 14 : récapitulatifs des performances d'une cellule bicouche CuPc/PPTC sous illumination de 4mW/cm<sup>2</sup>.

Le comportement de ce nouvel accepteur est des plus honorables, tutoyant les performances relevées de la cellule de structure CuPc (30nm)/C<sub>60</sub> (50nm) et caractérisée dans les mêmes conditions. Par rapport à cette dernière on relève un meilleur FF et une épaisseur moindre que le C<sub>60</sub>, révélant un meilleur comportement morphologique du pérylène. L'ombre au tableau est portée par des résistances de contact encore importantes, en partie dues à la forme et aux conditions de dépôt de notre cathode d'Al non in-situ.

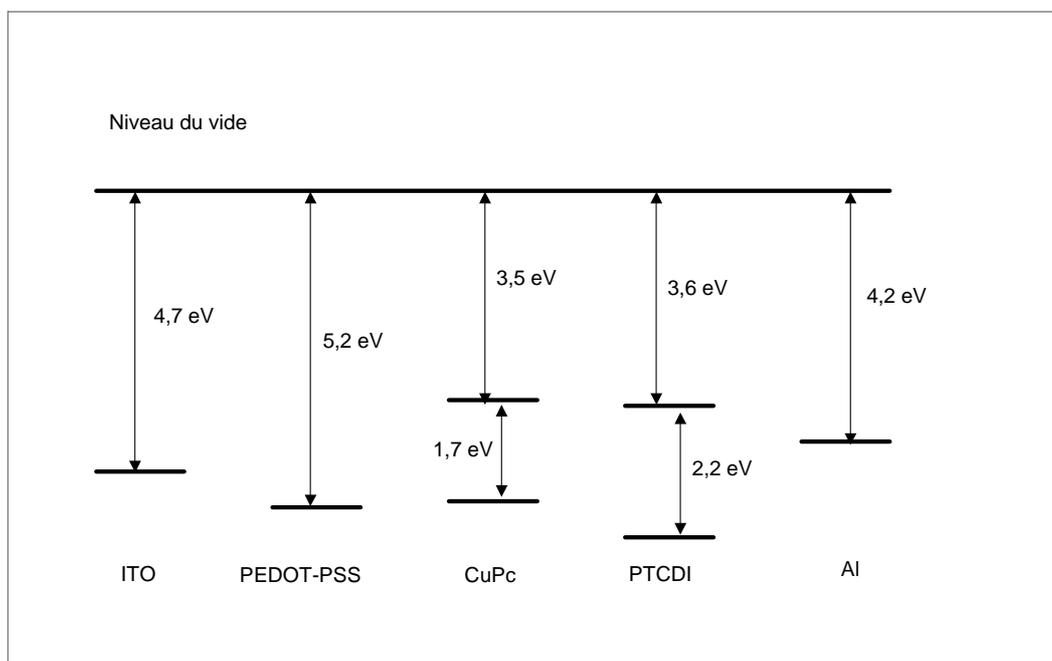


Figure 36 : régime de bande plate du système CuPc-PTCDI.

Bien que la figure 36 répertorie la structure de bande d'un autre dérivé du pérylène (PTCDI) [115][116], on peut avoir une idée de la tension V<sub>co</sub> maximale que pourrait délivrer ce couple CuPc/PPTC. Toujours sous l'hypothèse que la valeur maximale du V<sub>co</sub> soit la différence de la LUMO de l'accepteur et de l'HOMO du donneur, nous obtenons 1,6V. Mais il

faut tout de même garder en tête que cette forte  $V_{co_{max}}$  théorique est soumise à la limitation des travaux de sortie des électrodes.

Ce résultat encourageant, car non encore optimisé, nous permet de conclure sur une note d'optimisme concernant l'utilisation de ces molécules dans les applications du photovoltaïque organique.

## *Chapitre IV*



# Chapitre IV - Des stratégies d'amélioration des cellules photovoltaïques organiques. Traitement des interfaces avec les électrodes par faisceaux d'ions. Essais d'encapsulation avec une couche organique.

## I – Introduction

Après avoir décrit l'élaboration et la caractérisation des cellules photovoltaïques au chapitre III, nous allons exposer dans cette partie deux traitements de nos cellules en vue de l'amélioration de leur performance. Notre choix a été guidé par des moyens spécifiques dont dispose le laboratoire:

- deux décennies d'activité dans le domaine de l'interaction entre les faisceaux d'ions et les matériaux organiques [117] nous permettent d'avoir à disposition : deux implantateurs d'ions (l'un pour les hautes énergies, l'autre pour les basse énergies, en figure 1), un faisceau d'ions focalisés (FIB), deux sources d'ions de basse énergie dédiées respectivement à la pulvérisation et aux dépôts assistés par faisceaux d'ions.
- A partir d'une activité beaucoup plus récente qui a pour but de développer des méthodes de dépôts de couches polymères par voie physique, nous disposons d'un banc de polymérisation entraînée, plus connue sous son appellation anglo-saxonne de VDP (Vapor Deposition Polymerization).

L'objectif initial que nous nous sommes fixés est d'appliquer l'usage des faisceaux d'ions à la réalisation des cellules photovoltaïques organiques avec pour but :

- améliorer les propriétés de transport des charges photogénérées vers les électrodes par un effet de dopage chimique de la couche active organique,

- améliorer la qualité structurale de l'interface de cette couche avec les électrodes. Cette dernière condition obtenue jouerait par exemple le rôle d'une couche d'extraction des électrons à la cathode.

Ce sera l'objet du paragraphe I, où nous rappellerons brièvement les effets des ions sur les matériaux organiques, le choix du type de faisceaux d'ions et des paramètres d'implantation spécifiques au traitement des cellules. Finalement, les premiers essais des faisceaux d'ions seront relatés, ainsi que leurs effets sur les caractéristiques photovoltaïques de nos diodes.

L'utilisation de la méthode VDP consiste quant à elle à élaborer une couche d'encapsulation de la cellule ayant de bonnes propriétés de couche barrière à l'atmosphère ambiante afin de limiter leur vieillissement. La VDP conviendrait à ce type de traitement du fait que sa spécificité est précisément l'obtention de couches polymères de très bonne homogénéité comme les polyparaxylylènes (parylènes) [118] ; en épaisseurs relativement importantes et avec une excellente tenue mécanique, elles font office de barrières efficaces envers les gaz, oxygène compris. Des polymères fluorés peuvent également être obtenus par cette méthode avec de bonnes propriétés hydrophobes qui sont nécessaires aux propriétés d'encapsulation [119]. On pourrait rétorquer que le problème de l'encapsulation des composants organiques est résolu notamment par l'emploi de multicouches céramique-polymère telles que le Barix [120], qui a fait ses preuves dans le cas des OLEDs. Cependant, il ne faut pas oublier que ce procédé reste lourd, donc onéreux et ne convient que dans une chaîne de fabrication de produits à haute valeur ajoutée (écrans plats), ce qui n'est pas le cas des cellules photovoltaïques organiques qui devront être bas coût si elles veulent avoir une place sur le marché.

Une grande partie de ce travail, reporté au paragraphe III, a été réalisée avant que nous ne recevions nos premières molécules dédiées au photovoltaïque, aussi les premiers essais d'encapsulation ont été effectués sur une OLED avec un polyimide obtenu par VDP de type co-évaporation. Toutefois la technique que nous avons élaborée peut être facilement transposable aux cellules photovoltaïques organiques. Ce travail à le mérite de nous avoir permis de mettre au point le bâti de coévaporation, depuis le « design » des sources d'évaporation des molécules jusqu'à la technique de contrôle des flux moléculaires, ce qui nous fut bien utile par la suite lors de l'élaboration des hétérojonctions de volume. Cette

technique de contrôle des flux moléculaires est décrite dans l'annexe II qui fait aussi état des différents polyimides que nous avons conçus par cette méthode de coévaporation et caractérisés, dans le cadre d'une collaboration avec le CEA LeRipault en vue d'obtenir des polymères à bonnes propriétés mécaniques. Aussi dans le paragraphe III apparaîtront les essais d'encapsulation des OLEDs, ainsi que la réalisation d'un polyimide à base de pérylène que nous avons développé afin d'assumer la double fonctionnalité de couche active acceptrice d'électrons et de protection de la couche donneuse dans une cellule photovoltaïque de type jonction pn.

## II – Implantation ionique des cellules photovoltaïques



Figure 1 : vue d'ensemble de l'implanteur basse énergie.

### II-1 Principe de l'implantation ionique - Effets attendus

Nous présentons figure 2 un résumé des événements susceptibles de se produire lors de l'interaction ion-matière, et figure 3 la répartition de l'énergie cédée par les ions à la cible : énergie cédée par les ions aux électrons de la cible (pouvoir d'arrêt électronique), énergie cédée par les ions aux atomes de la cible (pouvoir d'arrêt nucléaire). Pour suivre

convenablement le parcours des ions nous décrirons dans ce qui suit le cas du sodium qui est l'ion que nous avons utilisé au cours de nos expérimentations sur les cellules.

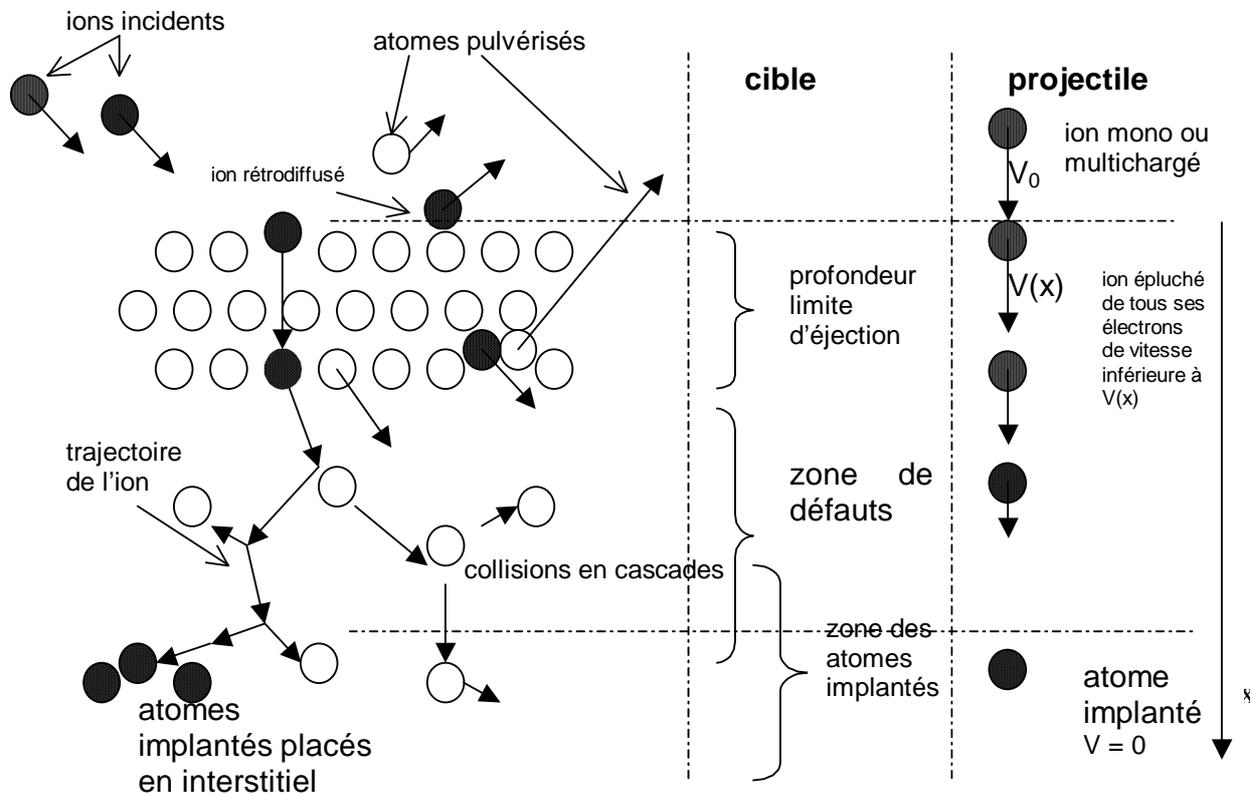


Figure 2 : bilan des événements intervenant lors du trajet d'un ion implanté.

Cette interaction va essentiellement dépendre de la vitesse initiale  $V_0$  des ions quand ils vont pénétrer dans la cible : à ce moment précis, ils vont être épluchés de tous leurs électrons dont la vitesse est inférieure à  $V_0$ . Ces particules fortement ionisées vont donc réagir en premier lieu avec les électrons de la cible, si l'on considère que celle-ci est une mer d'électrons (un continuum) dans laquelle se trouvent de petits îlots qui sont les noyaux des atomes cibles (mer de Fermi). La perte d'énergie des ions incidents va donc s'effectuer progressivement, comme le laisse suggérer la décroissance monotone du pouvoir d'arrêt électronique (figure 3). Dans cette première partie du parcours, les collisions avec les noyaux sont rares (faibles sections efficaces de collision) et la trajectoire des ions est plutôt rectiligne. La cible en revanche subit de nombreuses ruptures de liaisons chimiques, car des électrons de

202

la mer de Fermi viennent petit à petit réintégrer l'ion incident au fur et à mesure que sa vitesse diminue. Dans le cas des polymères aromatiques ou des molécules contenant des cycles aromatiques, les noyaux phényles résisteront mieux que les liaisons C-H, d'une part à cause de la résonance électronique du benzène [121], et d'autre part parce que les atomes d'hydrogène des liaisons C-H ainsi libérés exo-diffusent facilement.

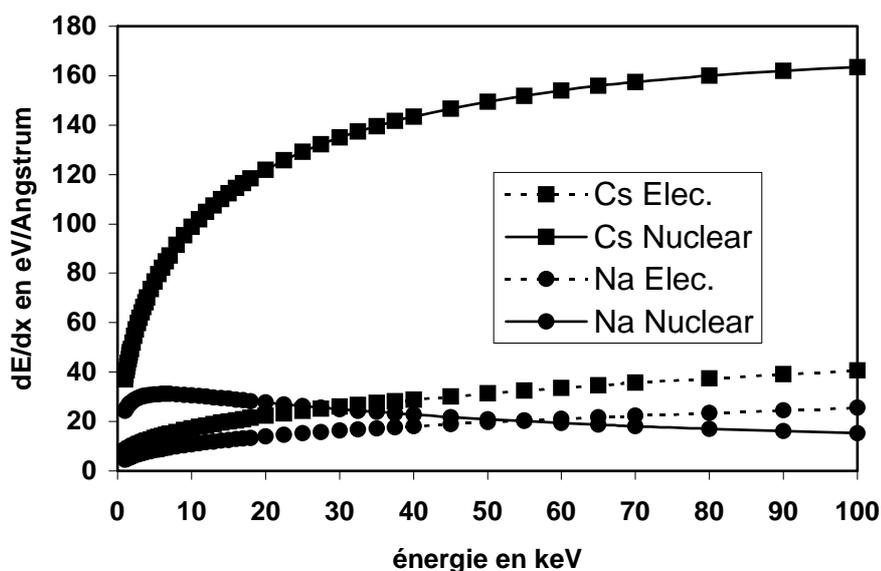


Figure 3 : pouvoirs d'arrêts du polyparaphénylène pour des ions alcalins de masses différentes.

A un moment du parcours, on voit sur la figure 3 (à une énergie de 60 keV pour le sodium) que l'énergie cédée aux atomes devient du même ordre que l'énergie cédée aux électrons, pour devenir prépondérante aux énergies inférieures : la vitesse des ions s'est alors considérablement diminuée et la section efficace de collision avec les atomes devient beaucoup plus importante. Ces interactions peuvent être traitées suivant le modèle des sphères dures et résultent de collisions en cascades (figure 2) : l'ion étant maintenant peu ionisé (approximation des collisions binaires [122]), les atomes déplacés peuvent acquérir suffisamment d'énergie pour provoquer à leur tour d'autres collisions. La trajectoire des ions devient beaucoup plus tourmentée et les nombreux déplacements des atomes au cours des

collisions se traduisent par une amorphisation de la cible. Finalement l'ion terminera son parcours à l'état neutre et pourra jouer son rôle de dopant s'il est chimiquement actif.

Cette tendance peut toutefois être sensiblement différente suivant l'énergie des ions incidents et leur masse. Si l'énergie des ions est faible, ou si leur masse est élevée (cas du césium sur la figure 3), c'est l'interaction avec les noyaux de la cible qui est prépondérante. Les collisions ont lieu dès les premiers nm de parcours dans la couche irradiée et on observe alors une pulvérisation de la cible. Pour toutes les énergies (sauf le cas particulier des très faibles énergies inférieures au keV), l'énergie cédée par unité de longueur (et donc les endommagements créés) est toujours beaucoup plus importante avec les ions lourds : ceux-ci seront donc stoppés par la cible à des profondeurs beaucoup plus réduites.

En conséquence, outre un effet de dopage qui peut être utile aux propriétés de transport des charges dans les cellules photovoltaïques, l'implantation ionique va causer des endommagements importants dans le matériau. Il est déjà important de noter également que si l'on utilise des énergies des ions très faibles, ce sont les déplacements d'atomes ou de molécules qui vont être prépondérants, occasionnant une profonde restructuration de la couche implantée.

Dans le domaine des énergies de 30 keV à 100 keV, alors que l'effet de dopage est indéniable dans le cas des polymères électroactifs implantés [117], cet effet semble beaucoup plus nuancé dans le cas des petites molécules organiques telles que les diphthalocyanines de lutétium [123] ou les oligomères de phénylène [124], études qui ont été effectuées toutefois à des énergies relativement élevées (supérieures ou égales à 30 keV). En revanche cet effet de dopage par implantation ionique a été particulièrement étudié au laboratoire dans le cas des  $C_{60}$  [90][125]. Les résultats montrent également une possibilité de dopage de type p avec les halogènes (Brome) et de type n avec les alcalins (Sodium, Potassium, Césium) mise en évidence par une étude du pouvoir thermoélectrique des couches implantées. Cependant la structure finalement obtenue consiste en une couche de fullerite dopée et enterrée sous une couche de surface relativement amorphe qui peut constituer une protection de la zone dopée.

Aux plus basses énergies nous n'avons pas de recul sur le comportement de ces molécules organiques mais nous savons que l'effet de dopage existe bien, avec une limitation

des endommagements de type rupture de liaison dans le cas des polymères électroactifs [126]. Le type de dopage finalement obtenu à ces énergies peut être résumé sur la figure 4 donnant le pouvoir thermoélectrique de films de polyparaphénylène implantés à des énergies variant de 5 à 30 keV. Nous pouvons ici aussi constater que l'implantation d'alcalins conduit à un semiconducteur de type n et que l'implantation d'halogènes produit un semiconducteur de type p.

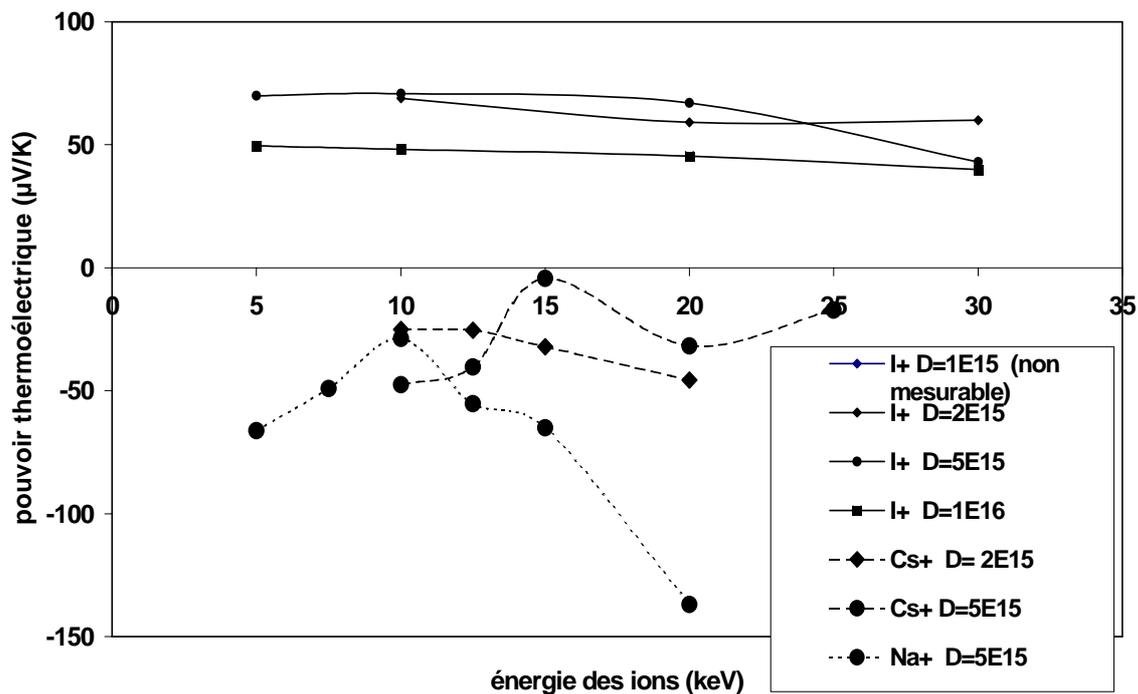


Figure 4 : pouvoir thermoélectrique de films de polyparaphénylène implantés avec des ions alcalins et halogènes en fonction de l'énergie des ions

Une autre possibilité d'utiliser les faisceaux d'ions est d'effectuer la croissance des couches par évaporation assistée par faisceau d'ions de très basse énergie (100 eV). Cette technique a donné de bons résultats dans le cadre de la réalisation d'OLEDs à base d'AlQ3 [127]. Dans ce cas deux types d'actions sont attendues par l'adjonction du faisceau d'ion :

- un effet de compactage (effet mécanique) qui tend à homogénéiser les couches moléculaires, en améliorant notamment la qualité des interfaces, ce qui a pour

conséquence une augmentation du rendement quantique de ces diodes d'un ordre de grandeur. Les meilleurs résultats sont obtenus par des ions Hélium [128] d'une énergie de 100 eV et une densité de courant de 100 nA/cm<sup>2</sup>,

- un effet de dopage dans la masse de la couche évaporée, dans le cas d'ions chimiquement actifs (Iode), bien que cet effet soit aussi combiné avec l'effet d'amélioration structurale apportée par le compactage [128].

Toutefois cette dernière possibilité nécessiterait pour un traitement idéal (sans remise des échantillons à l'air libre) que nous transposions l'infrastructure de notre bâti de coévaporation à l'intérieur même de l'enceinte d'irradiation, ce qui demanderait une mise au point qui n'était matériellement pas possible dans le cadre de cette thèse. Aussi nous avons décidé de faire cette première étude à l'aide de notre implantateur basse énergie (figure 1), avec des paramètres d'implantation aussi appropriés que possible au traitement des cellules.

## II-2 Profil d'implantation souhaité

### II-2-a structure bicouche ITO/PEDOT-PSS/ZnPc/C<sub>60</sub>/Al

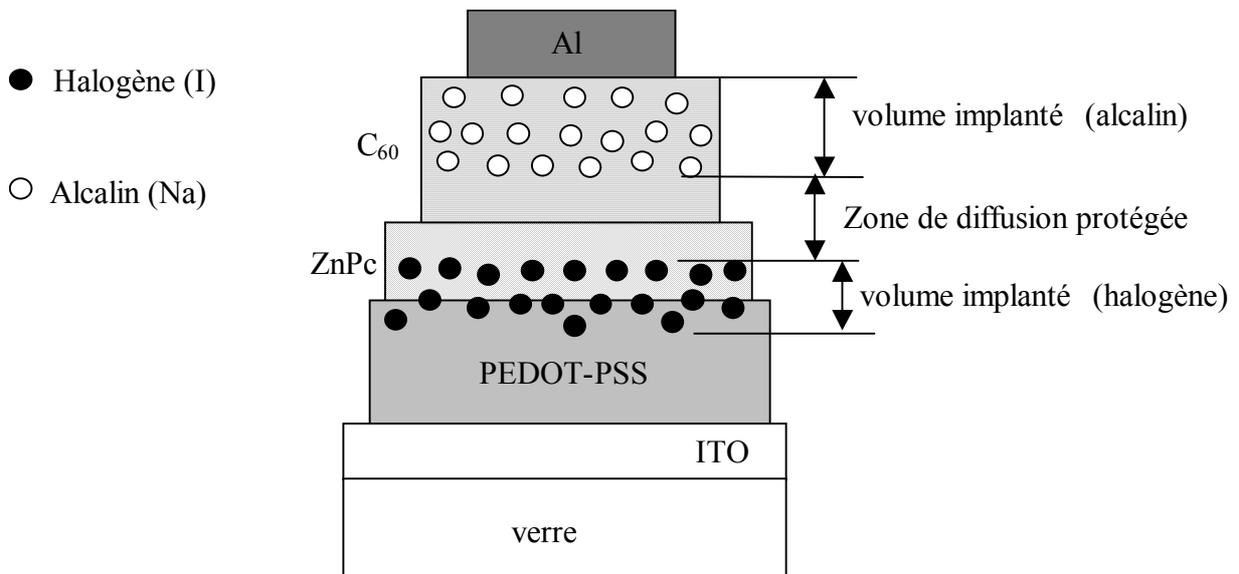


Figure 5 : structure désirée d'une bicouche implantée.

Dans une perspective d'implantation d'une structure bicouche, il faut garder une zone autour de l'interface D-A vierge, délimitée par les longueurs de diffusion des excitons de la couche active (figure 5). Cette condition permettra d'éviter une recombinaison importante des excitons avec les atomes implantés ou dans des zones de défauts structuraux. Ce fait a été observé par exemple lors de la mesure de la photoluminescence d'échantillons de PPV implantés [129]. D'après ce que nous avons exposé précédemment, pour renforcer le transport des électrons dans le C<sub>60</sub> jusqu'à la cathode, nous devons faire une implantation d'alcalins. Une implantation d'ions halogènes de la couche de ZnPc à proximité de l'anode devrait renforcer pour sa part le drainage des trous vers cette électrode.

Dans le cas de l'implantation de la couche de C<sub>60</sub> on satisfait à ces conditions en jouant sur l'énergie des ions Na<sup>+</sup> (figure 6). Le traitement de la couche de ZnPc est plus critique. Afin de respecter l'intégrité du volume supérieur de la couche de ZnPc (zone de diffusion de ses excitons), l'implantation des ions halogènes doit se faire pas à pas durant la croissance de la couche. Cette pratique expérimentale requiert ainsi un système d'évaporation intégré à l'implanteur.

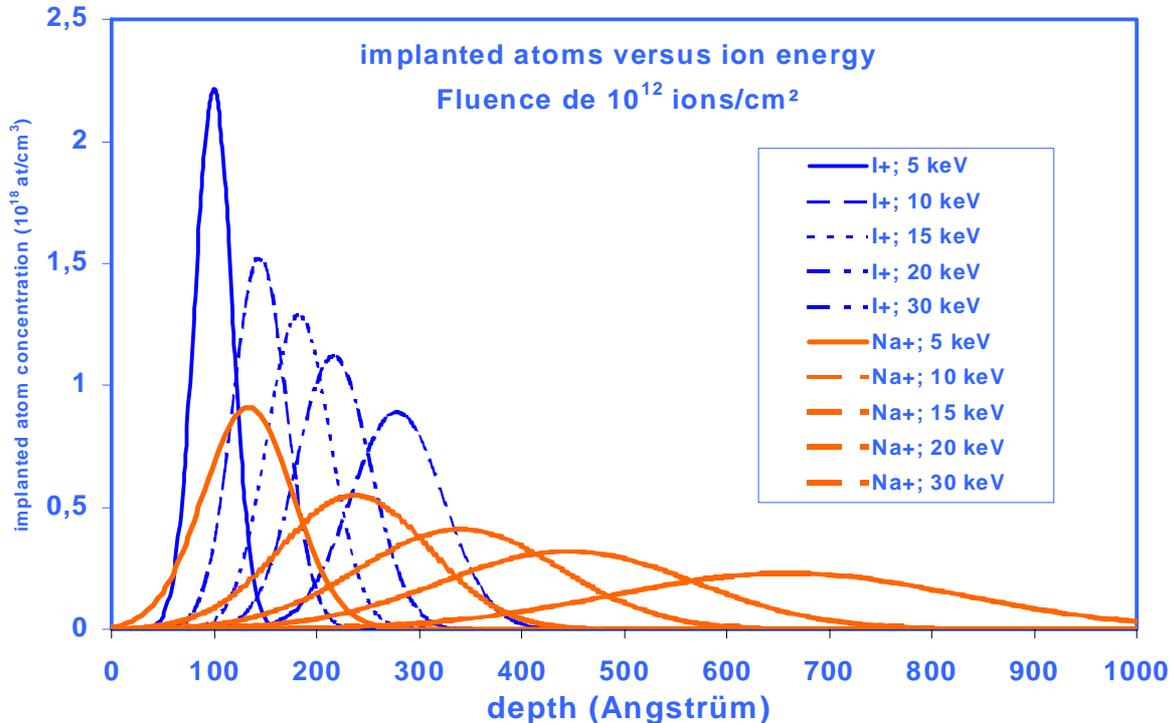


Figure 6 : profil d'implantation des ions Na<sup>+</sup> et I<sup>+</sup>.

