

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Science – Technologie – Santé

FACULTE de Sciences et Techniques de Limoges

Institut de Recherche XLIM – Département MINACOM

Année 2007

Thèse N° 44-2007

Thèse

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Limoges

Discipline : Electronique des Hautes Fréquences et Optoélectronique

Présentée et soutenue par

Wassim HOJEIJ

Le 15 octobre 2007

Réalisation et caractérisations optoélectroniques de cellules photovoltaïques organiques

Thèse dirigée par MM. André MOLITON et Bernard RATIER

JURY :

M. François SCHUE	Professeur, Montpellier II	Président
M. Serge LEFRANT	Professeur, Nantes	Rapporteur
M. Joël DAVENAS	Directeur de Recherche, IMP-LMPB, Lyon I	Rapporteur
M. Gérard FROYER	Professeur, Nantes	Examineur
M. Jean Pierre MOLITON	Professeur, Limoges	Examineur
M. André MOLITON	Professeur, Limoges	Examineur
M. Bernard RATIER	Professeur, Limoges	Examineur
M. Michel THOUY	Ingénieur, CEA - CESTA	Invité

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Science – Technologie – Santé

FACULTE de Sciences et Techniques de Limoges

XLIM – Département MINACOM

Thèse N° 44-2007

Thèse

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Limoges

Discipline : Electronique des Hautes Fréquences et Optoélectronique

Présentée et soutenue par

Wassim HOJEIJ

Le 15 octobre 2007

***Réalisation et caractérisations optoélectroniques
de cellules photovoltaïques organiques***

Thèse dirigée par MM. André MOLITON et Bernard RATIER

JURY :

M. François SCHUE	Professeur, Montpellier II	Président
M. Serge LEFRANT	Professeur, Nantes	Rapporteur
M. Joël DAVENAS	Directeur de Recherche, IMP-LMPB, Lyon I	Rapporteur
M. Gérard FROYER	Professeur, Nantes	Examineur
M. Jean Pierre MOLITON	Professeur, Limoges	Examineur
M. André MOLITON	Professeur, Limoges	Examineur
M. Bernard RATIER	Professeur, Limoges	Examineur
M. Michel THOUY	Ingénieur, CEA - CESTA	Invité

A la mémoire de mon père

A ma mère

A l'amour de ma vie : ma fiancée Layal

A toute ma famille

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été effectué au sein de l'institut de recherche XLIM-MINACOM (Micro et Nanotechnologies pour Composants Optoélectroniques et Microondes) de l'université de Limoges et soutenu par la région Limousin

J'exprime mes remerciements à M. André MOLITON, Professeur à l'Université de Limoges, pour m'avoir accueilli dans son équipe ainsi que pour m'avoir confié ce travail. Je remercie également M. Bernard RATIER, Professeur à l'Université de Limoges, pour avoir dirigé ce travail dans un esprit de confiance et pour son aide et son soutien.

Je remercie M. François SCHUE, Professeur à l'Université de Montpellier II, d'avoir accepté de présider le jury.

Je remercie M. Serge LEFRANT, Professeur à l'Université de Nantes et M. Joël DAVENAS, Directeur de recherche à l'université de Lyon, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse.

Je remercie également M. Gérard FROYER et M. Jean Pierre MOLITON d'avoir accepté d'être les examinateurs de ma thèse.

Je tiens également à remercier M. Michel THOUY, Ingénieur au CEA - CESTA, d'avoir accepté mon invitation.

Je remercie M. Michel CLAMADIEU pour son aide technique ainsi que pour sa bonne humeur et sa disponibilité constante et Mme Anne-Marie ROCHETTE pour son dévouement.

Enfin je remercie l'ensemble des personnes passées et présentes du laboratoire.

SOMMAIRE

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

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES

I - INTRODUCTION	7
II - ENERGIE SOLAIRE ET CONSTANTE D'ILLUMINATION	7
III - MECANISMES GENERAUX DANS LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES	9
IV - CIRCUIT ELECTRIQUE DE LA JONCTION PN SOUS ECLAIREMENT	15
IV.1 - COURANT DANS LA JONCTION EN COURT-CIRCUIT ET DANS LE NOIR	15
IV.2 - COURANT DANS LA JONCTION EN COURT-CIRCUIT ET SOUS ECLAIREMENT	16
IV.3 - REPRESENTATION D'UNE JONCTION EN CIRCUIT OUVERT ET SOUS RAYONNEMENT	18
V - CARACTERISTIQUES DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES	19
V.1 - CARACTERISTIQUES COURANT-TENSION	19
V.2 PARAMETRES PHOTOVOLTAÏQUES	22
VI - CIRCUIT ELECTRIQUE EQUIVALENT	23
VI.1 - CIRCUIT EQUIVALENT D'UNE CELLULE IDEALE	23
VI.2 CIRCUIT EQUIVALENT D'UNE CELLULE REELLE	24
VII - REPOSE SPECTRALE OU SPECTRE D'ACTION	28
VII.1 - CAS D'UNE DIODE SCHOTTKY	29
VII.2 - CAS D'UNE DIODE DE TYPE HETEROJONCTION P/N	30
VIII - STRUCTURE DE CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES ET ETAT DE L'ART	31
VIII.1 - STRUCTURE MONOCOUCHE	31
VIII.2 - STRUCTURE BICOUCHE	33
VIII.3 - STRUCTURE RESEAU INTERPENETRE	38
IX - RESULTATS OBTENU AU NIVEAU DU LABORATOIRE	54

CHAPITRE II

TECHNIQUES DE REALISATION ET DE CARACTERISATION

I - INTRODUCTION	61
II - DISPOSITIF EXPERIMENTAL.....	62
III - REALISATION DES COMPOSANTS	70
III.1 - L'ANODE EN ITO	70
III.1.1 - Cas d'ITO commercial	70
III.1.1.a - Gravure de l'ITO	71
III.1.1.b - Nettoyage de l'ITO.....	72
III.1.2 Cas d'ITO réalisé par la technique IBS	73
III.2 - DEPOT DU PEDOT-PSS.....	75
III.3 - DEPOT DES COUCHES ORGANIQUES	77
III.4 - CALIBRAGE DES QUARTZ.....	81
IV - CARACTERISATION DES CELLULES SOLAIRES	81
IV.1 - MESURE DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE	81
IV.2 - SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION ET DE TRANSMISSION.....	82
IV.3 - CELLULE DE MESURE	83
IV.4 - CARACTERISTIQUES I (V)	86
V - MESURE DU RENDEMENT QUANTIQUE EXTERNE (EQE).....	87

CHAPITRE III

ELABORATION ET CARACTERISATION DES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES ORGANIQUES

PARTIE I : ETUDE MORPHOLOGIQUE DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES MULTICOUCHES ET INTERPENETREES	95
I - INTRODUCTION	97
II - COUPLE DONNEUR-ACCEPTEUR CuPc-C ₆₀	98

II.1 - NIVEAUX ENERGETIQUES	98
II.2 - SPECTRES D'ABSORPTIONS	99
II.3 - RESULTATS OBTENUS PAR BENOIT BROUSSE	100
II.4 - STRUCTURE MULTICOUCHES	104
II.4.1 - Effet de la vitesse de dépôt	106
II.4.2 - Effet du nombre de bicouches.....	109
II.4.3 - Effet de l'épaisseur total de la couche active.....	112
II.5 - CONCLUSION.....	113
III - COUPLE DONNEUR-ACCEPTEUR CuPc-PPTC	114
III.1 - STRUCTURE MULTICOUCHE.....	114
III.2 - COMPARAISON ENTRE STRUCTURE INTERPENETREE ET STRUCTURE MULTICOUCHE	116
IV - CONCLUSION	118
PARIE II : OPTIMISATION D'UNE STRUCTURE BICOUCHE CARACTERISEE SOUS ATMOSPHERE CONTROLEE.....	121
I - INTRODUCTION	123
II - COMPARAISON DE L'ITO COMMERCIAL ET DE L'ITO FABRIQUE PAR IBS	125
III - OPTIMISATION DE L'ÉPAISSEUR DE PEDOT-PSS.....	127
IV - INSERTION D'UNE COUCHE TAMPON ENTRE LA COUCHE ACTIVE ET LA CATHODE.....	132
V - OPTIMISATION DE LA COUCHE ACTIVE	136
VI - INSERTION D'UNE COUCHE DE LIF	140
VII - EFFET DE LA DIMENSION DE LA CELLULE SUR LES PARAMETRES PHOTOVOLTAÏQUES	146
VII.1 - INTRODUCTION.....	146
VII.2 – MODELISATION DE L'EFFET DE TAILLE	147
VII.3 - CONCLUSION	154
VIII - CONCLUSION.....	155
CONCLUSION GENERALE	159

LISTES DES FIGURES

Chapitre I : Généralités sur les cellules photovoltaïques organiques

Figure 1. 1 : Spectre solaire	8
Figure 1. 2 : Constante d'illumination	9
Figure 1. 3 : Spectre AM0, AM1 et AM1,5.....	9
Figure 1. 4 : Photogénération de charges dans une structure MIM	10
Figure 1. 5 : Mécanismes de la génération de photoporteurs dans une hétérojonction organique.....	11
Figure 1. 6 : Etapes successives impliquées dans une cellule photovoltaïque.....	14
Figure 1. 7 : Densités de courant d'une jonction pn en court-circuit et dans l'obscurité .	15
Figure 1. 8 : Densités de courant dans une jonction pn en court-circuit et sous illumination.....	16
Figure 1. 9 : Densité de courant de la jonction en circuit ouvert et sous illumination	18
Figure 1. 10 : Caractéristique I(V) dans le noir et sous éclairage.....	20
Figure 1. 11 : caractéristique I'(V) avec le rectangle de puissance maximale	21
Figure 1. 12 : Circuit électrique équivalent d'une jonction PN idéale sous illumination (a) connecté à une résistance de charge, et (b) son circuit équivalent (b).....	24
Figure 1. 13 : circuit équivalent d'une jonction PN (a) avec une résistance série (r_s), et (b) avec résistances shunt (r_p) et série (r_s)	25
Figure 1. 14 : Valeurs inverses des résistances série (r_s^{-1}) et shunt (r_p^{-1}) liées aux pentes de la caractéristique I(V) à $V=V_{CO}$ et $V=0$ respectivement	27
Figure 1. 15 : (a) circuit équivalent avec une résistance shunt r_{p2} due au courant de fuite et, (b) son influence sur la caractéristique I(V)	28
Figure 1. 16 : Représentation d'un contact sous éclairage	30
Figure 1. 17 : Contact entre un SC de type p et un SC de type n.....	31
Figure 1. 18 : structure monocouche.....	31
Figure 1. 19 : structure bicouche.....	33
Figure 1. 20 : origine des valeurs du courant et de tension dans une structure bicouche	35

Figure 1. 21 : Structure d'une hétérojonction dans le volume	38
Figure 1. 22 : Tension en circuit ouvert d'une hétérojonction dans le volume avec (a) contact non-ohmique et (b) contact ohmique.....	39
Figure 1. 23 : Structure tandem.....	46
Figure 1. 24 : V_{CO} mesuré dans un système interpénétré avec le PCBM comme accepteur en fonction du niveau HOMO du polymère donneur ou de son potentiel d'oxydation....	48
Figure 1. 25 : Lignes de contour représentent le rendement énergétique en fonction du gap et du niveau LUMO du donneur polymère	49
Figure 1. 26 : Influence du décalage entre la LUMO du donneur et de l'accepteur sur le rendement du dispositif.....	51
Figure 1. 27: Influence de la valeur du gap du polymère sur le rendement du dispositif.	52
Figure 1. 28: Effet combiné de la variation du gap du polymère et ajustement des niveaux LUMO (A) - LUMO (D) à la valeur fixe de 0,5 eV.....	53

Chapitre II : Techniques de réalisation et de caractérisation

Figure 2. 1 : Vue de face du banc de co-évaporation.....	63
Figure 2. 2 : Vue de dessus du banc de co-évaporation.....	64
Figure 2. 3 : Cellule d'évaporation	65
Figure 2. 4 : Système de régulation	66
Figure 2. 5 : Mauvais alignement des couches organiques.....	67
Figure 2. 6 : Porte substrat et porte masque, (a) vue de dessus, (b) vue en coupe.....	68
Figure 2. 7 : Photo du banc de co-évaporation	69
Figure 2. 8 : Spectre de transmission de l'ITO commercialisé par Merck Display Technology	70
Figure 2. 9 : (a) Substrat en verre recouvert d'ITO, (b) ITO gravé, (c) schéma en coupe montrant les contacts.....	72
Figure 2. 10 : Spectre de transmission de l'ITO réalisé par la technique IBS.....	75
Figure 2. 11 : Différentes étapes de dépôt à la tournette	77
Figure 2. 12 : Substrat couvert de PEDOT-PSS	77

Figure 2. 13 : Couche active avec deux masques, (a) vue 3D, (b) vue de dessus et vue en coupe.....	78
Figure 2. 14 : Couche active avec masque unique, (a) mésalignement de la couche (D) et de la couche (A), (b) effet de parallaxe dû au positionnement des deux sources.....	79
Figure 2. 15 : Cellule métallisée, (a) vue en 3D, (b) vue de dessus.....	80
Figure 2. 16 : Méthode des quatre pointes.....	82
Figure 2. 17 : Cellule de mesure avec des contacts en laiton.....	83
Figure 2. 18 : Cellule de test avec des contacts en tungstène et un joint thorique qui assure l'étanchéité.....	85
Figure 2. 19 : Banc de caractérisation I (V).....	87
Figure 2. 20 : Schéma du banc de mesure réalisé.....	88

Chapitre III : Elaboration et caractérisations des cellules photovoltaïques organiques

Figure 3. 1 : Régime de bande plate de la structure ITO/PEDOT-PSS/CuPc/C ₆₀ /Al.....	98
Figure 3. 2 : Spectre d'absorption du CuPc et du C ₆₀ et le spectre solaire pour comparaison.....	99
Figure 3. 3 : Caractéristiques d'une hétérojonction planaire ITO/PEDOT-PSS (100 nm)/CuPc (30 nm)/C ₆₀ (50 nm)/Al (a) J (V) en fonction de l'intensité lumineuse	101
Figure 3. 4 : Caractéristiques d'une hétérojonction dans le volume ITO/PEDOT-PSS (80 nm)/ [CuPc 1: 1.2 C ₆₀] (100 nm)/Al (a) J(V) en fonction de l'intensité lumineuse	102
Figure 3. 5: Structure multicouche.....	104
Figure 3. 6 : Caractéristiques J(V) sous illumination AM1,5 de 94 mW/cm ² des dispositifs réalisés.....	105
Figure 3. 7 : Caractéristiques J(V) sous illumination AM1,5 de 94 mW/cm ² d'une multicouche réalisée à vitesse lente et une multicouche réalisée à vitesse rapide.....	106
Figure 3. 8 : Effet de contre-diode.....	107
Figure 3. 9 : Effet d'empilements série et parallèle.....	108

Figure 3. 10 : Caractéristiques J(V) sous illumination AM1,5 de 94 mW/cm ² des dispositifs 5,2 et 4	109
Figure 3. 11 : Spectre d'IPCE du dispositif 2	111
Figure 3. 12 : Caractéristiques J (V) sous illumination AM1,5 de 94 mW/cm ² des dispositifs 2 et 3	112
Figure 3. 13 : Caractéristiques J(V) sous illumination AM1,5 de 86,4 mW/cm ² de la structure ITO/PEDOT-PSS(30 nm)/3*[CuPc (15 nm)/PPTC(20nm)]/BCP(2,5 nm)/Al réalisées avec deux vitesses de dépôts différentes.....	115
Figure 3. 14 : Caractéristiques J(V) sous illumination AM1,5 de 86,4 mW/cm ² des structures interpénétrée et multicouche	117
Figure 3. 15 : Spectres d'IPCE des structures interpénétrée et multicouche	118
Figure 3. 16 : Géométrie d'anode utilisée.....	124
Figure 3. 17 : Endroit de rupture de la cathode.....	125
Figure 3. 18 : Caractéristiques J(V) sous illumination AM1,5 de 84,6 mW/cm ² de la structure ITO/PEDOT-PSS/CuPc/C ₆₀ /Al réalisée avec d'ITO MDT et ITO IBS	126
Figure 3. 19 :Caractéristiques J(V) sous illumination AM1,5 de 84,6 mW/cm ² de la structure ITO (100nm) / PEDOT-PSS (x nm) / CuPc (30 nm) / C60 (50 nm)/Al	128
Figure 3. 20 : (a) Spectre d'IPCE de la cellule avec 30 nm de PEDOT-PSS ; (b) valeurs du rendement quantique externe mesuré pour le maximum d'absorption de CuPc et de C ₆₀	130
Figure 3. 21 : Inverse de la résistance shunt en fonction de l'intensité lumineuse pour la structure ITO/PEDOTPSS (x nm)/CuPc/C ₆₀ /Al	132
Figure 3. 22 : Caractéristiques J(V) sous illumination AM1,5 de 84,6 mW/cm ² de la structure ITO/PEDOT-PSS (70 nm)/CuPc (30 nm)/C ₆₀ (50 nm)/BCP/Al.....	133
Figure 3. 23 : Inverse de la résistance shunt en fonction de l'intensité lumineuse de la structure ITO/PEDOT-PSS (70 nm)/CuPc (30 nm)/C60 (50 nm)/BCP/Al	134
Figure 3. 24 : (a) Spectres d'IPCE des cellules structure ITO/PEDOT-PSS (70 nm)/CuPc (30 nm)/C ₆₀ (50 nm)/BCP/Al; (b) valeurs du rendement quantique externe mesuré pour le maximum d'absorption de CuPc et de C ₆₀	135
Figure 3. 25 : Caractéristiques J (V) sous illumination AM1,5 de 84,6 mW/cm ² de la structure ITO/PEDOT-PSS (30 nm)/CuPc /C ₆₀ /BCP(2,5nm)/Al	137

Figure 3. 26 : Variation des paramètres photovoltaïques en fonction de l'épaisseur de la couche active.....	139
Figure 3. 27 : Spectres d'IPCE des cellules structure ITO/PEDOT-PSS (30 nm)/CuPc /C ₆₀ /BCP (2,5nm)/Al	140
Figure 3. 28 : Caractéristiques J(V) sous illumination AM1,5 de 84,6 mW/cm ² de la structure ITO/PEDOT-PSS (30 nm)/CuPc (25 nm)/C ₆₀ (40 nm)/LiF (x nm)/Al.....	141
Figure 3. 29 : Caractéristiques J(V) sous illumination AM1,5 de 84,6 mW/cm ² de la structure ITO/PEDOT-PSS (30 nm)/CuPc (25 nm)/C ₆₀ (40 nm)/LiF (0,3 nm)/Al et de la structure ITO/PEDOT-PSS (30 nm)/CuPc (25 nm)/C ₆₀ (40 nm)/BCP (2,5 nm)/Al.....	142
Figure 3. 30 : Spectres d'IPCE de la structure ITO/PEDOT-PSS (30 nm)/CuPc (25 nm)/C ₆₀ (40 nm)/LiF (0,3 nm)/Al et de la structure ITO/PEDOT-PSS (30 nm)/CuPc (25 nm)/C ₆₀ (40 nm)/BCP (2,5 nm)/Al	143
Figure 3. 31 : Variation de la caractéristique J(V) en fonction de l'intensité lumineuse de la structure ITO/PEDOT-PSS(30 nm)/CuPc(25 nm)/C ₆₀ (40 nm)/LiF(0,3 nm)/Al.....	143
Figure 3. 32 : Evolution de $1/R_{shunt}^2$ en fonction de l'intensité lumineuse.....	145
Figure 3. 33 : Caractéristiques J(V) sous illumination AM1,5 de 84,6 mW/cm ² et dans le noir de la structure ITO/PEDOT-PSS (30 nm)/CuPc (25 nm)/C ₆₀ (40 nm)/CsCl (5 nm)/Al	145
Figure 3. 34 : Géométrie d'une cellule photovoltaïque organique	147
Figure 3. 35 : Géométrie de la cellule réalisée	150
Figure 3. 36 : Caractéristiques J (V) sous illumination AM1,5 de 84,6 mW/cm ² des 3 cellules réalisées.....	150
Figure 3. 37 : Géométrie des cellules réalisées.....	152
Figure 3. 38 : (a) Caractéristiques J(V) sous illumination AM1,5 de 100 mW/cm ² (b) variation de V _{CO} et du FF en fonction de la surface, (c) variation de J _{CC} et du rendement en fonction de la surface	153
Figure 3. 39 : Variation des résistances série et shunt en fonction de la surface.....	154

INTRODUCTION GENERALE

Les semi-conducteurs organiques sont en passe de s'imposer comme les matériaux clef de l'électronique à faible coût et ils font l'objet d'un intérêt croissant surtout dans l'optoélectronique organique. Ils présentent la possibilité d'être déposés en couches minces par des procédés de mise en forme peu onéreux et compatibles avec les procédés de fabrication de la microélectronique. Leurs applications phares sont les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs), les cellules photovoltaïques organiques et les transistors organiques.

Le laboratoire travaille depuis des années dans le domaine de la réalisation et caractérisation des diodes électroluminescentes organiques. L'expérience acquise dans ce domaine a permis d'envisager le développement rapide d'un autre dispositif pouvant tirer profit des propriétés optiques et électriques des matériaux organiques : les cellules photovoltaïques.

Le développement de cellules photovoltaïques organiques constitue un grand enjeu de la filière électronique organique. Ces cellules photovoltaïques organiques sont prometteuses pour la production d'énergie à bas coût. Elles peuvent être fabriquées sur substrat souple, ce qui leur permettra de s'intégrer facilement dans les appareils nomades tel que les téléphones portables, les ordinateurs portables....

Dans le premier chapitre nous présentons une généralité sur les cellules photovoltaïques organiques en montrant leur principe de fonctionnement. Dans un

deuxième temps nous montrons le schéma électrique équivalent ainsi que les paramètres photovoltaïques nécessaires pour évaluer la performance d'une cellule photovoltaïque organique. Nous finissons ce chapitre par la présentation des différents types des cellules photovoltaïques organiques et l'état de l'art mondial dans ce domaine.

Dans le deuxième chapitre nous décrivons la méthode de réalisation des cellules photovoltaïques organiques ainsi que les techniques de caractérisations. La première partie décrit les techniques et les étapes de réalisation des composants. La deuxième partie présente les méthodes de caractérisation optoélectroniques utilisées.

Dans le troisième chapitre, dans un premier temps, nous présentons une étude morphologique des cellules photovoltaïques organiques multicouches et interpénétrées à base de petites molécules CuPc-C₆₀ et CuPc-dérivé de pérylène. Nous étudions ainsi les différents paramètres d'élaboration tels que la vitesse de dépôt, le nombre de bicouches dans chaque cellule et l'épaisseur totale de la couche active. Nous présentons dans une deuxième partie les résultats obtenus en modifiant deux aspects de notre expérimentation pour améliorer le rendement de conversion en énergie de nos cellules solaires (Caractérisation I(V) effectué sous atmosphère contrôlée d'azote à l'aide d'une cellule de test que nous avons mise au point et utilisation au niveau de l'anode des couches d'ITO déposées sur substrats de verre par pulvérisation ionique (IBS)). Dans une troisième partie nous montrons l'effet de la dimension de la cellule sur le comportement photovoltaïque. Pour cela nous réalisons plusieurs cellules avec des différentes surfaces de la couche active et nous vérifions l'étude théorique qui montre que les paramètres photovoltaïques changent en fonction de la dimension.

CHAPITRE I

*GENERALITES SUR LES CELLULES
PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES*

I - INTRODUCTION

Les semi-conducteurs organiques sont en passe de s'imposer comme les matériaux clef de l'électronique à faible coût. Ils présentent la possibilité d'être déposés en couches minces par des procédés de mise en forme peu onéreux et compatibles avec les procédés de fabrication de la microélectronique. Leurs applications principales sont les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs), les cellules photovoltaïques organiques et les transistors organiques.

La recherche et le développement de cellules solaires à base de matériaux organiques ou de polymères est motivée par les avantages que présentent ces matériaux : faible coût, matière première illimitée, facilité de mise en œuvre, technologies basse température, grandes surfaces, dispositifs souples... Cette solution permettrait de plus de traiter selon une même technologie le substrat (support mécanique), le matériau actif où a lieu la conversion photovoltaïque et l'encapsulation.

Dans ce chapitre nous présentons premièrement la définition de l'énergie solaire suivie du principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques. Puis nous nous intéressons à présenter la modélisation électrique, le schéma électrique équivalent ainsi que les paramètres photovoltaïques de ces cellules. Enfin nous abordons les différents types des cellules photovoltaïques organiques et l'état de l'art mondial dans ce domaine.

II - ENERGIE SOLAIRE ET CONSTANTE D'ILLUMINATION

Le soleil, bien que distant de plus de 150 millions de kilomètres de nous, demeure notre plus grande source d'énergie même si elle est intermittente. Cette source d'énergie est propre, facilement accessible et virtuellement inépuisable.

Sur Terre, la principale source de lumière est le soleil. La lumière est une onde électromagnétique qui peut se propager dans le vide sans support matériel avec une célérité $c \sim 3.10^8$ m/s. Les ondes lumineuses comprennent les radiations visibles, ultraviolettes et infrarouges, ce qui correspond globalement au spectre solaire (figure 1.1).

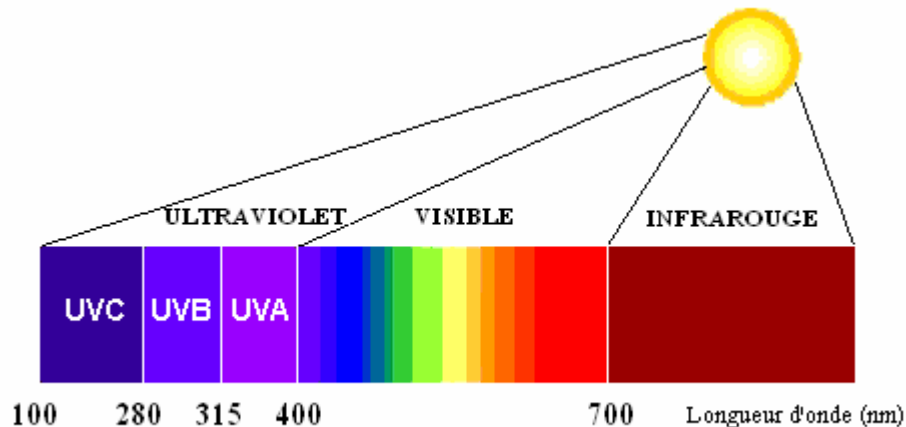


Figure 1. 1 : Spectre solaire

L'intensité lumineuse issue du soleil normalement incidente sur la surface de la terre est appelée la constante solaire. Elle est approximativement de $1,4 \text{ kW/m}^2$ au-dessus de la couche atmosphérique et est réduite sur Terre à 1 kW/m^2 par la réflexion et l'absorption des particules présentes dans la couche atmosphérique. La perte de l'énergie solaire causée par l'absorption atmosphérique est appelée la « masse d'air » AM_x , x étant défini par : $x \sim 1/\sin\theta$, θ étant l'angle entre l'incidence des rayons lumineux et l'horizontale à la Terre (figure 1.2).

La désignation AM0 correspond à une masse d'air nulle pour la lumière arrivant au-dessus de la couche atmosphérique à incidence normale, et AM1 lorsque cette lumière arrive à la surface de la terre. Le terme AM1.5 désigne la masse d'air rencontrée à la lumière arrivant obliquement (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. Le standard AM1.5 est utilisé pour caractériser une cellule solaire.

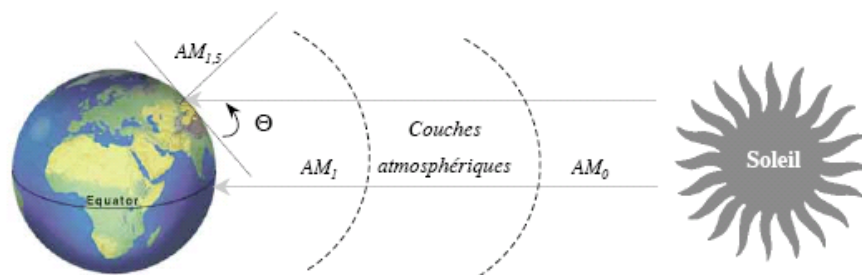


Figure 1. 2 : Constante d'illumination

Au cours des dix dernières années les spectres rattachés à ce standard (figure 1.3) ont été homologués par l'Organisation Internationale de Standardisation (ISO 9845-1: 1992) et la Société Américaine de Test et Matériaux (ASTM E892-87: 1992).

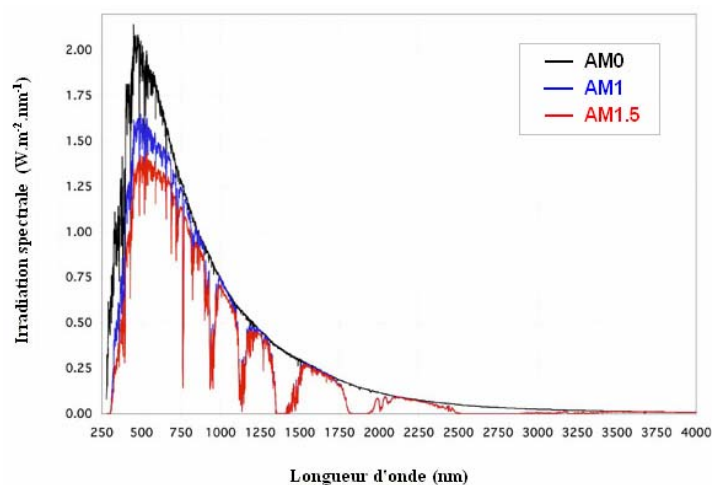


Figure 1. 3 : Spectre AM0, AM1 et AM1,5

III - MECANISMES GENERAUX DANS LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES

Une cellule photovoltaïque organique est un dispositif comprenant une couche active organique (à base de polymères ou de petites molécules) d'une épaisseur de l'ordre de la centaine de nm, insérée entre deux électrodes, l'une d'entre elle étant semi-transparente afin de permettre la pénétration de la lumière dans la couche active.

Le procédé photovoltaïque est initié par 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 pas. Contrairement au cas des cellules inorganiques, la paire électron-trou constituant cet exciton est très liée, du fait de la forte attraction coulombienne dans les matériaux organiques (attraction inversement proportionnelle à la permittivité diélectrique de ces matériaux qui est beaucoup plus faible que celle du silicium).

Si la longueur de diffusion de l'exciton est suffisamment grande pour permettre à l'exciton de rencontrer un champ interne, la séparation des charges peut avoir lieu. Trou et électron sont ensuite collectés aux électrodes, respectivement à l'anode et à la cathode, suivant le champ interne de la cellule.

Dans les structures métal-isolant-métal (MIM), une légère différence de potentiel interne (ΔW_{int}) contrôle, avec un faible rendement de dissociation $\eta_D \approx 10\%$, la dissociation de l'exciton photogénéré comme cela est représenté dans la figure 1.4. On a $\Delta W_{\text{int}} = W_{\text{anode}} - W_{\text{cathode}}$; ΔW_{int} est la différence des travaux de sortie de l'anode et de la cathode [1].

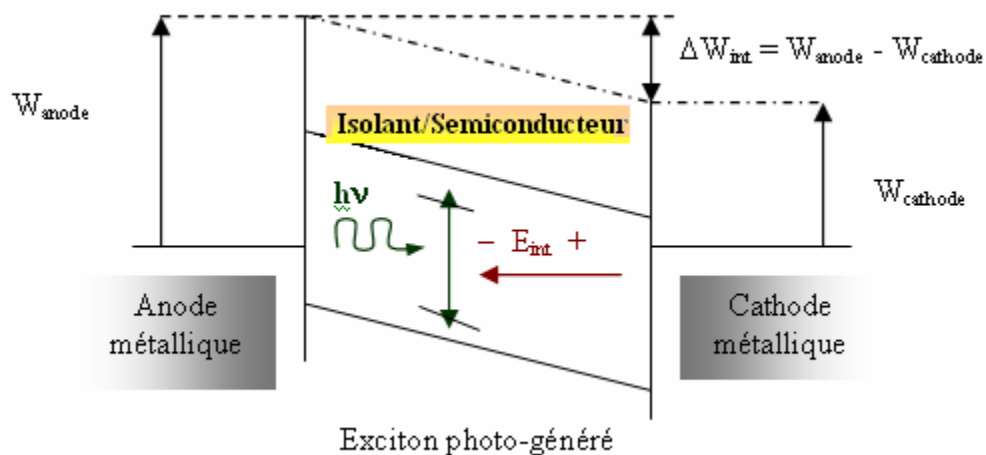


Figure 1. 4 : Photogénération de charges dans une structure MIM

Au lieu de traverser la couche d'isolant, les électrons sont souvent piégés ou se recombinent avec les trous, donnant un résultat non remarquable [2].

Dans les structures à hétérojonction, la conception et la collecte des charges photoinduites suivent le processus suivant, où les matériaux donneur et accepteur développent une interface susceptible de séparer les charges [3].

La figure 1.5 présente les diverses «étapes de la conversion photovoltaïque dans les organiques qui font intervenir plusieurs rendement (η) :

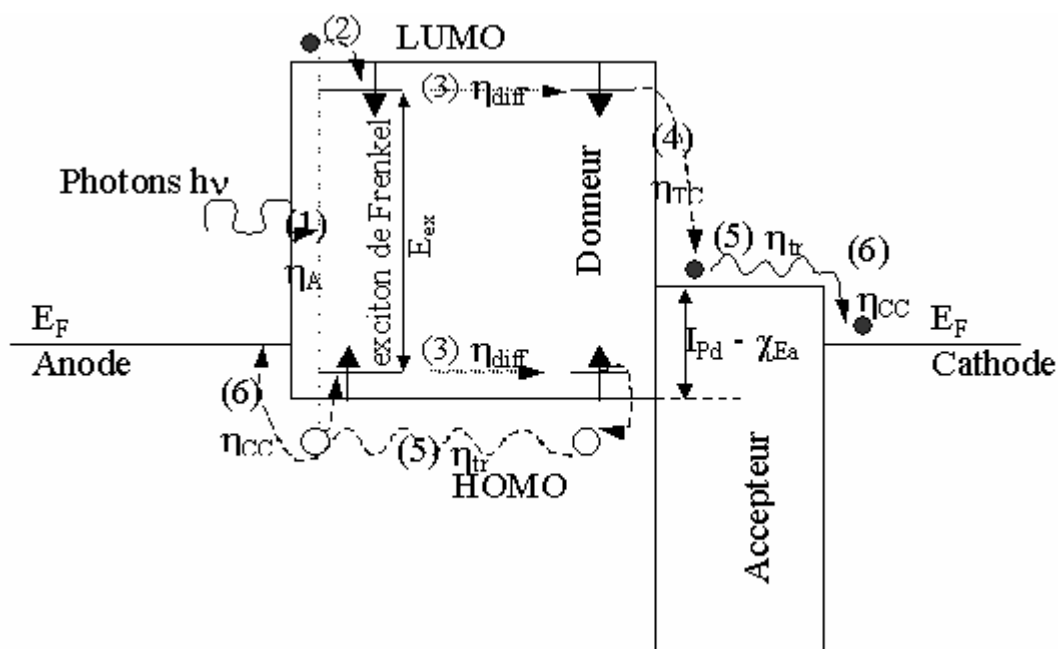


Figure 1. 5 : Mécanismes de la génération de photoporteurs dans une hétérojonction organique

① Absorption photonique (η_A). La lumière incidente génère a priori des paires électron-trou dans les matériaux de type p (Po_D) et de type n (Po_A) dues aux transitions électroniques des bandes π -HOMO à π^* -LUMO. η_A dépend de la valeur du coefficient d'absorption optique et de l'épaisseur des matériaux donneur et accepteur. Sur la figure 1.5 seul le cas de l'absorption du côté p est représentée.

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 séparés par une énergie (E_{ex}) qui est plus petite que l'énergie de gap entre les limites des bandes permises (LUMO et HOMO respectivement). Si E_G est l'énergie de gap ($E_G - E_{ex}$) est l'énergie de liaison de l'exciton (0,1-0,2 eV dans les organiques). L'occupation des états excités, LUMO pour l'électron et HOMO pour le trou, est présentée sous la dénomination d'exciton non-recombiné généralement observé dans les matériaux organiques.

③ Diffusion de l'exciton (η_{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 (ou de l'accepteur).

④ Séparation des charges (dissociation de l'exciton) (η_{TC}). Si la longueur de diffusion 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 [4] indique (voir figure 1.5) que la condition à remplir est la suivante : $E_{ex} > I_{pd} - \chi_{Ea}$ où I_{pd} est l'énergie d'ionisation du donneur et χ_{Ea} est l'affinité électronique de l'accepteur. ($I_{pd} - \chi_{Ea}$ est l'énergie de séparation de l'électron et du trou juste après le transfert de charge à l'interface donneur-accepteur). Dans ces conditions $\eta_{TC} \approx 1$.

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

© Collecte des charges aux électrodes respectives (η_{CC}). Pour qu'une collecte efficace s'opère il faut que $(E_F)_{cathode} < (E_{LUMO})_{Accepteur}$ et $(E_F)_{anode} > (E_{HOMO})_{Donneur}$. 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.

Après la description des principaux mécanismes qui interviennent dans la génération des charges, un schéma général peut être proposé pour décrire les étapes successives impliquées dans une cellule photovoltaïque organique comme le montre la figure 1.6 [5]. Dans cette figure, l'échantillon est représenté en fonction de l'épaisseur du côté gauche et en fonction de l'énergie du côté droit. En outre, les divers processus décrits dans la figure 1.6 sont rapportés avec la même identification numérique que celle de la figure 1.5. Pour chaque étape, l'origine de chaque perte est brièvement indiquée.

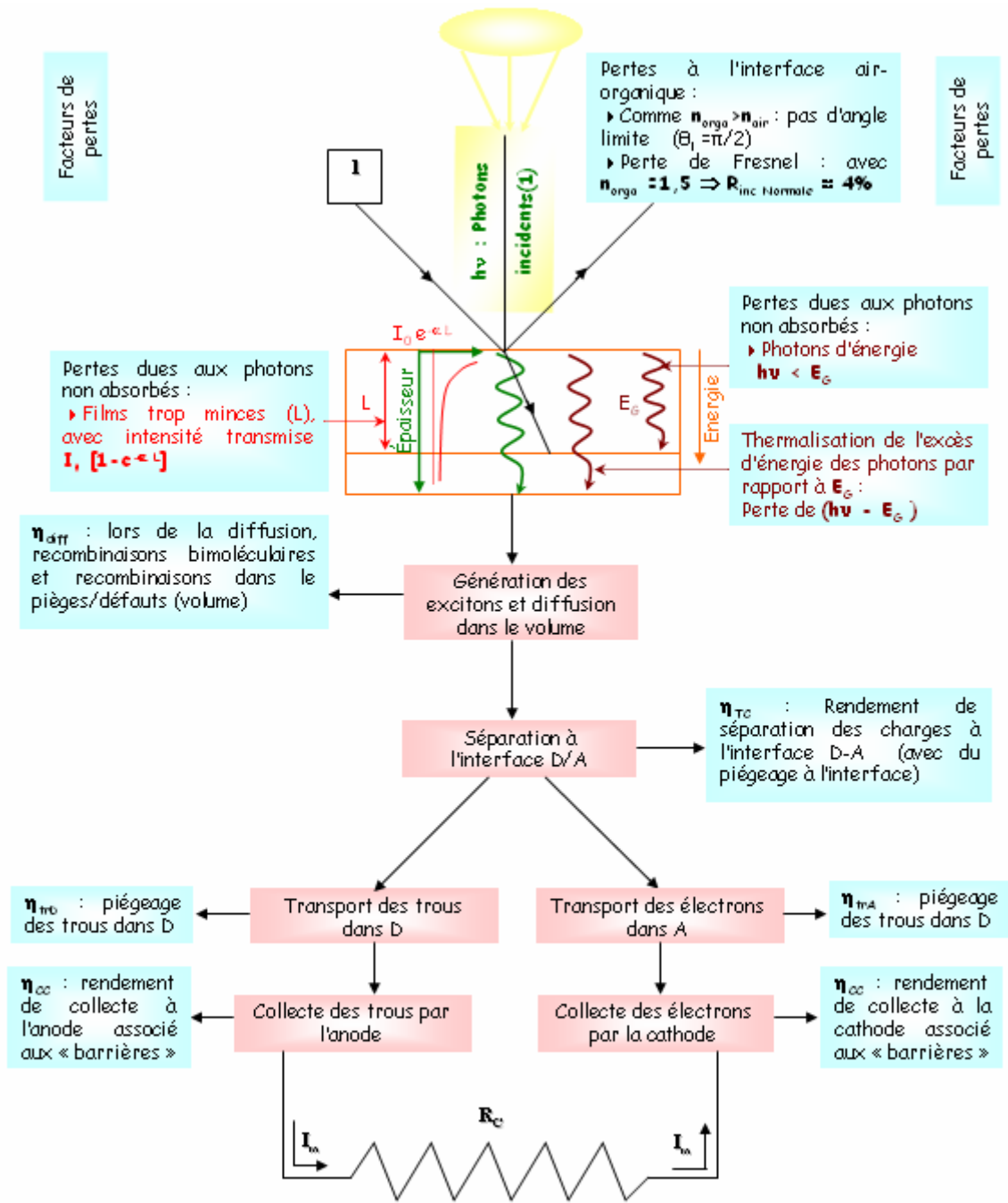


Figure 1. 6 : Etapes successives impliquées dans une cellule photovoltaïque

IV - CIRCUIT ELECTRIQUE DE LA JONCTION PN SOUS ECLAIREMENT

Pour cette étude on va considérer une jonction PN avec des contacts métalliques considérés comme ohmiques [3, 6].