## II-2-b Dans une perspective d'implantation d'une structure interpénétrée

Nous devons porter notre attention sur la fluence ionique appliquée, à savoir la protection des interfaces D-A dans tout le volume (de telle sorte que  $L_m > L_{Da}$  et  $L_{Dd}$ , où  $L_m$  est la distance inter-atomique moyenne implantée,  $L_{Da}$  la longueur de diffusion des excitons dans l'accepteur et  $L_{Dd}$  celle dans le donneur). Cela nous limite à des fluences en ions de  $10^9$  à  $10^{11}$  ions/cm<sup>2</sup> et des temps d'irradiation très courts de l'ordre de la seconde, donc un contrôle du process très délicat.

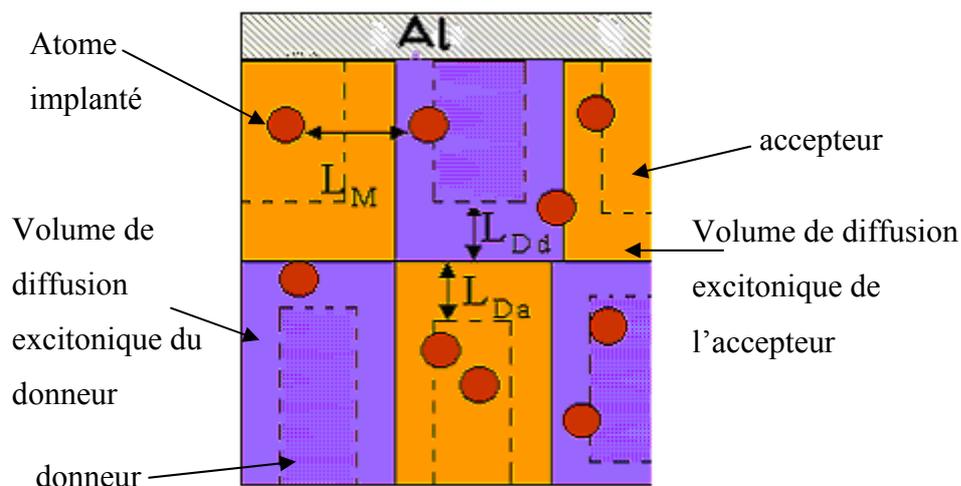


Figure 7 : paramètres requis pour une implantation efficace d'une hétérojonction dans le volume.

Les choix des dopants et du profil d'implantation à employer sont plus périlleux dans de telles structures :

- Dans une première approche (figure 7), où on réaliserait une implantation répartie dans tout le volume de la couche organique, il serait souhaitable de renforcer la composante la moins performante : dopage avec des alcalins dans le cas où le transport des électrons est inférieur à celui des trous, dopage avec des halogènes dans la configuration inverse.
- Dans une perspective plus avancée, il serait souhaitable d'obtenir un gradient de concentration des 2 dopants comme illustré figure 8. Les halogènes doivent être placés dans la région proche de l'anode et les alcalins proches de la cathode afin de favoriser le

transport des porteurs vers les électrodes d'extraction appropriées. Une telle architecture demande l'insertion du banc de coévaporation dans l'implanteur pour opérer une implantation pas à pas « douce » (afin d'éviter toute dégradation) et sélective (halogène puis alcalin) lors de la croissance de la couche composite organique.

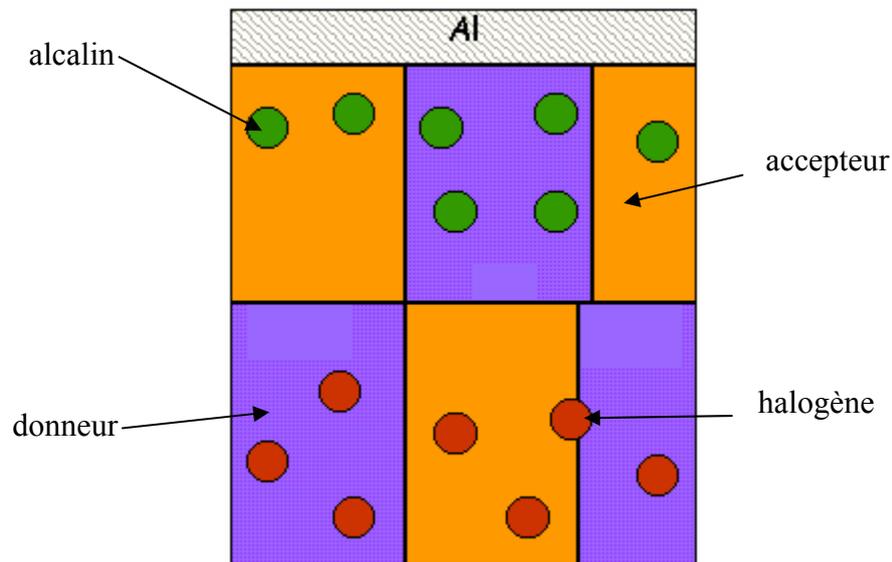


Figure 8 : profil d'implantation d'une structure interpénétrée.

### II-3 Cellules photovoltaïques bicouches traitées par implantation ionique de la couche de $C_{60}$

#### II-3-a 1<sup>ère</sup> expérimentation

Par souhait d'une observation des effets induis par l'implantation et dans le cadre d'une mise en œuvre simple, nous nous sommes penchés sur le seul traitement ionique de la couche de  $C_{60}$ . Pour se faire nous avons déposé en une manipulation sur 2 substrats verre/ITO/PEDOT-PSS(100nm), successivement 30nm de ZnPc puis 50nm de  $C_{60}$  (l'un des échantillons servant de référence est remis dans la boîte à gant tandis que l'autre est traité).

Les paramètres d'implantation sont référencés tableau 1.

Energie des ions (Na <sup>+</sup> )	Densité de courant	fluence
15keV	1nA/cm <sup>2</sup>	10 <sup>12</sup> ions/cm <sup>2</sup>

Tableau 1 : paramètres d'implantation de la couche de C<sub>60</sub>

Nous avons ensuite déposé la cathode d'Al simultanément sur les 2 échantillons à travers des masques de type II.

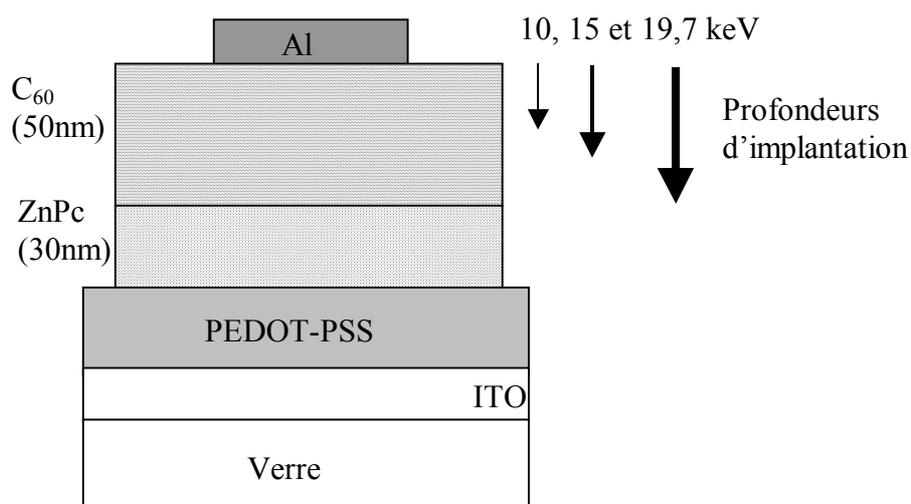


Figure 9 : structure des cellules réalisées

Il en ressort les caractéristiques I-V obtenues sous éclairciment de 4mW/cm<sup>2</sup> représentées figure 10.

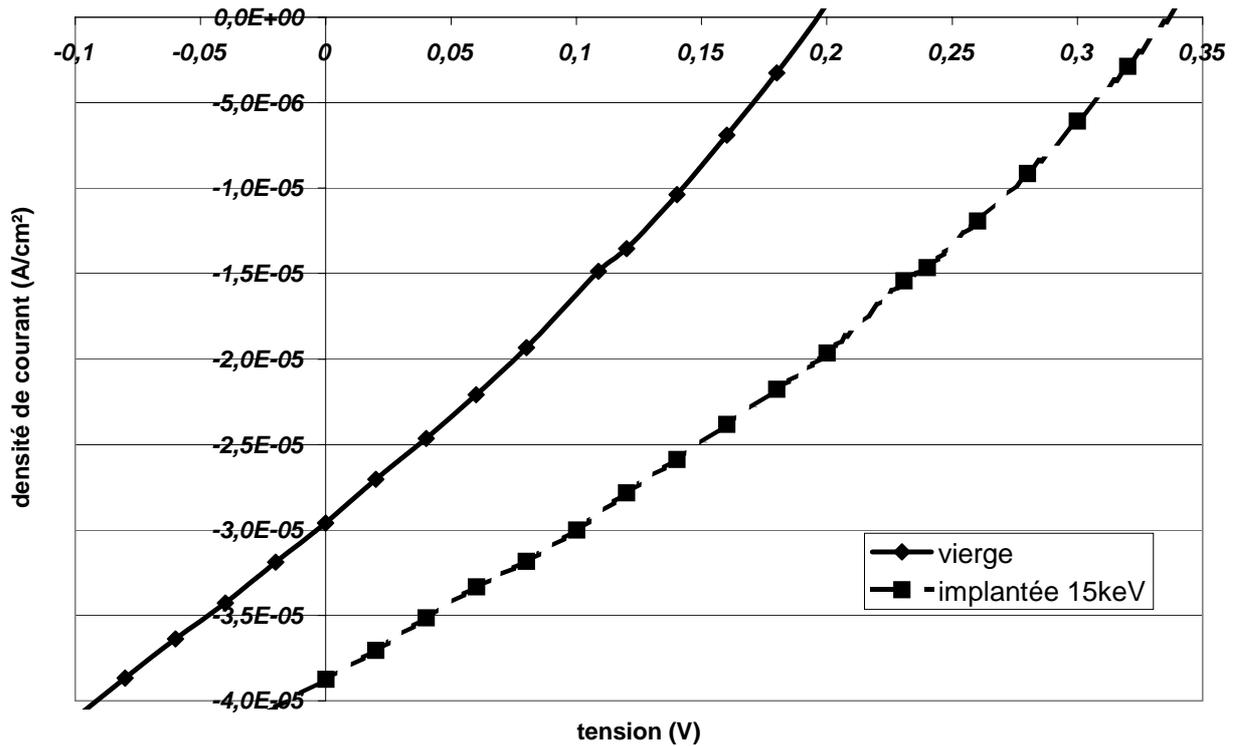


Figure 10 : caractéristiques I-V d'une cellule implantée à 15keV et vierge sous illumination de 4mW/cm².

Cette première implantation nous montre déjà les effets escomptés de l'implantation, par une amélioration des résistances shunt  $r_p$  et  $r_{p2}$ . On note ainsi que la pente en  $(J_{cc}, 0)$  est diminuée (amélioration toutefois assez ténue) et aussi que la tension  $V_{co}$  est nettement augmentée.

Pour confirmer et préciser ces observations, nous avons ensuite réalisé une seconde série d'implantations sur une batterie de 4 échantillons de structure identique à celle étudiée dans cette première expérimentation.

## II-3-b 2<sup>ème</sup> expérimentation

Tandis qu'un échantillon restait en attente dans la boîte à gant pour la métallisation, les 3 autres ont été disposés sur une barrette d'échantillons (porte-substrat) et traités par faisceaux d'ions Na<sup>+</sup> à une densité de courant de 0,1 nm/cm<sup>2</sup>, une fluence de 10<sup>11</sup> ions/cm<sup>2</sup>, et une énergie des ions différente pour chacun (profondeurs d'implantation différentes, voir figure 9, § précédent) de 10keV, 15 keV et 19,7 keV. Comme pour la première étude, les métallisations ont été effectuées durant une même sublimation d'Al à travers des masques de type II.

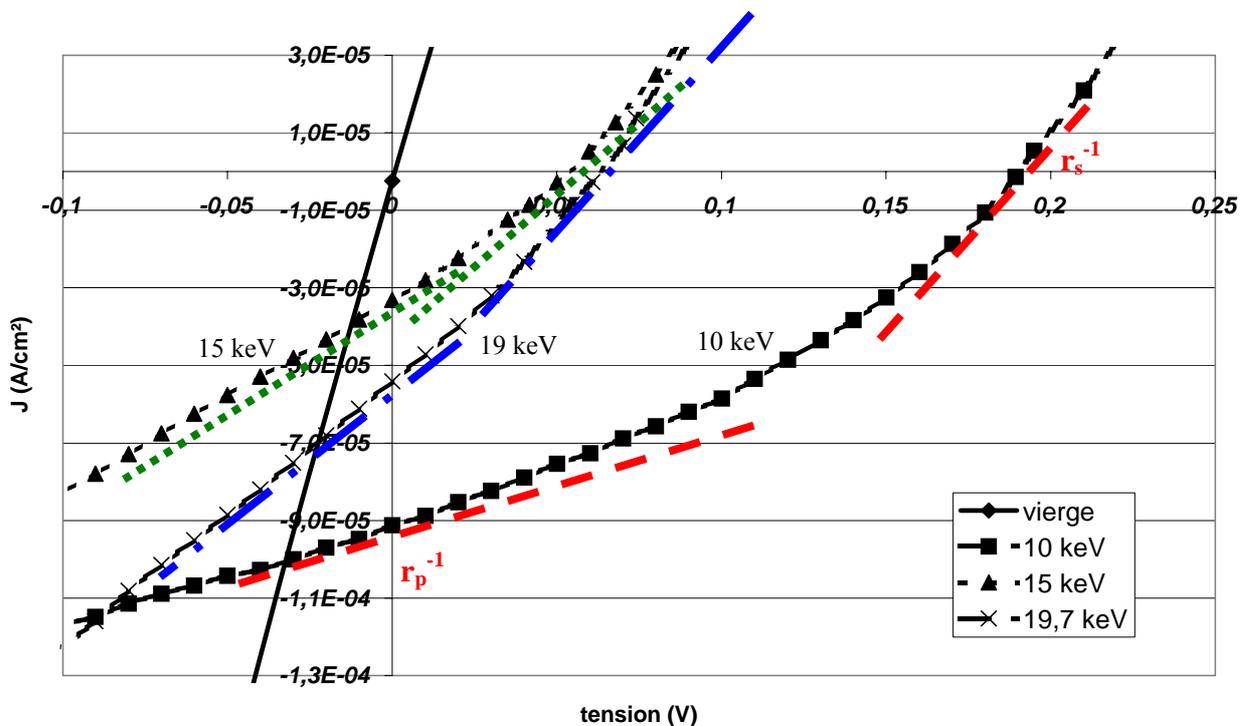


Figure 11 : comparaison I-V pour différentes énergies 10, 15 et 19,7 keV, à une fluence de 10<sup>11</sup> ions/cm<sup>2</sup> et une densité de courant de 0,1 nm/cm<sup>2</sup> sous illumination de 4mW/cm<sup>2</sup>.

Plusieurs effets sont à noter sur ces caractéristiques I-V présentées figure 11 :

- une dégradation croissante de la résistance shunt  $r_p$  pour des énergies appliquées de plus en plus fortes, due probablement à une interface D-A s'endommageant graduellement,

- une amélioration de la résistance série  $r_s$  seulement observée pour la plus grande énergie (19,7 keV), notamment due à la meilleure conductivité occasionnée (aussi observée par la mesure d'impédance des cellules, figure 12) dans la couche de  $C_{60}$ ,
- la forte incidence de l'implantation sur le niveau de la tension  $V_{co}$  ; l'augmentation de la résistance shunt  $r_{p2}$  peut s'interpréter par une densification de la couche de  $C_{60}$  implantée.

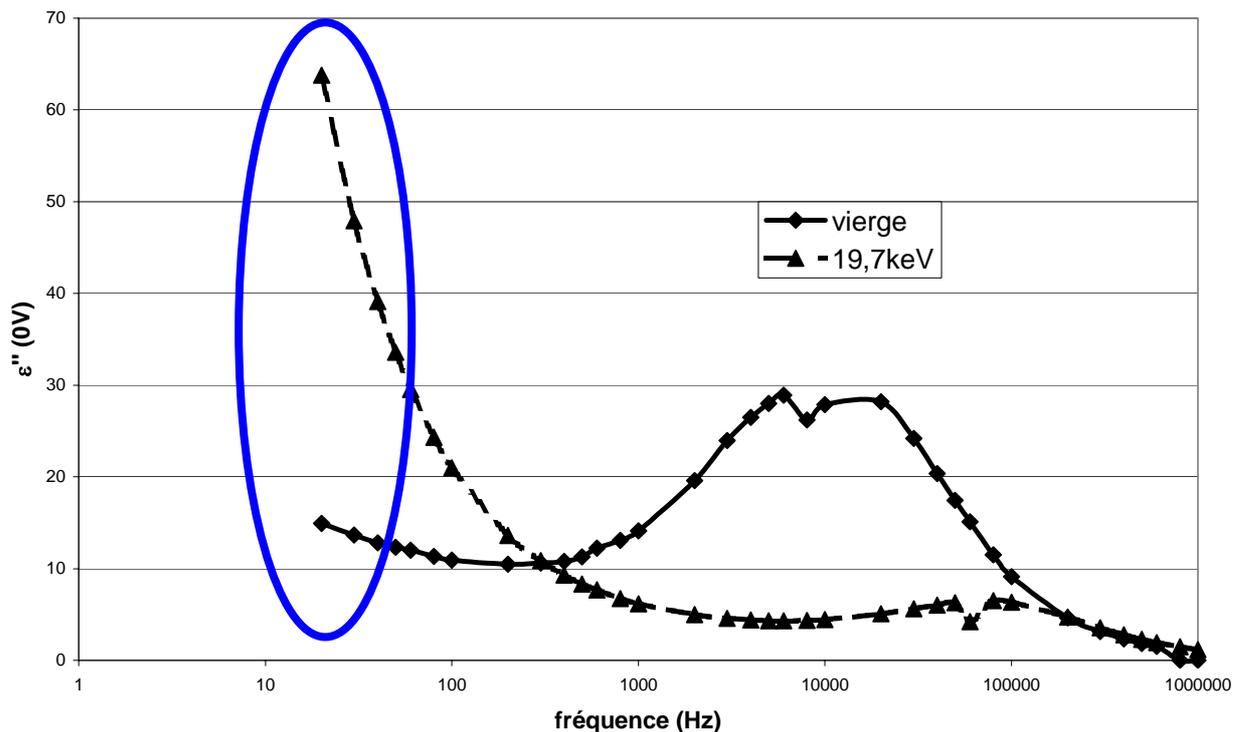


Figure 12 : permittivité imaginaire des cellules vierge et implantée à 19,7keV.

### II-3-c Conclusions

Les conclusions que l'on peut tirer de ces premiers essais d'implantation sont :

- une augmentation de la conductivité reportée par spectroscopie d'impédance, qui n'a essentiellement lieu que pour les plus hautes énergies appliquées (à partir de 15keV). L'application de telles énergies laisse supposer que la zone active de part et d'autre de l'interface D-A est endommagée, se traduisant notamment par un abaissement dramatique de la résistance shunt (courbes I(V) des cellules implantées à 15 et 19,7 keV, figure 11),

avec un abaissement du facteur de remplissage, et une diminution de la résistance shunt  $r_{p2}$  qui diminue d'autant plus la  $V_{co}$ . Comme on peut l'observer figure 13, des expériences complémentaires à plus forte fluence doivent être tentées pour avoir une meilleure contribution de l'effet de dopage sur nos couches actives,

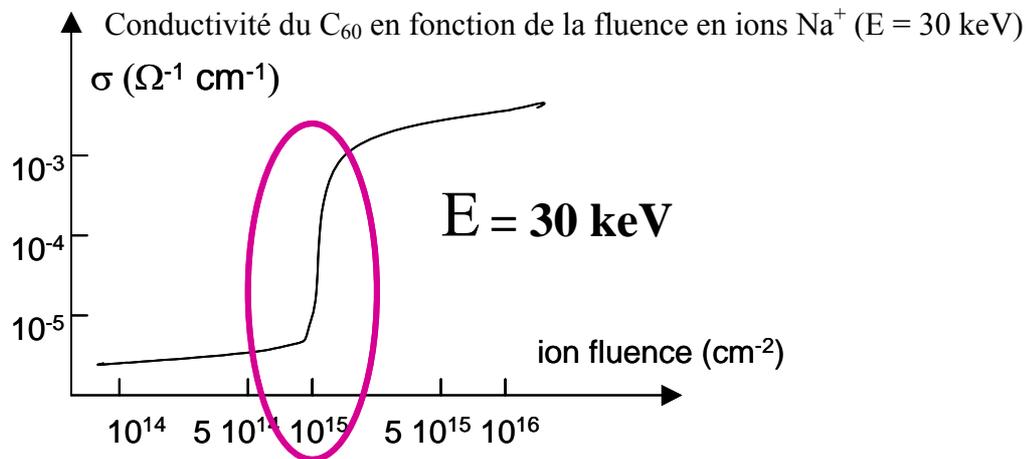


Figure 13 : variation de la conductivité des films de C<sub>60</sub> implantés par des ions Na<sup>+</sup>, en fonction de la fluence (E = 30keV).

- un important effet structural est occasionné par l'implantation, les indices étant notamment l'augmentation de la tension  $V_{co}$  pour une énergie de 10keV. Avec cette énergie, seule la couche de C<sub>60</sub> à proximité de la cathode est traitée, laissant l'interface D-A intacte. On peut aussi noter pour cette implantation que la résistance shunt n'est pas diminuée. D'autre part la résistance série est très amoindrie. Cela ne peut pas être attribué à une augmentation de la conductivité, car des études antérieurs [90] montrent une évolution de la conductivité des couches de C<sub>60</sub> négligeable en dessous d'un seuil d'autant plus grand que la masse de l'ion est faible (voir figure 13). Pour atteindre ce seuil, il faudrait monter à des fluences 1000 fois plus élevées que celles que nous avons employées. Ainsi la diminution de  $r_s$  doit être plutôt attribuée à une densification de la couche de C<sub>60</sub> par un effet mécanique des ions, de la même manière que cela est observé par l'utilisation de l'IBAD (dépôt assisté par faisceau d'ions).

Outre le fait de renouveler ces expériences à de plus grandes fluences afin d'observer une augmentation significative de la conductivité de la couche implantée, ce traitement ionique mériterait d'être appliqué par la suite aux cellules photovoltaïques optimisées (bicouche CuPc/C<sub>60</sub> ou pérylène).

### III- Encapsulation

En ce qui concerne le rappel du principe de l'obtention des polyimides par VDP et les différents types de polyimides que nous avons obtenus, on peut se reporter à l'annexe II. Selon la bibliographie, les polyimides ne sont pas les meilleurs encapsulants organiques, les polyparaxylylènes (plus connus sous l'appellation commerciale parylène) étant plus souvent utilisés. Ainsi, dans le cadre de l'encapsulation des OLEDs, ce procédé a été utilisé, montrant une certaine efficacité dans le cas de couches encapsulantes de poly-paradichloroxylylènes [130]. Pour notre part nous avons essayé ce procédé sur des OLEDs [131], en nous heurtant à des problèmes de condensation de ce produit sur les cellules. Nous reportons cette expérimentation dans l'Annexe IV.

#### III-1 Encapsulation d'OLED par VDP de polyimide

Une OLED à base d'Alq<sub>3</sub>, comportant une structure ITO/PEDOT-PSS/TPD/Alq<sub>3</sub>/Al, a été réalisée au laboratoire par évaporation successive de TPD, Alq<sub>3</sub> et Al sur un substrat verre-ITO préalablement recouvert à la tournette d'une couche de PEDOT-PSS. Dans ce composant qui développe une luminance d'environ 10<sup>4</sup> Cd/m<sup>2</sup>, l'Alq<sub>3</sub> est une couche organique émettant dans le vert, les couches de PEDOT-PSS et TPD étant respectivement une couche d'injection et de transport de trous [132].

Cette cellule est ensuite recouverte d'un film de 5 µm de polyimide à base de PMDA (dianhydride) – ODA (diamine) obtenu par co-évaporation. PMDA et ODA ont été sublimés simultanément à des températures respectives de 205 et 170°C à une pression de 10<sup>-6</sup> mbar afin d'obtenir une parfaite stœchiométrie des 2 monomères. Dans ce cas, un acide polyamique se forme spontanément à la surface de la cellule, qui est par la suite converti en polyimide par un recuit à faible température (100°C). Le dépôt du polyimide s'est effectué à travers un masque nous permettant de prendre le contact sur la cathode d'Al. La prise de contact sur l'anode d'ITO a été réalisée en grattant le composant.

La durée de vie de l'OLED est mesurée en utilisant une procédure donnant la luminance en fonction du temps à une densité de courant maintenue constante [133]. La

luminance initiale est fixée à 50 Cd/m<sup>2</sup> ; il va sans dire que cette OLED a été testée à l'air libre.

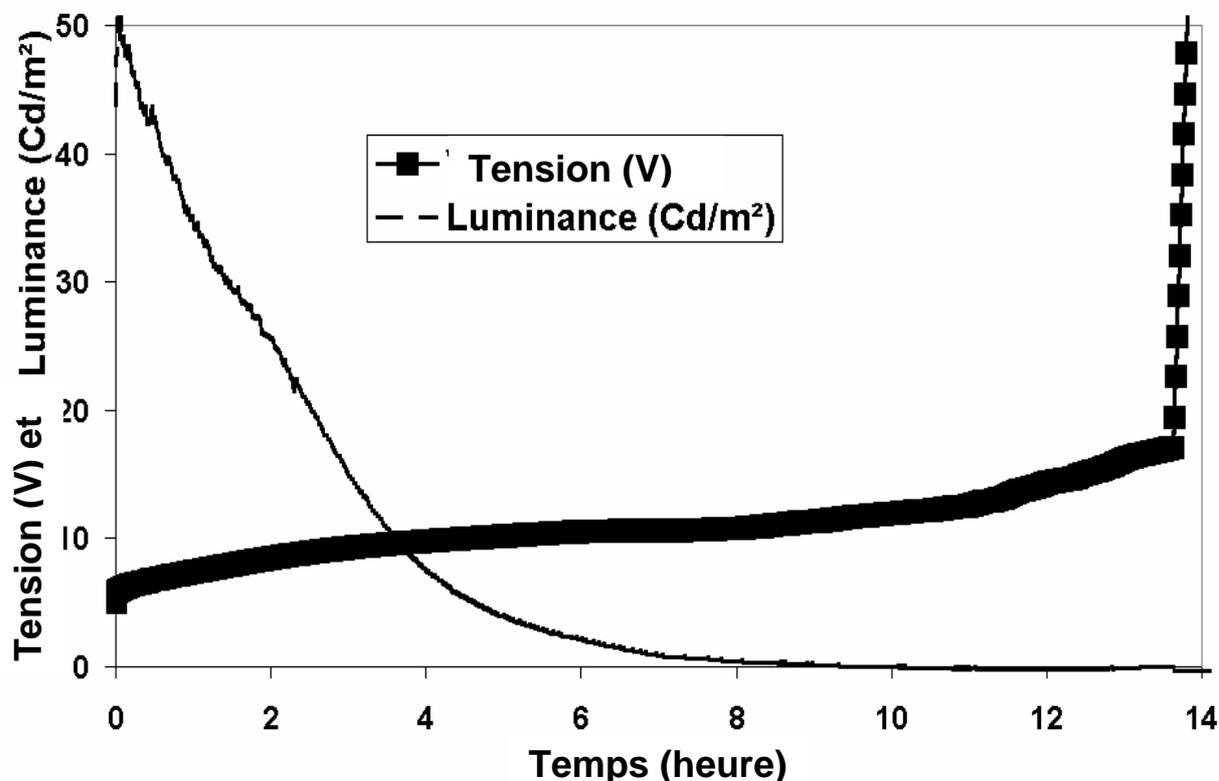


Figure 14 : luminance et tension mesurées en fonction du temps de la structure ITO/PEDOT-PSS/TPD/Alq3/Al encapsulée avec 5µm de polyimide.

En règle générale dans une telle cellule, une chute de tension apparaît après quelques secondes à l'air et quelques minutes sous atmosphère d'azote [133]. En admettant que la durée de vie (T) d'une OLED est donnée par le temps mis pour que la luminance soit réduite de moitié ( $t=T$ ) de sa valeur initiale ( $t=0$ ), la durée de vie de l'OLED encapsulée est d'environ de 2 heures (figure 14), soit une nette amélioration de celle-ci puisqu'une telle cellule placée à l'air libre n'émet de la lumière que pendant quelques secondes. On peut noter que la diode ne se met en court-circuit que 14 heures après le lancement du test.

Une observation post-expérimentale du composant par MEB révèle que la cathode de l'OLED présente des petits îlots brûlés. La chute de tension semble plus imputable à la

rugosité de la couche d'ITO qu'à l'oxydation de la cathode par l'humidité produite durant la conversion de l'acide polyamique en polyimide ; en effet (voir Annexe II) la conversion s'accompagne d'un dégagement d'eau, mais a priori cette eau doit diffuser plutôt vers l'extérieur de la cellule que vers l'intérieur, car cette étape se passe dans un four à recuit sous vide primaire. Nous pouvons d'autre part certainement améliorer ce procédé d'encapsulation, puisque maintenant le bâti d'évaporation des cellules photovoltaïques est muni d'un chauffe-substrat en mesure de faire cette conversion dans de meilleures conditions de vide ( $p \sim 10^{-6}$  mbar), cela évitera un transfert à l'air libre vers le four de recuit. D'autre part, nous avons depuis cette expérimentation mis au point la VDP d'un polyimide fluoré (6FDA-ODA [134]) qui devrait encore mieux jouer le rôle d'encapsulant, ce type de matériau étant particulièrement hydrophobe.