IV.1 - COURANT DANS LA JONCTION EN COURT-CIRCUIT ET DANS LE NOIR

Dans ce cas, les niveaux de Fermi sont alignés sur la même ligne horizontale et la barrière qui empêche les porteurs majoritaires de s'écouler est $qV_{b0} = W_{sP} - W_{sN}$ où W_{sP} et W_{sN} sont les travaux de sortie des semi-conducteurs de type P et N (figure 1.7). Si on dénote avec un indice 0 les courants 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)

$\vec{j}_{0p} = \vec{J}_{0pP} + \vec{j}_{0pN} = 0$ (Les modules des courants de majoritaires et de minoritaires de trous sont égaux)

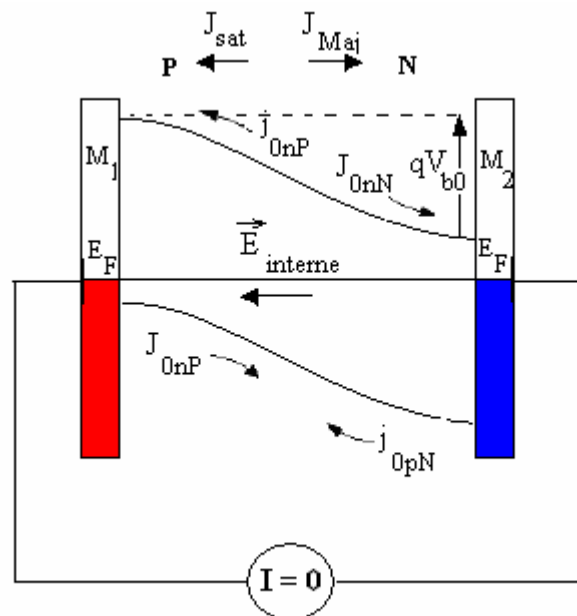


Figure 1.7 : Densités de courant d'une jonction pn en court-circuit et dans l'obscurité

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 $(\vec{J}_{0nN} + \vec{J}_{0pP}) = \vec{J}_{Maj}$ (courant des porteurs majoritaires) et $(\vec{j}_{0nP} + \vec{j}_{0pN}) = \vec{j}_{sat}$ (courant de saturation).

IV.2 - COURANT DANS LA JONCTION EN COURT-CIRCUIT ET SOUS ECLAIREMENT

Les niveaux de Fermi restent alignés mais dans les zones illuminées les niveaux de Fermi deviennent des pseudo-niveaux de Fermi (figure 1.8).

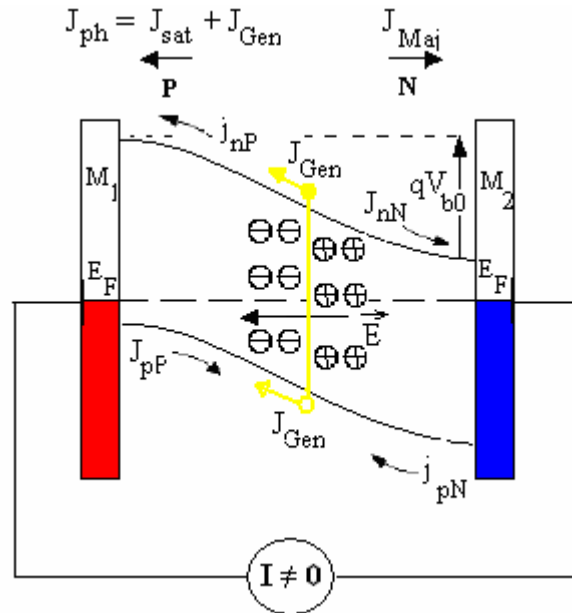


Figure 1.8 : Densités de courant dans une jonction pn en court-circuit et sous illumination

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 :
 $\vec{J}_{Maj} = \vec{J}_{nN} + \vec{J}_{pP} \approx \vec{J}_{0nN} + \vec{J}_{0pP}$.

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 $j_{pN} \gg j_{0pN}$.

Le courant devient pratiquement un courant généré seulement par des porteurs minoritaires : $\vec{j}_s = \vec{j}_{nP} + \vec{j}_{pN}$.

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 : $\vec{j}_{diff} \approx \vec{j}_{nP} + \vec{j}_{pN}$. 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_{Gen} : allant de la zone N vers la zone P, il s'ajoute donc au courant de minoritaires précédent $\vec{j}_{diff} \approx \vec{j}_{nP} + \vec{j}_{pN}$

En conclusion, sous l'influence du rayonnement, il apparaît un courant inverse (allant de la zone N vers la zone P), $\vec{J}_{ph} = \vec{j}_{sat} + \vec{J}_{Gen}$.

IV.3 - REPRESENTATION D'UNE JONCTION EN CIRCUIT OUVERT ET SOUS RAYONNEMENT

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

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 ; comme le circuit est ouvert, le courant résultant entre ces deux électrodes est nul : $\vec{J} = \vec{J}_{Maj} + \vec{j}_{sat} + \vec{J}_{Gen} = 0$ où $\vec{j}_{sat} + \vec{J}_{Gen} = \vec{J}_{ph}$ est le même courant inverse calculé dans le § 4.2.

Pour avoir un courant nul, il faut que le courant de majoritaire ait augmenté et qu'il soit tel que $|\vec{J}_{Maj}| = |\vec{j}_{sat} + \vec{J}_{Gen}| = |\vec{J}_{ph}|$

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 $qV_b < qV_{b0}$.

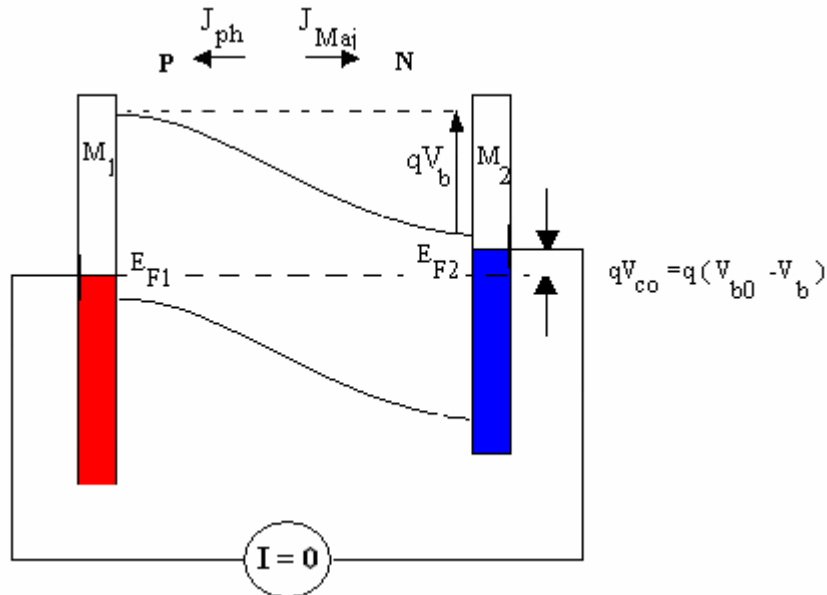


Figure 1.9 : Densité de courant de la jonction en circuit ouvert et sous illumination

Il apparaît ainsi une tension V_{CO} en circuit ouvert telle que $V_{CO} = V_{b0} - V_b$ (côté M2, 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 (M1 avec la zone P, M2 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 éclairnement (puisque $V_b < V_{b0}$).

La tension V_{CO} correspond en fait à un décalage des niveaux de Fermi produit par un éclairnement 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 éclairnement, 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. La tension dans le circuit ouvert éclairé n'est pas égale à la différence de potentiel entre les surfaces des zones N et P : $(W_{sP} - W_{sN}) / q = V_{b0}$: cette valeur est la ddp Volta.

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

V - CARACTERISTIQUES DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES

V.1 - CARACTERISTIQUES COURANT-TENSION

Dans une jonction PN non éclairée et polarisée par une tension V , le courant des porteurs minoritaires est le courant de saturation I_s , alors que le courant de majoritaires

varie exponentiellement selon la relation $I_{Maj} = I_s \exp\left(\frac{qV}{kT}\right)$. La densité du courant résultante est alors $J = j_s \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right]$.

La caractéristique $I(V)$ dans l'obscurité passe donc par l'origine (avec par conséquent : $I = JA = I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right]$ où A 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 : $I = JA = I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] - I_{ph}$ où I_{ph} 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 1.10.

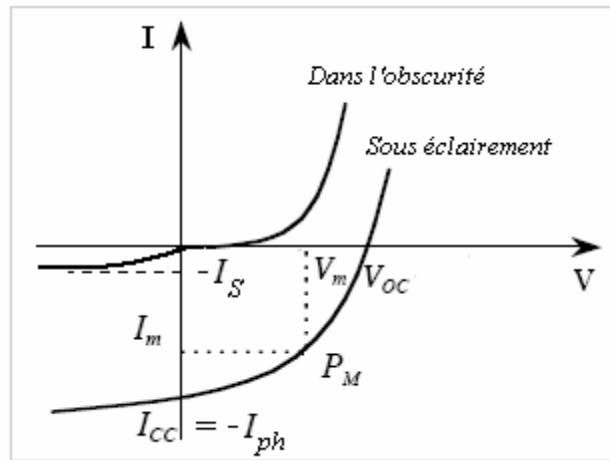


Figure 1. 10 : Caractéristique $I(V)$ dans le noir et sous éclairement

La jonction PN polarisée sous rayonnement peut fonctionner comme :

- un redresseur avec une polarisation directe $V > V_{CO}$ dans le premier quadrant
- photodiode avec une polarisation inverse dans le 3^{ème} quadrant ; le courant mesuré est alors approximativement proportionnel à l'éclairement et quand $V \rightarrow 0$, on trouve que $I \rightarrow I_{CC} \approx -I_{ph}$.

- une cellule photovoltaïque, où aucun potentiel n'est appliqué, mais où un courant circule à travers une résistance de charge R_L dans le 4^{ème} quadrant si bien que ce régime n'est pas seulement réduit à un circuit ouvert. Dans ce 4^{ème} quadrant le produit $V.I$ est négatif et non nul, ce système développe donc une puissance électrique. Si l'on prend $I' = -I$, la courbe $I'(V)$ (figure 1.11) démontre une puissance optimale (maximum) pour $I' = I'_m$ et $V = V_m$, et $P_{\max} = V_m \cdot I'_m$.

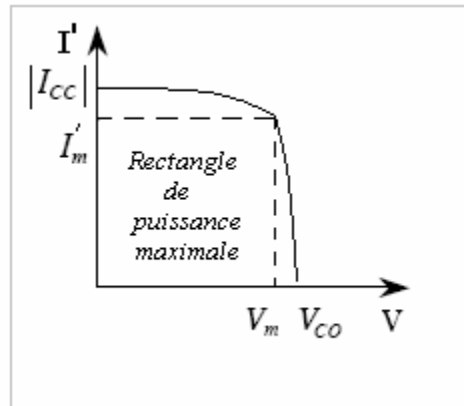


Figure 1. 11 : caractéristique $I'(V)$ avec le rectangle de puissance maximale

Le facteur de forme (FF) est ainsi défini comme étant le rapport de la puissance maximale par le produit de la tension en circuit ouvert et du courant de court-circuit :

$$FF = \frac{P_{\max}}{V_{CO} \cdot I_{CC}}$$

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

$$V_{CO} = \frac{kT}{q} \text{Log} \left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1 \right).$$

On peut observer que pour une faible valeur de I_s on a une grande valeur de V_{CO} .

V.2 PARAMETRES PHOTOVOLTAÏQUES

A partir de la caractéristique $I(V)$ sous éclairement on extrait les différents paramètres photovoltaïques qui nous permettront de calculer le rendement de conversion de la cellule photovoltaïque :

- ❶ Le courant de court-circuit I_{CC} est le courant qui circule à travers la jonction sous illumination lorsque la cellule est court-circuitée. I_{CC} est proportionnel à l'éclairement E_e .
- ❷ La tension de circuit ouvert V_{CO} est la tension mesurée lorsque aucun courant ne circule dans le dispositif photovoltaïque.
- ❸ Les valeurs I_{max} et V_{max} sont définies de telle sorte que le produit $|I_{max} \cdot V_{max}|$ soit maximal. Ce dernier correspond à la puissance maximale P_{max} pouvant être délivrée par la cellule photovoltaïque.
- ❹ Le facteur de forme FF est le rapport entre la puissance maximale et le produit de la tension en circuit ouvert avec le courant de court-circuit :
$$FF = \frac{P_{max}}{V_{CO} \cdot I_{CC}} = \frac{I_{max} \cdot V_{max}}{V_{CO} \cdot I_{CC}}$$
- ❺ 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 §3). L'expression du rendement quantique externe est $EQE = \eta_A \times IQE$ (où η_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 (incident photon-to-current efficiency) représente le rapport entre :

- le photocourant mesuré, exprimé comme étant le nombre d'électrons collectés par unité de temps et de surface : $\frac{I_{CC}/S}{e} = \frac{J_{CC}}{e}$ où $J_{CC} = \frac{I_{CC}}{S}$ est la densité de courant de court-circuit en A/cm^2 ,
- et l'intensité de la lumière monochromatique incidente, exprimée comme étant le nombre de photons de longueur d'onde λ par unité de temps et de

surface : $\frac{\phi_e/S}{hc/\lambda} = \frac{E_e}{hc/\lambda}$; ϕ_e est le flux énergétique incident (exprimé en

Watt) et E_e est l'éclairement défini par : $E_e = \frac{\phi_e}{S}$ (en $W \cdot cm^{-2}$).

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 μm ,

$$EQE = 1.24 \frac{J_{CC}}{\lambda \times E_e}$$

⑥ Finalement le rendement énergétique externe η_e est défini comme le rapport de la puissance maximale développée par la cellule photovoltaïque P_{max} sur le flux

énergétique lumineux incident ϕ_e : $\eta_e = \frac{P_{max}}{\phi_e} = \frac{FF \times I_{CC} \times V_{CO}}{\phi_e}$.

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.

VI - CIRCUIT ELECTRIQUE EQUIVALENT

VI.1 - CIRCUIT EQUIVALENT D'UNE CELLULE IDEALE

En se basant sur l'équation du courant $I = I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] - I_{ph}$, une jonction PN sous éclairage est modélisée par un circuit électrique constitué d'un générateur de courant I_{ph} (courant inverse proportionnel à la lumière incidente) en parallèle avec une diode 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 photovoltaïque idéale présenté dans la figure suivante (figure 1.12) :

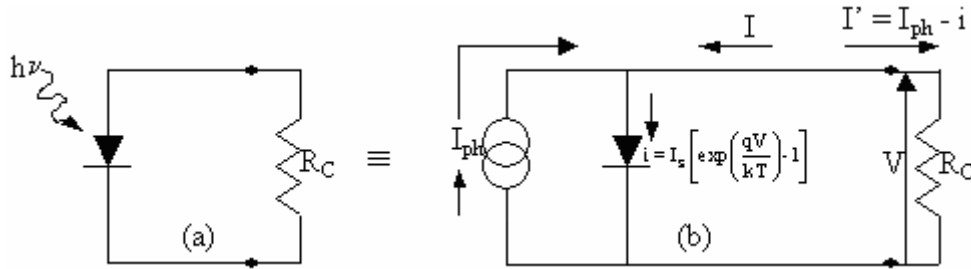


Figure 1. 12 : Circuit électrique équivalent d'une jonction PN idéale sous illumination (a) connecté à une résistance de charge, et (b) son circuit équivalent (b)

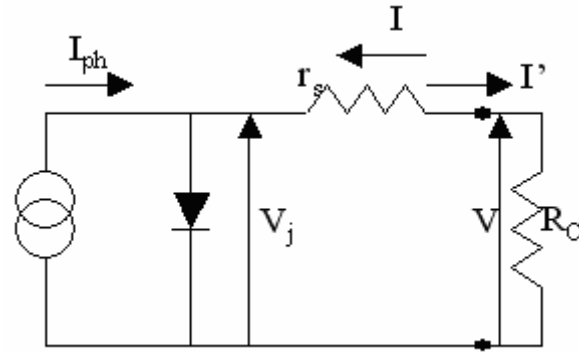
Lorsque la jonction est reliée à une résistance de charge R_C , la tension V apparaît par la chute ohmique du courant à travers R_C (en circuit ouvert, $R_C \rightarrow \infty$ et $V \rightarrow V_{CO}$). L'orientation de I_{ph} vers R_C produit une tension V induisant une polarisation directe à travers 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 $I' = I_{ph} - i$.

VI.2 CIRCUIT EQUIVALENT D'UNE CELLULE REELLE

Lorsque les résistances de contacts (résistivité des électrodes et des interfaces métal-matériaux organiques) et les pertes ohmiques (dus 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 dans la figure 1.13. 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 :

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



(a)

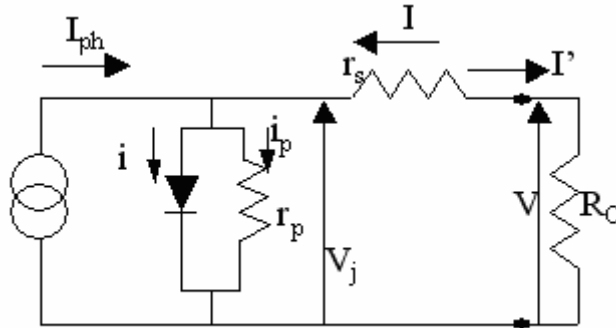


Figure 1. 13 : circuit équivalent d'une jonction PN (a) avec une résistance série (r_s), et (b) avec résistances shunt (r_p) et série (r_s)

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 vérifient $i_p \approx 0$. Nous obtenons 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 obtenons :

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

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 . Par différenciation de l'expression (I) :

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

déduisons :

- Pour une tension de polarisation élevée V , $r_s^{-1} = \left[\frac{dI}{dV} \right]_{I=0}$. Dans ce cas la diode est passante et devient plus conductrice que la résistance shunt r_p en parallèle qui peut être négligé dans ce cas. Globalement seule la résistance r_s donne alors la mesure, en modélant la forme de la courbe dans ce domaine de tension.
- Pour une faible tension de polarisation V , $r_p^{-1} = \left[\frac{dI}{dV} \right]_{I=0}$ et la diode n'est que peu conductrice, et le courant global I est principalement conditionné par la série des résistances $r_p + r_s \approx r_p$

Finalement, 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 1.14). 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^{ème} quadrant, et la tension V_{CO} diminue.

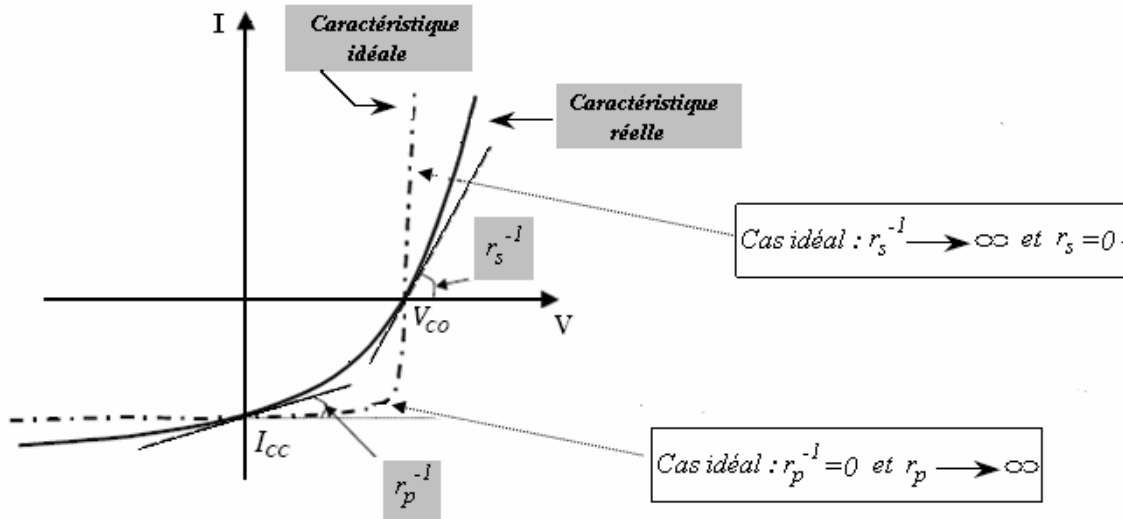
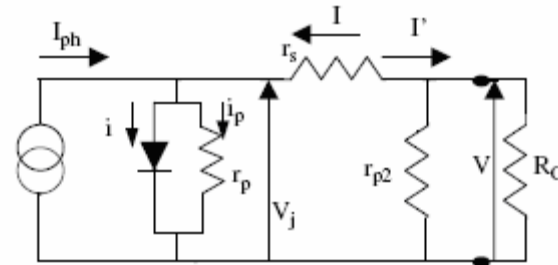


Figure 1. 14 : Valeurs inverses des résistances série (r_s^{-1}) et shunt (r_p^{-1}) liées aux pentes de la caractéristique $I(V)$ à $V=V_{CO}$ et $V=0$ respectivement

D'un point de vue physique [7], 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).

Dans le cas d'un courant de fuite à travers la cellule entière (porosité à travers la couche organique active), une nouvelle résistance r_{p2} doit être intervenir tel qu'il est présenté à la figure 1.15 (a). L'effet de cette résistance est de diminuer la tension V_{CO}

(d'un facteur $\frac{r_{p2}}{r_{p2} + r_s}$) qui devient $V'_{CO} < V_{CO}$ (figure 1.15 (b)).



(a)

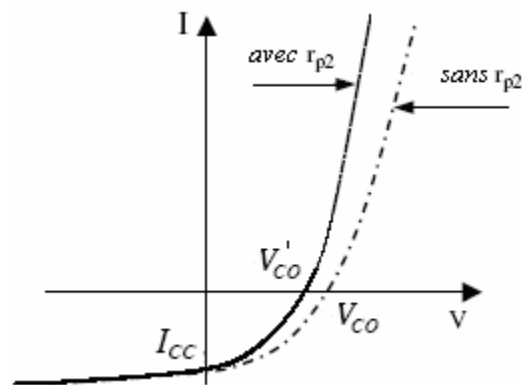


Figure 1. 15 : (a) circuit équivalent avec une résistance shunt r_{p2} due au courant de fuite et, (b) son influence sur la caractéristique I(V)

VII - REPOSE SPECTRALE OU SPECTRE D'ACTION

La réponse spectrale d'une diode est la variation de l'intensité du photocourant en fonction de la longueur d'onde. La diode, qui est constituée d'un composé organique (diode de Schottky) ou de deux (hétérojonction p/n), est illuminée à travers l'une des deux électrodes. Le profil spectral va dépendre de la direction d'éclairement, de l'épaisseur total du (ou des) film(s) organique(s), de l'absorbance du (ou des) composé(s) organique(s) en fonction de la longueur d'onde et de la largeur de la zone photoactive (W, W+L) [8,9].

On note que la zone active est constituée par la zone de charge d'espace W plus la longueur de diffusion des excitons L .

VII.1 - CAS D'UNE DIODE SCHOTTKY

Dans une diode de Schottky, plusieurs cas peuvent être rencontrés suivant que l'épaisseur totale de la couche organique t vérifie :

- $t = W+L$: C'est à dire si l'épaisseur est égale à la largeur de la zone photoactive. Ce cas est la situation optimale où le maximum de photocourant possible est obtenu ; en effet chaque exciton généré conduit à des porteurs libres par dissociation dans cette zone et ces porteurs libres sont collectés dans le circuit extérieur (en négligeant les recombinaisons aux interfaces). La réponse spectrale ressemblera au spectre d'absorption quelle que soit la direction d'illumination.
- $t > W+L$: Dans la pratique avec les matériaux organiques, l'épaisseur du film est plus grande que la largeur de la zone photoactive. Dans ce cas, la direction d'illumination devient très importante pour la forme de la réponse spectrale. L'épaisseur du film organique qui correspond à $(W+L)-t$ est appelée le volume (ou région) inactif du composé organique ; elle dégrade les réponses photovoltaïques si les excitons sont produits dans cette région : les paires électron-trou qui peuvent y être créées se combineront ou se dégraderont avant d'être séparées ou collectées. Par illumination à travers l'électrode proche de la zone photoactive, le spectre de photocourant se corrélera au spectre d'absorption, c'est à dire que le maximum de photocourant est obtenu à la longueur d'onde où le coefficient d'absorption est maximum ; le spectre de photocourant est dit « symbatique » avec le spectre d'absorption. Au contraire, par illumination à travers l'électrode loin de cette zone (à travers la région inactive) le composé lui-même va faire effet de filtre à la lumière. Dans ce cas, une lumière fortement absorbée par le composé sera inefficace ou moins efficace dans la production du

photocourant, tandis que la lumière faiblement absorbée sera efficace pour la génération du photocourant. Par conséquent, la réponse spectrale sera l'inverse du spectre d'absorption, et sera dit « antibatique ».

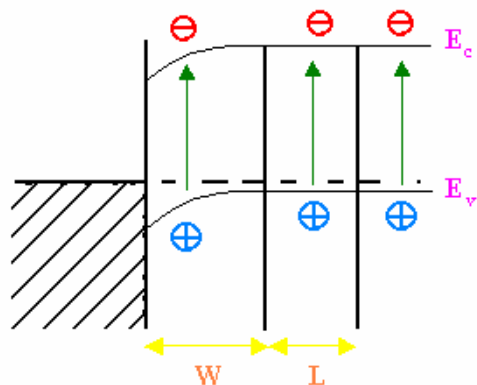


Figure 1. 16 : Représentation d'un contact sous éclairage

VII.2 - CAS D'UNE DIODE DE TYPE HETEROJONCTION P/N

Dans une diode de type hétérojonction p/n , la dépendance du photocourant avec la longueur d'onde d'illumination donne des informations sur la zone de charge d'espace où sont créés les porteurs. Dans le cas où deux semi-conducteurs sont en contact (*figure 1.17*), les longueurs d'onde avec un fort coefficient d'absorption sont fortement absorbées dans la partie frontale de la première couche organique illuminée. Si la couche organique est épaisse, la réponse spectrale, qui correspond aux nombres de photons atteignant l'interface, sera l'inverse du spectre d'absorption. Par conséquent, la réponse spectrale sera déterminée, en plus de l'épaisseur des films et de la largeur de la zone active, par le spectre d'absorption de la première couche organique traversée et par le spectre d'absorption de la deuxième. Le cas idéal pour une hétérojonction p/n est que les deux composés organiques absorbent fortement dans le visible mais dans deux régions de longueurs d'onde distinctes de façon à ce que la réponse spectrale couvre tout le domaine visible.

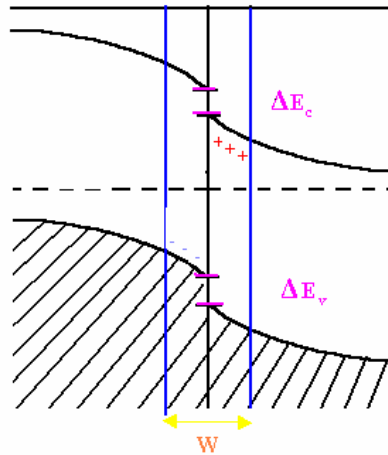


Figure 1. 17 : Contact entre un SC de type p et un SC de type n

VIII - STRUCTURE DE CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES ET ETAT DE L'ART

VIII.1 - STRUCTURE MONOCOUCHE

Une structure monocouche ou bien structure Schottky est composée d'une couche organique déposée entre deux électrodes métalliques. Elle se présente sous la forme métal/organique/métal (figure 1.18)

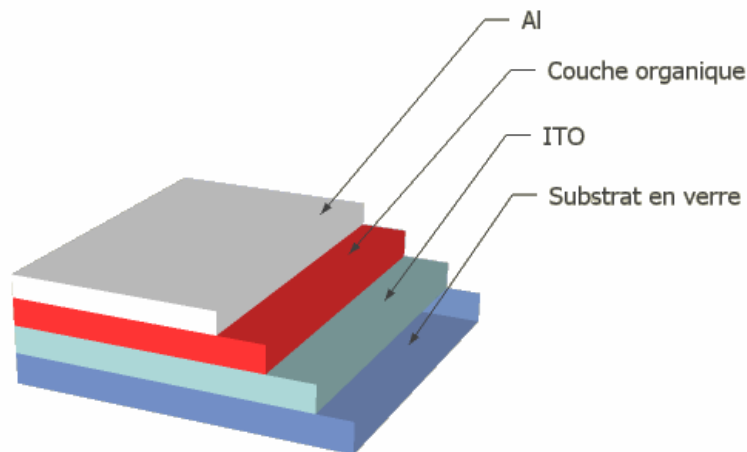


Figure 1. 18 : structure monocouche

a) Structure monocouche à base de petites molécules

En 1974 A. K. Ghosh et al. ont élaboré une cellule photovoltaïque organique Schottky avec la phtalocyanine de magnésium. La structure réalisée est Al/MgPc/Ag [10]. Ils ont obtenus un rendement de l'ordre 10^{-2} sous incidence monochromatique (690 nm). La longueur de diffusion électronique a été estimée à 1,5 nm.

En 1978, D. L. Morel et al. ont présenté une cellule PV ayant un rendement de l'ordre 1 % sous éclaircissement AM1 [11]. Dans ce travail une couche de merocyanine est prise en sandwich entre deux électrodes métalliques d'aluminium et d'argent. Le photocourant généré dans cette structure est gouverné par la diffusion des excitons vers l'interface organique/ aluminium où ils se dissocient en électron et trou [12].

Des travaux similaires ont été menés sur les phtalocyanines de Zinc par Fan et Faulkner [13]. Les rendements sont compris entre 10^{-2} et 10^{-3} . Les rendements publiés pour ces structures sont faibles (inférieurs à 10^{-2} % sauf [12]) à cause d'une hauteur de barrière d'énergie insuffisante pour dissocier efficacement les excitons, mais aussi à cause d'un faible facteur de forme. Une forte amélioration des cellules photovoltaïques organiques a été apportée par l'utilisation des hétérojonctions.

b) Structure monocouche à base de polymères

Des études de cellules photovoltaïques à base du poly(p-phénylène vinylène) (PPV) ont été menées par Karg et Reis [14,15]. La structure ITO/PPV/Al a montré des propriétés photovoltaïques sous illumination avec une tension de circuit ouvert de 1 V, un courant de court-circuit de l'ordre de 1 mA/cm² et un rendement de conversion de 0,1 % . Dans cette structure, la zone de déplétion est formée à l'interface Al/PPV. Les faibles performances obtenues avec la structure ITO/PPV/Al sont principalement dues à la faible mobilité des trous dans le PPV, semi-conducteur de type p, dont la conduction est assurée uniquement par cette espèce.

Glenis et al. ont étudié une cellule de type Schottky à base de poly(3-méthylthiophène) ou P3MT [16]. La couche active est déposée par voie électrochimique sur une électrode d'or. Le rendement de conversion de cette cellule (Al/P3MT/Au), sous incidence monochromatique (470 nm) à $0,8 \text{ mW/cm}^2$, est de 4%. Cette valeur est réduite à 0,01 % sous un éclairage de 100 mW/cm^2 .

VIII.2 - STRUCTURE BICOUCHE

Appelée aussi structure hétérojonction ou jonction PN, elle est composée de deux matériaux de natures différentes (donneur et accepteur d'électrons) mis en contact entre deux électrodes (figure 1.19). Dans ce cas, la zone active pour la conversion photovoltaïque se trouve à l'interface entre le donneur et l'accepteur. Le champ électrique créé à cette interface est dû à la différence entre le potentiel d'ionisation du donneur et l'affinité électronique de l'accepteur. Il permet la dissociation des excitons qui atteignent ce site. Ainsi, les charges libres vont migrer séparément vers leurs électrodes respectives : les électrons par l'accepteur vers la cathode et les trous par le donneur vers l'anode.

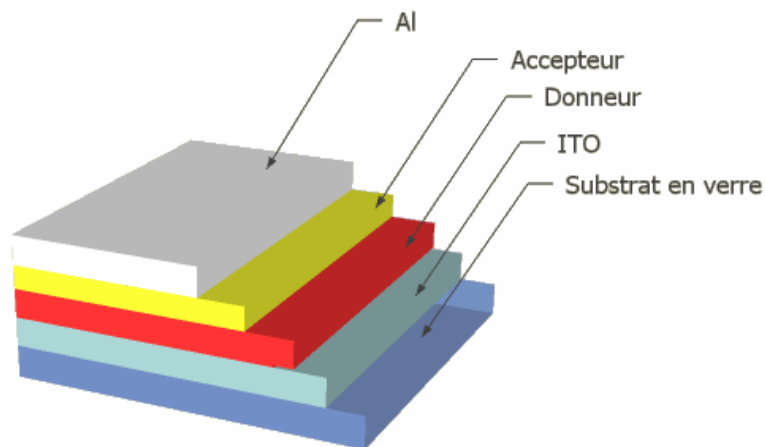


Figure 1. 19 : structure bicouche

a) Caractéristique électrique

Sous rayonnement solaire il y a trois points appropriés à détailler : $I_{\text{court-circuit}}$ (I_{CC}), $V_{\text{bande plate}}$ (V_{BP}) et $V_{\text{circuit ouvert}}$ (V_{CO}).

- *Conditions de court-circuit*

En court-circuit, et à l'interface D-A, deux courants se produisent. L'un est le courant de dérive qui est un courant induit par le champ électrique interne (E_{int}) (généré par le gradient de potentiel qui apparaît suite à l'alignement du niveau de Fermi). Compte tenu de la structure de bande, le champ électrique interne est tel que $E = -\text{grad}V = \frac{-\Delta V}{\Delta x}$ et le courant de dérive (des électrons par exemple) vérifie $j = qn\mu_n E$. L'autre est un courant lié à la diffusion des porteurs à partir l'interface (où les paires de porteurs produites par irradiation se séparent). En conséquence nous obtenons également un courant I_{CC} .

- *Régime de bandes plates*

Ce régime est obtenu après polarisation de l'anode (par rapport à la cathode) avec une tension de polarisation positive donnée par : $V_{BP} = \Delta\Phi = \frac{W_{ITO} - W_{Al}}{q}$, où W_{ITO} et W_{Al} sont les travaux de sortie de l'anode et de la cathode : cette tension induit une bande plate dans le schéma des bandes (figure 1.20 (b)) ; il en résulte que le champ électrique interne disparaît avec le courant de dérive, pour laisser le seul courant de diffusion à l'interface.

- *Tension en circuit ouvert*

En circuit ouvert, la densité de courant résultante doit être nulle, ce qui implique que les densités de courant de dérive et de diffusion se compensent, comme le montre la figure 1.20 (c). Afin d'obtenir un tel résultat, en plus de la tension de bande plate, une

tension supplémentaire (V_{Ps0}) doit exister à l'anode afin d'obtenir une densité de courant de dérive qui vérifie (pour les électrons par exemple) $j_{nPs} = qn\mu_n \text{grad}(V_{Ps0}) = j_{nDiff}$.

La tension en circuit ouvert est donnée par $V_{CO} = V_{BP} + V_{Ps0}$. V_{BP} correspond à la différence des travaux de sortie des électrodes, V_{Ps0} correspond à la tension nécessaire pour produire un courant de dérive qui compense exactement le courant de diffusion produit par l'accumulation des porteurs à l'interface donneur/accepteur pendant l'illumination.

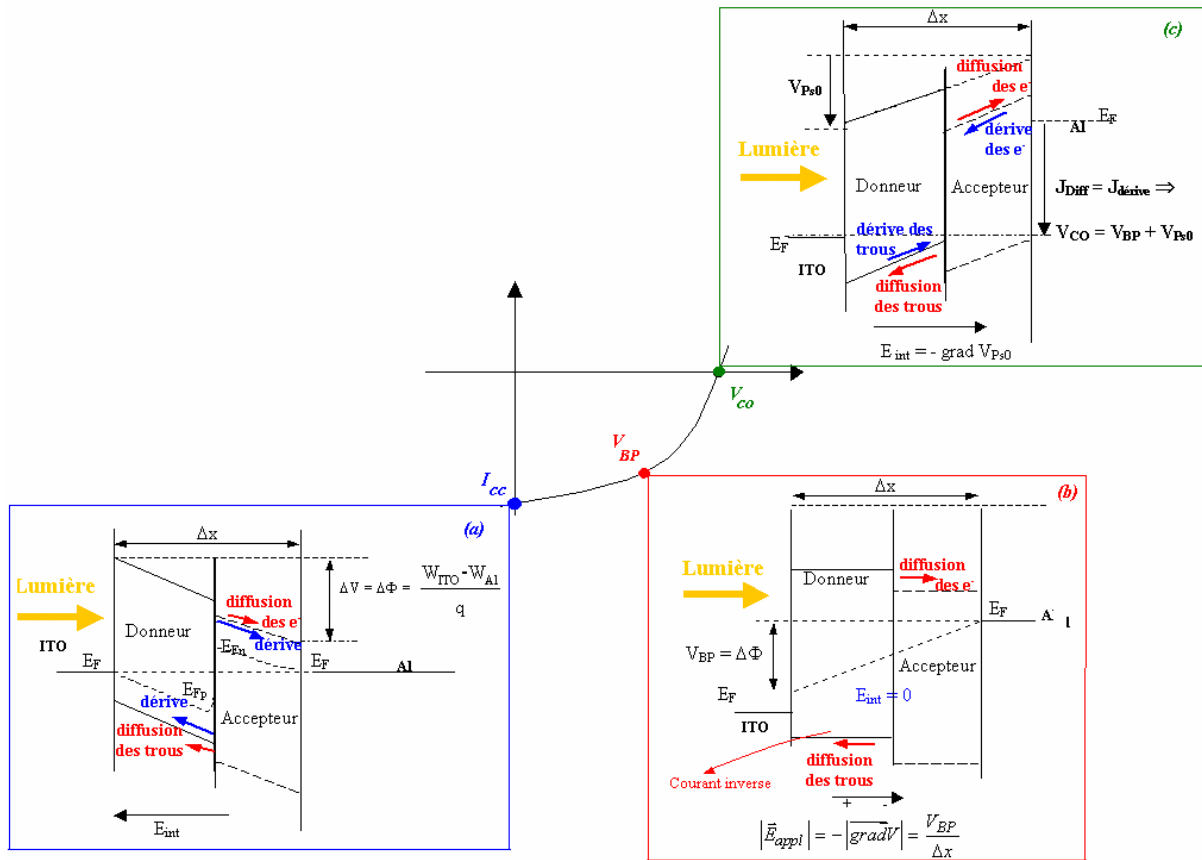


Figure 1. 20 : origine des valeurs du courant et de tension dans une structure bicouche [17]

b) Structure bicouche à base de petites molécules

Au début des années 80 les chercheurs ont commencé à développer des structures bicouches. Y. Harima et al ont réalisé une cellule photovoltaïque bicouche en utilisant la phtalocyanine de zinc (ZnPc) comme donneur et des dérivés de porphyrine comme accepteur. La cellule ayant la structure Au/ZnPc/TPyP/Al [18] a présenté un rendement de 2 % sous illumination monochromatique (430 nm) à $10 \mu\text{W}/\text{cm}^2$.

En 1985 C.W. Tang et al ont élaboré une structure bicouche à base de phtalocyanine de cuivre (CuPc) et de 3,4,9,10-pérylenetetracarboxylic-bis-benzimidazole (PTCBI). Tang a proposé que cette cellule puisse faire penser à une sorte de jonction p-n ; la structure de cette cellule étant donc ITO/CuPc (30 nm)/PTCBI (50 nm)/Ag [19]. Le rendement de cette cellule était $\approx 1 \%$ avec un facteur de remplissage de 0,65, un courant du court-circuit de $2,3 \text{ mA}/\text{cm}^2$ et une tension de circuit ouvert de 0,45 V. L'amélioration du rendement est interprétée par une dissociation plus efficace des excitons à l'interface CuPc/PTCBI où règne un important champ électrique.

Rostalski et al. [20] ont réalisé une cellule composée de phtalocyanine de zinc (ZnPc) et de N, N'-Diméthyl-3,4 : 9, 10-pérylenbis (carboximid) (MPP). La structure élaborée est une jonction pn ITO/MPP (20 nm)/ZnPc (220 nm)/Au. La couche active est donc constituée d'un couple donneur-accepteur d'électrons, MPP (dérivé du pérylène) et ZnPc. Le rendement obtenu par Rostalski et al. est de 0,5 % sous $82 \text{ mW}/\text{cm}^2$. Ils ont d'autre part étudié le spectre de photocourant de court-circuit de cette structure. Dans le cas d'illumination du côté ITO le spectre de photocourant correspond au spectre d'absorption du MPP tandis que dans le cas d'illumination du côté Au il correspond au spectre d'absorption du ZnPc. Ils ont constaté que le photocourant est généré proche de l'interface des couches organiques.

Des travaux plus récents ont été menés par Peumans et Forrest. Ils ont obtenu un rendement de 2,4 % à partir de la structure ITO/ PEDOT/ CuPc/ PTCBI/ BCP/ Al [21]. Avec la structure ITO/ PEDOT :PSS/ CuPc/ C₆₀/ BCP/ Al ils ont obtenu un rendement de

3,6 % sous AM1,5 [22] . Les paramètres photovoltaïques de cette cellule sont les suivants : Une tension en circuit ouvert $V_{CO} = 0.45$ V, une densité de courant de court-circuit $J_{CC} = 18.8$ mA/cm² et un facteur de forme de l'ordre de 0.52. La surface active de cette cellule est de $7,85.10^{-3}$ cm².

c) Structure bicouche à base de polymères

En 1993 N.S. Sariciftci et al. ont obtenu un rendement de 0,04 % sous illumination monochromatique (514 nm) avec la structure ITO/MEH-PPV/C₆₀/Au [23]. Quelques années plus tard Halls et al. [24] ont réalisé la même structure en remplaçant la cathode en Au par l'Al, ils ont estimé que la longueur de diffusion excitonique est de 7 ± 1 nm.

Un rendement de 0,71 % est obtenu par A. J. Breeze et al. [25] avec une structure bicouche formée du perylene benzimidazole (PBI) et du polymère poly [2,5-dimethoxy 1,4-phenylene-1,2-ethenylene-2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene-1,2-ethenylene (M3EH-PPV). Les paramètres photovoltaïques de cette cellule sont les suivants : Une tension en circuit ouvert $V_{CO} = 0,63$ V, une densité de courant de court-circuit $J_{CC} = 1,96$ mA/cm² et un facteur de forme de l'ordre de 0,46.

De manière générale, ces cellules présentent des faibles rendements de conversion et cela est dû aux problèmes de recombinaison des porteurs photogénérés. En outre, la mobilité des électrons dans les polymères utilisés dans les cellules photovoltaïques est faible par rapport à celle des trous. La non-efficacité de la séparation des charges photo-induites et les problèmes de transport des charges sont à l'origine du faible rendement obtenu avec ces matériaux [26].