Le problème pour transposer aux cellules photovoltaïques l'encapsulation in situ par un polyimide réside dans le fait que l'élaboration de tels films monopolise deux nacelles d'évaporation, puisque il s'agit de la coévaporation de deux monomères (dianhydre et diamine). Or notre bâti ne comporte que trois cellules d'évaporation de matériaux organiques. Ce problème pourrait être contourné par l'utilisation d'un monomère AB, c'est à dire qui comporte les deux fonctionnalités anhydre et amine. De tels monomères commencent à être développés, mais avec des résultats limités quant à la qualité des films obtenus. Nous avons plutôt opté pour une solution beaucoup plus originale pour l'encapsulation d'une cellule photovoltaïque, que nous allons maintenant décrire.

### III-2 Vers une autoprotection d'une cellule photovoltaïque organique

Une première étude a été menée à propos d'une voie alternative à l'encapsulation des cellules solaires par un auto-confinement d'une structure bicouche ITO/PEDOT-PSS/CuPc/polyimide (PI) à base de pérylène (Pe)/Al.

La voie commune de l'encapsulation est le dépôt d'une couche protectrice par-dessus le composant optoélectronique. Une telle fabrication de cellules encapsulées requiert de nombreuses étapes de réalisation et un enchevêtrement de masques disposés précisément.

Dans un souci de simplification, nous avons fait intervenir une seule couche de polyimide à base de pérylène (PI-Pe), qui aurait la double tâche de faire partie intégrante de la couche active et de faire aussi office de couche protectrice.

Les étapes de réalisation de la cellule « auto-encapsulée » sont décrites figure 15.

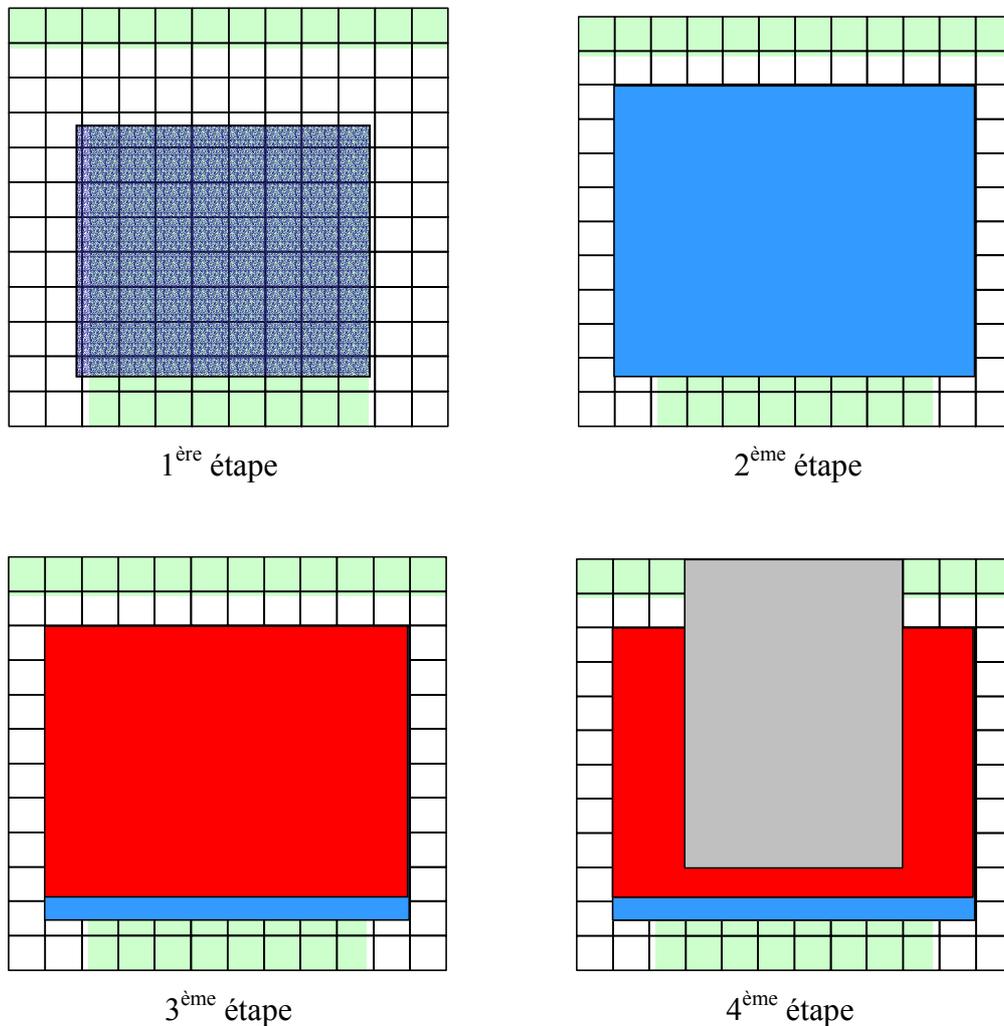


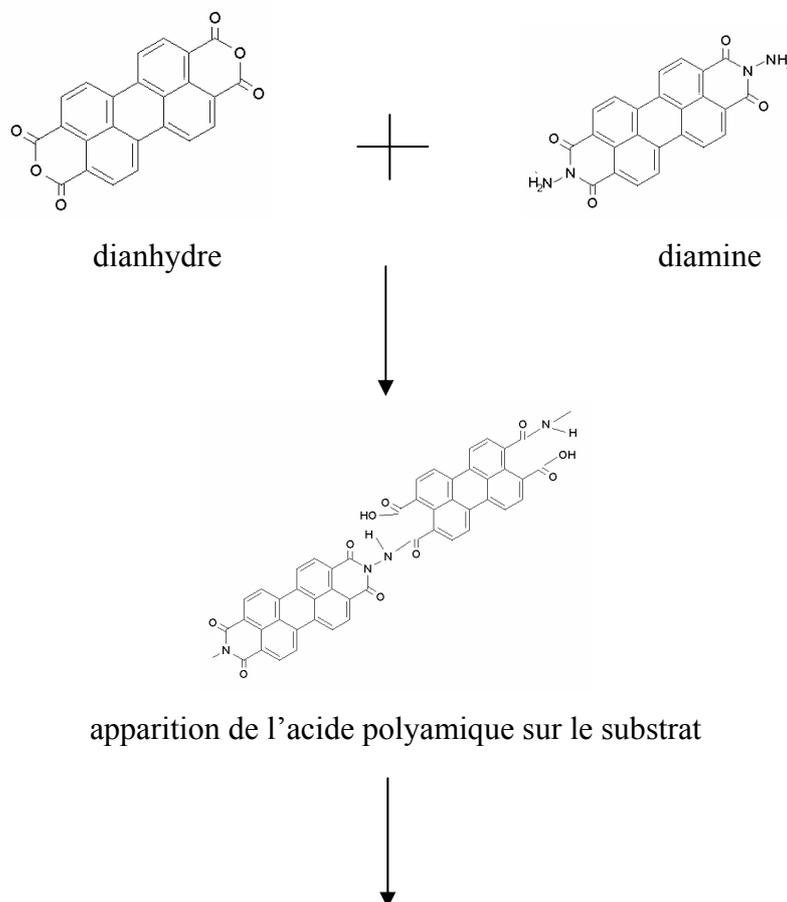
Figure 15 : étapes successives de réalisation de la cellule ITO/PEDOT-PSS/CuPc/PI-Pe/Al.

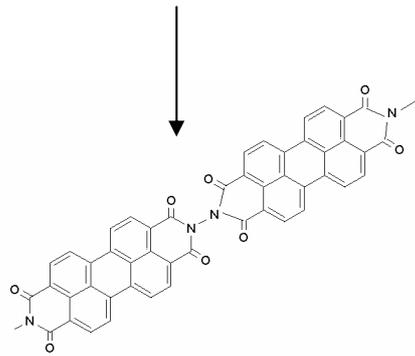
- 1<sup>ère</sup> étape : gravure de l'ITO et dépôt de la couche de 100nm de PEDOT-PSS,
- 2<sup>ème</sup> étape : dépôt d'une couche de 40nm de CuPc,

- 3<sup>ème</sup> étape : dépôt de 25nm de PI-Pe,
- 4<sup>ème</sup> étape : métallisation de la cellule.

Notre but initial étant de tester la viabilité de notre procédé, la couche de PI-Pe ne protège pas intégralement la couche sensible à l'air de CuPc, afin d'éviter tout court-circuit intempestif dans la cellule (partie en bas de la couche active). Pour une protection intégrale de la couche de CuPc, une bande de film isolant (à base de polyimide) devra être déposée en bas de la couche active avant le dépôt de celle-ci. Un changement de banc d'évaporation fut nécessaire pour la réalisation de la métallisation (Al) nous permettant d'assurer un bon positionnement du masque. Ce transfert s'est opéré par le truchement d'un sas afin de minimiser toute pollution à l'air de la cellule.

Le dépôt du PI-Pe s'est déroulé par coévaporation d'un dianhydre (PTCDA) et d'une diamine (PNPTC) à base de pérylène utilisant la méthode par VDP décrite ci-dessous (voir Annexe II).





formation du polyimide (améliorée par un recuit à 300°C)

Ces deux molécules ont été choisies à cause de leur imidisation survenant dès leur coévaporation (pic vers 1720  $\text{cm}^{-1}$ , figure 16). L'imidisation paraît complète après un traitement thermique à 300°C (figure 17).

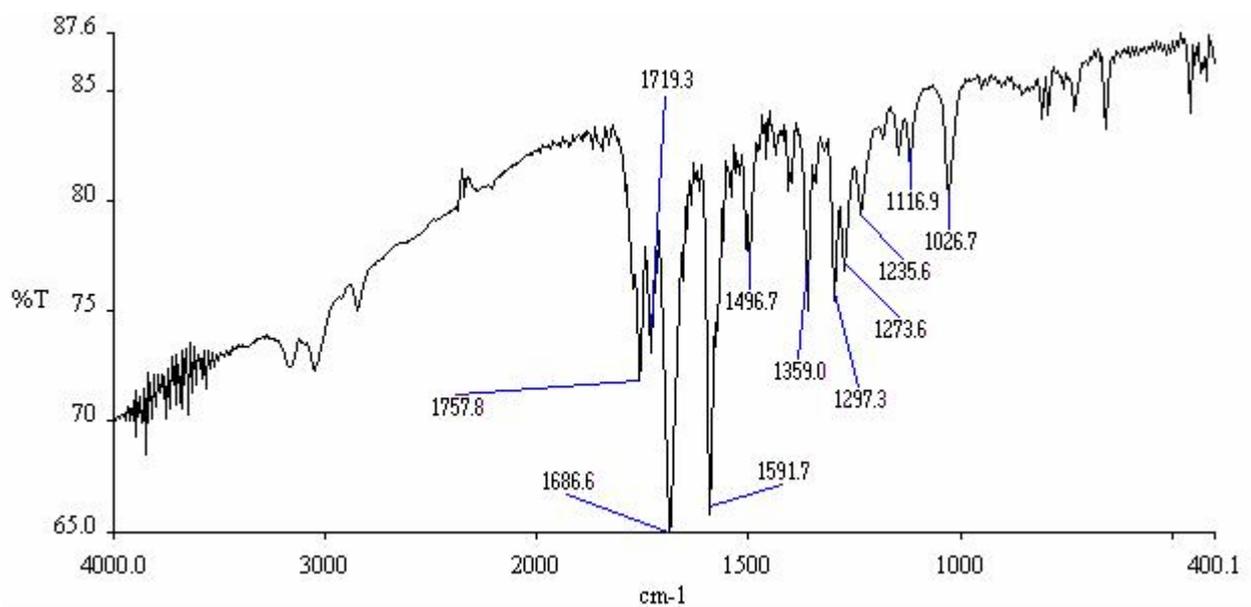


Figure 16 : spectre IR d'un film de PI-Pe de 200nm après dépôt.

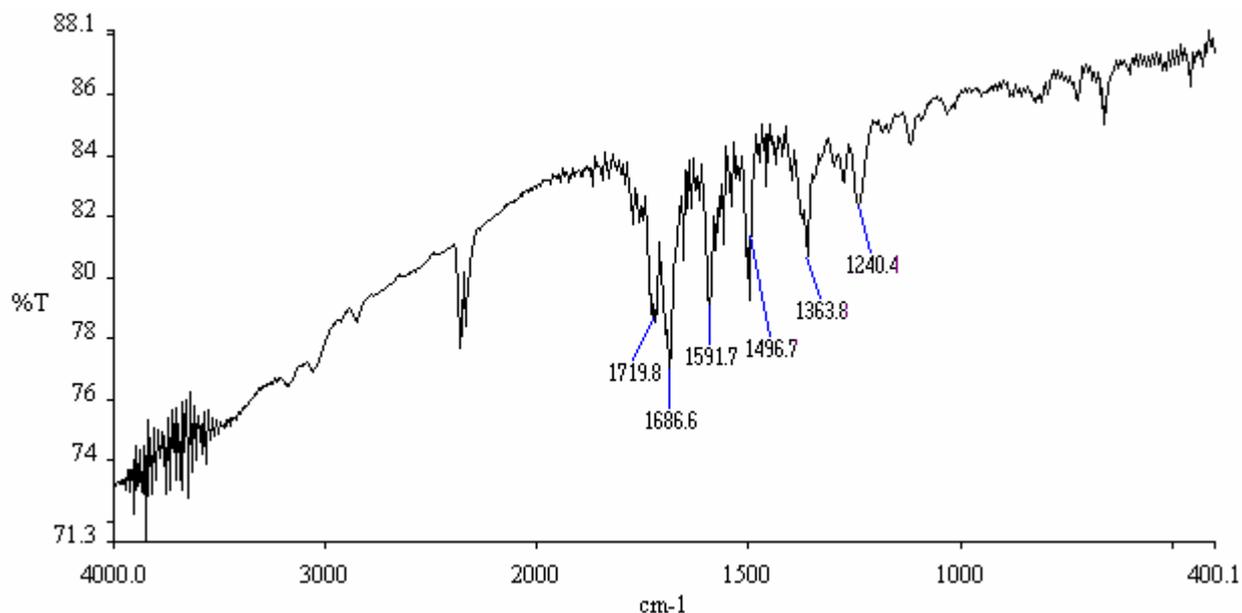


Figure 17 : Spectre IR du PI-Pe après recuit à 300°C.

Ce film se décollant du substrat par lambeaux, démontre par cette tenue mécanique sa propension à polymériser.

Cette étude réalisée, nous avons donc matérialisé une cellule bicouche avec 40nm de CuPc et (initialement) 50nm de PI-Pe obtenu par coévaporation du PTCDA et du DNPTC (avec un léger excès de PTCDA) sur substrat verre/ITO/PEDOT-PSS. Aucun recuit n'a été administré à cette cellule.

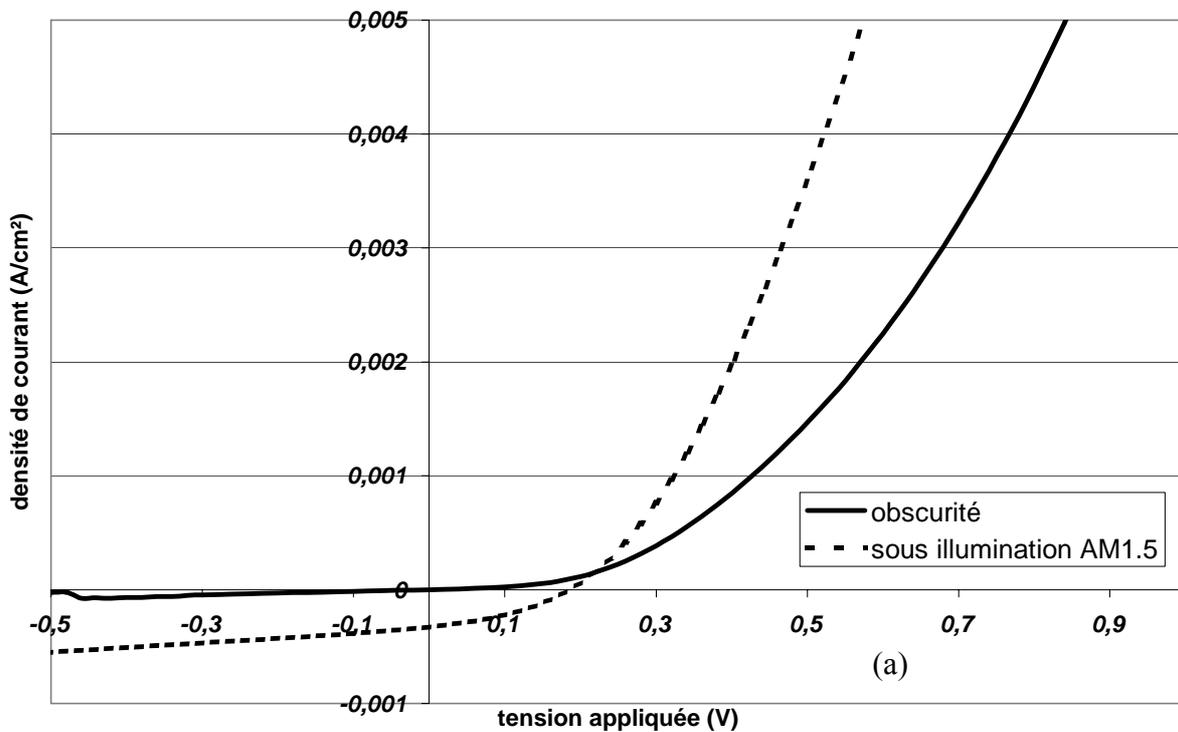
Molécule	Température	Vitesse de dépôt	Taux d'évaporation
PTCDA	415 °C	0,15 nm/s	$1,95 \cdot 10^{13}$ molécules/s
DNPTC	400 °C	0,1 nm/s	$1,52 \cdot 10^{13}$ molécules/s

Tableau 2 : paramètres de la coévaporation du PTCDA : DNPTC  $\approx$  1 : 1.

Après étude de la cellule par profilomètre DEKTAK, la couche de 50nm de PI-Pe prévue s'est révélée être de 25nm. Bien qu'aucune étape de recuit n'ait été effectuée durant l'élaboration de cette cellule, nous pouvons a priori penser que l'imidisation est déjà très avancée, étant donné le retrait de l'épaisseur de la couche relevée au profilomètre. Nous avons

par expérience noté [135] que lors de la codéposition des molécules constituant le polyimide, si la formation d'acide polyamique est spontanée, alors un simple recuit à des températures de conversion de 100 à 200 °C est suffisant pour parvenir à une imidisation complète du produit.

Nous obtenons les caractéristiques I-V représentées figure 18, qui présentent une allure de diode (jonction p-n établie) et un comportement photovoltaïque certain sous éclairage. Les caractéristiques photovoltaïques de notre cellule sous éclairage AM1.5 (94mW/cm<sup>2</sup>) sont reportées sur le tableau 3.



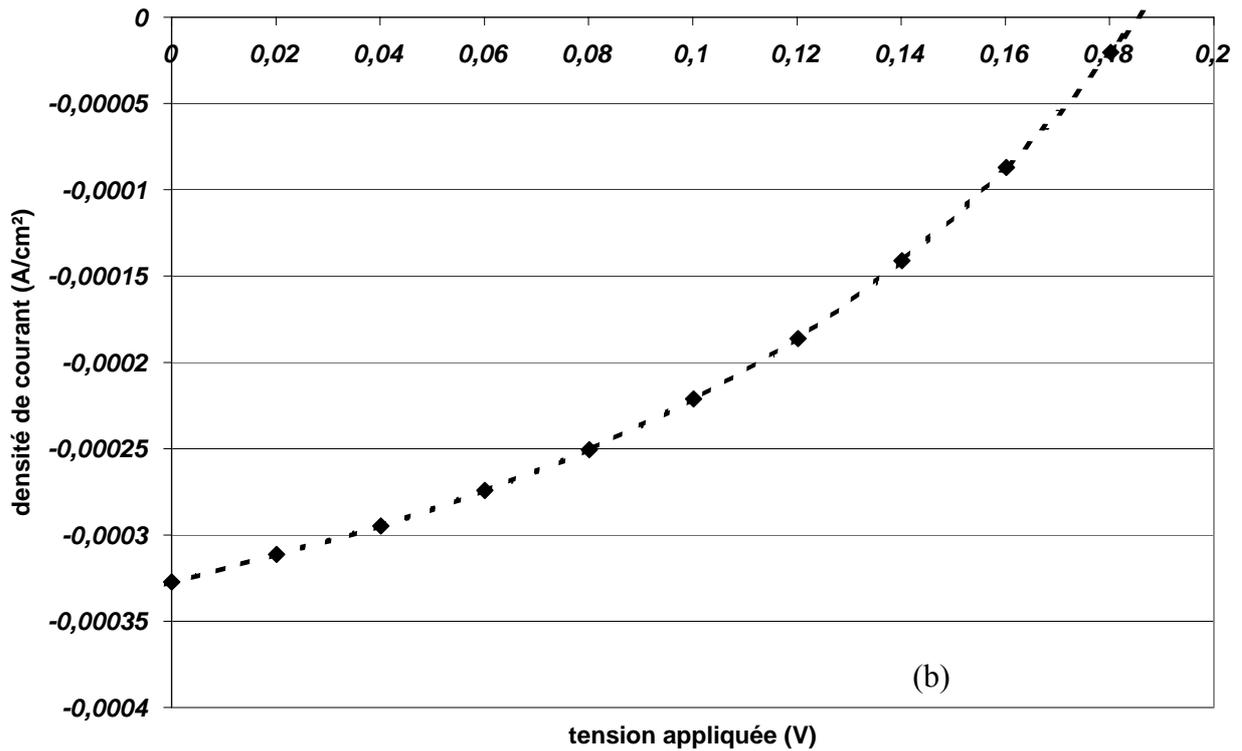


Figure 18 : caractéristiques I(V) d'une cellule ITO/PEDOT:PSS/CuPc/PI-Pe/Al de  $0,5\text{cm}^2$  sous illumination AM1.5 de  $94\text{ mW/cm}^2$  (a), et agrandissement aux valeurs  $V_{co}$  et  $J_{cc}$  (b).

$V_{co}$	$J_{cc}$	FF	$\eta_e$
0,19 V	-0,33 $\text{mA/cm}^2$	0,36	0,02 %

Tableau 3 : performances photovoltaïques d'une cellule ITO/PEDOT:PSS/CuPc/PI-Pe/Al de  $0,5\text{ cm}^2$  sous illumination de AM1.5 de  $94\text{ mW/cm}^2$ .

Cette cellule bien que souffrant encore d'une efficacité asthmatique promet, via une optimisation des épaisseurs et des masquages (où un compromis entre protection de la couche de CuPc et non apparition de courts-circuits dans la cellule doit être trouvé), un développement des plus intéressants. Bien que non encore étudiée, la couche de polyimide doit apporter une nette amélioration quant à la durée de vie de notre cellule.

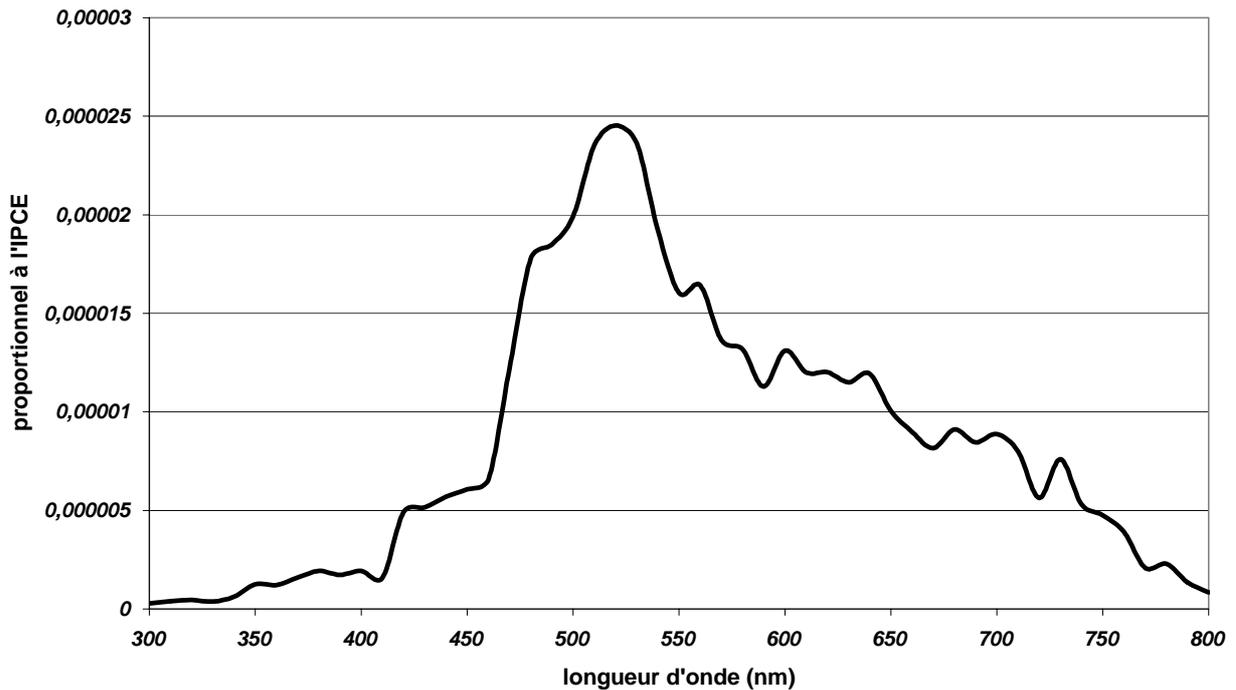


Figure 19 : spectre d'IPCE de la cellule ITO/PEDOT-PSS(100nm)/CuPc(40nm)/PI-Pe(25nm)/Al.

A la vue du spectre d'IPCE (figure 19), cette couche de PI-Pe s'implique totalement dans la conversion photovoltaïque, point particulièrement souligné par sa forte contribution à la génération du courant  $I_{cc}$ , comme le montre le maximum du spectre de photocourant entre 500 et 550 nm, zone d'absorption du pérylène. Cela nous laisse supposer que le fait de polymériser ces molécules n'enlève pas leurs qualités optiques intrinsèques. Cependant, on peut aussi se poser la question du transport des charges dans un tel polymère : l'imidisation du film coupe en effet totalement la conjugaison, donc le transport intra chaîne. Nous sommes donc enclin à penser que ce transport pourrait s'effectuer par sauts transversaux entre chaînes de polymères adjacentes, de site pérylène à site pérylène. Une caractérisation électrique complète des films de PI-Pe s'avère nécessaire pour pouvoir apporter une réponse.

## IV – Conclusion

Nous arrivons au terme de la description de notre travail expérimental de thèse qui peut s'articuler en deux parties :

- Une partie élaboration des cellules photovoltaïques par dépôt physique de petites molécules, relatée au chapitre III,
- Une partie amélioration de ces cellules par des méthodes de traitements spécifiques au laboratoire, traitement par faisceaux d'ions et encapsulations au cours de ce chapitre.

Même si les résultats, récapitulés tableau 4, que nous avons obtenus lors de la réalisation proprement dite des cellules restent modestes par rapport à ceux reportés dans la partie bibliographique du chapitre I, ils demeurent néanmoins tout à fait acceptables compte tenu de nos conditions expérimentales : les molécules employées n'ont subi aucune purification supplémentaire, nous avons caractérisé nos cellules à l'air libre, la métallisation des cathodes a été principalement réalisée dans un autre bâti d'évaporation nécessitant le passage à l'air des couches moléculaires après dépôt, et aucune couche d'extraction d'électrons (ou de blocage d'excitons) n'a été insérée entre la couche active et la cathode. D'autre part, nous aurons à résoudre le problème de morphologie du C<sub>60</sub> qui semble revenir comme un leitmotiv tout au long de cette étude : le chauffage du porte-substrat devrait améliorer la conformation du dépôt ; il ne faut pas aussi oublier que nous n'avons pas encore poussé nos recherches sur les dérivés du pérylène qui semblent pouvoir être une bonne alternative au C<sub>60</sub>. Il n'en demeure pas moins que cette étape était nécessaire pour se lancer plus en avant dans l'activité photovoltaïque organique et afin de pouvoir définitivement mettre en œuvre des traitements plus spécifiques au laboratoire.

Couples/Structures employés	V <sub>co</sub> (V)	J <sub>cc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	η <sub>e</sub> de conversion (%)	Puissance lumineuse (mW/cm <sup>2</sup> )	Type de cathode
Phtalocyanine – C <sub>60</sub>						
ITO/ZnPc/C60/Al	0,18	0,17	0,3	0,24	4	II
ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:C60/Al	0,22	0,41	0,29	0,64	...	II
ITO/PEDOT:PSS/CuPc/C60/Al	0,49	3,2	0,36	0,59	94 (AM1.5)	<u>III</u> (in situ)
ITO/PEDOT:PSS/CuPc:C60/Al	0,36	2,17	0,28	0,23	...	II
ITO/PEDOT:PSS/[CuPc/C60] <sub>3</sub> /Al	0,45	0,77	0,21	1,78	4	II
Oligomères de thiophène – C <sub>60</sub>						
ITO/3T/C60/Al	0,08	0,034	-	-	4	I
ITO/3T:C60/Al	0,1	0,095	-	-	...	I
ITO/PEDOT:PSS/6T/C60/Al	0,47	2,03	0,29	0,29	94 (AM1.5)	III
ITO/PEDOT:PSS/6T:C60/Al	0,24	1,17	0,23	0,03	...	III
CuPc – dérivé du pérylène						
ITO/PEDOT:PSS/CuPc/PPTC/Al	0,45	0,43	0,3	1,42	4	II
ITO/PEDOT:PSS/CuPc/PI-Pe/Al	0,19	0,33	0,36	0,02	94 (AM1.5)	III

Tableau 4 : récapitulatif des cellules photovoltaïques étudiées.