VIII.3 - STRUCTURE RESEAU INTERPENETRE

Appelé aussi structure hétérojonction en volume, elle consiste en une couche composite de donneur (D) et accepteur (A) déposée entre deux électrodes (figure 1.21). Ainsi, tout le volume organique déposé est susceptible de contribuer à la conversion photovoltaïque du fait que tout exciton généré se trouve proche d'une zone de séparation [27], et ceci quelle que soit la direction prise durant sa diffusion.

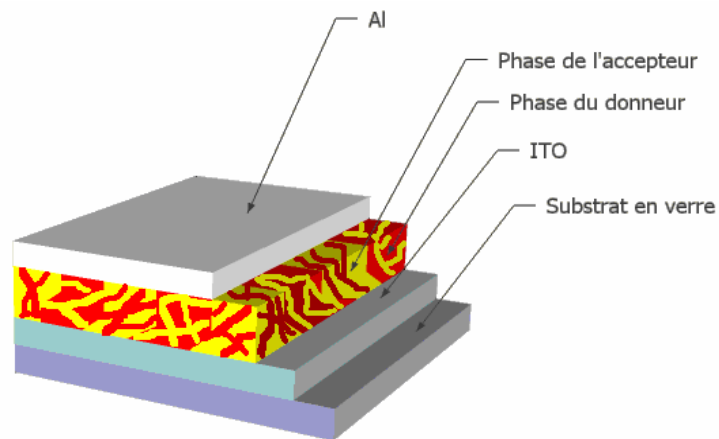


Figure 1. 21 : Structure d'une hétérojonction dans le volume

a) Caractéristique électrique

Dans les structures interpénétrées on a deux cas [17] :

- *Cas des contacts non-ohmiques*

Dans ce cas (figure 1.22 (a)) un comportement de type MIM est observé et par conséquent $V_{CO} = V_{CO1} = \Delta\Phi_{\text{électrodes}}$. Cependant, quand on utilise une cathode en Ca ($\Phi_s = 2,9$ eV) à la place d'une cathode en Au ($\Phi_s = 5,1$ eV) la variation de V_{CO} est seulement autour de 160 mV. La faible variation de V_{CO} peut être expliquée par l'accrochage du niveau de Fermi de la cathode avec le niveau LUMO de l'accepteur.

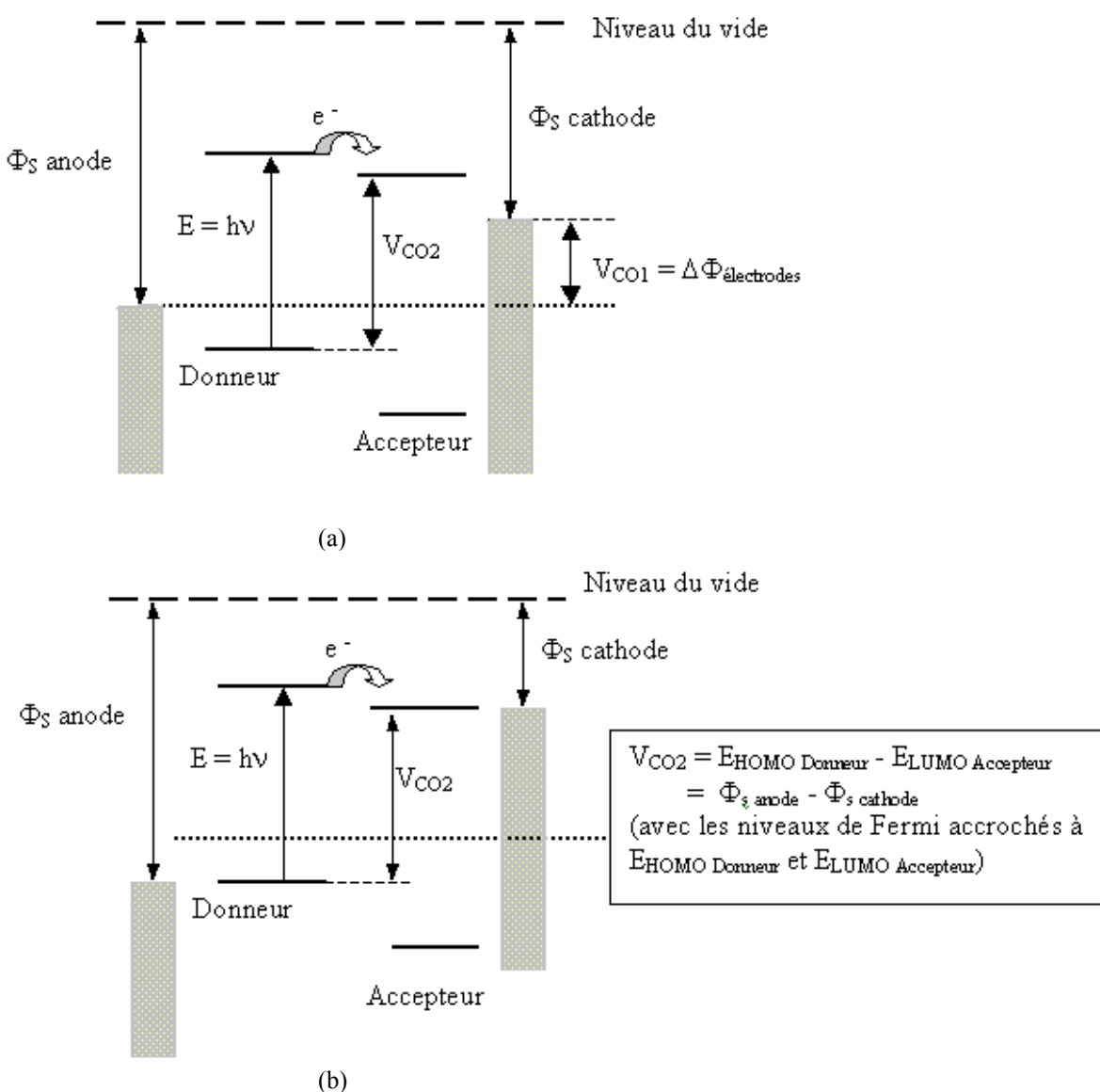


Figure 1. 22 : Tension en circuit ouvert d'une hétérojonction dans le volume avec (a) contact non-ohmique et (b) contact ohmique

- *Cas des contacts ohmiques*

Dans le cas de contacts ohmiques (Ca ou LiF à la cathode) les potentiels (niveaux de Fermi) des électrodes positives et négatives s'adaptent à ceux des niveaux HOMO du donneur et LUMO de l'accepteur. La valeur maximum de V_{CO} correspond à la valeur $V_{CO2} = E_{LUMO \text{ Accepteur}} - E_{HOMO \text{ Donneur}}$. Cette valeur est donc gouvernée par les propriétés

de volume du matériau représenté sur la figure 1.22 (b). Si les niveaux de Fermi de l'anode et de la cathode s'accrochent au voisinage des niveaux HOMO et LUMO du donneur et de l'accepteur, on a $V_{CO2} = E_{LUMO \text{ Accepteur}} - E_{HOMO \text{ Donneur}} \approx \Phi_{s \text{ anode}} - \Phi_{s \text{ cathode}}$. De plus, à cause de la courbure des bandes dans le contact ohmique, la valeur de V_{CO} est abaissée de 0,2 V pour chaque contact.

b) Structure réseau interpénétré à base des petites molécules

Les structures interpénétrées constituées de mélange phtalocyanine :C₆₀ ont été largement étudiées [28,29,30,31].

Un rendement de 5 % est obtenu par J. Xue et al [32] avec une structure interpénétrée CuPc : C₆₀ insérée entre deux couches vierges de CuPc et de C₆₀. Dans ce cas ils ont isolé le mélange CuPc :C₆₀ des électrodes par une couche pure du donneur côté anode et une couche pure d'accepteur côté cathode afin d'assurer un meilleur transport des charges vers les électrodes. La structure réalisée est donc ITO/ CuPc (15 nm)/CuPc : C₆₀ (10 nm 1 :1)/ C₆₀ (35 nm)/ BCP (10 nm)/ Ag (100 nm). Ils ont obtenu dans ce cas un FF de 0.61, un J_{CC} de 18 mA/cm² et un V_{CO} de 0.54 V.

En fait une cellule interpénétrée sans la couche vierge de CuPc a été réalisée par la même équipe [33]. Ils ont obtenu dans ce cas un rendement de 3.5 % avec la structure ITO/ CuPc:C₆₀ (33 nm 1 :1)/ C₆₀ (10 nm)/ BCP (7,5 nm)/Ag. L'insertion des couches vierges de CuPc et de C₆₀ a donc amélioré le rendement de la cellule en améliorant le transport des charges vers les électrodes.

Une étude a été menée par M. Y. Chan et al. sur le dopage des couches donneur (CuPc) et accepteur (C₆₀) par 5,6,11,12-tetraphénylanphthacene (rubrene) [34]. Ils ont réalisée trois structures :

- 1) Structure standard : ITO/CuPc (20 nm)/C₆₀ (40 nm)/BPhen (5 nm)/Al (80 nm)

- 2) Structure avec du CuPc dopé par le rubrene : ITO/CuPc (10 nm)/rubrene:CuPc (10 nm)/C₆₀ (40 nm)/BPhen (5 nm)/Al (80 nm)
- 3) Structure avec du C₆₀ dopé par le rubrene : ITO/CuPc (20 nm) / rubrene:C₆₀ (10 nm)/C₆₀ (30 nm)/BPhen (5 nm)/Al (80 nm)

Le bathophenanthroline (BPhen) est utilisé comme couche de blocage excitonique [35, 36].

Sous illumination AM1,5 de 100 mW/cm² le dispositif standard présente un J_{CC} de 15 mA/cm², un V_{CO} de 0,42 V, un facteur de forme (FF) de 0,42 et un rendement de conversion de 2,62 %. En dopant le CuPc par le rubrene, les paramètres photovoltaïques sont améliorés (sauf le FF). Ils ont obtenu dans ce cas un J_{CC} de 22,9 mA/cm², un V_{CO} de 0,55 V, un facteur de forme (FF) de 0,38 et un rendement de conversion de 4,72 %. Cela est expliqué par le fait que le rendement de dissociation excitonique est amélioré et que le domaine d'absorption de la lumière est plus large puisque le rubrene a trois pics d'absorption vers 465, 495 et 529 nm. Cette absorption complémentaire a élargi le spectre d'absorption en particulier dans la gamme 500-550 nm où le CuPc et le C₆₀ n'absorbent pas.

En dopant le C₆₀ par le rubrene, ils ont obtenu un rendement de conversion de 3,89 % avec un facteur de forme plus grand que celui obtenu avec la cellule constituée de CuPc dopé. Ceci est expliqué par la différence entre les mobilités de porteurs des deux matériaux organiques.

Pour améliorer les paramètres photovoltaïques M. Y. Chan et al. ont réalisé une cellule avec du CuPc dopé rubrene et du C₆₀ dopé rubrene : ITO/ CuPc (10 nm) /50% rubrene:CuPc (10 nm) /50% rubrene:C₆₀ (10 nm)/C₆₀ (30 nm)/BPhen (5 nm) /Al. Dans ce cas ils ont obtenu le meilleur rendement de 5,58 %.

c) Structure réseau interpénétré à base de polymères

Un rendement de 3% sous rayonnement solaire est obtenu par Brabec et al. avec un mélange du polymère conjugué (poly((2-methoxy-5-(2'-ethylhexoxy)-p-phenylene) vinylene) (MEH-PPV) et de C₆₀ [37]. Ce rendement dépend de la composition du composite MEH-PPV : C₆₀ et de la morphologie des films. En fait, plutôt que d'obtenir un composite homogène, dans le cas des polymères on obtient plutôt un milieu désordonné, avec des îlots constitués par chacun des deux composants ; la taille des îlots dépend du solvant utilisé pour étaler le composite, et plus ces îlots sont de petite taille, plus la surface spécifique de la zone d'interface (active pour la dissociation) est grande. De plus, les réseaux donneur-accepteur doivent être suffisamment interpénétrés pour que le transport des deux types de charges soit assuré. La concentration en C₆₀ renforce le rendement de génération des photo-porteurs et aussi leur durée de vie, le résultat final étant l'accroissement du photo-courant. Ce type de structure réalisé avec le mélange polymère conjugué et C₆₀ permet un transfert ultrarapide et réversible des électrons du polymère conjugué vers le C₆₀. Les électrons photoexcités se transfèrent au C₆₀ en des temps inférieurs à la picoseconde après excitation [38,39]

Un rendement de l'ordre de 3 % sous éclaircissement 100 mW/cm² est obtenu par S. Alem et al. [40]. La structure réalisée est une structure interpénétrée constituée de poly (2- methoxy,5-(2'-ethyl-hexyloxy)-p-phenylenevinylene) (MEH-PPV) et de 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl-(6,6) C₆₁ (PCBM), du type ITO/PEDOT/MEH-PPV : PCBM/LiF/Al. Ils ont obtenu dans ce cas un FF de 0.40, un J_{CC} de 8.24 mA/cm² et un V_{CO} de 0.86 V. Les performances de ce dispositif dépendent de plusieurs paramètres tels que la proportion et la percolation entre les deux entités, le choix du solvant, les interfaces et les conditions de préparation du dispositif. L'optimisation de tous ces paramètres a permis d'améliorer significativement le rendement de conversion des cellules à base du composite MEH-PPV : PCBM en passant de moins de 0,3 % (premier résultat obtenu) à 2,9 %

Un rendement de 5 %, avec un densité de courant de court circuit de 11 mA/cm² et un V_{CO} de 0,6 V, est obtenu par M. Reyes-Reyes [41] avec une mélange de poly (3-hexylthiophene) (P3HT) et de 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl-(6,6) C₆₁ (PCBM) qui était recuit à 155°C. Reyes-Reyes a montré que l'effet de recuit augmente les paramètres photovoltaïques. Avec la même structure ITO/ PEDOT-PSS/PCBM : P3HT (0,8 :1)/LiF (0,3 nm) /Al non recuit, il est obtenu un rendement de l'ordre de 1,11 % un $V_{CO} = 0.65$ V, un $J_{CC}=3.86$ mA/cm² et un FF = 0.34. Reyes-Reyes [41] a montré que l'amélioration des paramètres photovoltaïques dans la cellule recuite à 155°C provient du changement de la cristallinité et des agrégats de films dans le nanophase des films PCBM. Ce qui mène à la conclusion qu'un tel contrôle morphologique des hétérojonctions dans le volume pourrait fournir un chemin vers des dispositifs avec des rendements plus élevés.

- *Effet du traitement thermique sur les nanodomains donneurs et accepteurs : vers des rendements de 6 %*

L'équipe de Sariciftci a étudié l'effet du traitement thermique sur une structure interpénétrée à base de polymères [42]. Ils ont montré que le traitement d'une cellule photovoltaïque constitué d'un mélange de P3HT-PCBM après métallisation en appliquant une tension plus grande que la tension en circuit ouvert et une température plus grande que la température de transition vitreuse du polymère conduit à une amélioration du rendement de la cellule de 2,5 % (sans recuit) à 3,5 % (avec recuit). La faible mobilité des charges dans la matrice photoactive des cellules photovoltaïques en polymère est l'un des facteurs limitant l'efficacité de la cellule. Le traitement thermique de 75°C améliore la cristallisation des polymères et l'application d'une tension externe injecte des charges additionnelles dans le volume. Ils ont obtenu alors un V_{CO} de 500 mV (300 mV pour la cellule non recuite), un J_{CC} de 7.5 mA/cm² (2.5 mA/cm² pour la cellule non recuite) et un FF de 0.57 (0.49 pour la cellule non recuite). Ils ont attribué l'amélioration de V_{CO} et du FF à l'amélioration de la résistance shunt alors que l'amélioration de I_{CC} est

due à l'augmentation des porteurs de charges. De même une amélioration du rendement quantique externe, dû à l'augmentation des porteurs de charges, est observée.

David L. Carroll et son équipe ont étudié le rôle des nanodomains du donneur et de l'accepteur dans le cas de cellules P3HT-PCBM dont le rendement atteint 6 % [43]. Ils ont fabriqué une cellule photovoltaïque à hétérojonction dans le volume à base de 1-(3-méthoxycarbonyl)propyl-1-phenyl-(6,6)C61 (PCBM) et de poly(3-hexylthiophène) (P3HT). Un rendement de l'ordre de 6,1 % est obtenu après un recuit thermique avec la structure composée de P3HT mélangé avec du PCBM dans la proportion en masse polymère/PCBM de 1 :0.6.

Les auteurs partent du principe qu'il est raisonnable de penser qu'avec une bonne dispersion initiale de la nanophase (PCBM introduit dans la matrice de polymère: P3HT), le P3HT non recuit dans un composant de type BHJ (hétérojonction de volume) est moins cristallin que celui qui a subi un recuit dans la même structure (BHJ). L'effet du recuit est de produire un meilleur surcappement $\pi\pi^*$ entre les chaînes principales du P3HT, avec pour résultat un déplacement vers le rouge du maximum d'absorption de ce polymère. Suite au recuit et à la cristallisation du polymère, une séparation de phase se produit entre le P3HT et le PCBM. Il se forme des nanodomains de polymère cristallisé et des nano-«moustaches» (nanopelotes) de PCBM comme discuté précédemment [44].

Ici, les auteurs suggèrent que les changements de morphologie dans la nanophase et le P3HT conduisent à des modifications des mécanismes de conduction dans les systèmes recuits. Cela permet alors un usage plus efficace de couches absorbantes plus épaisses. De façon plus précise, les domaines cristallins induisent 2 effets :

- l'un est de produire une amélioration de la séparation des charges et du transport à partir de la photoexcitation du PCBM et du P3HT, car au sein de tels domaines il y a peu de conduction par saut,

- l'autre est d'induire un accroissement de l'absorption optique pour des systèmes recuits : pour une épaisseur donnée de film, plus le polymère est cristallin, plus l'absorption de lumière est grande.

Le fait que pour un échantillon non recuit les pics d' EQE (rendement externe en fonction de longueur d'onde d'excitation) évoluent en fonction de la température de la même façon à 350 nm (PCBM) et à 500 nm (P3HT), implique que les mécanismes de saut jouent un rôle important dans les deux cas. Par contre, pour un échantillon recuit, ces 2 pics évoluent bien différemment : le rapport de la puissance générée à 350 nm sur celle produite à 500 nm augmente lorsque la température diminue ; ce comportement peut être interprété comme provenant de la diminution de l'énergie d'activation dans la phase du PCBM comparativement à celle dans le P3HT. Ainsi, les mécanismes de saut sont modifiés dans les systèmes recuits avec des énergies d'activation moindres. Cela est dû selon les auteurs à la formation de nanodomains à l'intérieur du nanocomposite, ce qui améliore la mobilité des charges et leur équilibrage. Le résultat est qu'une plus grande épaisseur de film peut être utilisée avec des films ayant subi un recuit haute température.

- *Cellule tandem* [45]

L'équipe de Forrest a réalisé une cellule photovoltaïque organique tandem constituée de deux sous cellules en séries dont chacune est formée d'un mélange de CuPc et de C₆₀ inséré entre deux couche vierges de CuPc et de C₆₀ . Les couches de PTCBI et BCP sont utilisés comme couche de blocage excitonique. Les deux sous cellules sont connectées en série par une zone de recombinaison de charge pour les électrons générés dans la sous cellule 1 et les trous générés dans la sous cellule 2. La zone de recombinaisons est de l'argent (Ag), de 5 Å d'épaisseur, enterré dans 50 Å de 4,4',4"-tris(3-methyl-phenyl- phenyl-amino)triphenylamine (m-MTDATA) dopé p avec 5 mol % de tetrefluoro-tetracyano-quinodimethane.

La structure réalisée est montrée dans la figure 1.23.

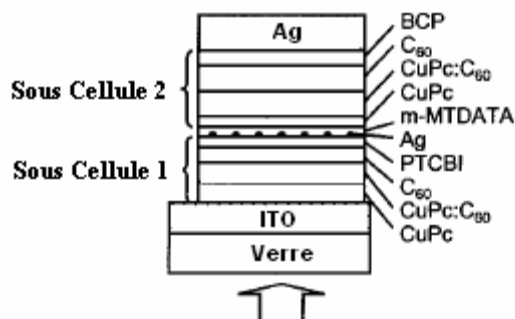


Figure 1. 23 : Structure tandem

Les épaisseurs en Å des différentes couches sont montrées dans le tableau 1.1 :

Sous Cellule 1				Sous Cellule 2			
CuPc	CuPc:C ₆₀	C ₆₀	PTCBI	CuPc	CuPc:C ₆₀	C ₆₀	BCP
75	125	80	50	60	130	160	75

Tableau 1.1 ; épaisseurs en Å des différentes couches

Les caractéristiques photovoltaïques de cette cellule montrent un rendement de 5.7 %, un J_{CC} de 9.7 mA/cm², un V_{CO} de 1.03 V et un FF de 0.59. Le rendement d'une cellule photovoltaïque organique tandem a le potentiel d'atteindre la valeur du rendement obtenu avec les cellules en silicium amorphe qui sont couramment en production de 4% à 6 % [46]. En appliquant des couches d'antiréflexion aux substrats de verre, une amélioration additionnelle du rendement de conversion de 10% est possible suggérant que la structure tandem puisse atteindre des rendements de l'ordre de 7%. L'avantage d'une structure tandem est la capacité d'incorporer des combinaisons des différents matériaux D - A dans une sous cellule pour couvrir une région spectrale plus large que la cellule utilisant le couple CuPc/C₆₀ seulement.

- Effet de LiF/électrode métallique sur les paramètres photovoltaïques

C.J. Brabec et al ont étudié l'effet du fluorure de lithium LiF sur les paramètres photovoltaïques [47]. Ils ont montré que l'insertion d'une couche de LiF dans une structure organique augmente la valeur du rendement de 20 %. La structure réalisée avec du poly[2-methoxy,5-(3',7'-dimethyl-octyloxy)]-p-phenylene vinylene (MDMO-PPV) et du [6,6]-phenyl C61 butyric acid methyl ester (PCBM) est la suivante : ITO/ MDMO-PPV :PCBM/LiF (3 Å)/Al. La structure avec LiF a montré une augmentation de 20 % par rapport à celle sans LiF avec un J_{CC} de 5.25 mA/cm², un V_{CO} de 0.825 V et un rendement de conversion de l'ordre de 3.3 %. La formation d'un moment dipolaire à travers la jonction, dû à l'orientation de LiF ou bien aux réactions chimiques menant au transfert de charge à travers l'interface, est proposée comme mécanisme conduisant à l'amélioration de la cellule utilisant du LiF.

- Effet de TiO_x

Pour étudier l'effet de TiO₂, Hayakawa et al. [48] ont réalisé la structure ITO (5 Ω/carré)/PEDOT-PNHC/P3HT : PCBM (recuit 4 min à 140 °C)/TiO_x/Al. Ils ont montré que le rendement des cellules dépend fortement de l'épaisseur de la couche TiO_x. Ce rendement vari de 1,4 à 2 % dans le cas d'une cellule réalisée sans TiO_x et il atteint une valeur maximale de 4% avec une épaisseur variant de 5 à 11 nm. De plus l'utilisation de TiO_x a amélioré les différents paramètres photovoltaïques ; ils ont obtenu un FF qui passe de 0,5 à 0,7 et un V_{CO} de 0,4 à 0,6 V ; I_{CC} est amélioré mais en proportion moindre

Hayakawa et al. [48] ont constaté que l'utilisation d'une couche épaisse de TiO_x abaisse le rendement suite à un accroissement de la résistance série et ils ont attribué à la couche TiO_x un rôle de blocage de trous. Par contre Kim et al. [49] avaient attribué à la couche de TiO_x un rôle d'«espaceur» optique.

- Vers des rendements de 10 % des cellules photovoltaïques organiques

M.C. Scharber et al.[50] ont travaillé sur l'optimisation de la tension en circuit ouvert V_{CO} qui intervient dans l'expression du rendement énergétique η_e donné par :

$$\eta_e = \frac{P_{\max}}{\Phi_e} = \frac{FF \times I_{CC} \times V_{CO}}{\Phi_e} = FF \times V_{CO} \times \frac{J_{cc}}{E_e} \quad (1)$$

La valeur relativement faible de cette tension V_{CO} pénalise le rendement, et est analysée par M.C. Scharber et al. pour 26 systèmes donneurs-accepteurs différents (où seul le polymère donneur varie, l'accepteur étant toujours le PCBM). La figure 1.24 représente le V_{CO} mesuré en fonction du niveau de la bande HOMO du polymère donneur (ou du potentiel d'oxydation de ce polymère).

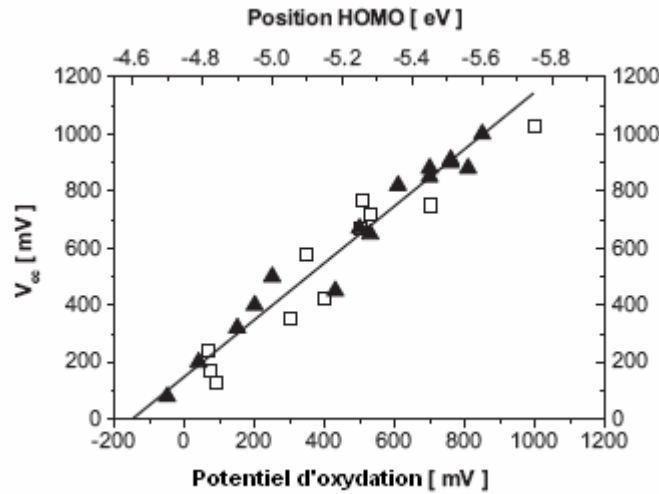


Figure 1. 24 : V_{CO} mesuré dans un système interpénétré avec le PCBM comme accepteur en fonction du niveau HOMO du polymère donneur ou de son potentiel d'oxydation

La représentation linéaire obtenue avec une pente de 1, et une valeur de $E^{\text{donneur}}_{\text{HOMO}} = 4,6 \text{ eV}$ pour $V_{CO} = 0 \text{ V}$, conduit à une expression pour V_{CO} de la forme (où le facteur 0,3 V est donc un facteur empirique déduit de l'observation expérimentale):

$$V_{CO} = (1/e) (|E^{\text{donneur}}_{\text{HOMO}}| - |E^{\text{PCBM}}_{\text{LUMO}}|) - 0,3 \text{ V}. \quad (2)$$

En admettant que pour des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur du gap E_G du donneur (seul matériau supposé absorber les photons ce qui revient à négliger l'absorption de l'accepteur) le rendement quantique externe EQE et le facteur de remplissage FF sont de l'ordre de 65%, les valeurs de η_e déduites de (1) ont pu être déterminées. Le résultat (figure 1.25) a été représenté dans un système d'axe x-y, où sur l'axe des x sont reportées les largeurs de bande interdite du donneur et sur l'axe des y les niveaux LUMO de ce donneur, alors que les lignes de contour délimitent les zones d'équi-rendement énergétique.

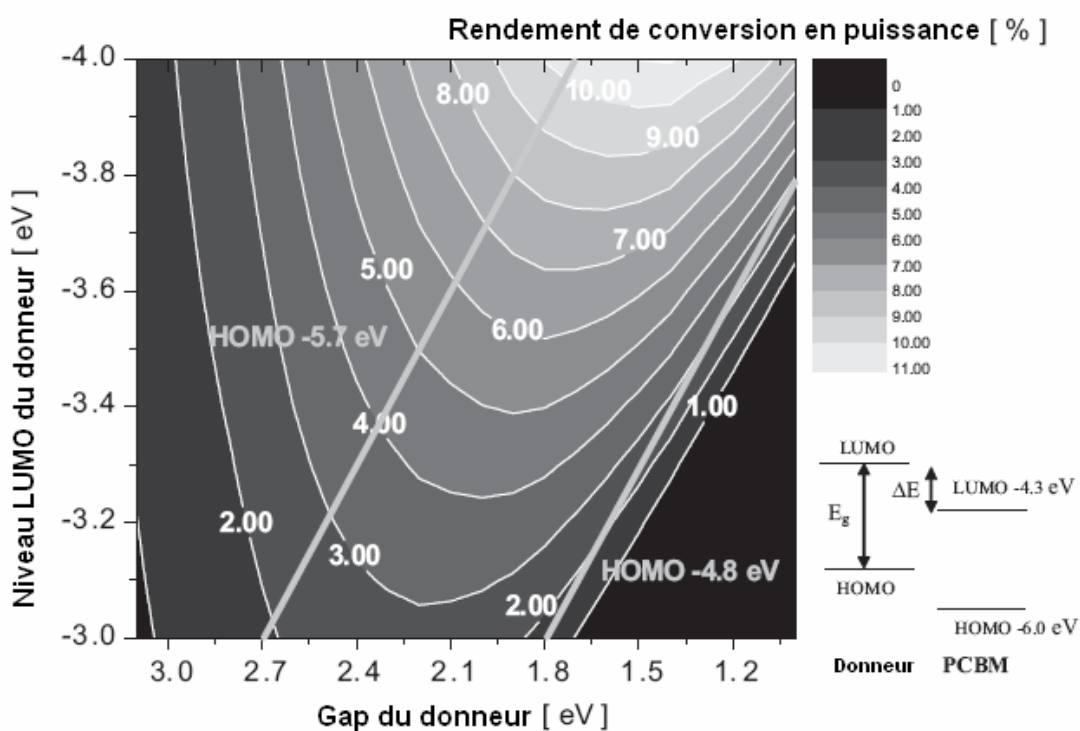


Figure 1. 25 : Lignes de contour représentent le rendement énergétique en fonction du gap et du niveau LUMO du donneur polymère

En admettant que l'écart d'énergie minimum pour assurer la séparation (à l'interface donneur-accepteur) des charges de l'exciton est estimé à $\Delta E = 0,3$ eV, le niveau minimum LUMO du donneur doit être localisé à - 4 eV, si bien que le domaine de variation d'étude pour $E^{\text{donneur}}_{\text{LUMO}}$ est choisi de - 4 eV à - 3 eV.

Les droites de la figure 1.25 sont relatives à des donneurs avec des niveaux HOMO constants tels que $E^{\text{donneur}}\text{HOMO} = -5,7 \text{ eV}$ ou $E^{\text{donneur}}\text{HOMO} = -4,8 \text{ eV}$

La figure 1.25 montre finalement que la variation du rendement est assez peu sensible à la variation du gap du donneur alors qu'elle est beaucoup plus sensible à celle du niveau LUMO du donneur.

Les auteurs notent qu'un rendement supérieur à 10% nécessiterait un matériau avec un gap inférieur à 1,74 eV et un niveau $E^{\text{donneur}}\text{LUMO} < -3,92 \text{ eV}$ (Pour $E^{\text{donneur}}\text{LUMO} = -3,92 \text{ eV}$, le rendement reste pratiquement constant pour un gap pouvant décroître jusqu'à 1,3 eV. Plus quantitativement, les courbes montrent par exemple qu'une variation de E_G de 0,65 eV produit une modeste variation de 1% du rendement, alors qu'inversement, pour $E^{\text{donneur}}\text{LUMO}$ variant de 0,65 eV on obtient un rendement qui passe de 3,5 à 8 %).

Aussi, outre par la réduction du gap, les matériaux donneurs doivent être optimisés au niveau de $E^{\text{donneur}}\text{LUMO}$ qui conditionne en fait le rendement des cellules solaires.

Par ailleurs, en plus de l'optimisation de V_{CO} , la mobilité des électrons et des trous doit être suffisamment élevée pour assurer une extraction (collecte aux électrodes) efficace des porteurs et pour obtenir $FF = 0,65$. L'écart (de 300 mV selon la relation (1)) de V_{CO} à la tension classique de diffusion $V_{bi} = (1/e) (|E^{\text{donneur}}\text{HOMO}| - |E^{\text{PCBM}}\text{LUMO}|)$ doit être relié au principe de fonctionnement des hétérojonctions de volume, et fait intervenir deux facteurs : le facteur d'idéalité des diodes dans le noir (pour environ 200 mV), et pour une plus faible part (100 mV) la mobilité trop faible des porteurs (des mobilités plus élevées rapprochent V_{bi} de V_{CO}) : ainsi V_{CO} peut être minimisé en optimisant les matériaux, l'épaisseur de la couche active, et la mobilité des charges.

L.J.A. Koster et al. [51] ont fait une modélisation des caractéristiques tension-photocourant d'une structure interpénétrée ITO/PEDOT(60)nm/P3HT:PCBM/LiF

(1nm)/Al 100 nm. Les courbes I(V) sont ainsi déduites d'un modèle numérique incluant la dérive et la diffusion des charges, l'effet de la charge d'espace sur le champ électrique, et un taux de génération des charges dépendant de la température et du champ électrique ; ce modèle décrit de façon satisfaisante la dépendance de V_{CO} et J_{CC} avec l'intensité lumineuse, et la dépendance du photo-courant avec le champ et la température.

L'effet de différents paramètres est étudié sur l'amélioration du rendement ; deux effets sont en particulier pris en compte :

1 - L'effet de la minimisation des pertes d'énergie lors du transfert d'un électron du donneur à l'accepteur est trouvé comme étant d'une grande importance, avec un rendement prédit de 8,4 % pour $(E^{(Donneur)} LUMO - E^{(Accepteur)} LUMO) = 0,5$ eV. La figure 1.26 montre l'influence du décalage entre la LUMO du donneur et de l'accepteur (qui est considéré comme ne pouvant être inférieur à 0,5 eV pour assurer un transfert de charge électronique efficace du polymère au PCBM) sur le rendement énergétique.

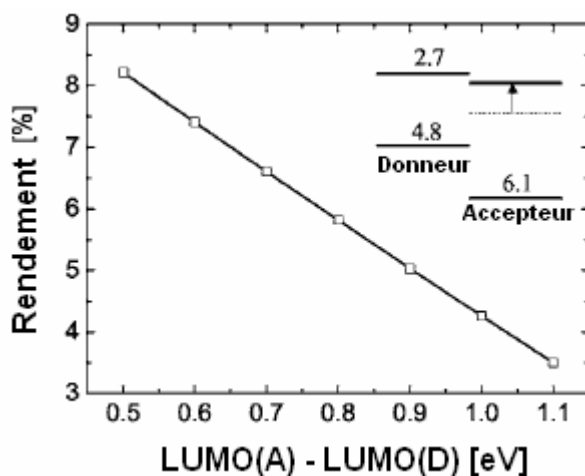


Figure 1. 26 : Influence du décalage entre la LUMO du donneur et de l'accepteur sur le rendement du dispositif

2 - Ensuite, l'effet de la diminution du gap du polymère est étudié. La figure 1.27 montre l'influence de la valeur du gap du polymère (donneur) sur le rendement (la position du niveau HOMO du polymère donneur est maintenue constante, et l'accepteur reste le PCBM si bien que V_{OC} doit rester inchangé): la largeur de gap n'est pas diminuée en deçà de 1,5 eV pour conserver un décalage d'au moins 0,5 eV entre les niveaux LUMO de

l'accepteur et du donneur, décalage nécessaire. Pour cette valeur de 1,5 eV gap, le rendement énergétique devient égal à 6,6%.

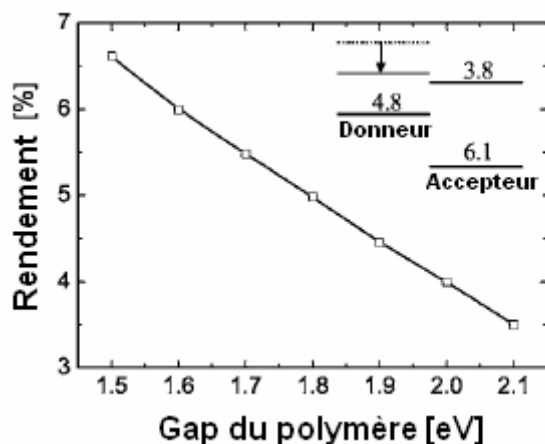


Figure 1. 27: Influence de la valeur du gap du polymère sur le rendement du dispositif

Les auteurs en concluent que l'ajustement de la différence des niveaux LUMO : $(E^{(\text{Donneur})} \text{ LUMO} - E^{(\text{Accepteur})} \text{ LUMO})$, est plus bénéfique (en terme de rendement) que celui de la diminution du gap de l'accepteur

L'étude de l'effet combiné (figure 1.28) des deux modifications de paramètres, variation du gap du polymère et ajustement des niveaux LUMO (Accepteur) et LUMO (Donneur) à la valeur fixe de 0,5 eV est ensuite menée.

On voit ainsi que pour : $(E^{(\text{Donneur})} \text{ LUMO} - E^{(\text{Accepteur})} \text{ LUMO}) = 0,5 \text{ eV} = \text{constante}$, la croissance du gap du polymère jusqu'à 1,9 – 2,0 eV conduit maintenant à une amélioration du rendement (jusqu'à 8,6 %) bien que l'absorption soit réduite ; cela peut être interprété par le fait que si le gap du polymère augmente alors que $(E^{(\text{Donneur})} \text{ LUMO} - E^{(\text{Accepteur})} \text{ LUMO})$ reste constant, la tension V_{CO} croît aussi en induisant une contribution à la croissance du rendement plus importante (en valeur absolue) que la décroissance du rendement qui résulte de la diminution du gap du polymère.

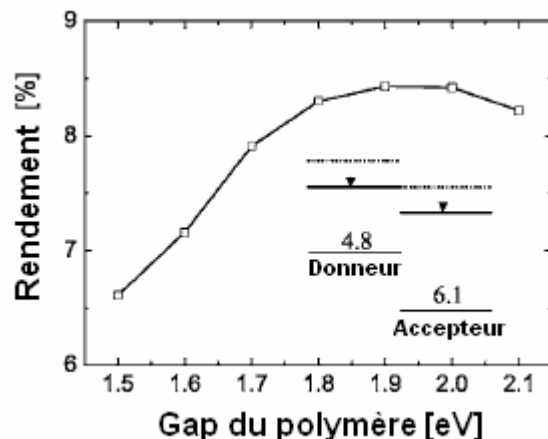


Figure 1. 28: Effet combiné de la variation du gap du polymère et ajustement des niveaux LUMO (A) - LUMO (D) à la valeur fixe de 0,5 eV

Une optimisation du système polymère PCBM est finalement conduite en faisant intervenir des trous de mobilité semblable à celle des électrons : le rendement attendu est de 9,2% ; il pourrait atteindre 10,8 % en ajustant l'épaisseur du composite à 200 nm, valeur calculée pour obtenir une absorption maximum compte tenu du rôle réflecteur de la cathode Al.

La conclusion est que, si à première vue l'usage d'un polymère à faible gap semble bénéfique (avec une meilleure absorption du fait d'un meilleur recouvrement de l'énergie de ce gap avec le spectre solaire), avec des rendements supérieures à 6%, il est montré de façon quelque peu surprenante, que une fois que la perte d'énergie lors du transfert électronique D : A est minimisée, les cellules solaires les plus performantes sont obtenues avec un gap d'énergie voisin de 2 eV, valeur qui ne correspond pas à un petit gap. Cela peut être interprété par le fait que dans ces cellules, un abaissement du gap est accompagné par une décroissance de la tension de circuit ouvert, qui annule l'effet bénéfique de la diminution du gap.

IX - RESULTATS OBTENU AU NIVEAU DU LABORATOIRE

Dans le laboratoire seul le cas de dispositifs obtenus par dépôt physique, donc à base de petites molécules organique est traité.

Les premiers résultats obtenus dans le laboratoire dans le domaine de la photovoltaïque étaient avec une structure constituée du couple donneur-accepteur ZnPc-C₆₀ [31]. La structure réalisée dans ce cas correspond à une architecture ITO/ZnPc (25nm)/C₆₀ (45nm)/Al. Un rendement de 0,24 % est obtenu sous illumination 7,3 mW/cm². B. Brousse a obtenu dans ce cas un V_{CO} de 0,195 V, un J_{CC} de 0,167 mA/cm² et un FF de 0,299. La plupart des cellules bicouches réalisées avec ce couple ont conduit à un V_{CO} plus petit que 0,1 V. B. Brousse et al. ont imputé cet effet à l'insuffisance de pureté du ZnPc utilisé (97 %) et à la présence d'une résistance shunt non négligeable dans le circuit équivalent. Ce dernier argument est souligné par le faible redressement de la cellule indiquant la présence des chemins de court-circuits à travers la jonction.

La deuxième structure réalisée avec le même couple ZnPc-C₆₀ était une structure à hétérojonction dans le volume ITO/ PEDOT-PSS (120 nm)/ ZnPc : C₆₀ (1 :2) (135 nm)/ Al. Les paramètres photovoltaïques de cette cellule sont : V_{CO} = 0.22 V, J_{CC} = 0.410 mA/cm², FF = 0.285 et un rendement de 0.35 %. Contrairement à la structure bicouche, B. Brousse et al. ont pu noter dans ce cas une nette amélioration en insérant une couche de PEDOT-PSS entre l'anode d'ITO et la couche active. D'autre part ils ont observé une homogénéité parfaite de la cathode en Aluminium de sorte qu'ils ont supposé que les molécules de ZnPc remplissent les lacunes laissées par le C₆₀.

Une autre étude est menée par B. Brousse et al. sur le couple CuPc-C₆₀ [52]. La cellule optimisée est: ITO/ PEDOT-PSS / CuPc (30 nm)/ C₆₀ (50 nm)/Al. Cette cellule donne un rendement de 1,42 % sous un éclairnement de 4 mW/cm². Ils ont obtenu un V_{CO} de 0.4 V, un J_{CC} de 0.56 mA/cm² et un FF de 0.255. Dans ce cas la métallisation de la cellule n'est pas fait in-situ. Une comparaison entre deux cellules, l'une métallisée in-situ, l'autre métallisée dans un bâti de métallisation à l'extérieur, montre une amélioration des

paramètres photovoltaïques de la cellule métallisée in-situ. Sous une illumination AM1,5 de 20 mW/cm², la cellule métallisée in-situ montre une amélioration du facteur de forme (0.44) d'un facteur de 2 par rapport à l'autre cellule. Cette augmentation est due à une diminution de la valeur de la résistance série et à l'augmentation de la valeur de la résistance shunt. Dans ce cas la cellule est métallisée sans passage à l'aire libre qui cause l'oxydation de l'interface C₆₀ / Al.