A la vue des premiers résultats d'implantation, nous pouvons d'ores et déjà penser qu'il va falloir s'orienter plus sur des effets d'amélioration de la structure des couches évaporées (effet mécanique de compactage ou de densification des couches) que vers un dopage proprement dit de celles-ci. C'est pour cela que nous pensons a priori que la technique IBAD (dépôt assisté par faisceau d'ions) sera plus appropriée que l'implantation ionique, notamment pour le traitement de l'interface avec l'anode qui reste prohibé par cette dernière méthode. L'usage du dépôt assisté par faisceau d'ions nécessitera le montage d'un bâti de coévaporation à l'intérieur même de l'enceinte de l'implanteur, ou l'emploi d'une source d'ions de basse énergie idoine.

En ce qui concerne l'encapsulation, les résultats devraient venir plus rapidement par l'utilisation de polyimides fluorés hydrophobes et par l'usage d'un « design » de cellule adéquat (ainsi que les masques s'y rapportant). Nous allons continuer de développer le concept de la couche active d'autoprotection qui constitue à notre sens une démarche originale et prometteuse. On peut d'autre part espérer concevoir une cellule avec une couche active totalement réalisée en polyimide ; cela pourra être réalisé avec le bâti actuel qui ne comporte que trois cellules d'évaporation, soit en utilisant un monomère AB pour la couche donneuse, soit en utilisant une molécule diamine ou dianhydride comme liant d'imidisation des monomères donneurs et accepteurs ayant la fonctionnalité complémentaire.



## *Conclusion*



## Conclusions et perspectives

Le rapport de ce travail exploratoire, soutenu par l'approche théorique du premier chapitre nécessaire à une compréhension globale des phénomènes physiques prenant part aux mécanismes des panneaux solaires organiques, s'achève donc sur divers constats :

- Nous avons pu développer un outil compétitif et versatile quant à la réalisation de cellules photovoltaïques par sublimation de petites molécules, illustré par les résultats honnêtes selon nos moyens présents des diverses structures mises à l'étude, qui nous permet et nous permettra d'appréhender tous types d'architectures,
- Au-delà de la complémentarité d'absorption optique des molécules donneur et accepteur mises en œuvre et leur performance à transporter respectivement les trous et les électrons, nous avons pu apprécier l'amélioration de la conversion photovoltaïque lorsque ces dernières se disposent en agrégat H, augmentant la longueur de diffusion des excitons créés sous illumination,
- Il nous paraît, à l'encontre de la littérature, que selon les difficultés morphologiques rencontrées, nous avons plus à gagner à s'appliquer sur l'étude de la morphologie des hétérojonctions présentant un faible volume interpénétré D-A au centre de la couche active que sur de purs réseaux interpénétrés. En d'autre terme, nous avons plus à espérer à optimiser la collecte des charges qu'à améliorer encore leur génération sans pouvoir drainer correctement cet excédent de porteurs.
- Bien que non encore quantifié en terme de performance photovoltaïque, nous avons pu voir se dessiner l'intérêt de traiter nos couches organiques par l'application de faisceaux d'ions. Bien que l'effet premier escompté, à savoir l'amélioration de la conductivité de ces couches par effet de dopage, n'ait pas pu être clairement identifié, nous nous sommes rendus compte que l'avantage décisif de cette application est une densification des couches, par un effet mécanique de compactage, améliorant la morphologie du film traité.
- Il est tout à fait concevable actuellement d'encapsuler nos composants solaires par procédé de VDP de films de polyimide fluoré (type 6FDA-ODA), bien que cela demande des étapes de masquage complexe et l'ajout d'une nacelle de sublimation supplémentaire

(ou alors la sublimation d'un monomère AB), si nous voulons réaliser une cellule photovoltaïque encapsulée dans une enceinte unique. Suivant les conditions dictées par notre bâti actuel, nous avons ainsi pensé et fait les premiers pas vers la réalisation originale d'une couche organique assurant la double fonctionnalité de contribuer à la génération d'excitons et à la collecte des charges, et de protéger notre composant des agressions de l'humidité et de l'oxygène.

L'attente légitime de cette étude est à présent l'obtention de cellules photovoltaïques à base de petites molécules performantes et compétitives. Dans une optique de débouché industriel, ces cellules se doivent encore de rehausser leur rendement énergétique de conversion d'un ordre de grandeur, et acquérir évidemment une durée de vie convenable. Les améliorations et études futures de notre laboratoire porteront sur :

- une nouvelle optimisation de notre banc expérimental, comportant une réorganisation des quartz de suivi pour la coévaporation, l'utilisation du porte-substrat chauffant (améliorations nanostructurales), une meilleure dissociation des blocs d'évaporation de la couche active et de métallisation (ainsi que l'augmentation de la contenance en aluminium de la nacelle), la possibilité de jouer sur différentes géométries de masques (porte-masques mobiles), et l'insertion d'une source d'ions basses énergies (type Kaufman) dans l'enceinte d'évaporation (amélioration microstructurale),
- l'emploi de molécules purifiées par l'utilisation d'un four à gradient,
- l'approfondissement de l'utilisation des dérivés de pérylène à la place du C<sub>60</sub>,
- la poursuite de l'encapsulation de nos cellules post-dépôt de la couche active ou par l'utilisation d'un film actif et protecteur.

# *Annexes*



## Annexe I - Corrélation photosynthèse-photovoltaïque [136][137]

D'un point de vue biologique de la photosynthèse, malgré de grandes différences structurelles et fonctionnelles, les lois qui gouvernent la conversion d'énergie solaire quantique en énergie chimique ou électrique partagent beaucoup de similitudes. Dans les membranes photosynthétiques, comme avec les cellules semi-conductrices solaires, la conversion procède en la création de paires électron – trou par un photon dans des unités LH (light harvesting, littéralement « moisson de lumière »), suivi par la séparation de charges pour produire le produit à haute énergie désiré dans le centre de réaction (CR).

### 1 - Nécessité de l'unité LH

La majorité des cellules sont en Si cristallin, qui est un semiconducteur (SC) à gap indirect avec un faible coefficient d'absorption. La technologie traditionnelle basée sur des wafers épais de Si haute qualité penche vers des structures de surface (de forme pyramidale) qui agissent comme pièges guidants (par réfraction) de la lumière. La réponse naturelle employée par les organismes photosynthétiques est une unité LH où un grand nombre de molécules-pigments absorbent l'énergie de la lumière incidente et la transfère au centre de réaction CR où le processus chimique peut commencer.

L'unité LH a été découverte au début des années 30, elle réalise l'absorption de la lumière et en transfère l'énergie au module de conversion. Les détails de ce processus (en particulier, la relation entre la structure et les propriétés spectrales) ne sont pas encore démêlés. Les porteurs d'énergie d'excitation sont les excitons, mais la nature du transport (via la variété d'état solide Frenkel – Peierls ou par le transport d'énergie résonnante de Förster) est encore sujette à des débats. Dans les cellules solaires inorganiques, l'énergie des photons absorbés est collectée par les porteurs minoritaires, mais les principes premiers restent les mêmes.

L'absorption de lumière par le CR photosynthétique est très faible, c'est pour cette raison que l'on passe par le LH. Les structures LH qui entourent le CR contiennent un grand nombre de pigments (plusieurs centaines dans certains organismes) qui absorbent la lumière

et transfèrent l'énergie d'excitation électronique jusqu'au CR et permettent à l'appareil photosynthétique d'être utilisé à pleine capacité. Normalement, le CR absorbe la lumière à une vitesse de plusieurs photons/s. En contraste, les réactions de transfert électroniques (limitées par la diffusion des produits chimiques) sont supposées être capable de procéder à un taux de  $10^3$ - $10^4$  s<sup>-1</sup>. L'antenne LH augmente donc la vitesse d'absorption lumineuse de plusieurs ordres de grandeur pour faire corrélérer la vitesse d'approvisionnement en énergie et le taux de transfert électronique.

La séparation des électrons et des trous photogénérés à la jonction p-n pour les cellules photovoltaïques est mise en parallèle avec le centre de réaction (CR) photosynthétique. Dans les deux processus, le rendement quantique du transfert de charge approche l'unité. Les systèmes offrant une bonne charpente pour la séparation des charges, cependant, n'ont pas besoin d'être d'efficace absorbant de lumière.

Dans beaucoup de cas cependant, on a besoin de mécanismes pour améliorer l'absorption optique afin d'étendre l'étendue spectrale de l'opération.

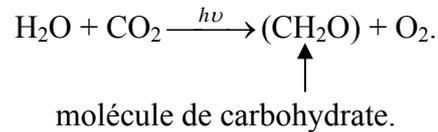
La séparation de charge dans les cellules solaires s'opère à la jonction p-n. Dans beaucoup de types de cellules, notamment pour les matériaux cristallins tels que Si ou AsGa, l'épaisseur de jonction est beaucoup plus petite que la profondeur d'absorption des radiations solaires (particulièrement pour le Si qui a un gap indirect). La séparation des paires électron-trou (e – h) photogénérées à la jonction est donc précédée par une étape de collecte d'énergie exécutée par le transport d'électrons et trous à travers une région neutre de la cellule.

Pour les jonction p – n, la lumière est absorbée dans l'émetteur et la base : 2 régions dopées quasi-neutres sur les 2 faces de la jonction. Les paires photogénérées e – h sont transportées à la jonction où les charges sont séparées par un fort champ électrique interne, et produisent de l'électricité. Comme le nombre de porteurs majoritaires dans ces 2 régions dopées sont dominants, seul le transport des minoritaires a besoin d'être suivi aussi longtemps que le niveau d'injection reste faible et la concentration en majoritaires restent à peu près inchangée par l'illumination.

Dans le cadre de cellules photovoltaïques organiques, le processus de la photosynthèse faisant des émules, il est synthétisé des dyads, où il est enté des antennes LH sur des molécules acceptrices de faible absorption optique [138].

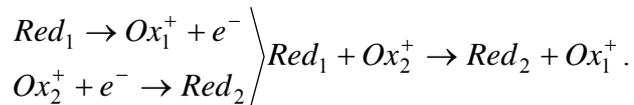
## 2 - Mécanisme de la photosynthèse

Le système photosynthétique des plantes produit à partir de l'eau, du dioxyde de carbone et de la lumière une énergie chimique sous forme de carbohydrates (qui est un sucre) et d'oxygène :



Cette conversion énergétique consiste au transfert d'un électron de l'eau à une molécule de haute énergie (NADP) qui produit ensuite un sucre à partir du CO<sub>2</sub>. C'est une réaction redox où 4 électrons sont transférés de l'eau au dioxyde de carbone pour chaque molécule de dioxygène développée. Il faut apporter une énergie de 4,8 eV pour générer une molécule d'O<sub>2</sub>, donnée par l'absorption de 2 photons dans le visible ou proche IR.

Rappel : réaction redox



## 3 – Inspiration des cellules de type Grätzel

Des recherches sur la première étape du processus de conversion photosynthétique ont été menées, et la description détaillée de la structure du centre de réaction photosynthétique dans les bactéries mauves a été suivie par caractérisation cristallographique ainsi que par spectroscopie sub-picoseconde sur des unités LH de deux bactéries et sur des plantes plus complexes.

Un modèle simple est basé sur le centre de réaction (CR) d'une bactérie mauve. En particulier, ce système ne fait intervenir l'absorption que d'un seul photon contre deux pour les plantes plus complexes. Le transport électronique prend place dans le CR photosynthétique, qui est une protéine faisant intervenir plusieurs composants liés. L'électron

est excité par la lumière d'un état P à son état excité P\* (unité LH), puis successivement transféré (via le CR) à une quinone Q (figure 1-a).

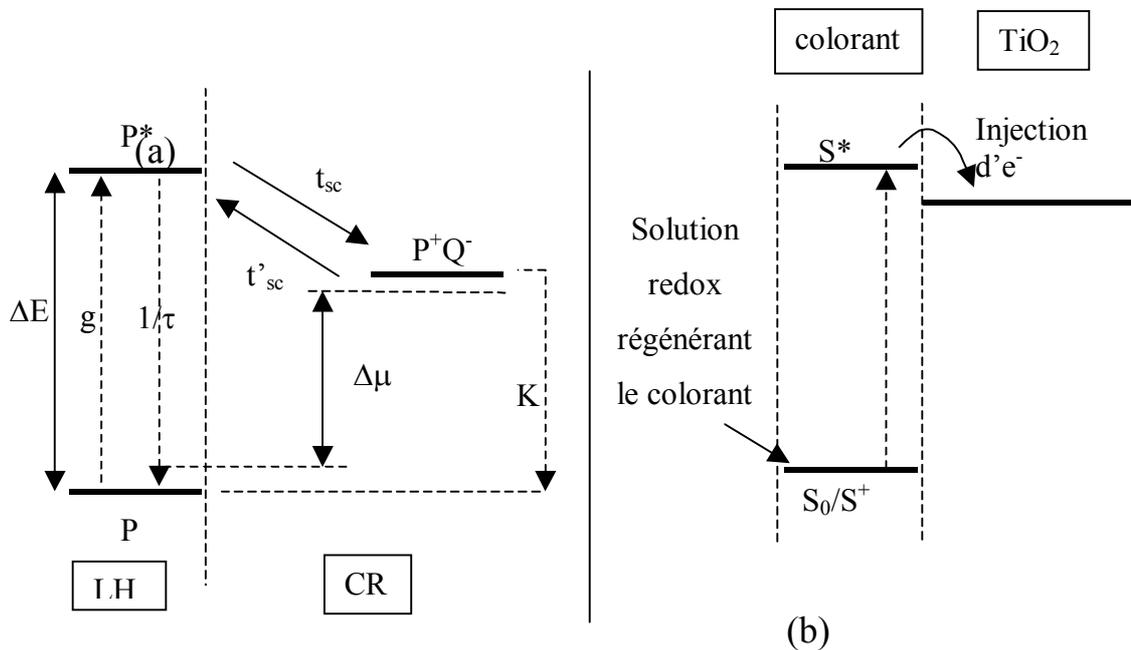


Figure 1 : Schéma énergétique (a) dans la photosynthèse, et (b) d'une cellule à colorant.

Dans le début 90, Grätzel amène le premier lien tangible entre photovoltaïque et photosynthèse en générant de l'électricité solaire avec des petites molécules (dye molecules) plutôt qu'avec des semi-conducteurs inorganiques. Ces petites molécules se voient en charge de l'unité LH, l'unité CR elle est matérialisée par une interface organique-métal (structure Shottky) ou une jonction de composés organiques de type n et p.

Une cellule électrochimique (PEC) de type Grätzel est composée d'une photoanode de TiO<sub>2</sub> et d'un colorant, et d'une électrolyte liquide sandwichées entre deux électrodes (figure 1-b). A la surface de l'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) est déposé une fine couche de colorant endossant le rôle d'unité LH. Cette antenne absorbe la lumière en excitant un électron qui passe à l'état excité S\*. Le TiO<sub>2</sub>, interprétant le centre de réaction photosynthétique, reçoit cet électron (la recombinaison à l'état fondamental S<sub>0</sub> est plus lente que le transfert vers le TiO<sub>2</sub>) qui est ensuite collecté aux électrodes. La solution redox sert à réduire le colorant oxydé.

Un autre exemple proche du procédé de la photosynthèse est l'application de fines couches organiques sur un substrat de Si [139]. Le rendement de conversion augmente d'un facteur 3 par rapport aux systèmes métal – Si de type Schottky, expliqué par la dissociation

des tâches absorption de la lumière (couche organique) et génération de charges (Si). Son rendement a été encore rehaussé par un système multi-couche organique recouvrant plus largement le spectre solaire.

## 4 – Similitudes

Cette corrélation photosynthèse-photovoltaïque va encore au-delà d'une seule similitude architecturale. Les lois qui gouvernent la photosynthèse sont similaires à celles du photovoltaïque.

En exprimant les diverses probabilités de résidence des électrons (état excité P\*, état fondamental P ou comme porteur libre à l'état P<sup>+</sup>Q<sup>-</sup>), une expression du taux de conversion énergétique de la photosynthèse K est :

$K = K_L - K_0 \left( e^{\frac{\Delta\mu}{k_B T}} - 1 \right)$ , où les taux de réaction  $K_L$  et  $K_0$  font intervenir la durée de vie  $\tau$  de l'état excité P\*, le taux de séparation des charges  $t_{sc}$ , la constante de Boltzman  $k_B$ , la température  $T$ , et respectivement le taux de photoexcitation  $g$ , et l'énergie d'excitation  $\Delta E$  de l'unité LH ( $\Delta\mu$  étant la différence de potentiel électrochimique entre l'espèce P<sup>+</sup> oxydée et la forme réduite de l'accepteur Q<sup>-</sup>).

Cette relation est non sans rappeler l'équation de Shockley ( $I = I_s \left[ \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] - I_{ph}$ , chapitre I, § III-3-a) mise en œuvre dans les cellules photovoltaïques, où  $K_L$  et  $K_0$  correspondent respectivement aux courants photogénéré  $I_{ph}$  et de saturation  $I_s$  dans l'obscurité.

On s'aperçoit aussi, en poussant l'analogie, que l'énergie maximale générée par électron est :  $\Delta\mu_{co} = k_B T \ln \left( 1 + \frac{K_L}{K_0} \right) = k_B T \ln \left( 1 + g \tau \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \right)$ .

En introduisant le taux de fluorescence  $\phi_f$  (qui est le taux de désexcitation si on exclut les transitions non-radiatives) on obtient une équation décrivant la production d'énergie dans la photosynthèse :  $\Delta\mu = \Delta\mu_{co} - k_B T \ln (1/\phi_f)$ .

Telles les caractéristiques I-V des cellules photovoltaïques,  $\Delta\mu$  décroît d'une valeur maximale  $\Delta\mu_{co}$  lorsque  $\phi_f = 1$ , jusqu'à une valeur nulle (« court-circuit ») pour  $\phi_f$  minimum.

Plus fabuleux encore, alors que pour les cellules solaires on doit adapter la résistance de charge leur permettant d'opérer à leur point de puissance maximale (soit une tension comprise entre 0 et  $V_{CO}$ ), les organismes « auto-gèrent » cette composante afin de développer des énergies avec un bon rendement de conversion. Il se pourrait que le centre de réaction donne les moyens nécessaires à ce dispositif de recherche de puissance maximale par un changement de la constante diélectrique (soit du champ électrique) dans la membrane photosynthétique [140].

Tant est si bien que, même dans les organismes les plus primitifs, le procédé de la photosynthèse (forte de ses millions d'années d'évolution) est capable de fournir des énergies comparables aux meilleures cellules solaires développées à ce jour, où des cellules photovoltaïques inorganiques en laboratoire avec des rendements supérieurs à 30 % sont réalisées (en production,  $\eta_e = 20$  %) [137]. Dans le cadre des cellules photovoltaïques organiques, il peut être intéressant d'appliquer un tel découplage des tâches entre absorption photonique, création des porteurs et collecte de ceux-ci, comme il est réalisé dans les appareils photosynthétiques.

## Annexe II – Dépôt de film de polyimide par VDP

### 1 - Introduction

Dans les années 60 les polymères, et plus particulièrement les polyimides, ont été largement employés dans le domaine du génie électrique en tant que couches de protection, diélectriques de condensateurs ou substrats souples pour les circuits électroniques. Avec la croissance du niveau d'intégration des circuits VLSI dans les années 80, de nouvelles techniques de dépôt ont vu le jour, afin d'obtenir des films polymères aux propriétés diélectriques convenables de l'ordre de la dizaine de  $\mu\text{m}$  d'épaisseur : spin coating, screen printing, spray coating [141][142]. Ces procédés, parce qu'ils font appel à un polymère en solution dans un solvant, peuvent altérer fortement les propriétés du matériau initial : pureté, problème d'adhérence sur substrat silicium, présence de micro bulles d'air, nécessité d'une étape de conversion à haute température.

Un procédé alternatif aux voies en solution est la coévaporation [90][143] (souvent référencée à tort comme CVD) des deux co-monomères constituants des polyimides (diamine et dianhydride aromatiques par exemple) suivant le schéma de la figure 1.

Les deux monomères, évaporés simultanément sous vide secondaire ( $P \sim 10^{-6}$  mbar), condensent sur le substrat en réagissant pour former un polymère (acide polyamique), qui est ensuite converti par une étape de recuit thermique en polyimide. L'évaporation des monomères se fait le plus généralement par effet Joule et le taux d'incidence de chacun des monomères en phase vapeur, ainsi que la vitesse de dépôt sur le substrat, sont contrôlés par des microbalances à quartz [144]. Ce procédé peut apporter de nombreux avantages par rapport aux voies en solution :

- absence d'impureté due aux solvants,
- pas de formation de bulles,
- épaisseurs parfaitement contrôlables des dépôts de la dizaine de nanomètres à quelques micromètres,
- orientation des chaînes macromoléculaires

- synthèse de structures polyimides spécifiques (insolubilité de certains monomères),
- texturation de couche tridimensionnelle [142].

Cette propriété peut être très avantageuse dans des technologies de haute intégration :

- Economie de matériau (couches tampons de guides optiques).
- Réalisation de couches directement enterrées (MEMs capacitifs variables).

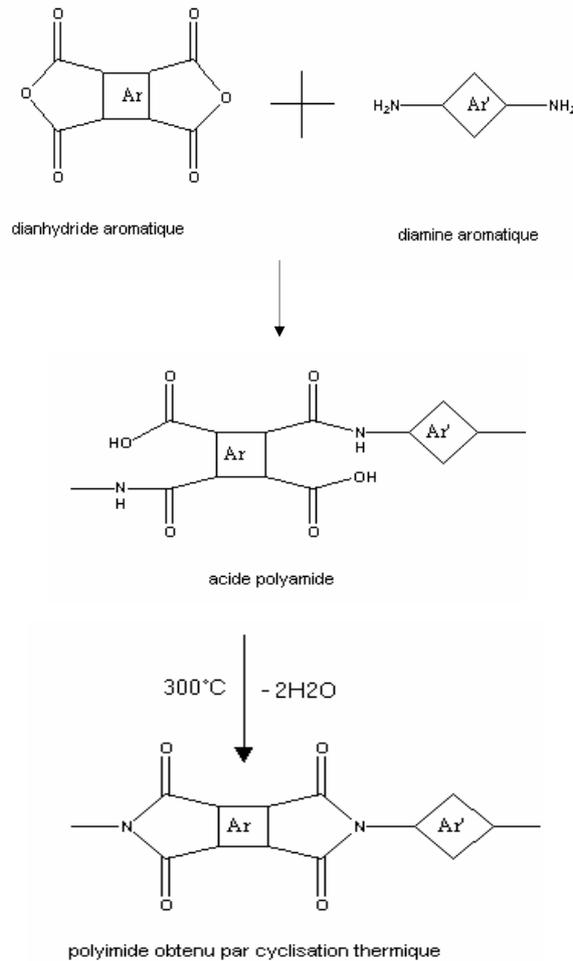


Figure 1 : obtention d'un polyimide par coévaporation.

Cette technologie présente par conséquent un intérêt certain dans le domaine des couches minces organiques.

Dans cette présente étude nous nous proposons de présenter les propriétés morphologiques (homogénéité, conformation) et optiques (spectroscopie d'absorption

infrarouge) de polyimides aromatiques (PMDA-ODA, 6FDA-ODA) obtenus par coévaporation.

## 2 - Conception et morphologie des films de polyimide obtenus par coévaporation

Les deux monomères sont évaporés simultanément de manière totalement contrôlés (selon les informations distillées au chapitre II) et forment un acide polyamique en raison de leurs extrémités réactives. Les films d'acide polyamique obtenus par ce dispositif sont ensuite convertis thermiquement en polyimide dans une enceinte sous vide primaire. Nous avons pu ainsi obtenir des films très homogènes sur des surfaces d'une dizaine de cm<sup>2</sup>, sur des substrats de silicium ou d'aluminium poli. Les épaisseurs des films, contrôlées par profilomètre Dektak après la conversion thermique, peuvent être choisies entre 100 nm et 5 µm: pour des épaisseurs plus importantes, la contenance en monomères des cellules d'évaporation et la capacité des quartz à suivre de telles épaisseurs s'avèrent insuffisantes. Des substrats de KBr et de CR39 ont été également utilisés pour les caractérisations optiques (spectres de transmission infrarouge et mesures d'indices respectivement). Des films auto supportés ont aussi été utilisés en caractérisation UV-visible.

L'homogénéité des films obtenus étant fortement dépendante de la régularité du taux d'incidence des monomères pendant la coévaporation, nous avons dû au préalable faire une étude de l'évaporabilité de chacun des monomères. Nous avons étudié 4 dianhydrides (PMDA, NTDA, BPDA et 6FDA, ce dernier monomère fluoré étant utilisé pour réaliser des polyimides de faible indice) et deux diamines (ODA et BDSA). Les courbes d'Arrhénius  $\ln(\text{taux d'incidence}) = f(1/T)$  présentent une caractéristique linéaire qui indique qu'aucun changement de phase des matériaux évaporés ne se produit aux températures d'évaporation que nous avons utilisées (autour de 230°C pour les dianhydrides et 160°C pour les diamines).

## 2-1 Méthode expérimentale

L'obtention de films de polyimides de fort poids moléculaire par coévaporation exige un bon contrôle de la stœchiométrie de ses constituants (dianhydride et diamine) de l'ordre de 1%. La détermination du taux d'incidence de chacune des molécules doit donc être déterminé et pouvoir être contrôlé pendant l'évaporation des films.

Deux méthodes peuvent être envisagées pour déterminer la vitesse de dépôt  $v_d$  des constituants :

- La méthode classique, dans le cas de l'évaporation des matériaux inorganiques, est de déterminer la masse de produit évaporé par unité de temps  $v_e$  et la répartition spatiale des molécules évaporées (Par exemple dans le cas d'une répartition isotrope des molécules évaporées  $v_d = v_e / \rho 2\pi R$ ,  $\rho$  étant la masse volumique et  $R$  la distance source-substrat). Cette méthode présente toutefois des inconvénients : elle ne permet pas un contrôle direct de  $v_d$  pendant l'évaporation et elle est difficilement applicable dans le cas de sources non ponctuelles ou dans le cas où la condensation joue un rôle prépondérant.
- La deuxième méthode, que nous avons choisie, consiste à contrôler l'épaisseur déposée par unité de temps  $e_d$  au lieu précis où sont placés les substrats, et de déterminer la densité du dépôt. Le taux d'incidence  $N$  en molécules/s.cm<sup>2</sup> est alors déterminé par :

$$N = e_d \cdot 10^{-7} \cdot d \cdot N_a / M,$$

$M$  étant la masse molaire de la molécule évaporée,  $d$  sa densité, avec  $e_d$  en nm/s. Une difficulté réside dans le fait que ce contrôle ne peut pas être fait à proximité du substrat dans le cas d'une coévaporation, la vitesse de dépôt de chaque constituant devant être déterminée indépendamment. Nous avons donc déterminé le taux d'incidence de chacun des constituants sur des quartz séparés, l'un à proximité de la source d'évaporation et l'autre à proximité du dépôt, selon la géométrie représentée figure 1. La comparaison des mesures obtenues sur Q3 (à proximité de l'échantillon) avec Q1 ou Q2 (à proximité des sources d'évaporation) détermine un « facteur de forme » qui nous permettra par la suite de connaître le taux d'incidence de chaque produit uniquement avec Q1/Q2.

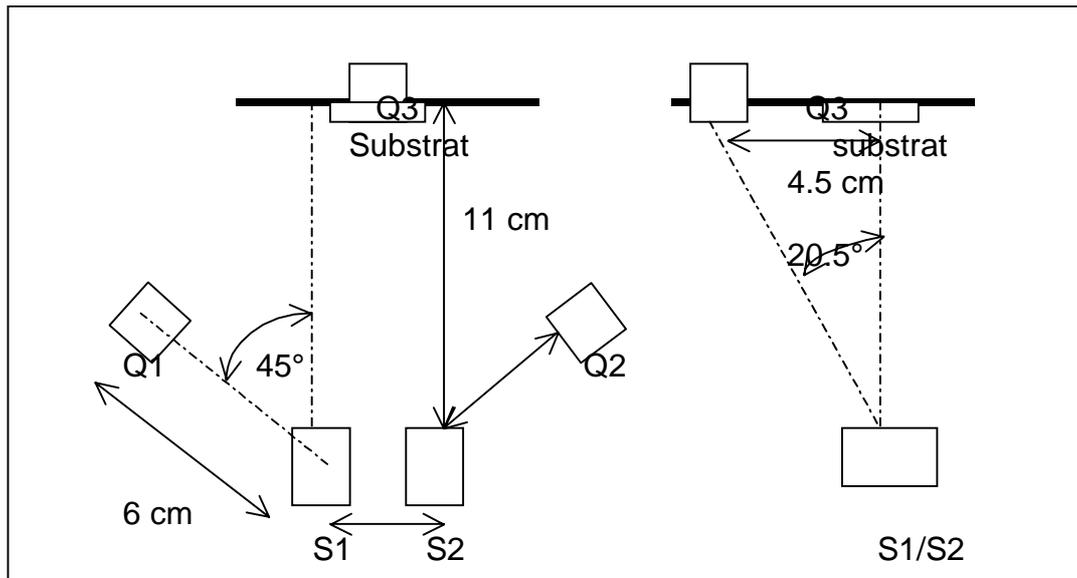


Figure 2 : géométrie du banc d'évaporation. (Q1, Q2, Q3 : quartz ; S1,S2 : sources d'évaporation).

## 2-2 Détermination de la densité des films déposés. Méthode itérative à l'aide des microbalances à quartz.

La fréquence de vibration d'un quartz diminue linéairement en fonction de l'épaisseur du matériau déposé, à condition que celle-ci ne soit pas trop élevée (dans ce cas cette fréquence est aussi caractéristique du matériau déposé) et que la température du quartz soit constante. L'épaisseur du dépôt est alors donnée par :

$$e_d = K \frac{d_q}{d_f} (T - T_0),$$

$d_q$  et  $d_f$  étant respectivement les densités du quartz et du film déposé,  $T$  la période du quartz en fin de dépôt et  $T_0$  la période propre du quartz. En programmant une densité supposée du film et en comparant l'épaisseur du dépôt mesurée (par profilomètre dans notre cas) avec celle calculée par le moniteur du quartz, il est possible, par itérations successives, d'ajuster la densité du film, jusqu'à ce que l'épaisseur calculée par le moniteur soit égale avec l'épaisseur réelle des dépôts. Cette méthode n'est toutefois rigoureuse que si l'on mesure l'épaisseur du dépôt sur le quartz lui-même : on évite ainsi l'effet d'un facteur forme et

surtout l'effet de la température dans le cas de molécules qui condensent. Du fait de l'état de surface des quartz, une grande incertitude existe sur l'épaisseur mesurée et une dizaine d'itérations successives sont nécessaires pour avoir une bonne approximation de la densité.

Par exemple, les densités ainsi déterminées sont de **1,2** pour le PMDA et **1,29** pour l'ODA.

Remarque : ces densités ont été déterminées sur Q3. En effet la densité des dépôts relevés sur les quartz Q1 et Q2 étaient nettement plus élevées (de l'ordre de 1,54 pour le PMDA). Par la suite nous n'avons pas tenu compte de cette différence qui a été englobée dans le facteur de correction géométrique.

## 2-3 Facteur de forme

Les premiers dépôts ont été effectués avec un refroidissement des quartz par circulation d'eau courante (entre 16°C et 18°C). Nous avons pu noter une importante condensation des matériaux évaporés sur les parties froides du banc d'évaporation, notamment au niveau des quartz Q1 et Q2. Dans ce cas (figure 3) le taux d'incidence relevé sur Q3 était inférieur d'un rapport  $\sim 4$  au taux relevé à proximité de la source d'évaporation (Q1).

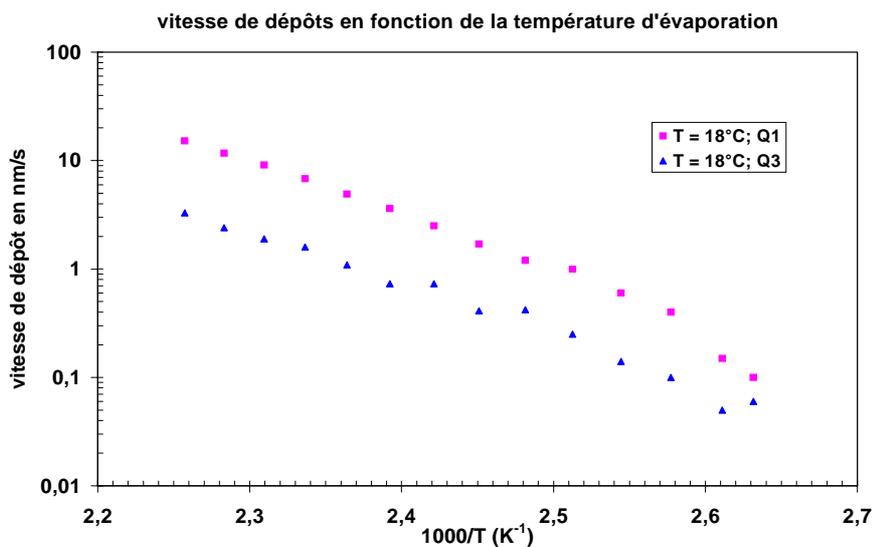


Figure 3 : vitesses de dépôt de Q1 et Q3 en fonction de la température d'évaporation

Par la suite nous avons remédié en partie à ce problème en réalisant une double régulation en température par circulation d'eau, l'une étant à 16°C au niveau du porte-substrat et du quartz Q3, l'autre à 38°C au niveau des Quartz Q1 et Q2. Les molécules évaporées condensent préférentiellement sur les parties froides, donc sur le porte-substrat.

Avec ces nouvelles conditions nous avons pu déterminer le facteur de correction géométrique des quartz en deux étapes :

1- en effectuant des évaporations simultanées sur une série d'échantillons (silicium) placés en ligne sur le porte substrat, nous avons tout d'abord établi une loi d'évolution de l'épaisseur des films assez proche de  $1/\cos^2\theta$  (à 5% près),  $\theta$  étant l'angle entre la normale à la source d'évaporation et l'axe substrat-source.

2- en relevant le rapport entre les épaisseurs de dépôts sur Q1/Q2 et Q3. Le facteur de correction à apporter sur les résultats donnés par les quartz Q1 et Q2 et un facteur **0,4**.

En tenant compte de la géométrie du banc (voir figure 1) et en supposant une loi de Knudsen pour le dépôt en  $\cos^2\theta/R^2$ , le facteur de correction géométrique devrait être de 0,493. L'écart relevé est expliqué par la différence de densité des dépôts sur Q1 ou Q2 et Q3.

## 2-4 Taux d'incidence de la PMDA et de l'ODA.

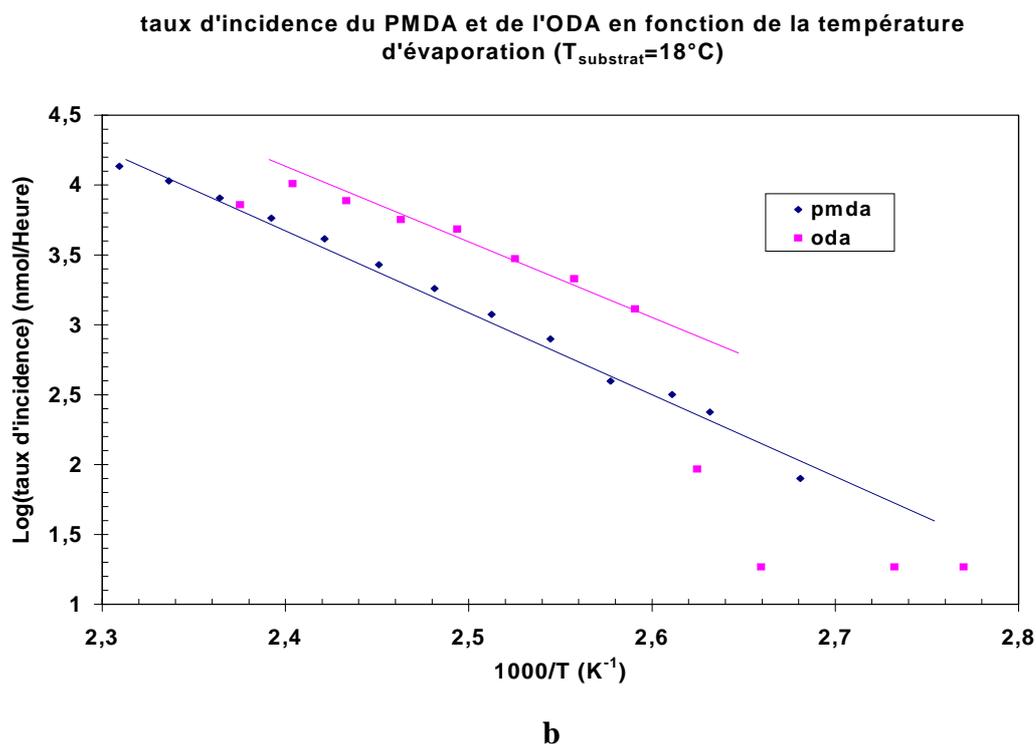
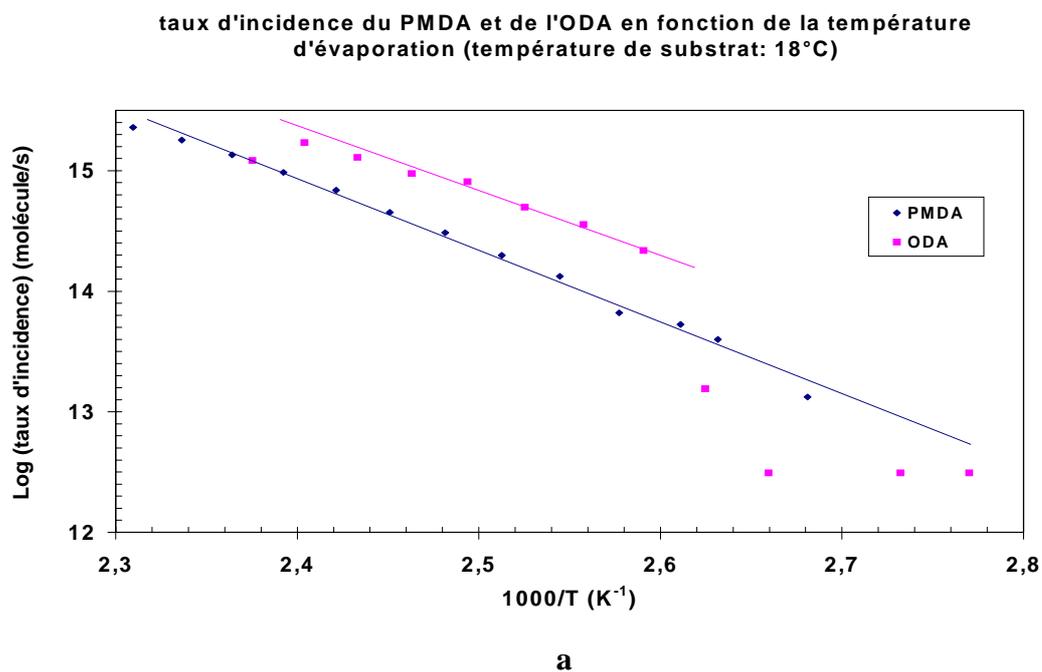


Figure 4 : taux d'incidence du PMDA et de l'ODA en fonction, de la température d'évaporation ; a : en molécules/sec ; b : en nmol/heure

Les taux d'incidence en fonction de la température d'évaporation sont donnés en molécules/s et en nmol/heure respectivement sur les figures 4-a et 4-b. Ces taux d'incidence sont directement exploitables au niveau du substrat (compte tenu du facteur de correction)

Nous pouvons remarquer sur cette figure un écart par rapport à une caractéristique purement exponentielle de l'évolution du taux d'incidence en fonction de la température d'évaporation. Cet écart pourrait être attribué au problème de condensation que nous avons rencontré. Toutefois, sur un domaine commun pour la PMDA et l'ODA (entre 110°C et 145°C) les vitesses de dépôt sont tout à fait contrôlables. Par exemple, pour une température d'évaporation de 130°C du PMDA, nous devons avoir une température d'évaporation de l'ODA de 118°C pour obtenir un taux d'incidence identique.

## 2-5 Taux d'incidence du BPDA, NTDA et BDSA

Nous présentons ici les paramètres les plus significatifs pour effectuer une coévaporation : la vitesse de dépôts donne une idée de la rapidité du procédé alors que le taux d'incidence est nécessaire pour le contrôle de la stœchiométrie des dépôts.

### α) BPDA

Nous pouvons remarquer dans le cas de l'évaporation de BPDA le comportement parfaitement linéaire de  $\log(\text{taux d'incidence})$  en fonction de  $1/T$  (figure 5). Cette molécule en effet ne passe à aucun moment par une phase liquide qui pourrait altérer ce comportement. C'est aussi avec cette molécule qu'ont été obtenues les meilleures conditions de reproductibilité des expériences.

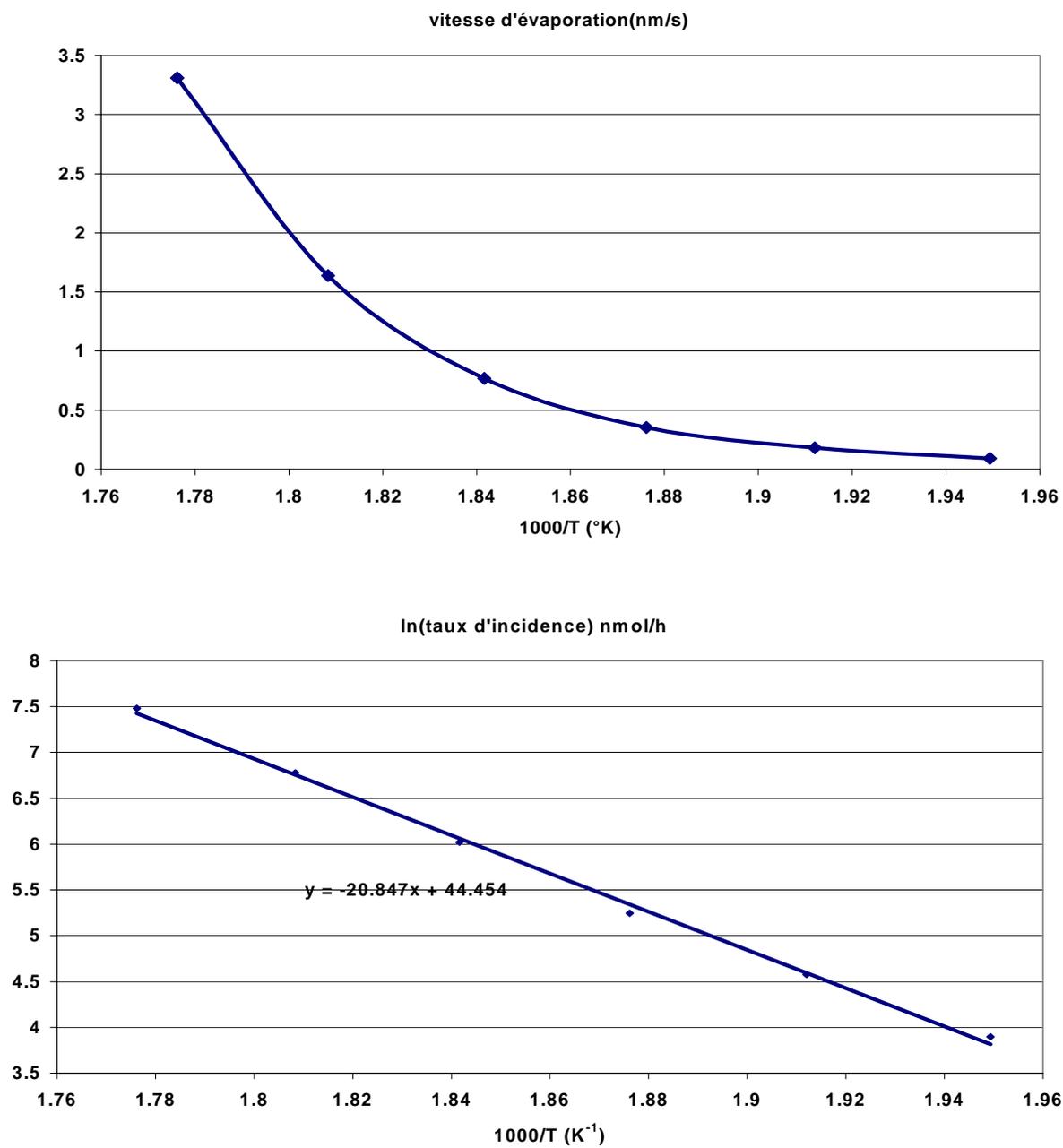


Figure 5 : Vitesse de dépôt et taux d'incidence de BPDA

β) NTDA

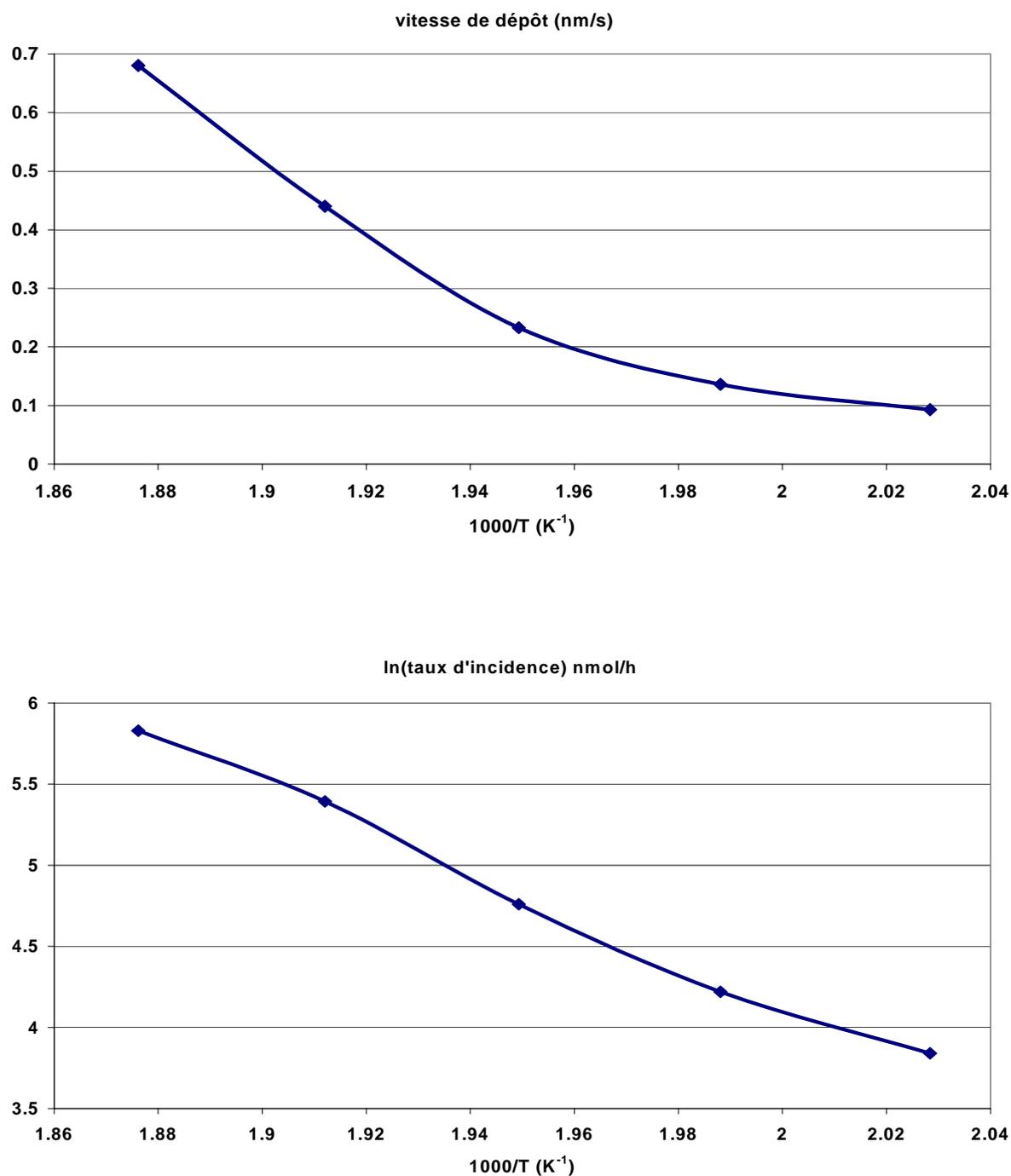


Figure 6 : Vitesse de dépôt et taux d'incidence de NTDA

Cette molécule présente une vitesse de dépôt (figure 6) deux fois plus importante que celle de la BPDA pour des températures d'évaporation comparables. Cela est expliqué en partie par la masse molaire plus faible de cette molécule. En fait, les dépôts présentent des

densités équivalentes ( $\sim 0.76$  et  $0.78$  pour NTDA et BPDA respectivement) et les taux d'incidence restent relativement similaires pour des températures comparables.

$\gamma$ ) BDSA

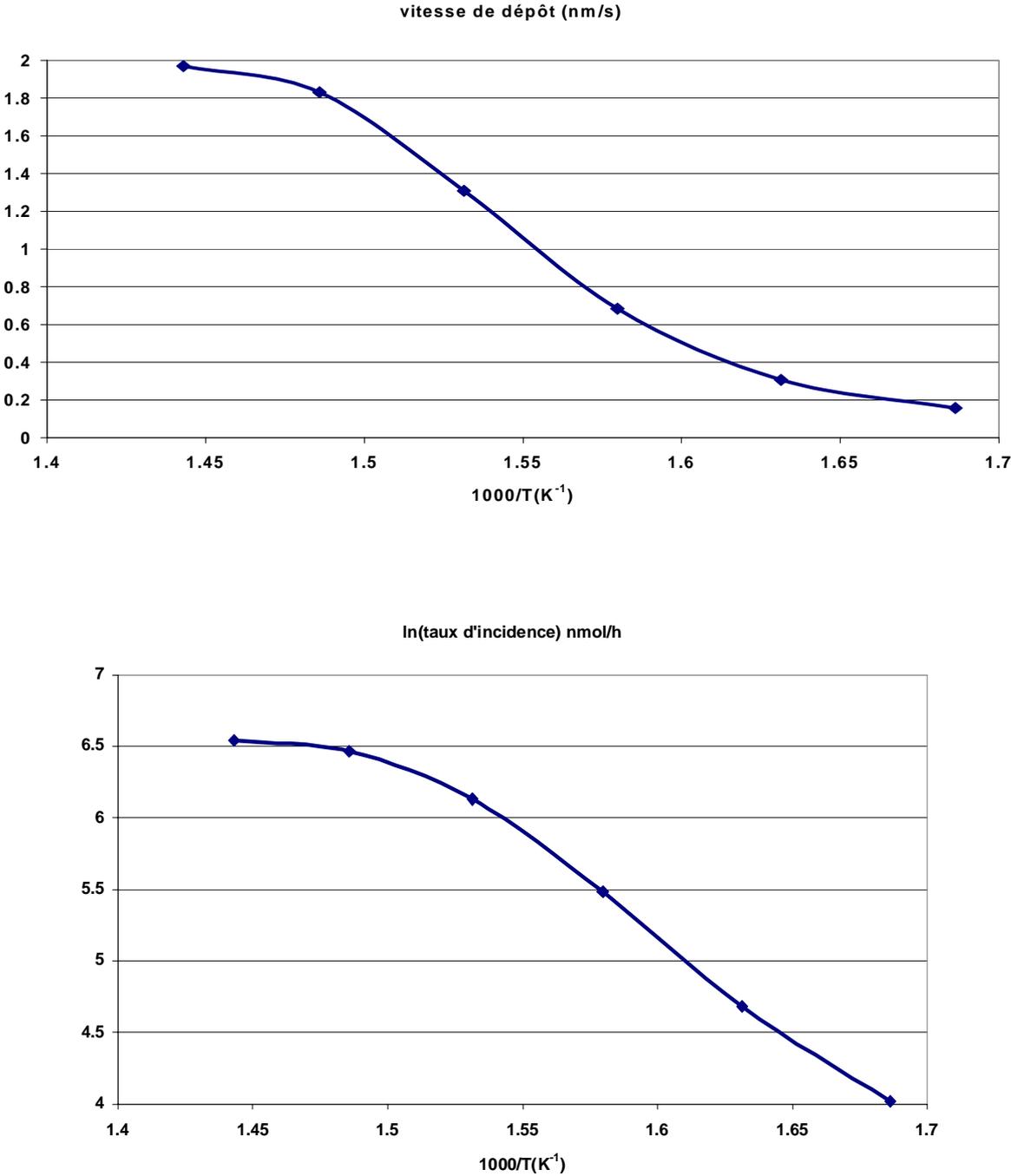
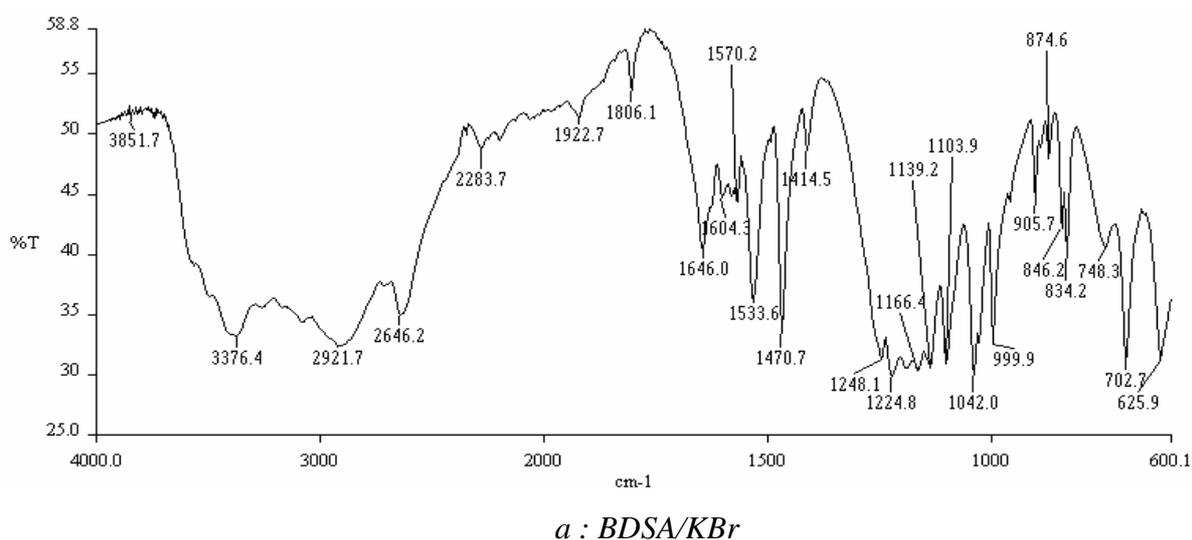
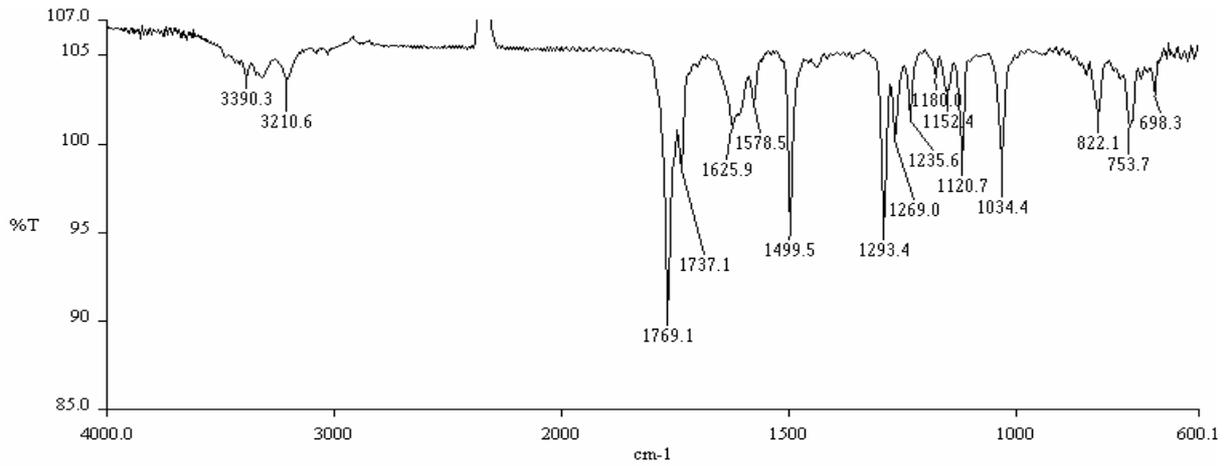


Figure 7 : Vitesse de dépôt et taux d'incidence de BDSA

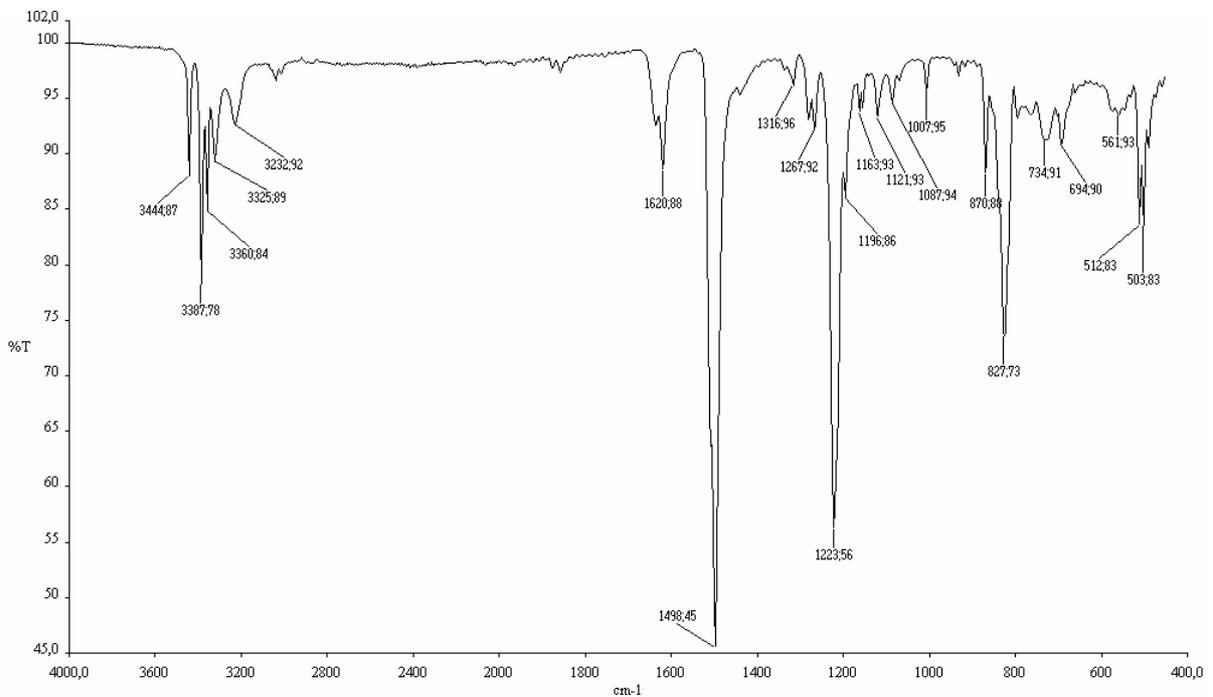
Compte tenu de la forte masse molaire de cette molécule, les taux d'incidence et les vitesses de dépôts sont comparables à ceux des molécules précédentes pour des températures beaucoup plus élevées (entre 300 et 400°C). Aux plus hautes températures on note une décroissance de la pente de  $\ln(\text{taux d'incidence}) = f(1/T)$ . Cette diminution est imputable à la désulfonation de la molécule. Le dépôt obtenu est alors brun alors que les monomères de départ présentaient une couleur verdâtre.