Une étude a été menée par B. Brousse sur l'encapsulation des cellules solaires par un auto-confinement d'une structure bicouche ITO/PEDOTPSS/ CuPc/polyimide (PI) à base de pérylène (Pe)/Al [6]. 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 une superposition de masques disposés précisément. Le dépôt du PI-Pe s'est déroulé par coévaporation d'un dianhydride (PTCDA) et d'une diamine (PNPTC) à base de pérylène utilisant la méthode par VDP. La cellule est réalisée avec une bicouche de 40 nm de CuPc et 50nm de PI-Pe obtenue par coévaporation du PTCDA et du PNPTC. Cette cellule a montré des faibles paramètres photovoltaïques sous illumination AM1,5 de 94 mW/cm². Il a obtenu un rendement de 0,02 %.

D'autre part B. Brousse a étudié l'effet de l'implantation ionique sur la couche de C₆₀ d'une structure ITO/ PEDOT-PSS (100 nm)/ ZnPc (30 nm)/ C₆₀ (50 nm)/ Al [6]. Il a réalisé le traitement de la couche C₆₀ par des ions Na⁺. Il a montré que le traitement ionique a plusieurs effets sur les caractéristiques de la cellule :

- une dégradation croissante de la résistance shunt r_p pour des énergies appliquées de plus en plus fortes,
- une amélioration de la résistance série r_s seulement observée pour la plus grande énergie d'implantation utilisée (19,7 keV),
- Une forte incidence de l'implantation sur le niveau de la tension V_{CO} . Cette tension en circuit ouvert est en effet améliorée par l'implantation ionique et pourrait être attribuable à la création de nombreux défauts à l'interface C₆₀/Al qui favoriseraient le caractère ohmique de ce contact.

Références bibliographiques du chapitre I

- [1] A. Moliton, Optoélectronique moléculaire et polymère: des concepts aux composants, Collection technique et scientifique des Télécommunications, Springer, (2003).
- [2] Marks RN, Halls JJM, Bradley DDC, Friend RH and Holmes AB, J Phys Condens Matter 6:1379 (1994)
- [3] A. Moliton, R. Antony, B. Lucas, B. Ratier, R. Hiorns, Series in Applied Physic, Tome 6, chapter 11 “ Progress in Organic Optoelectronics” .
- [4] Peumans P, Yakimov A and Forrest SR, J Appl Phys 93:3693 (2003).
- [5] A. Moliton, propriétés électriques et optiques des polymères, conférence JIREC, mai 2006, Strasbourg
- [6] B. Brousse, “Réalisation et caractérisation de cellules photovoltaïques organiques obtenues par dépôt physique ”, thèse d’université, Limoges, N° 54-2004.
- [7] K. Petritsch, ‘Organic solar cell architectures’, thèse d’université, Graz, 2000.
- [8] C. Videlot, « Cellules photovoltaïques organiques : Conception, fonctionnement et modélisation », Thèse d’université, Paris-Sud (1999).
- [9] S. Günster, S. Siebentritt, J. Elbe, L. Kreienhoop, B. Tennigkeit, D. Wöhrle, R. Memming, D. Meissner, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 218,117 (1992).
- [10] A. K. Ghosh, D. L. Morel, T. Feng, R. F. Shaw, C. A. Rowe, J. Appl. Phys., 45, 230 (1974)
- [11] D. L. Morel, A. K. Ghosh, T. J. Feng, E. L. Stogrin, P. E. Purwin, C. Fishman, Appl. Phys. Lett., 32, 495 (1978)
- [12] A. K. Ghosh, T. J. Feng, J. Appl. Phys., 49, 5982 (1978)
- [13] F. R. Fan, L. R. Faulkner, J. Chem. Phys., 69, 3341 (1978).
- [14] S. Karg, W. Reiss, V. Dyaconov, M. Schwoerer, Synth. Met., 54, 427 (1993).
- [15] W. Reis, S. Karg, V. Diakonov, M. Meier, M. Schwoerer, J. Luminescence, 60-61,902 (1994).
- [16] S. Glenis, G. Tourillon, F. Garnier, Thin Solid Films, 139, 221 (1986).
- [17] A. Moliton and J.M. Nunzi, Polym Int 55:583–600 (2006)
- [18] Y. Harima, K. Yamashita, H. Suzuki, Appl. Phys. Lett., 45, 10 (1984).

- [19] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* 48 (2) (1986).
- [20] J. Rostalski, D. Meissner, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 63, 37 (2000).
- [21] P. Peumans, V. Bulovic, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, 76, 2650 (2000).
- [22] P. Peumans, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, 79, 126 (2001).
- [23] N. S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, G. Stucky and F. Wudl, *Appl. Phys. Lett.*, 62, 585 (1993).
- [24] J. J. M. Halls, K. Pichler, R. H. Friend, S. C. Moratti and A. B. Holmes, *Appl. Phys. Lett.*, 68, 3120 (1996).
- [25] A. J. Breeze, A. Salomon, D. S. Ginley, B. A. Gregg, H. Tillmann and H.-H. Hörhold, *Appl. Phys. Lett.*, 81, 3085 (2004)
- [26] W. A. Gazzotti, A. F. Nogueira, E.M. Giroto, L. Micaroni, M. Martini, S. das Neves; M.-A. De Paoli, *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, Editora: Academic Press, 53-98 (2000).
- [27] P.F. van Hutten, G. Hadziioannou, "The role of interfaces in photovoltaic devices", Springer, 129 (2001).
- [28] P. Peumans, A. Yakimov, S.R. Forrest, "Small molecule weight organic thin-film photodetectors and solar cells", *J. Appl. Phys.*, 93(7), 3693 (2003).
- [29] S. Heutz et al., "influence of molecular architecture and intermixing on the photovoltaic, morphological and spectroscopic properties of CuPc-C60 heterojunctions", *Solar Energy materials & Solar Cells* 83,229-245 (2004).
- [30] T. Toccoli et al., "Co-deposition of phtalocyanines and fullerene by SuMBE: characterization and prototype devices", *Synthetic Metals* 138, 3 (2003).
- [31] 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, 81-85 (2004).
- [32] J. Xue B.P. Rand S. Uchida, S.R. Forrest, *Advanced materials*, 17, 66-71 (2005).
- [33] S. Uchida, J. Xue, B.P. Rand and S.R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, 84, 4218 (2004).
- [34] M. Y. Chan, S. L. Lai, M. K. Fung, C. S. Lee and S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007).
- [35] M. Y. Chan, C. S. Lee, S. L. Lai, M. K. Fung, F. L. Wong, H. Y. Sun, K. M. Lau, and S. T. Lee, *J. Appl. Phys.* 100 (2006).

- [36] M. Y. Chan, S. L. Lai, K. M. Lau, C. S. Lee, and S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006).
- [37] C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, J.C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.*, 11,1(2001).
- [38] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science*, 258, 1474 (1992).
- [39] N. S. Sariciftci et al. *Appl. Phys. Lett.*, 62, 585 (1993).
- [40] S. Alem, R. de Bettignies, J.-M. Nunzi, and M. Cariou, *Appl. Phys. Lett.*, 84, 2178 (2004).
- [41] Marisol Reyes-Reyes, Kyungkon Kim, and David L. Carroll, *Applied Physics Letters*, 87 (2005).
- [42] Franz Padinger, Roman S. Rittberger, and Niyazi S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.* 13,1 (2003).
- [43] Jiwen Liu, Manoj A. G. Namboothiry, and David L. Carroll, *Appl. Phys. Lett.*, 90 (2007).
- [44] Reyes-Reyes, M.; Kim, K.; Dewald, J.; Lopez-Sandoval, R.; Avadhanula, A.; Curran, S.; Carroll, D.L., *Org. Lett.* 7(26); 5749-5752 (2005).
- [45] J. Xue, S. Uchida, B. P. Rand, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* 85, 23, 5757 (2004).
- [46] A. V. Shah, H. Schade, M. Vanecek, J. Meier, E. Vallat-Sauvain, N. Wyrsh, U. Kroll, C. Droz, and J. Bailat, *Prog. Photovoltaics* 12, 113 (2004).
- [47] Christoph J. Brabec, Sean E. Shaheen, Christoph Winder, and N. Serdar Sariciftci, *Appl. Phys. Lett.* 80, 1288 (2002).
- [48] A. Hayakawa, O. Yoshikawa, T. Fujieda, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007).
- [49] T.-D. Kim, J. Luo, J.-W. Ka, S. Hau, Y. Tian, Z. Shi, N. M. Tucker, S.-H. Jang, J.-W. Kang, A. K.-Y. Jen, *Adv. Mat.*, 18, 572 (2006).
- [50] M.C. Scharber et al., *Adv. Mater.* 18, 789 (2006).
- [51] L. J. A. Koster, V. D. Mihailetschi, and P. W. M. Blom, *Appl. Phys. Lett.*, 88 (2006).
- [52] B. Brousse, B. Ratier, A. Moliton, *Synth. Met.*, 147, 293-298 (2004).

CHAPITRE II

*TECHNIQUES DE REALISATION ET DE
CARACTERISATION*

I - INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous présentons la méthode de réalisation des cellules photovoltaïques organiques ainsi que les techniques de caractérisations. La préparation des surfaces, l'environnement d'élaboration, la technique de dépôt et les méthodes de caractérisations constituent des facteurs essentiels qui peuvent altérer les performances des dispositifs fabriqués.

La première partie décrit les techniques de dépôts des cellules solaires à base de petites molécules organiques. En grande partie la mise au point du bâti de sublimation des matériaux organiques a été effectuée lors de la thèse de Benoît Brousse [1], y compris le dispositif de métallisation in situ des cathodes des cellules solaires. Cependant cette infrastructure a été petit à petit perfectionnée lors de notre étude. Notre contribution à l'amélioration de ce bâti a consisté essentiellement en l'adjonction d'un porte-masque qui permet de définir plus précisément la géométrie de la couche active. Cette précaution a permis d'augmenter la reproductibilité des résultats, en diminuant notamment la proportion de cellules court-circuitées, dans le cas des cellules bicouches. Cette géométrie est décrite dans la deuxième partie traitant des étapes de réalisation des composants.

La dernière partie présente les méthodes de caractérisation optoélectroniques utilisées. Un des problèmes cruciaux des composants électroniques organiques est leur instabilité à l'air. Les conditions de mesures idéales sont obtenues avec des infrastructures où les dispositifs de réalisation et de caractérisation des composants sont intégrés dans des boîtes à gants sous atmosphère contrôlée. Bien que cette infrastructure ait été développée récemment au laboratoire, l'essentiel des travaux relatés dans ce manuscrit concerne des dispositifs caractérisés hors boîte à gants. Un soin tout particulier doit alors être apporté dans la réalisation d'une cellule de mesure sous atmosphère inerte pour les caractérisations courant-tension sous illumination et la mesure du rendement quantique externe. La description de cette cellule est présentée dans un premier temps et

sont ensuite présentés les dispositifs de caractérisation usuels des cellules solaires : caractérisations électriques (courant-tension sous illumination, conductivité par la méthode des quatre pointes) et optiques (spectroscopie d'absorption UV-visible). Le banc de mesure du rendement quantique externe a été mis au point lors de cette étude et sera décrit à la fin de ce chapitre et dans le cadre d'une annexe.

II - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

La figure 2.1 représente le dispositif expérimental utilisé pour réaliser les cellules photovoltaïques organiques. Il a été mis au point au laboratoire lors de la thèse de Benoit Brousse, dans un premier temps pour effectuer la croissance de couches de polyimides par cosublimation de molécules (dianhydride et diamine) [2,3], puis pour réaliser des couches actives de cellules solaires organiques à réseau interpénétré [1], initiant ainsi le début des activités dans ce domaine. Une brève description est présentée dans ce chapitre, plus de détails étant fournis dans la thèse de Benoit Brousse.

Ce dispositif est constitué d'une enceinte maintenue sous vide secondaire (10^{-6} mbar), obtenu par un groupe de pompage constitué d'une pompe primaire et d'une pompe cryogénique CTICryogenics (Helix Technology Corporation). Cette unité de pompage cryogénique a permis d'améliorer sensiblement la qualité du vide par rapport à l'unité de pompage à diffusion installée initialement sur ce banc.

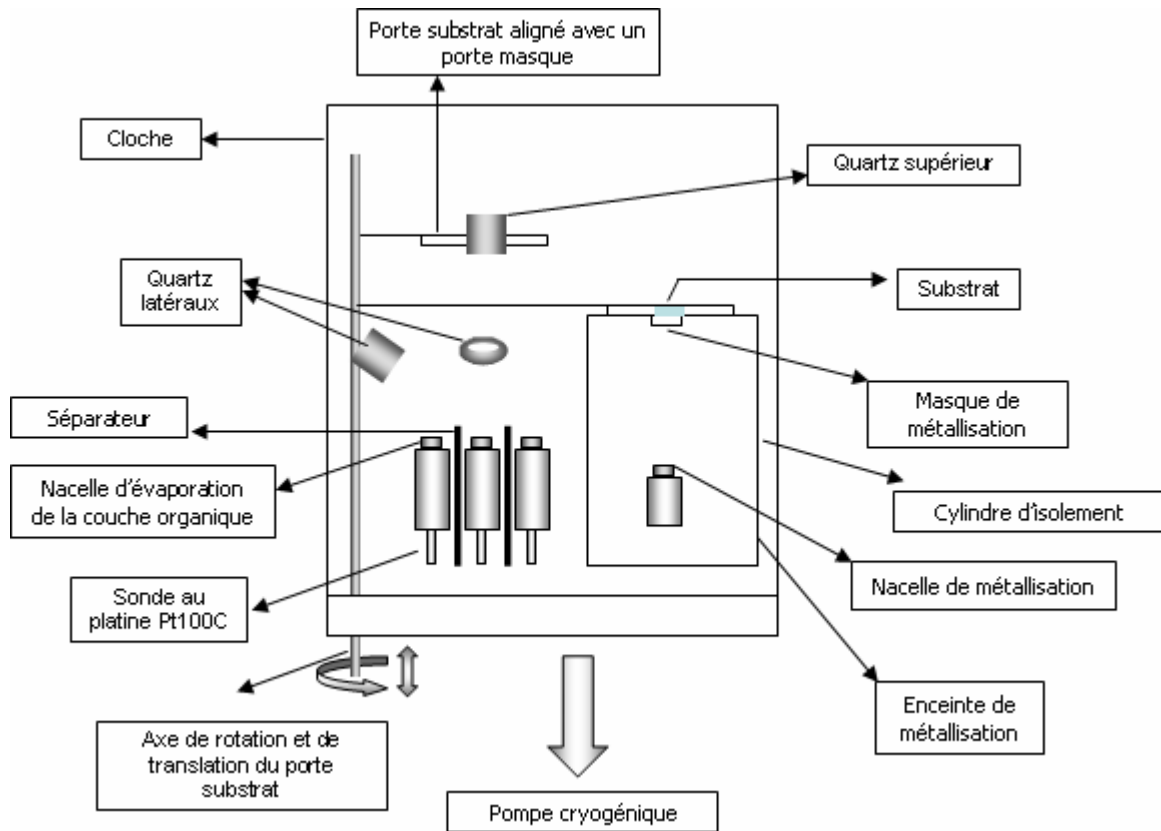


Figure 2. 1 : Vue de face du banc de co-évaporation

La réalisation des différentes couches organiques se fait par sublimation de matériaux organiques. Pour cela nous utilisons des nacelles d'évaporation en tantale dont les parois sont suffisamment fines ($\sim 0,1$ mm) pour limiter au plus leur inertie thermique. Des diaphragmes en tantale ($\phi = 0.2$ mm) ont été ajoutés pour se rapprocher d'une source ponctuelle permettant une bonne homogénéité des cônes d'évaporation (figure 2.3).

Cette condition est a priori obtenue lorsque la température du diaphragme est supérieure ou de l'ordre de celle du matériau à évaporer [1,4].

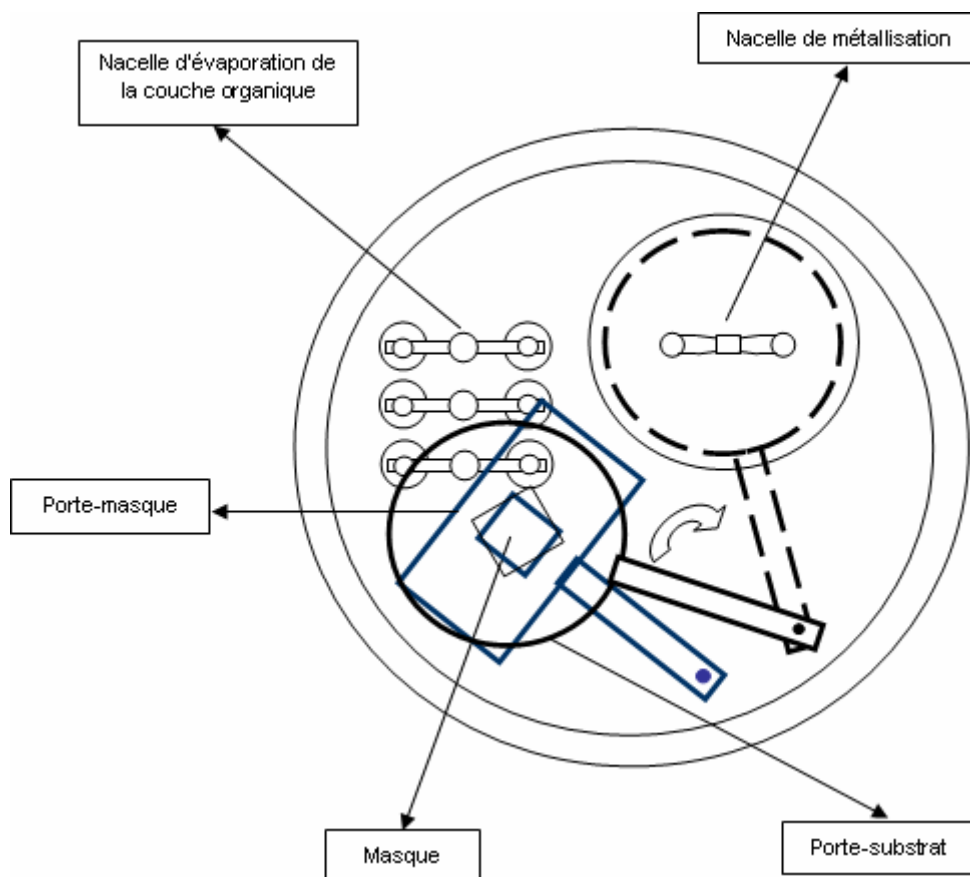


Figure 2. 2 : Vue de dessus du banc de co-évaporation

Nous utilisons trois nacelles : les deux premières nacelles pour l'évaporation du donneur et de l'accepteur, la troisième nous permet d'insérer soit une couche de blocage de trou (BCP), soit une couche de LiF entre la couche active et la cathode en Aluminium, 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 température d'évaporation du matériau dans la nacelle est régulée à l'aide d'une sonde de température en platine (insérée au sein du produit à évaporer à l'intérieur de la nacelle) et d'un régulateur de température.

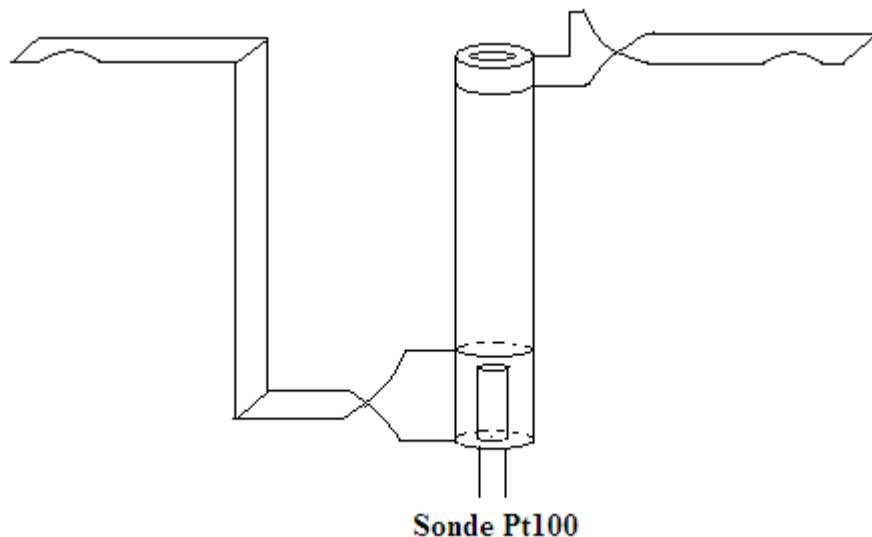


Figure 2. 3 : Cellule d'évaporation

Pour contrôler l'épaisseur du dépôt sur le substrat nous utilisons trois microbalances à quartz, deux sont utilisées pour le contrôle de l'évaporation de chacun des matériaux organiques, la troisième servant au contrôle de l'épaisseur du dépôt sur le substrat.

Nous avons utilisé un régulateur de procédé Eurotherm 2704 pour la commande de la source d'évaporation par l'intermédiaire d'un thyristor (figure 2.4). Le thyristor 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- intégral-différentielle).