Toutefois il est possible d'évaporer la BDSA à des températures beaucoup plus faibles : il suffit de laisser dégazer à relativement basse température (~ 170°C) la BDSA pendant un temps suffisamment long (~ 1 heure). On peut obtenir alors des dépôts avec une vitesse d'évaporation d'environ 1.2 nm/s (alors que cette vitesse nécessite une température de 370°C dans les conditions de la figure 7). Le dépôt obtenu garde la couleur verdâtre caractéristique du monomère de départ. Nous reportons respectivement sur la figure 8-a, b et c les spectres infrarouges de la BDSA avant évaporation (compactée avec du KBr), après évaporation à 400°C et après évaporation à 170°C





*b : BDSA (évaporation à 400°C)*



*c : BDSA (évaporation à 170°C)*

Figure 8 : Spectres infrarouges de la BDSA avant (a) et après évaporation (b) et (c).

Sur ces spectres il est nettement visible que même pour l'évaporation à basse température (figure 8-c) les raies d'absorption caractéristiques des groupements  $\text{SO}_3\text{H}$  dans la région  $1150\text{-}1250\text{cm}^{-1}$  disparaissent, indiquant ainsi la désulfonation du produit évaporé.

## 2-6 Morphologie d'un film de polyimide fluoré

Une étude par MEB nous a montré que la morphologie des films obtenus est « conforme » plutôt que planaire. Cette propriété est visible sur la figure 3 où une épaisseur de 10  $\mu\text{m}$  de 6FDA-ODA déposée par co-évaporation révèle le même relief que le substrat (guide polyimide (6FDA-MPDA/DR1) d'une épaisseur de 1  $\mu\text{m}$ , gravé par RIBE [134] ).

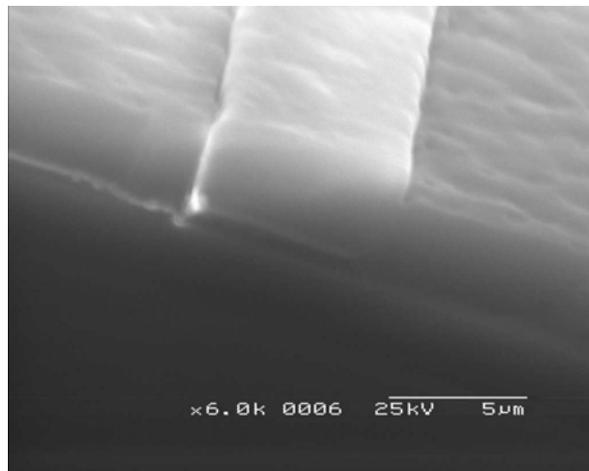


Figure 9 : Photographie MEB d'un dépôts de 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de 6FDA-ODA déposé sur un guide optique en polyimide gravé par RIBE de 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

Cette propriété est importante dans le cas de la réalisation de couches d'encapsulation de MEMs ou pour réaliser des membranes d'échange sur des microstructures tridimensionnelles.

### 3 - Suivi de l'imidisation des films de polyimide par spectroscopie infrarouge

Afin de contrôler la formation de l'acide polyamique sur le substrat puis sa conversion en polyimide pendant l'étape de recuit, la caractérisation infrarouge de films déposés sur substrats de KBr a été menée. L'imidisation des films a été suivie en utilisant les trois critères suivants, rencontrés le plus souvent dans la littérature [143][145][146] :

1. monomères n'ayant pas réagi :
  - pour les anhydrides carboxyliques : bandes d'absorption à 1850, 1780 et 1250  $\text{cm}^{-1}$ ,
  - pour les diamines aromatiques : bande d'absorption à 1620  $\text{cm}^{-1}$ ,
2. couplage amide de l'acide polyamique : bande d'absorption à 1650  $\text{cm}^{-1}$ ,
3. imidisation : bandes d'absorption à 1780, 1720 et 1370  $\text{cm}^{-1}$ .

Nous présentons les spectres de transmittance d'un échantillon témoin de PMDA-ODA coévaporé avec une stœchiométrie 1:1 sur la figure 10. Nous reportons successivement les spectres relevés immédiatement après le dépôt (figure 10-a), puis après avoir laissé le film à l'air libre pendant 5 heures (figure 10-b) et finalement après une étape de recuit thermique de 1 heure à 300°C. Malgré le respect de la stœchiométrie, on peut relever (figure 10-a) une importante présence de monomères n'ayant pas réagi lors du dépôt (absorption à 1850, 1780 et 1620  $\text{cm}^{-1}$ ), bien que la formation d'acide polyamique soit confirmée aussi par la présence d'un pic assez large à 1650  $\text{cm}^{-1}$ . Des coévaporations effectués avec des rapports dianhydride /diamine de 2:1 ou 1:2 ne nous ont cependant pas permis de relever une intensité de ces raies d'absorption plus forte. En revanche la formation d'acide polyamique continue à se produire graduellement si l'on place les échantillons à l'air libre comme l'atteste l'augmentation du pic d'absorption à 1650  $\text{cm}^{-1}$  (figure 10-b). Finalement l'imidisation, qui commence à se produire à l'air libre (apparition du pic à 1720  $\text{cm}^{-1}$  sur la figure 10-a), se parachève totalement après le recuit thermique à 300°C (figure 10-c). Nous avons pu noter que, dans le cas où l'acide polyamique se forme spontanément lors du dépôt (coévaporation de 6FDA et d'ODA par exemple), la conversion du film en polyimide peut se produire totalement même si l'on abaisse la température des recuits jusqu'à 200°C. Cela peut présenter un grand intérêt dans le cas de la réalisation de couches d'encapsulation de dispositifs

sensibles aux hautes températures (composants organiques notamment). En revanche, si la formation d'acide polyamique est relativement faible lors du dépôt, l'abaissement de la température de recuit ne permet pas d'effectuer l'imidisation du film, même avec des temps de recuit de l'ordre de la dizaine d'heures [135].

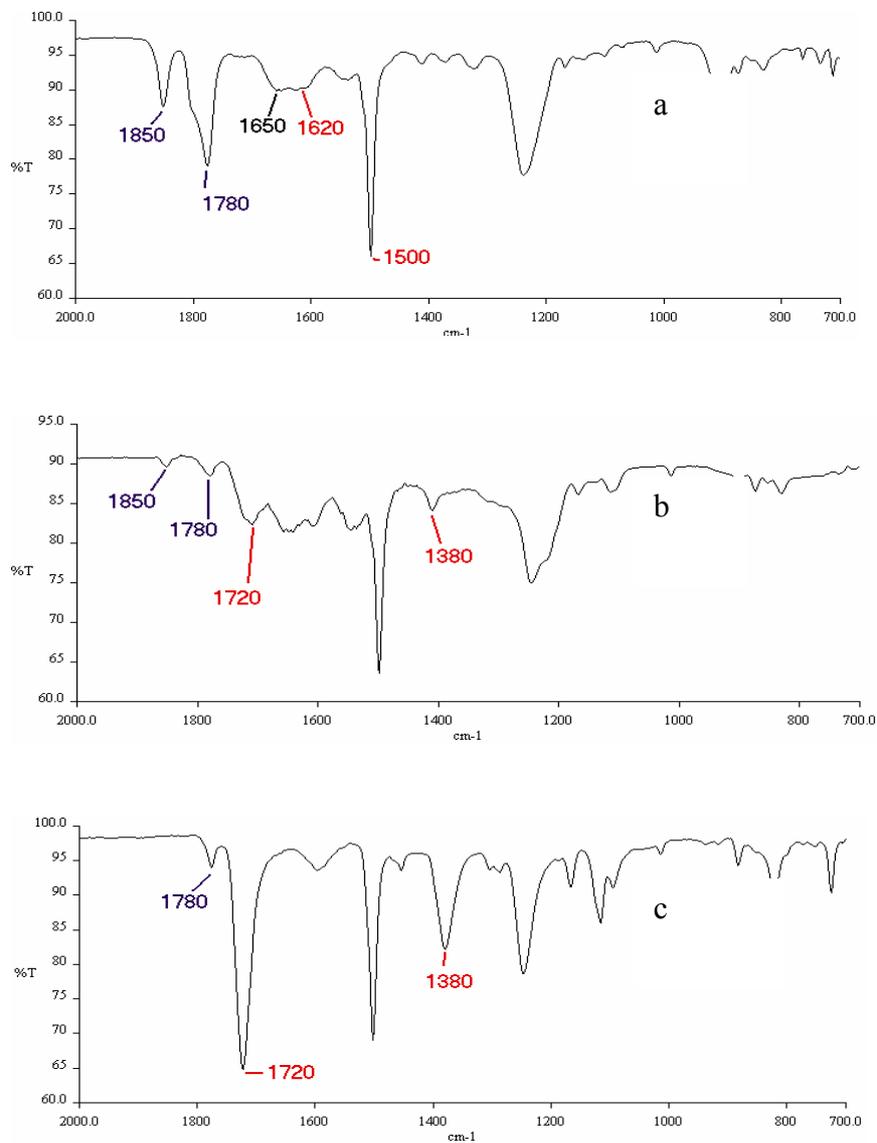


Figure 10 : spectres de transmittance infrarouge d'un film de PMDA-ODA  
a) acide polyamique après dépôt ; b) échantillon laissé à l'air libre pendant 5 heures ; c)  
échantillon après recuit de 300°C.

## 4 – Conclusion

Hormis les avantages de cette voie physique de dépôt cités en introduction, nous avons pu constater que l'on pouvait abaisser la température de l'étape de recuit thermique, nécessaire à la conversion de l'acide polyamique formé lors du dépôt en polyimide, pourvu que les monomères soient suffisamment réactifs (le processus d'imidisation s'opérant même avant un traitement thermique). Cet avantage est d'un grand intérêt pour la protection des couches préexistantes à ce dépôt, si elles sont sensibles aux hautes températures (composants organiques). D'autre part, cet abaissement de température peut aussi permettre une plus grande souplesse de fonctionnalisation des monomères, les groupements greffés étant eux aussi souvent sensibles aux hautes températures.

Il est aussi à noter que si bien que les noyaux des dianhydrides et/ou diamines aient des dispositions optoélectroniques, il reste tout à fait envisageable de concevoir une couche active complète ou partielle à base d'un film de polyimide obtenue par VDP.

## Annexes III – Molécules mises en oeuvre

Dans cette partie sont présentées les diverses molécules mises en place dans nos systèmes photovoltaïques et d'encapsulation. Il est représenté principalement les courbes d'évaporation propres à notre bâti d'expérimentation.

Il est important de noter que dans le cadre de co-évaporation de molécules, nous prenons des rapports moléculaires entre les deux composés évaporés simultanément.

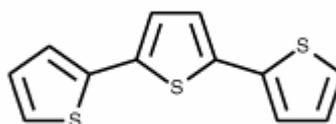
Pour ceci, nous avons besoin de la masse molaire du composé  $M$  (g/mol), le nombre d'Avogadro ( $6,02 \cdot 10^{23}$ ), la densité ( $d$ ) du produit et le facteur géométrique  $f$  (par rapport au substrat) sur le quartz avec lequel nous veillons au suivi, et sa vitesse de dépôt  $v_d$  en nm/s. Nous obtenons alors les taux d'évaporation de nos molécules :

- Taux d'évaporation en molécules/s :  $n_1 = \frac{d \times f \times 6,02 \cdot 10^{23}}{M \times \frac{0,01}{v_d \times 10^9}}$

- Le taux en nmol/h est :  $n_2 = n_1 \times \frac{3600}{6,02 \cdot 10^{14}}$

# 1- Terthiophène

Nom usuel	$\alpha$ -3T (2,2':5',2''-Terthiophene)
Nom complet	2,5-Di(2-thienyl)thiophène
Formule chimique	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> S <sub>3</sub>
Poids moléculaire	248,29 g/mol
Température de sublimation (10 <sup>-6</sup> mbar)	80°C

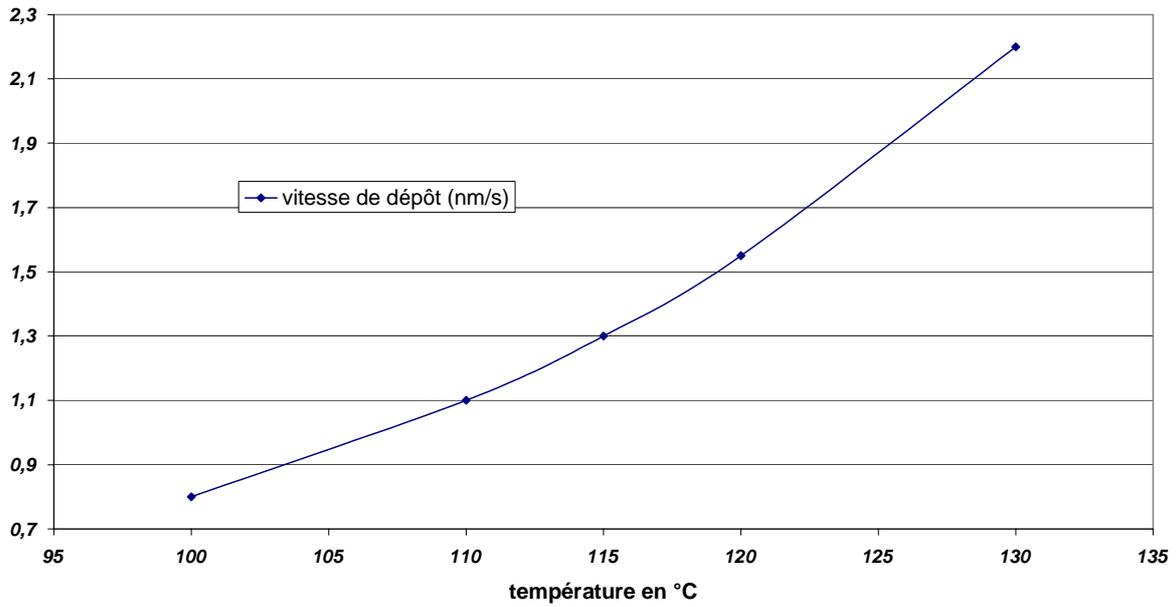


Paramètres de dépôt	Quartz du haut	Quartz du bas
Densité	1,4	1,8
Facteur géométrique	1,2	0,8

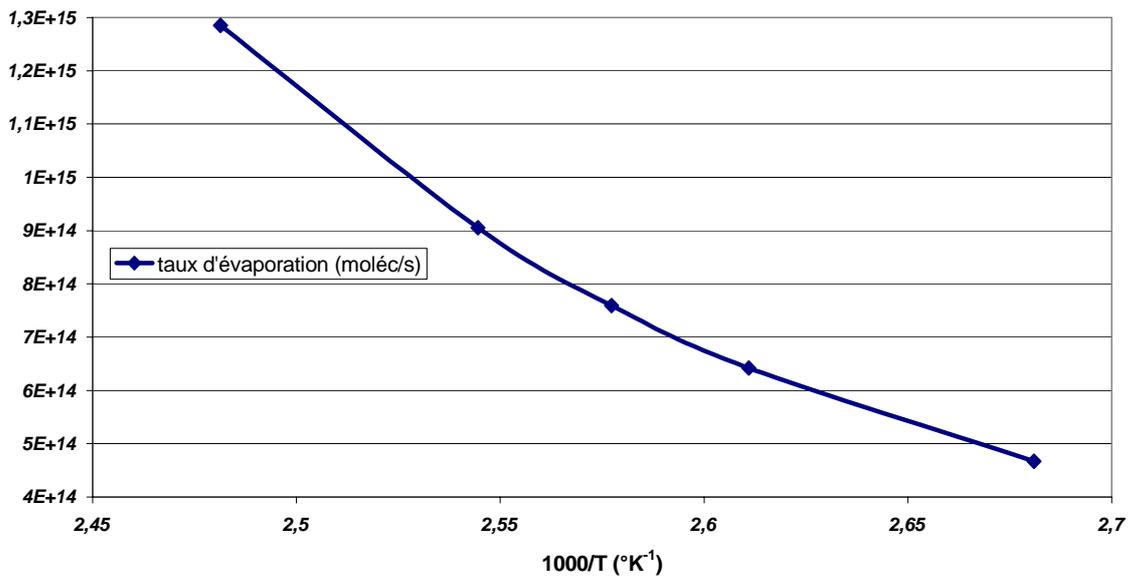
Le 3T nous a été fourni par le laboratoire de chimie LPPI de Cergy-Pontoise et n'a pas subi de purification. Durant sa mise en place et les essais de dépôt par sublimation, les écueils furent nombreux, révélant le défi à déposer une molécule de faible poids moléculaire, et d'une faible pureté, conduisant à une température de sublimation dans nos gammes de vide en dessous de 100°C, et un passage quasi-continu par une phase liquide, nous obligeant à sacrifier une sonde de température en brasant celle-ci au fondement de la nacelle d'évaporation. Ce changement de phase ayant une incidence déplorable sur la qualité du vide, une montée progressive et lente de la température fut appliquée.

Ainsi il a pu être tracé les courbes de taux d'évaporation du terthiophène

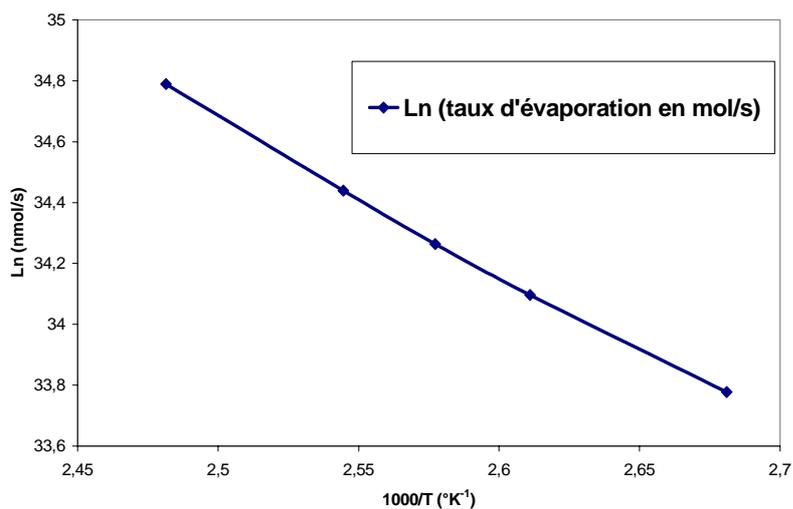
vitesse de dépôt (nm/s)



Taux d'évaporation du terthiophène en molécule/sec



Ces courbes de taux d'évaporation démontrent un excellent comportement malgré les difficultés rencontrées en appréciant l'aspect linéaire de la courbe du logarithme du taux d'évaporation n'indiquant aucun passage à l'état liquide lors de l'étape de sublimation.



## 2- Sexithiophène

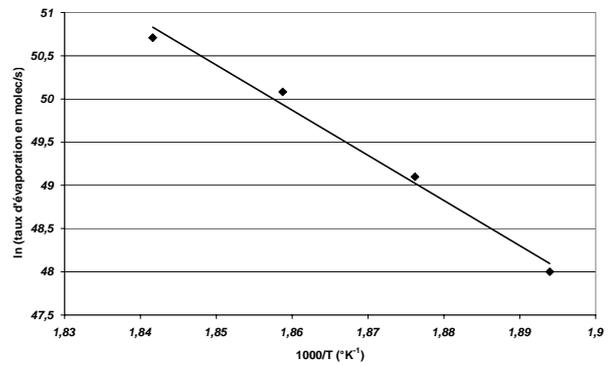
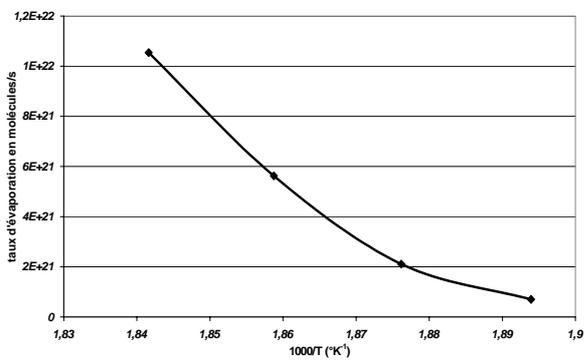
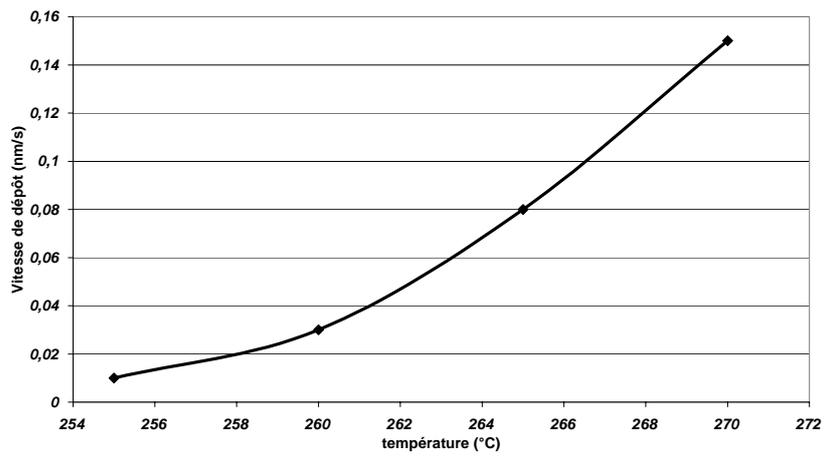
Notation usuelle	$\alpha$ -6T
Nom complet	$\alpha$ -sexithiophène
Formule chimique	C <sub>24</sub> H <sub>14</sub> S <sub>6</sub>
Poids moléculaire	494,76 g/mol
Température de sublimation (10 <sup>-6</sup> mbar)	230°C



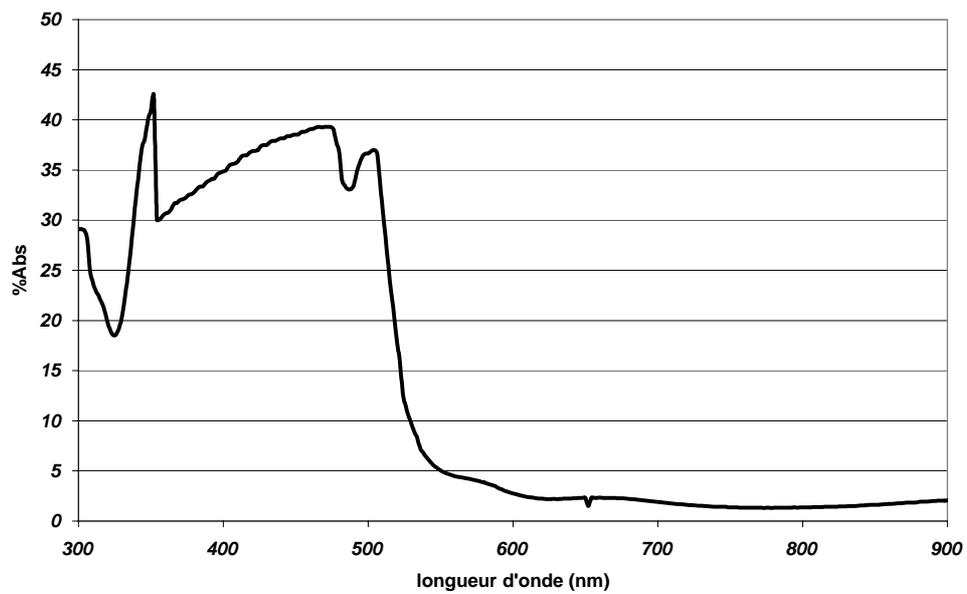
Paramètres de dépôt	Quartz du haut	Quartz du bas
Densité	1,8	1,65
Facteur géométrique	1,3	0,35

Comme le 3T, le 6T nous a aussi été fourni par le laboratoire de chimie LPPI de Cergy-Pontoise et n'a pas été purifié. Le sexithiophène est une molécule beaucoup plus aisée à déposer par rapport au 3T du fait de son plus fort poids moléculaire.

## Courbes d'évaporation :

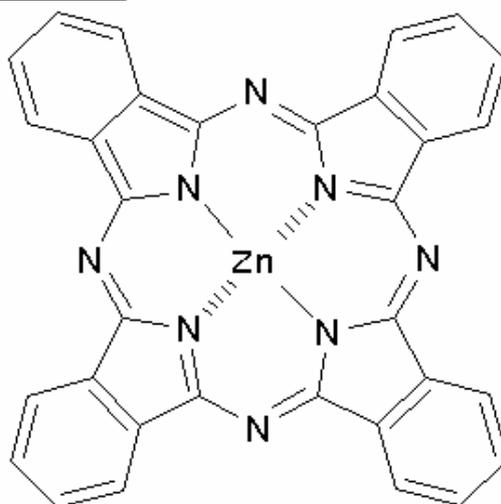


## Spectre d'absorption



### 3- Phtalocyanine de zinc

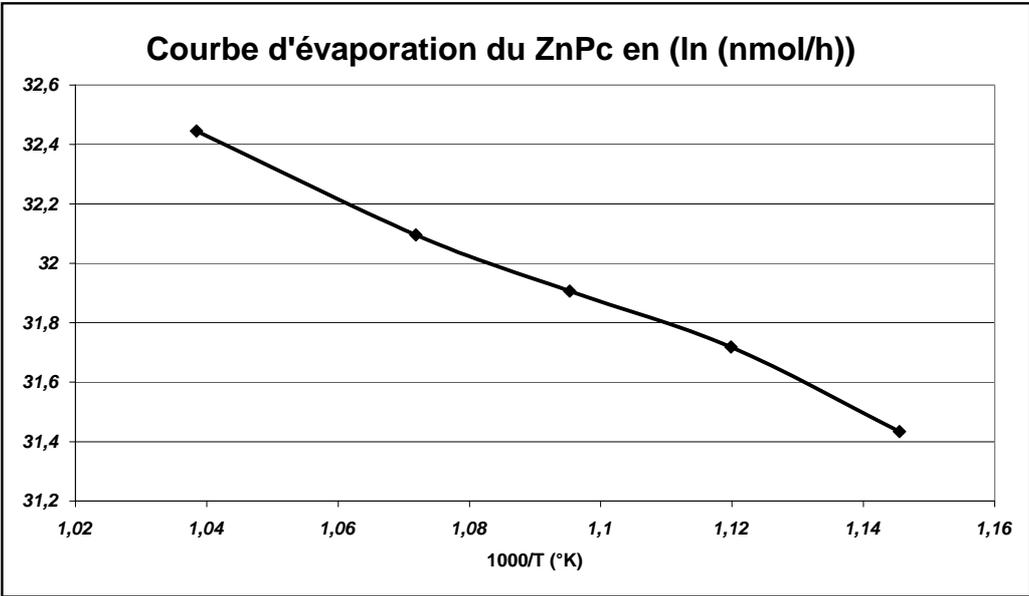
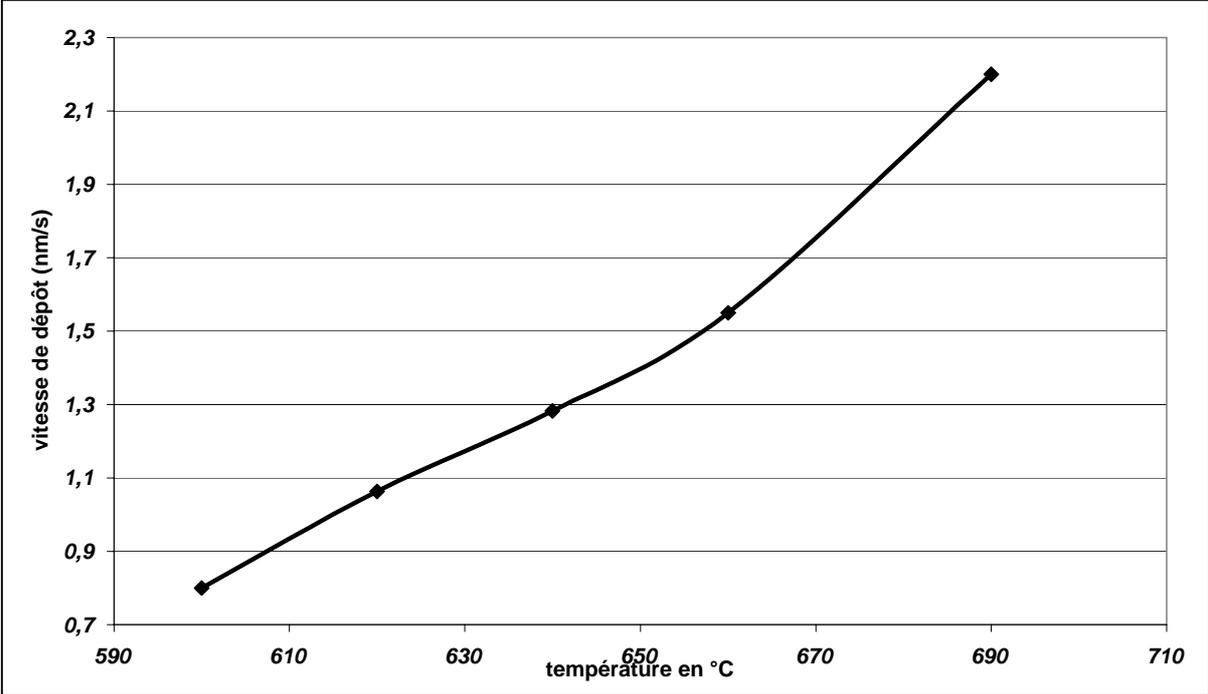
Nom usuel	ZnPc
Nom complet	Phtalocyanine de zinc
Formule chimique	$C_{32}N_8H_{16}Zn$
Poids moléculaire	577,4 g/mol
Température de sublimation ( $10^{-6}$ mbar)	420°C



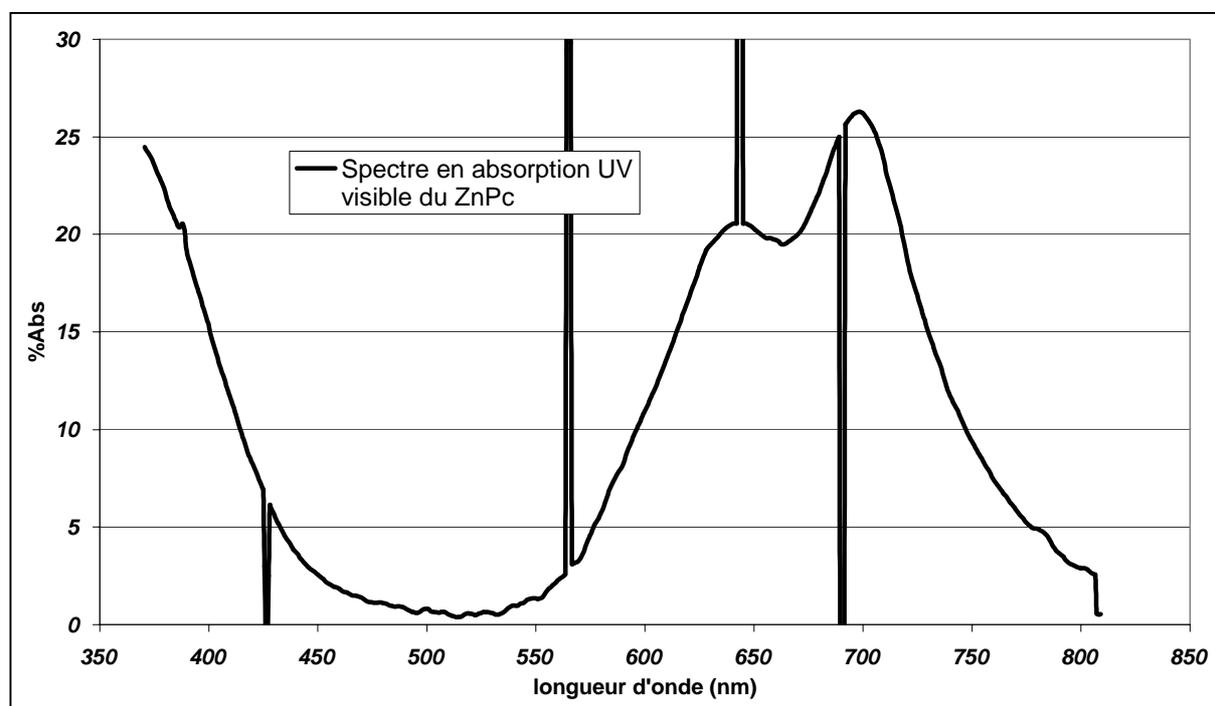
Paramètres de dépôt	Quartz du haut	Quartz du bas
Densité	0,78	1,12
Facteur géométrique	1,45	0,48

Le ZnPc provient de chez Aldrich et a une pureté de 97%.

Courbes d'évaporation

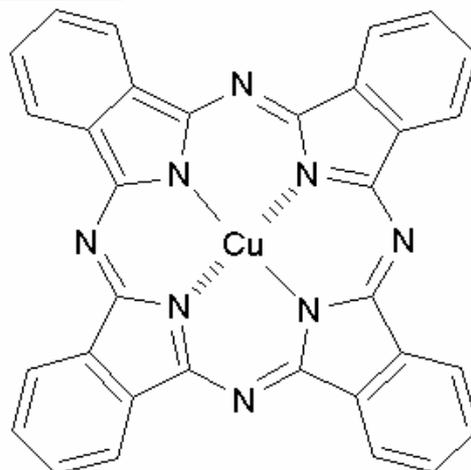


# Spectre d'absorption



## 4- Phtalocyanine de Cuivre (II)

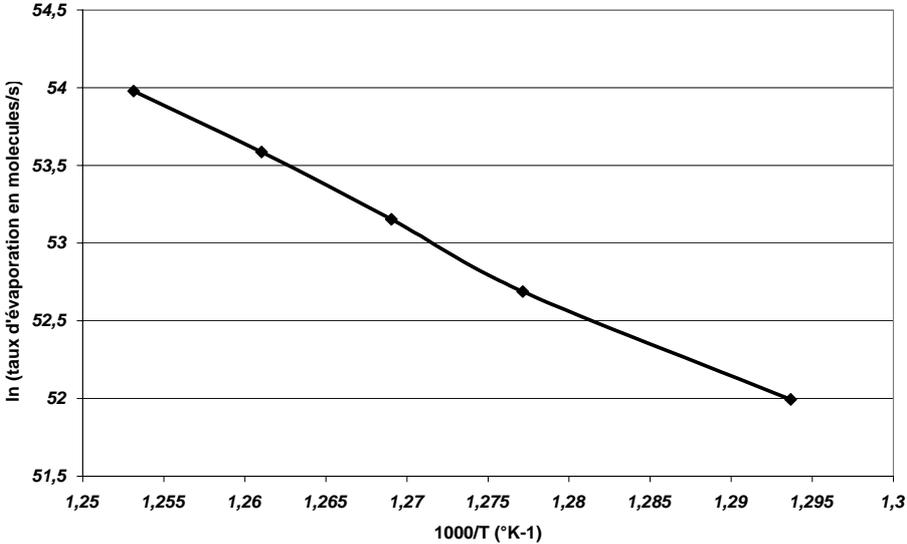
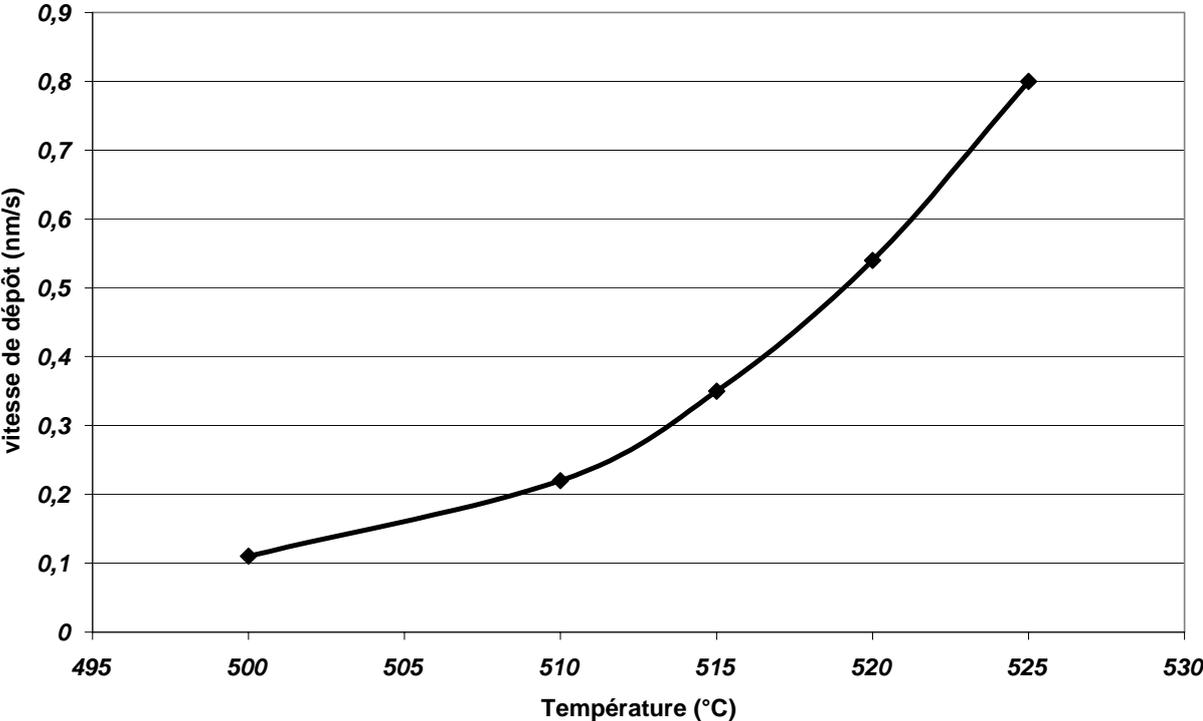
Nom	CuPc
Nom complet	Phtalocyanine de cuivre
Formule chimique	$C_{32}H_{16}N_8Cu$
Poids moléculaire	575,5 g/mol
Température de sublimation ( $10^{-6}$ mbar)	420°C



Paramètres de dépôt	Quartz du haut	Quartz du bas
Densité	0,97	1,06
Facteur géométrique	1,20	0,32

Cette phtalocyanine provient aussi de chez Aldrich, mais démontre une plus grande pureté (99,9%) que la ZnPc

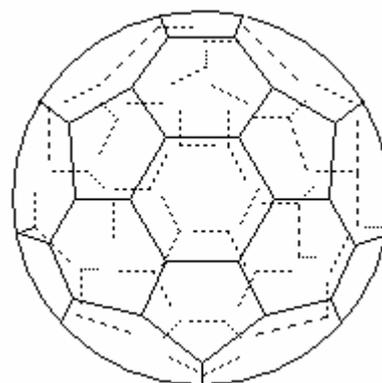
Courbe d'évaporation



Vitesse et taux d'évaporation du CuPc,  $v_d(\text{nm/s})=f(T)$  et  $T(\text{molécules/s})=f(T)$ .

## 5- C<sub>60</sub>

Notation usuelle	C <sub>60</sub>
Nom complet	buckminsterfullerene
Formule chimique	C <sub>60</sub>
Poids moléculaire	720,64 g/mol
Température de sublimation (10 <sup>-6</sup> mbar)	420°C

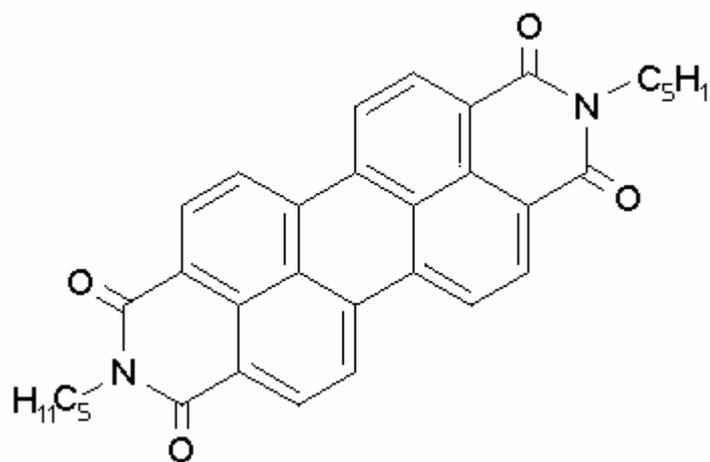


Paramètres de dépôt	Quartz du haut	Quartz du bas
Densité	1,27	0,85
Facteur géométrique	1,85	0,4

Ce fullérène a été commandé chez MER Corp., avec une pureté de 99,5-99,9 %. Plus de détails quant à ses paramètres de dépôt sont donnés au chapitre III, § II-2.

## 6- PPTC

Notation usuelle	PPTC
Nom complet	N, N' – pentyl-3,4,9,10- pérylène tetracarboxylic
Formule chimique	$C_{32}H_{30}N_2O_4$
Poids moléculaire	506 g/mol
Température de sublimation ( $10^{-6}$ mbar)	250°C

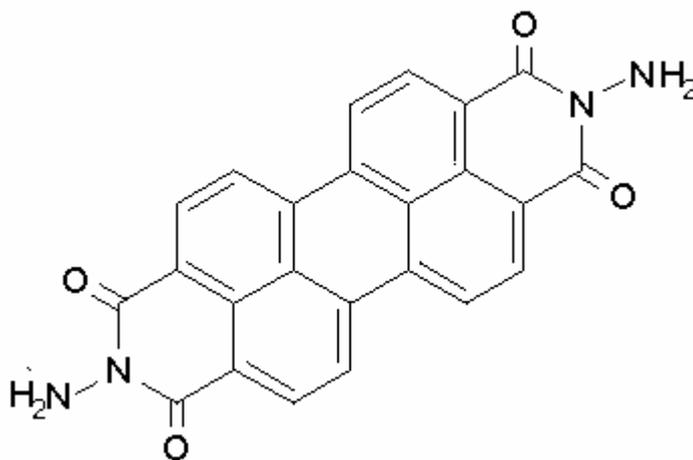


Paramètres de dépôt	Quartz du haut	Quartz du bas
Densité	1	1
Facteur géométrique	1,1	0,5

Matériau fourni par le laboratoire CIMMA d'Angers.

## 7- DNPTC

Notation usuelle	DNPTC
Nom complet	N, N' – diamino-3,4,9,10- pérylène tetracarboxylic
Formule chimique	C <sub>24</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
Poids moléculaire	418 g/mol
Température de sublimation (10 <sup>-6</sup> mbar)	350°C

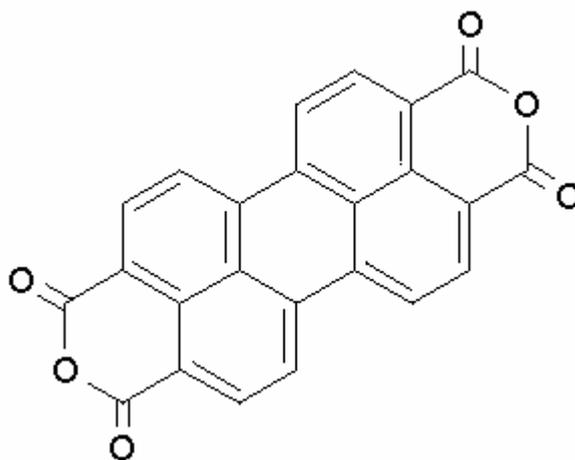


Paramètres de dépôt	Quartz du haut	Quartz du bas
Densité	1	1,4
Facteur géométrique	1,4	0,75

Matériau fourni par le laboratoire CEA/DSM/DREMC/SI3M/PLMS de Grenoble.

## 8- PTCDA

Notation usuelle	PTCDA
Nom complet	Pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylic dianhydride
Formule chimique	$C_{24}H_8O_6$
Poids moléculaire	392 g/mol
Température de sublimation ( $10^{-6}$ mbar)	300°C

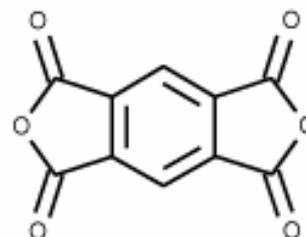


Paramètres de dépôt	Quartz du haut	Quartz du bas
Densité	0,5	0,85
Facteur géométrique	1,5	1

Matériau fourni par le laboratoire CEA/DSM/DREMC/SI3M/PLMS de Grenoble.

## 9- PMDA

Notation usuelle	PMDA (Pyromellitic dianhydride)
Nom complet	Benzene – 1, 2, 4, 5 – tetracarboxylic anhydride
Formule chimique	$C_{10}H_2O_6$
Poids moléculaire	218,12 g/mol
Température de sublimation ( $10^{-6}$ mbar)	120°C

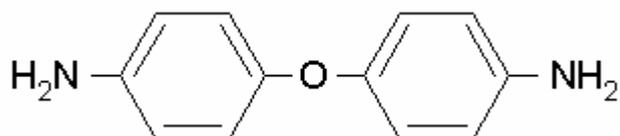


Paramètres de dépôt	Quartz du haut	Quartz du bas
Densité	1,19	1,13
Facteur géométrique	1,15	0,49

Matériau fourni par le CEA Le Ripault.

## 10- ODA

Notation usuelle	ODA (4, 4' – oxydianiline)
Nom complet	4, 4' – diaminodiphenyl Ether
Formule chimique	$\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$
Poids moléculaire	200,24 g/mol
Température de sublimation ( $10^{-6}$ mbar)	100°C



Paramètres de dépôt	Quartz du haut	Quartz du bas
Densité	0,55	0,65
Facteur géométrique	1,3	0,49

Matériau fourni par le CEA Le Ripault.

## Annexe IV – VDP de PPX

Obstacle prédominant à la réalisation de composants organiques optoélectroniques, la durée de vie des systèmes reste encore un large domaine d'expérimentation à l'heure actuelle. Comme nous avons pu le rencontrer précédemment, la technique de dépôt de polymère par VDP profite d'avantages notables. On reporte ici un autre type de VDP de poly(para-xylylene) (PPX-n) et poly(dichloro-para-xylylene) (PPX-C).

Cette technique de dépôt (illustrée figure 1) fait intervenir des monomères de para-cyclophane que l'on sublime, puis que l'on pyrolyse en espèces réactives à des températures de l'ordre de 650°C puis se condensent en polymérisant sur un substrat maintenu à basse température [147].

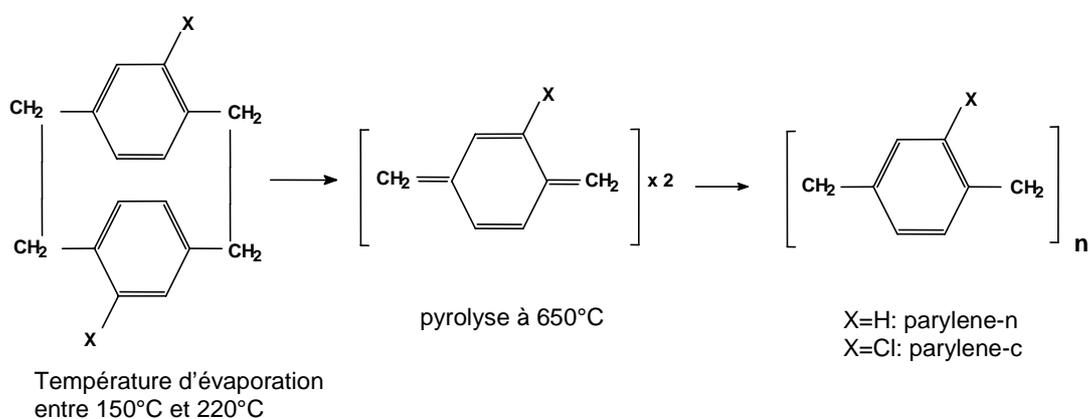


Figure 1 : cycle de polymérisation du para-cyclophane.

## I - Mise en place expérimentale

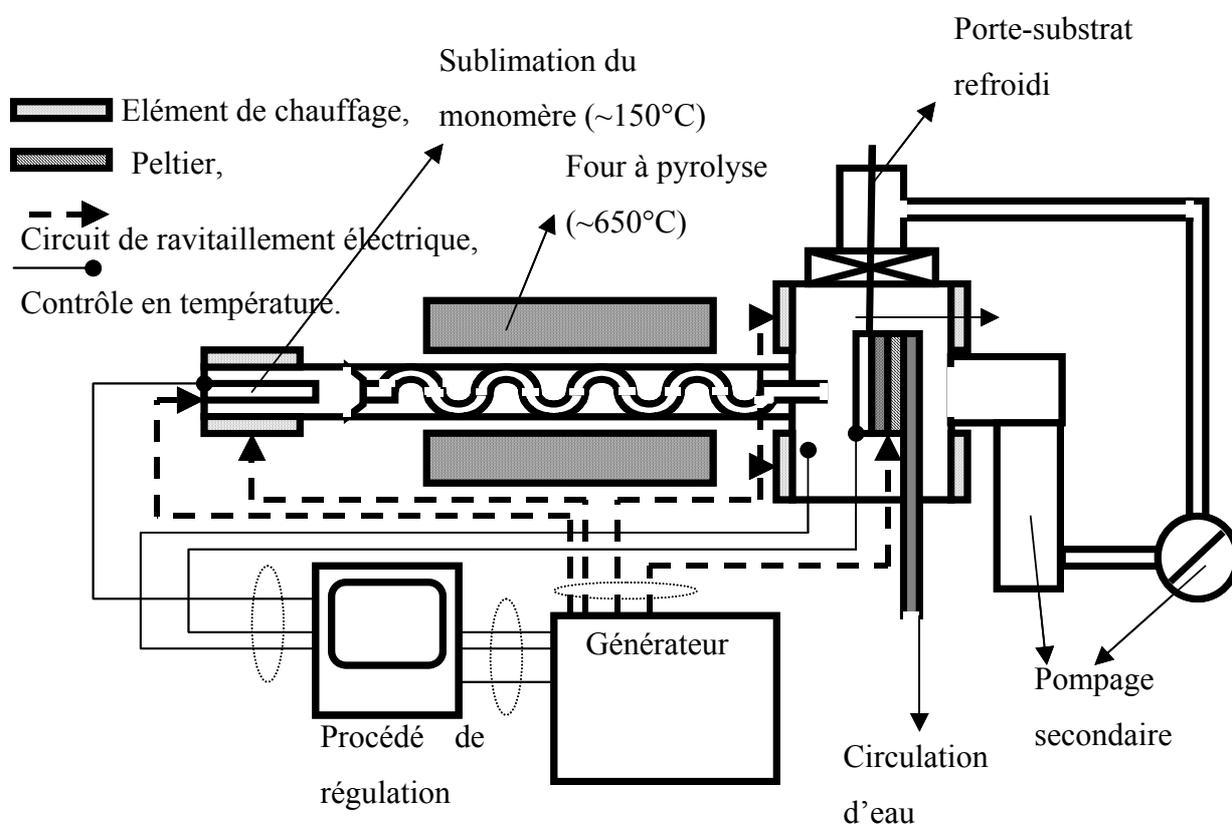


Figure 2 : schéma du système de VDP du polyparaxylylène.

Les monomères sont sublimés vers 150°C dans une nacelle du même type que celle utilisée dans notre premier banc d'évaporation. Au niveau de cette nacelle, il a été disposé une large bague de chauffage sur le tube principal. Une température de 140°C est appliquée pour éviter toute condensation du monomère à ce niveau. Les monomères en phase gazeuse sont acheminés à travers un serpentin constrict dans un four à pyrolyse tubulaire. Ce serpentin a été disposé afin d'augmenter le temps de transit des monomères dans le four à pyrolyse, permettant une scission totale de toutes les molécules de para-cyclophane. Les molécules réactives se condensent ensuite préférentiellement sur le substrat refroidi par effet Peltier (vers -2°C) que sur l'enceinte qui elle est maintenue à 45°C par des bagues de chauffage, afin d'éviter la condensation sur les parois, soit la perte du produit à déposer.

Les températures de la nacelle, de l'enceinte et du Peltier sont asservies par notre régulateur de procédé Eurotherm.

Afin d'améliorer la condensation sélective des molécules au niveau du substrat, le porte-substrat s'est vu « drapé » d'un tube de PVC et de son couvercle. Ce système sert ainsi de barrière thermique au Peltier, si bien que les molécules ne peuvent rencontrer un point de condensation froid que sur le substrat.

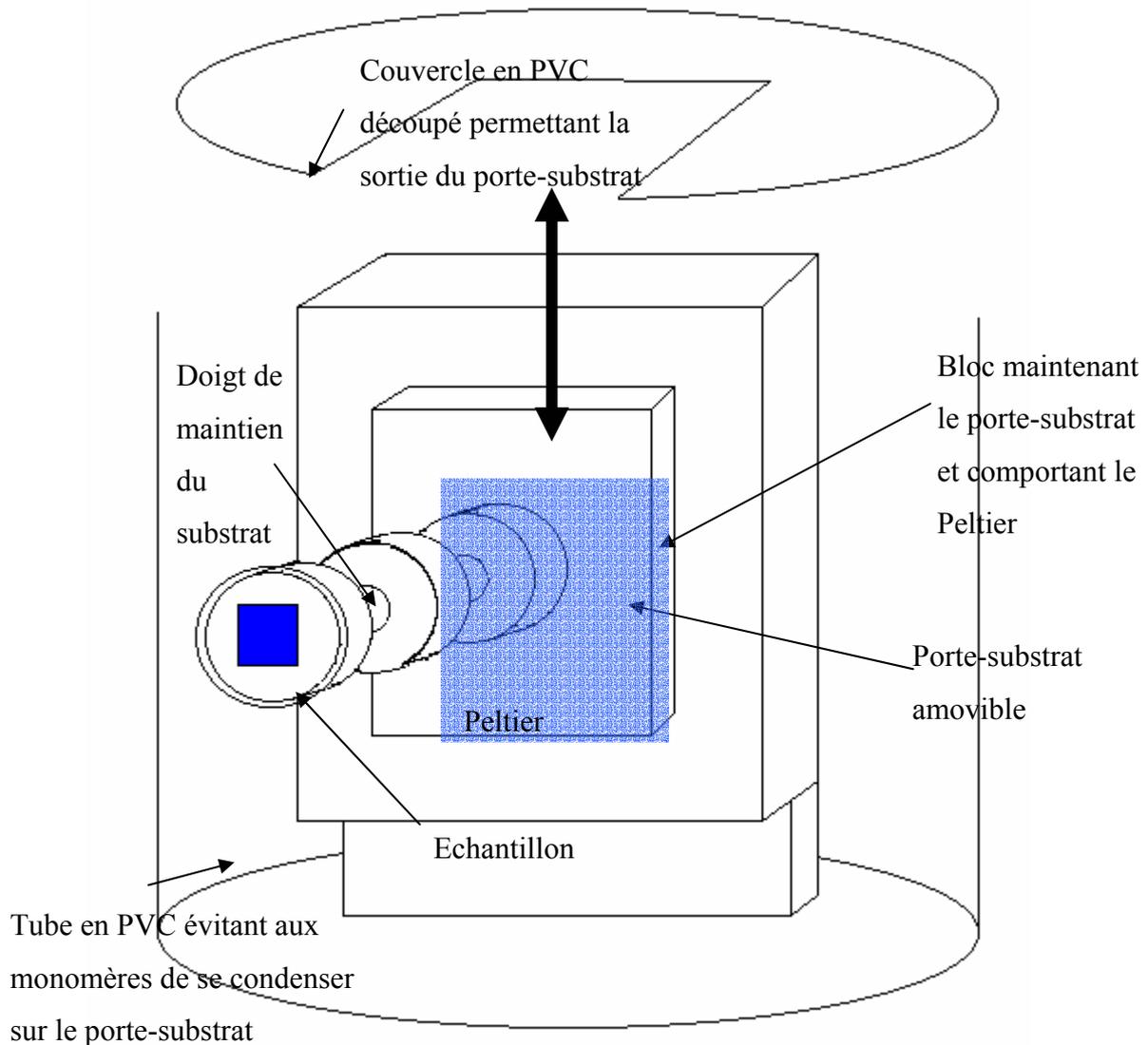


Figure 3 : schéma du bloc porte-substrat + Peltier.

Pour éviter une trop grosse perte de l'effet Peltier, le doigt de maintien a subi un amincissement, sa trop forte masse initiale restreignant le refroidissement.

## II - Application du procédé à l'encapsulation

Plusieurs essais infructueux ont été réalisés sur l'encapsulation d'OLEDs et de cellules photovoltaïques, dans un premier temps venant d'une trop faible épaisseur de dépôt de PPX puis de la propension d'un tel dépôt à s'affranchir de tout masque.

Bien que des dépôts de couche de plus de  $10\ \mu\text{m}$  de PPX furent achevés avec succès sur des substrats de silicium, toute tentative de dépôt sur nos substrats de verre s'est vue soldée par l'obtention de couche très irrégulière de quelques centaines de nanomètre. La couche de verre se comportant comme une excellente barrière thermique, le refroidissement du Peltier ne parvenait que trop difficilement à traverser la lame de verre.

Un usinage parcimonieux (figure 4) du doigt de maintien du substrat nous a permis par la suite une meilleure conduction du refroidissement.

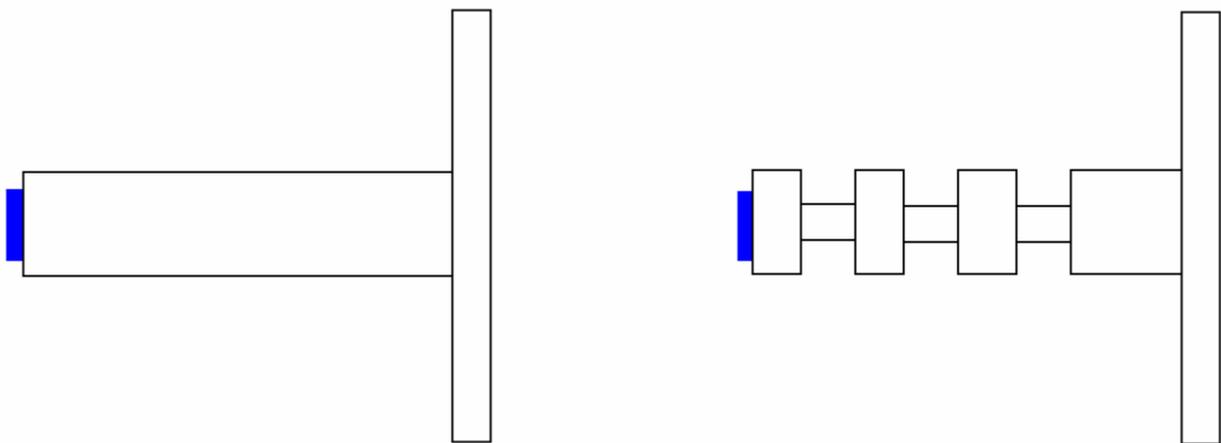


Figure 4 : éclaircissement du volume du doigt de maintien du substrat.

La diminution du volume nous permet de déposer à ce stade une épaisseur de  $10\ \mu\text{m}$  sur un substrat de verre d' $1\ \text{mm}$  d'épaisseur.

La nouvelle barrière technologique que nous offre la VDP de PPX est son obstination à condenser sur toute partie réfrigérée, passant outre tout masque lui étant proposé. Il se forme axiomatiquement une couche de PPX sous les plaques de masquage, d'un enthousiasme redoublé par le fait que le masque plaque le substrat plus intimement avec la tige de maintien ; cet appui renforcé donnant lieu à un meilleur refroidissement de ces surfaces masquées. Le principal inconvénient de cette propension des molécules à condenser est la difficulté de prise de contact sur nos composants après encapsulation.

Pour pérenniser une telle voie d'encapsulation, il faut repenser une méthode de masquage (contre-masquage ?) ou à des prises de contacts différentes (soudures pré-encapsulation de fils de contact sur les électrodes). De plus, une étude portant sur l'incidence de l'application de température basse (en dessous de 0°C) sur nos cellules devrait être effectuée. L'aspect positif par rapport à la VDP de polyimide est qu'aucune étape de recuit n'est nécessaire pour la polymérisation du PPX. Néanmoins, dans le cadre d'une encapsulation de cellules photovoltaïques, il apparaîtrait un processus rapide de photodégradation de la couche encapsulante (une dizaine d'heures) via la photo-oxydation intervenant dans le PPX [148].



## *Bibliographie*



## Bibliographie

- [1] H. Spanggaard, F.C. Krebs, « A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics », *Solar Energy Materials & Solar Cells* 83 (2004) 125-156.
- [2] A.E. Becquerel, *Compte rendu académique de sciences* 9 (1839) 145 & 561.
- [3] W. Smith, *Nature* 7 (1873) 303.
- [4] W.G. Adams, R.E. Day, *Proc. R. Soc. London* 25 (1876) 113.
- [5] A. Pochettino, *Acad. Lincei Rend.* 15 (1906) 355
- [6] M. Volmer, *Ann. Physik* 40 (1913) 775
- [7] R.H. Bube, *Photoconductivity of Solids*, Wiley, New York, 1960
- [8] S Anthoe, *Rom. Rep. Phys.* 53 (2002) 427
- [9] D.M. Chapin, C.S. Fuller, G.L. Pearson, *J. App. Phys.* 25 (1954) 676
- [10] M.A. Green, K. Emery, D.L. King, S. Igari, W. Warta, *Prog. Photovolt. : Res. Appl.* 11 (2003) 1.
- [11] Japan Chemical Week, 19/08/2004, Ref. 329/ENV/1396.
- [12] *Suddeutsche Zeitung*, 17/06/2004, [[www.ise.fhg.de/english/current\\_topics/events/events2004/pdf/Schultz\\_2DO.3.2.pdf](http://www.ise.fhg.de/english/current_topics/events/events2004/pdf/Schultz_2DO.3.2.pdf).]
- [13] [[jcboulay.free.fr/astro/sommaire/astronomie/univers/galaxie/etoile/systeme\\_solaire/soleil/page\\_soleil.htm](http://jcboulay.free.fr/astro/sommaire/astronomie/univers/galaxie/etoile/systeme_solaire/soleil/page_soleil.htm).]
- [14] N.A. Sharp, NOAO/NSO/Kitt Peak FTS/AURA/NSF.
- [15] <http://www-istp.gsfc.nasa.gov/istp/outreach/images/Solar/Events/erupt2.jpg>.
- [16] ASTM D 3565, "Standard Test Method for Tableware Pattern Removal by Mechanical Dishwasher Detergents," ASTM International.
- [17] United States Committee on Extension to the Standard Atmosphere, "U.S. Standard Atmosphere, 1976", National Oceanic and Atmospheric Administration, National Aeronautics and Space Administration, United States Air Force, Washington D.C., 1976.
- [18] [<http://speclib.jpl.nasa.gov>.]
- [19] Gueymard, C. Parameterized transmittance model for direct beam and circumsolar spectral irradiance, *Solar Energy*, Volume 71, Issue 5, November 2001, Pages 325-346.
- [20] Gueymard, C. The sun's total and spectral irradiance for solar energy applications and solar radiation models, *Solar Energy*, Volume 76, Issue 4, April 2004, Pages 423-453.
- [21] J.L. Rivail, 'Eléments de chimie quantique', InterEditions/Editions du CNRS (1989).

- [22] P.E. Burrows *et al.*, ‘Relationship between electroluminescence and current transport in organic heterojunction light-emitting devices’, *J. Appl. Phys.*, 79, 1996, p. 7991-8006.
- [23] Ashcroft NW and Mermin ND, *Solid state physics*, HRW International Editions, Saunders College Publishing (1976).
- [24] R.A. Smith, ‘Wave mechanics of crystalline solids’, Chapman and Hall, 1961.
- [25] A Moliton, ‘Optoélectronique moléculaire et polymère : des concepts aux composants’ in French, Springer-Verlag France and France Télécom R&D, Paris (2003), and in English, ‘Optoelectronics of molecules and polymers: from concepts to components’, Springer-Verlag New York (in press).
- [26] A. Moliton, R. Antony, B. Lucas, B. Ratier, R. Hiorns, *Series in Applied Physics, Tome 6, chapitre 11 « Progress in Organic Optoelectronics »*, 46 pages, Transworld Research Network (India).
- [27] J.M. Nunzi, *Rapport CSPVP 1er jalon*, 2002.
- [28] Jasprit Singh : « Optoelectronic : an introduction to materials and devices - Chapitre 6 – Light detecting and imaging ».1996.
- [29] J. D. Wright, ‘Molecular crystals’, Cambridge University Press, 1995.
- [30] A.F. Ioffe, A.R. Regel, ‘Non crystalline, amorphous and liquid electronic semiconductors’, *Progress in Semiconductors*, vol.4, Heywood and Co LTD, London, 1960.
- [31] N.F. Mott, E.A. Davis, ‘Electronic processes in non-crystalline materials’, Second edition, Clarendon press, 1979.
- [32] K.C. Kao, W. Hwang, *Electrical transport in solids*, Pergamon Press, 1981.
- [33] D. Emin, ‘Basic issue of electronic transport in insulating polymers’, *Handbook of Conducting Polymers*, T.A. Skotheim Ed., M. Dekker, Vol.2, Ch 26, 1986.
- [34] Kumini, Seki, Tagawa : « Investigation on hole drift mobility in poly(n-hexyl(phenylsilane)) ». *Solid state communications* 114 (2000) 469-472.
- [35] D. Fichou, ‘Structural order in conjugated oligothiophenes and its implications on optoelectronic devices’, *J. Mater. Chem.*, 10, (2000), 571.
- [36] L. Athouël, G. Froyer, M.T. Riou, M. Schott, ‘Structural studies of paraxiphenyl thin films : importance of the deposition parameters’, *Thin Solid Films*, 274, 1996, 35.
- [37] F.A.Smidt , ‘Use of ion beam assisted deposition to modify the microstructure and properties of thin films’, *International Materials Reviews*, 35(2), 61 (1990).
- [38] J.A. Thornton, “Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings” , *J. Vac. Technol.* 11 (1974) 666.

- [39] VanHutten, Krasnikov, Hadziioannou : « Polymers for opto-electronic applications : structure and morphology of thin films and their interfaces ». *Synthetic Metals* 122 (2001) 83-86.
- [40] K. Petritsch, 'Organic solar cell architectures', thèse d'université, Graz, 2000.
- [41] A. Jain, A. Kapoor, « A new approach to study organic solar cell using Lambert W-function, *Solar Energy Materials & Solar Cells* (2004).
- [42] J. M. Nunzi, 'Organic photovoltaic materials and devices', *C.R. Physique*, 3 (2002) 523-542.
- [43] P. Peumans, A. Yakimov, S.R. Forrest, 'Small molecule weight organic thin-film photodetectors and solar cells', *J. Appl. Phys.*, 93(7), 2003, 3693.
- [44] J.M. Nunzi, communication orale, DIEHOR 2004.
- [45] Brabec, Padinger, Hummelen, Janssen, Sariciftci : « Realisation of large area flexible fullerene – conjugated polymer photocells : a route to plastic solar cells ». *Synthetic Metals* 102 (1999) 861-864.
- [46] K.Takahashi, N.Karaga, T.Yamaguchi, T.Kanura, K.Murata : « Three-layer organic solar cell with high power conversion efficiency of 3.5 % ». *Solar Energy Materials & Solar Cells* 61 (2000) 403-416.
- [47] K.Petritsch, R.H.Friend : « Ultrathin organic photovoltaic devices ». *Synthetic Metal* 102 (1999) 976.
- [48] Schön, Kloc, Bucher, Batlogg : « Efficient organic photovoltaic diodes based on doped pentacene ». *Nature*, Vol. 403, 27 jan. 2000.
- [49] Tang : « two-layer organic photovoltaic cell ». *Appl. Phys. Lett.* 48 (2), 13 jan. 1986.
- [50] J.Rostalski, D.Meissner : « Photocurrent spectroscopy for the investigation of charge carrier generation and transport mechanism in organic p/n-junction solar cells ». *Solar Energy Materials & Solar Cells* 63 (2000) 37-47.
- [51] S. Heutz et al., « influence of molecular architecture and intermixing on the photovoltaic, morphological and spectroscopic properties of CuPc-C<sub>60</sub> heterojunctions », *Solar Energy materials & Solar Cells* 83 (2004) 229-245.
- [52] N.S. Sariciftci : « Role of buckminsterfullerene, C<sub>60</sub>, in organic photoelectric devices ». *Prog. Quant. Electr.* 1995, Vol 19, pp. 131-159.
- [53] Halls, Pichler, Friend, Moratti, Holmes : « Exciton dissociation at a PPV / C<sub>60</sub> heterojunction ». *Synthetic Metals* 77 (1996) 277-280.

- [54] Tada, Morita, Onoda, Yoshino, Zakhidov : « Effect of C<sub>60</sub> on conducting polymer with small band gap ». *Synthetic Metals* 70 (1995) 1347-1348.
- [55] Lee, Khabibullaev, Zakhidov, Morita, Yoshino : « Photovoltaic properties of C<sub>60</sub> / PPP heterojunction : molecular D – A photocell ». *Synthetic Metals* 71 (1995) 2247-2248.
- [56] Onada, Tada : « Photovoltaic effects of MDOPPV / PPy layer ». *Thin Solid Films* 393 (2001) 284-290.
- [57] P.F. van Hutten, G. Hadziioannou, ‘The role of interfaces in photovoltaic devices’, in ‘Molecular Materials and functional polymers’, Ed. W. J. Blau, P. Lianos, U. Schubert, Springer, 2001, p. 129.
- [58] T. Toccoli et al., ”Co-deposition of phtalocyanines and fullerene by SuMBE : characterization and prototype devices”, *Synthetic Metals* 138 (2003) 3 – 7.
- [59] D.Gebeyehu, M. Pfeiffer, B. Maennig et al., « Highly efficient p-i-n type organic photovoltaic devices », *Thin Solid Films* 451-452 (2004) 29-32.
- [60] D. Gebeyehu et al., « Bulk-heterojunction photovoltaic devices based on donor-acceptor organic small molecule blends », *Solar Energy Materials & Solar Cells* 79 (2003) 81 – 92.
- [61] C Waldauf, P. Schilinsky, J. Hauch, C.J. Brabec, *Thin Solid Films*, 451-452 (2004).
- [62] Sariciftci, Smilowitz, Heeger, Wudl : « Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to C<sub>60</sub> ». *Science*, vol. 258, 27 nov. 1992.
- [63] N.S.Sariciftci, Heeger : « Photophysics of semiconducting polymer – C<sub>60</sub> composites : a comparative study ». *Synthetic metals* 70 (1995) 1349-1352.
- [64] Fromherz, Padinger, Geheyehu, Brabec, Hummelen, Sariciftci : « Comparison of photovoltaic devices containing various blend of polymer aud fullerene derivates ». *Solar Energy & Solar Cells* 63 (2000) 61-68.
- [65] Gao, Hide, Wang : « Efficient photodetectors and photovoltaic cells from composites of C<sub>60</sub> and conjugated polymers : photoinduced charge transfert ». *Synthetic Metals* 84 (1997) 979-980.
- [66] Yu, Gao, Hummelen, Wudl, Heeger : « Polymer photovoltaic cells : enhanced efficiencies via a network of internal donor – acceptor heterojunctions ». *Science*, Vol. 270, 15 dec. 1995.
- [67] G. Yu, A.J. Heeger, ‘Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions’, *J. Appl. Phys.* 78(1995)4510.

- [68] J.J. Halls, C.A. Walsh, N.C. Greenham, E.A. Marseglia, R.H. Friend, S.C. Moratti, A.B. Holmes, 'Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks', *Nature* 376 (1995)498.
- [69] C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, J.C. Hummelen, 'Plastic solar cells', *Adv. Funct. Mater.*, 11,1, (2001), 15.
- [70] Yu, Pakbaz, Heeger : « Semiconducting polymer diodes : large size, low cost photodetector with excellent visible – UV sensitivity ». *Appl. Phys. Lett.* 64 (25), 20 June 1994.
- [71] H.Neugebauer, C.Brabec, J.C.Hummelen, N.S.Sariciftci : « Stability and photodegradation mechanisms of conjugated polymer/fullerene plastic solar cells ». *Solar Materials & Solar Cells* 61 (2000) 35-42.
- [72] Geens, Poortmans, Jain, Nijs, Mertens, Veenstra, Krasnikov, Hadziioannou : « Analytical study of PPV-oligomer and C<sub>60</sub>-based devices for optimising organic solar cells ». *Solar Energy Materials & Solar Cells* 61 (2000) 43-51.
- [73] K.Takhashi, T.Iwanaga, T.Yamaguchi, T.Komura, K.Murata : « Organic solid-state solar cells with a mixture of monomeric porphyrins for light harvesting and regioregular polythiophene for charge transport ». *Synthetic Metals* 123 (2001) 91-94.
- [74] JJ Ditmer, K.Petrirsch, E.A. Marseglia, R.H.Friend, H.Rost, A.B.Holmes : « Photovoltaic properties of MEH-PPV / PPEI blend devices ». *Synthetic Metals* 102 (1999) 879-880.
- [75] Gebeyehu, Brabec, Padinger, Fromherz, Hummelen, Badt, Schindler, Sariciftci : « The interplay of efficiency and morphology in photovoltaic devices based on interpenetrating networks of conjugated polymers with C<sub>60</sub> ». *Synthetic Metals* 118 (2001) 1-9.
- [76] H.Kim, J.Y.Kim, Lee, Park, Jin, Suh : « Organic photovoltaic cells based on conjugated polymer / C<sub>60</sub> composites ». *Current Applied Physics* 1 (2001) 139-143.
- [77] Granström, Petrirsch, Arias, Lux, Andersson, Friend : « Laminated fabrication of polymeric photovoltaic diodes ». *Nature*, Vol. 395, 17 sept. 1998.
- [78] J.S. Kim, M. Granström, R.H. Friend, F. Cacialli, *J. Appl. Phys.*, Vol. 84, No. 12, 1998.
- [79] P. Peumans, S.R. Forrest, « Very-high-efficiency double-heterostructure copper phtalocyanine/C60 photovoltaic cells », *Applied Physics Letters*, Volume 79, N°1, 2001.
- [80] F.Padinger et al., "Postproduction treatment on solar cells", *Adv. Funct. Mater.* 2003, 13, No.1, January.
- [81] A.K. Gosh, T. Feng, *J. Appl. Phys.* 49, 5982 (1978).
- [82] S.Siebentritt, S. Günter et al., *Synth Met.* 41-43, 1173 (1991).

- [83] S.R. Forrest, W.Y. Yoon, L.Y. Leu et al., *J. Appl. Phys.* 66, 5908 (1989).
- [84] H. Hiramoto, Y. Kishigami, M. Yokoyama, *Chem. Lett.* 1, 119 (1990).
- [85] H. Hiramoto, M. Suezaki, M. Yokoyama, *Chem. Lett.* 3, 327 (1990).
- [86] H. Hiramoto, H. Fukusumi, M. Yokoyama, *Appl. Phys. Lett.* 61, 2580 (1992).
- [87] P. Peumans, V. Bulovic, S.R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* 76, 2650 (2000).
- [88] T. Aernouts, W. Geens, J. Poortmans et al., *Thin Solid Films* 403-404, 297 (2002).
- [89] B. Lucas, « Discrimination des effets d'implantation dans les polymères électroactifs par caractérisations électriques et électroniques. », thèse d'université, Limoges, n° 30-1992.
- [90] P. Trouillas, « Le Carbone 60 : de l'origine de ses propriétés électroniques et optiques à son comportement sous faisceaux d'ions. », thèse d'université, Limoges, n° 40-1993.
- [91] J.R. Salem, F.O. Sequeda, J. Duran, W.Y. Lee, R.M. Yang, *J. Vac. Sci. Technol. A* 4 (3), (1986), 369-374.
- [92] B. Brousse, B. Ratier, A. Moliton, « Vapor deposited solar cells on heterojunction or interpenetrating networks of zinc phtalocyanine and C60 », *Thin Solid Films* 451-452 (2004) 81-85.
- [93] [http://www.bayer-echemicals.com/request/pages/baytron/a\\_oled.html](http://www.bayer-echemicals.com/request/pages/baytron/a_oled.html)
- [94] Rapport de stage de DEA de Wassim Hojeij, Limoges, 2003.
- [95] K. Kudo, M. Iizuka, S. kuniyoshi et al., *thin Solid Films* 393 (2001) 362.
- [96] S. Pizzini, G.L. Timo, M. Beghi et al., *Sens. Actuators* 17 (1989) 481.
- [97] D. Ammerman, C. Rompf, W. Kowalski, *Jpn J. Appl. Phys.* 34 (1995) 1293.
- [98] F.T. Reis, D. Mencaraglia, S. Oould Saad et al., "Characterization of ITO/CuPC/Al and ITO/ZnPc/Al structures using optical and capacitance spectroscopy", *Synth. Metals* 138 (2003) 33-37.
- [99] Braun, Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, 58, (1991), p 1982.
- [100] Brabec et al., *Thin Solid Films* 403-404 (2002), p 368-372.
- [101] Schilinsky et al., *J. Appl. Phys.* 95, 5, 2004, p.2816.
- [102] A. Kubono, N. Okui, "Polymer thin films prepared by vapor deposition", *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 19, 389-438, 1994, Elsevier Science Ltd.
- [103] V. Geens, Thèse d'université (IMEC), Antwerpen, 2002.
- [104] M. Pfeiffer et al., *SolarEnergy Mater. Solar Cell* 63 (2000) 83-99.
- [105] C. Pannemann, V. Dyakonov, J. Parisi et al., *Synth. Met.* 121 (2001) 1585-1586.

- [106] H. Hoppe, N. Arnold, N.S. Sariciftci, D. Meissner, "Modeling the optical absorption within conjugated polymer/fullerene-based bulk-heterojunction organic solar cells", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 80 (2003) 105-113.
- [107] J.J. Simon, L. Escoubas, M. Cathelinot et al., « Optimisation du champ électromagnétique dans une cellule solaire organique », Dielor 2004.
- [108] E.E. Havinga, I. Rorte, E.W. Meijer, W. ten Hoeve and H. Wynberg, *Synth. Met.* 41, 473 (1991).
- [109] A. Yassar, G. Horowitz, P. Valat, V. Winigens, M Hmyene, F. Deloffre, P. Srivastava, P. Long and F. Garnier, *J. Phys. Chem.* 99, 9155 (1995).
- [110] C. Videlot, « Cellules photovoltaïques organiques : Conception, fonctionnement et modélisation. », Thèse d'université, Paris XI Orsay, (1999).
- [111] F. Della Sala, H.H.Heinze, A. Görling, « Excitation energies of terthiophene and its dioxyde derivates : a first principle study », *Chem. Phys. Letters* 339 (2001) 343-350.
- [112] D. Fichou, F. Charra and A. Gusev, *Adv. Mat.*, 13 (2001) 555-558.
- [113] R. Hiesgen, M. Râbisch, H. Böttcher, D. Meissner, STM investigation of the growth structure of CuPc films with sub-molecular resolution, *Solar Energy Mat. & Soalr Cells* 61 (2000) 73-85.
- [114] Z. Chen, M. G. Debigé, T. Debaerdemaecker, P. Osswald, F. Würthner, *Chem.Phys. Chem*, 2004, 5, 137-140.
- [115] J. Simon, J.J. André, 'Molecular semiconductors', Springer Verlag, Berlin, 1985.
- [116] D. Wöhrle, D. Meissner, *Adv. Mat.* 3, 129 (1991).
- [117] A. Moliton, dans R. Elsenbaumer, J.R. Reynolds, T. Skotheim (Eds), *Handbook of Conducting Polymers*, 2<sup>nd</sup> edition, Marcel Dekker, ch. 21 (1997), pp. 589-639.
- [118] Niegisch, W.D., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 15, Interscience Pub, J. Wiley (1971) 98-113.
- [119] E.T. Ryan, A.J. McKerrow, J. Leu, P.S. Ho, Materials Issues and characterization of low-k dielectric materials, dans *Low dielectric constant Materials for IC Applications*, P.S. Ho, J. Leu, W.W. Lee (Eds) Springer series in Advanced Microelectronics 9, (2002).
- [120] P.E. Burrows, G.L. Graff, M.E. Gross et al., SPIE annual meeting (2000). [www.vitexsys.com].
- [121] F. Balestic, "Rayonnement et Traitements Ionisants", Masson, (1995), 116.
- [122] J.F. Ziegler, *Handbook of Ion Implantation Technology*, Ed J.F. Ziegler, Elsevier Science Publisher, (1992).

- [123] S. Robinet, « Propriétés structurales et électroniques des couches minces de diphtalocyanine de scandium ; dopage par implantatio », thèse d'université, Limoges, n°05-1990.
- [124] L. Athouel, « Caractérisations de couches minces de paraseixiphényle pur et dopé, thèse d'université, Limoges, n°30-1992.
- [125] P. Trouillas, B. Ratier, A. Moliton, J.L. Duroux, « Electrical and optical properties of ion implanted C<sub>60</sub> », *Fullerene Science and Technology*, 4(6),(1996), 1299.
- [126] B. Ratier, Y.S. Jeong, A. Moliton, B. François, « Caractérisation électriques et optiques du polyparaphénylène implanté avec des ions alcalins et halogènes de très basse énergie », *proceeding des Journées EEA, Limoges, Octobre 1999.*
- [127] R. Antony, « Réalisation et caractérisations optoélectroniques de diodes électroluminescentes à base de polymères électroactifs et de matériaux moléculaires déposés avec l'assistance d'un faisceau d'ions », thèse d'université, Limoges, n° 22-1998.
- [128] R. Antony, A. Moliton, B. Ratier, « Effect of various ions on organic LEDs obtained by ion beam assisted deposition » *Applied Physics B* 70, 1-9 (2000).
- [129] P.J. Hammer, *Phil. Mag. B*, Volume 73, n°2, (1996), 367-382.
- [130] K. Yamashita, T. Mori, T. Mizutani, *J. Phys. D, Appl. Phys.* 34, (2001), 740-43.
- [131] B. Brousse, B. Ratier, A. Moliton, R. Antony, L. Guyard, « Encapsulation of Alq3 based OLEDs by vapour deposition polymerisation », *Ghent, EL2002.*
- [132] D. Troadec, G. Vériot, R. Antony, A. Moliton, *Synth. Met.* 124 (2001) 49-51.
- [133] D. Troadec, « Contribution à l'élaboration et à la caractérisation de diodes électroluminescentes organiques », thèse d'Université, Limoges, n°59-2001.
- [134] C. Cornic, « Réalisation par gravure RIBE de guides optiques en polyimide. Contribution à leur caractérisation dans un modulateur électrooptique », Thèse de l'Université de Limoges n°3-2003.
- [135] B. Ratier, CEA/LR/4700001418 final report (2002) unpublished.
- [136] T. Markvart & P.T. Landsberg, « Solar cell for electron transport in photosynthesis », *29th IEEE Photovoltaic Specialists Conf\_20021.*
- [137] T.Markvart : « Light harvesting for quantum solar energy conversion ». *Progress in quantum electronics* 24 (2000) 107-186.
- [138] J. Baffreau, L. Perrin et al., "Perylenediimide linked to [60]fullerene as a light-harverting antenna", *Chem. Commun.*, 2002.

- [139] A. Al-Mohamed, M. Soukieh : « Solar cells efficiency photo-diodes having metal – organic thin film semiconductor structures. », *Thin Solid Films* (1995) 132-137.
- [140] T. Markvart, P.T. Landsburg and T. Schafsma, Electron transport in photosynthesis, to be published.
- [141] A.M. Wilson, “Use of polyimides in VLSI fabrication” dans K.L. Mittal, *Polyimides, synthesis, Characterization and Applications, Vol1*, Ed K.L. Mittal, Plenum Press, (1984).
- [142] F. Katoaka, H. Suzuki, “Processing of Polyimides and Related Topics“ in *Photosensitive Polyimides*, Ed K. Horie and T. Yamashita, Technomic Publication, 1995, p 231-286.
- [143] Y. Takahashi, M. Ijima, K. Inagawa, A. Itoh, *J. Vac. Sci. Technol. A* 5 (4), (1987), 2253-2256.
- [144] T. Strunskus, M. Grunze, “Vapor phase deposition of polyimides“ dans “Polyimides, Fundamentals and Applications” Ed M. K. Ghosh et K.L. Mittal, Marcel Dekker, (1996), p 188.
- [145] S. Ukishima, M. Ijima , M. Sato, Y. Takahashi, E. Fukada, *Thin Solid Films* 308-309 (1997) 475-479.
- [146] M. Ijima , Y. Takahashi, M. Kakimoto, Y. Imai, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, Vol 5 (2), (1992), 351-358.
- [147] Gohram, W.F., *Journal of Polymer Science, Part A-1*, Vol.4, (1966) 3027-3039.
- [148] M. Bera, A. Rivaton, C. Gandon, J.L. Gardette, *European Polymer Journal* 36 (2000), 1765-1777.
- [149] R. Glang : « Handbook of thin film technology », chapitre I, édition Léon I, Maissel et Reinhard Glang.





## ***RÉSUMÉ***

Ce travail concerne l'élaboration et la caractérisation de cellules photovoltaïques organiques (OPVs) bas coût, contribuant au développement des énergies renouvelables, et capables d'alimenter des appareils nomades (téléphone portable...). Nous avons en particulier contribué au développement d'un banc d'expérimentation versatile destiné à l'obtention de diverses structures (bicouches, interpénétrées et multicouches) de cellules solaires à base de différents couples donneur-accepteur de petites molécules.

Après la présentation d'une rétrospective des phénomènes physique et des mécanismes entrant en jeu, ainsi que celle du principe photovoltaïque dans les matériaux organiques, nous décrivons l'élaboration de notre manipulation et les étapes technologiques permettant de réaliser les cellules solaires. Les matériaux (organiques et métalliques) sont déposés en films minces (de 30 à 100nm) à la tournette (PEDOT-PSS) ou par évaporation sous vide (petites molécules et métallisation de la cathode) sur un substrat de verre recouvert d'une couche conductrice et semi-transparente d'ITO constituant l'anode. Les structures réalisées ont été caractérisées à l'air dans l'obscurité et sous illumination par des courbes I(V), des mesures capacitives et des spectres d'IPCE (spectre de photocourant).

Différents couples donneur-accepteur (phtalocyanine/C<sub>60</sub>, oligomère de thiophène/C<sub>60</sub> et phtalocyanine/dérivé de pérylène) ont été testés selon diverses configurations : hétérojonctions p-n distribuées ou non dans le volume. Les performances relevées laissent un avantage aux structures bicouches en raison de la granulosité du C<sub>60</sub>. Cette caractéristique nous a permis de concevoir une structure multicouche (CuPc/C<sub>60</sub>)<sub>3</sub> efficace. Afin de remédier au problème lié au dépôt du C<sub>60</sub>, nous avons testé une autre molécule de type accepteur : un dérivé du pérylène (PPTC).

Des études complémentaires ont été menées par l'implantation ionique des couches actives, permettant à la fois une densification et un dopage de celles-ci ; l'encapsulation des composants par VDP de polyimide (polymérisation en phase gazeuse) a été évaluée. A l'aide de cette technique, nous avons aussi développé une structure auto-protégée alternative.

**Mots clés :** cellules photovoltaïques organiques (OPVs), dépôt sous vide, implantation ionique, encapsulation , VDP.