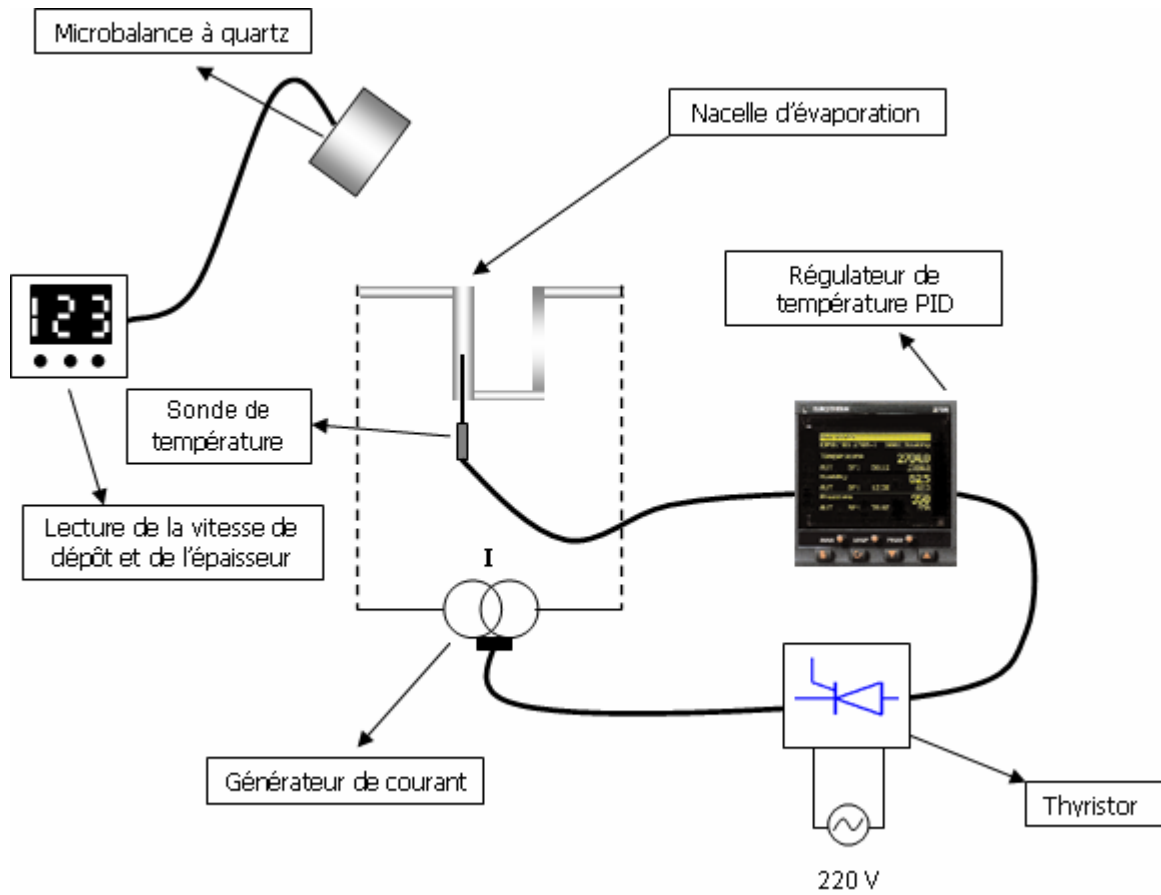


Figure 2.4 : Système de régulation

Nous avons utilisé un porte substrat mobile aligné avec un porte masque comportant trois masques de tailles différentes pour réaliser les différentes couches organiques avec différentes tailles afin d'éviter les problèmes de court-circuit (voir § 3.3, figure 2.14). A l'origine, ce porte substrat avait le désavantage de présenter un léger désalignement avec le porte masque, du fait que ces deux éléments étaient commandés par rotation à l'aide de deux axes différents. De ce fait un grand nombre de cellules présentaient un mauvais alignement des différentes couches organiques à l'origine de résultats peu reproductibles (figure 2.5).

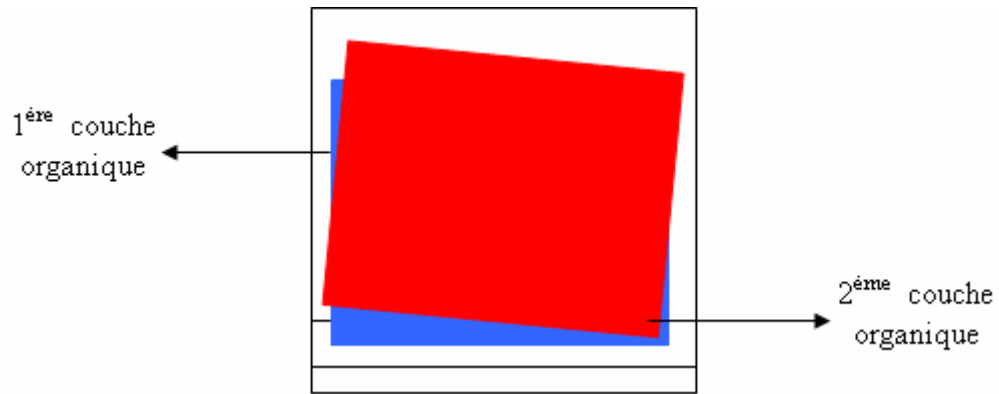
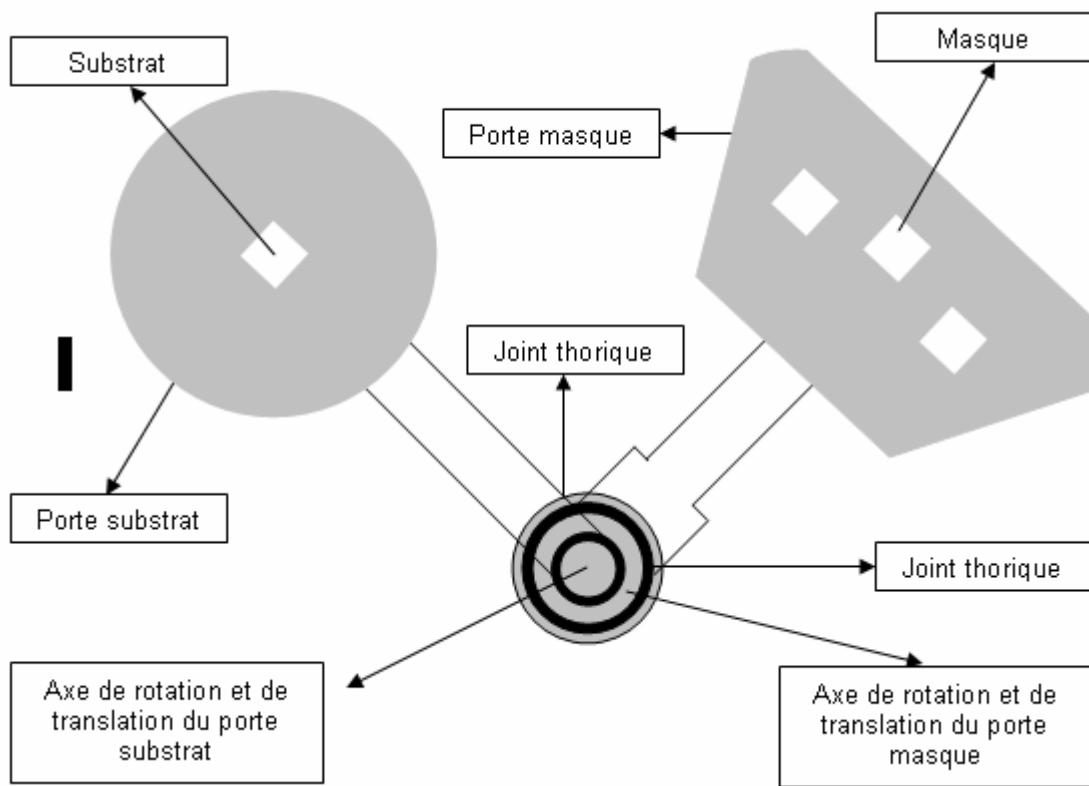


Figure 2.5 : Mauvais alignement des couches organiques

Une amélioration du système au cours de ces travaux a consisté à réaliser un porte substrat et un porte masque dont les commandes respectives se font à l'aide de deux tiges métalliques coaxiales et indépendantes. Ce système, représenté sur la figure 2.6 est rendu étanche par pincement de joints toriques.



(a)

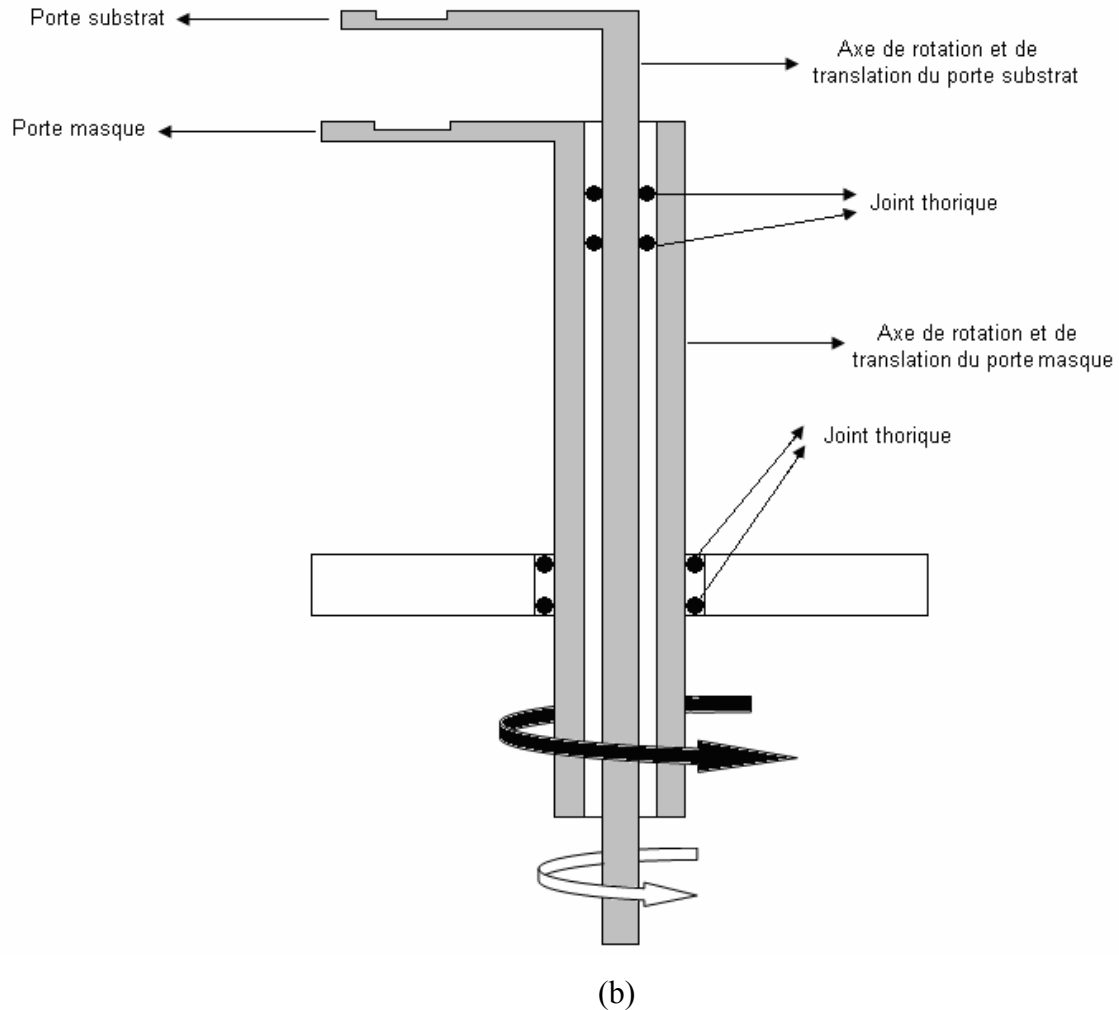


Figure 2. 6 : Porte substrat et porte masque, (a) vue de dessus, (b) vue en coupe

Initialement [1] les métallisations de cathode étaient effectuées dans un bâti d'évaporation d'aluminium situé à l'intérieur d'une boîte à gants. L'opération de métallisation nécessitait donc le transfert des cellules du bâti de sublimation des matériaux organiques vers ce banc de métallisation par l'intermédiaire d'un sas maintenu sous vide primaire. Ce transfert était en parti responsable de la détérioration de l'interface couche organique-cathode. Une amélioration a consisté à effectuer la métallisation de la cathode des cellules solaires in-situ. Ces cellules ainsi traitées se voient dotées d'une interface couche active – cathode non polluée, évitant un dopage à l'oxygène non désiré à la surface de l'accepteur, ainsi qu'une amélioration substantielle (diminution) de la résistance série des cellules solaires.

Une nacelle de type bateau en tungstène (Umicore : $32 \times 7 \times 0,1 \text{ mm}^3$) 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 organiques à l'intérieur du système de métallisation) (voir figure 2.7). Ce tube comporte des ouvertures non en regard du système d'évaporation des couches organiques, 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'Aluminium. La nacelle est chauffée comme celle du système de sublimation de la couche active par un générateur de courant (d'une puissance maximale de 900 VA) piloté par le boîtier Eurotherm.

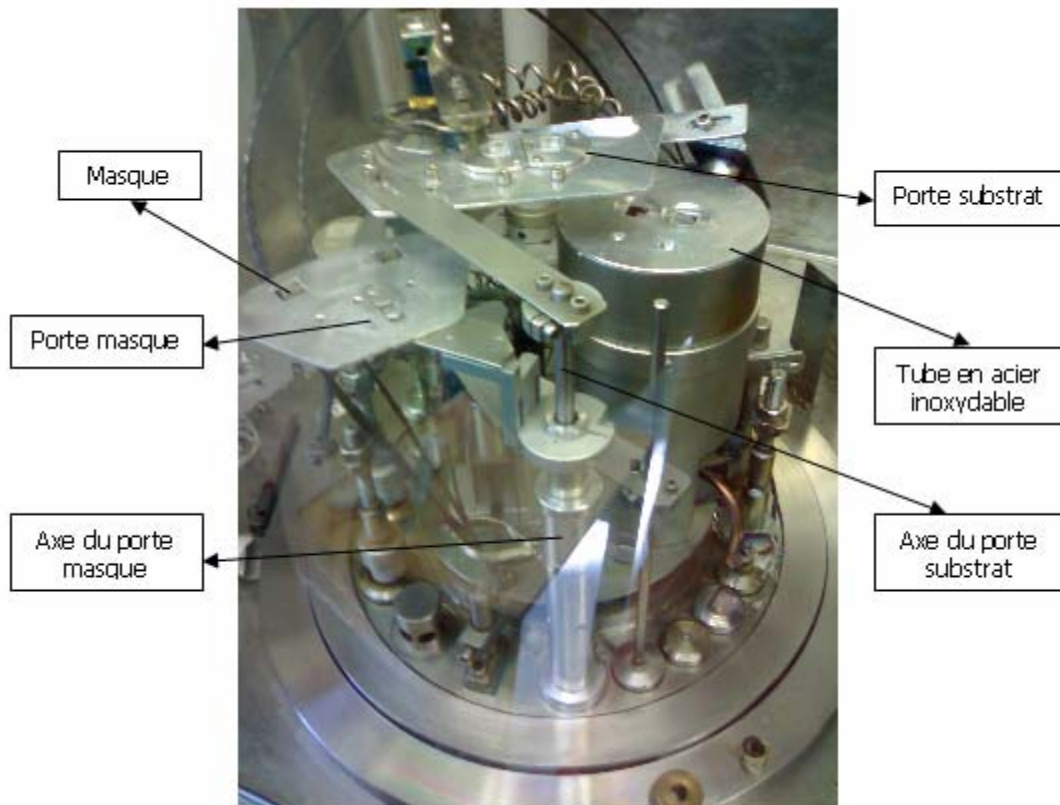


Figure 2. 7 : Photo du banc de co-évaporation

III - REALISATION DES COMPOSANTS

La réalisation des cellules photovoltaïques organiques se fait en plusieurs étapes. Dans les paragraphes suivants nous présentons les étapes de préparation préliminaires des substrats tel que le nettoyage et ceux de dépôt des différentes couches pour obtenir une cellule solaire.

III.1 - L'ANODE EN ITO

Nous avons réalisé des cellules photovoltaïques organiques en utilisant des substrats en verre d'épaisseur 1,1 mm recouverts soit par ITO commercial soit par ITO réalisé dans notre laboratoire par la technique de pulvérisation par faisceau d'ions IBS.

III.1.1 - Cas d'ITO commercial

L'ITO utilisé dans ce cas est commercialisé par Merck Display Technology. Il se présente sous forme d'une couche mince transparente de 100 nm d'épaisseur, avec une résistance inférieure à $20\Omega/\square$, une transmittance de 75 à 90 % sur une plage de longueur d'onde de 380-740 nm (figure 2.8) et une surface de 144 mm².

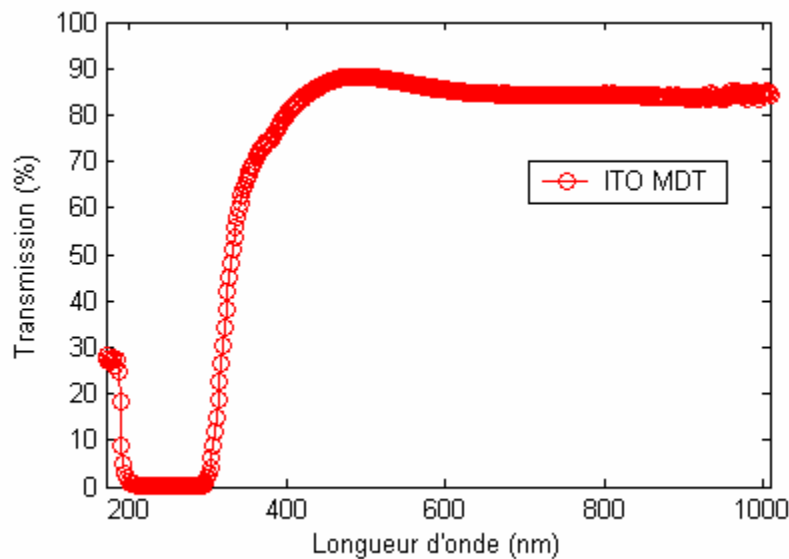
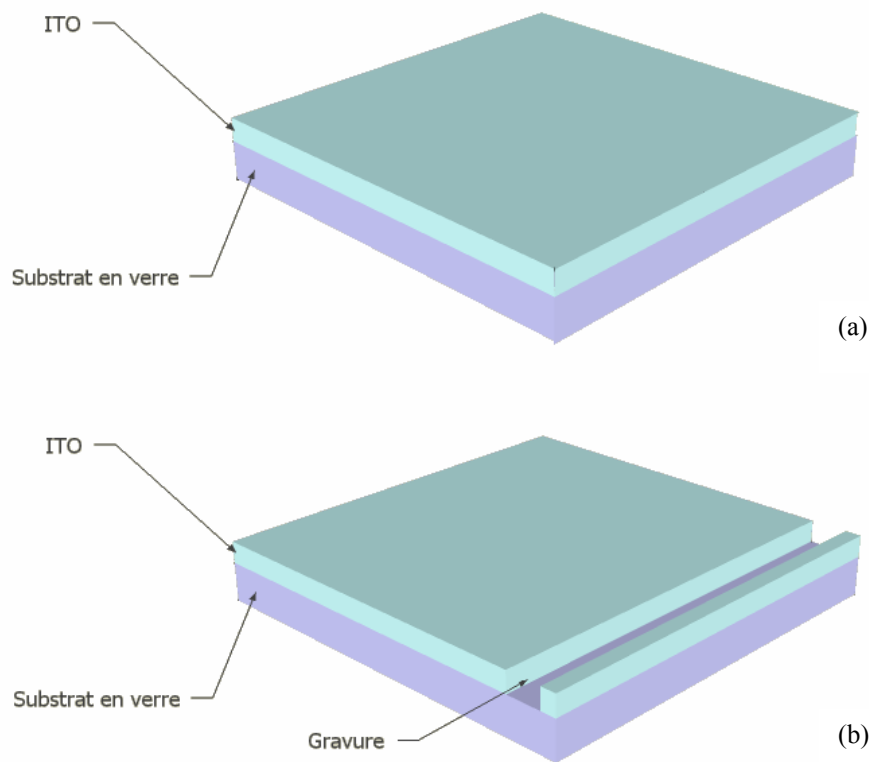


Figure 2. 8 : Spectre de transmission de l'ITO commercialisé par Merck Display Technology

III.1.1.a - Gravure de l'ITO

Le but de la gravure est d'effectuer un report de contact de la cathode, décrit sur la figure 2.9, afin d'éviter sa détérioration lors des tests sous pointes. En effet, le film d'aluminium n'est pas très adhérent sur le verre, il est sensible à la moindre rayure lors de la prise de contact par pointe. C'est la raison pour laquelle le contact de l'aluminium est pris par l'intermédiaire de l'ITO qui offre une meilleure adhérence sur le substrat. La gravure de l'ITO se fait sous forme d'une bande de 2 mm en recouvrant nos échantillons de deux couches de vernis, exceptée la partie que l'on gravera chimiquement par trempage dans un bain de HCl durant 10 secondes (partie que l'on masque avec du scotch durant l'application du vernis). La gravure permet d'isoler deux bandes : une bande qui sert d'anode, l'autre bande qui sert à la prise de contact de la cathode lors des tests sous pointes.



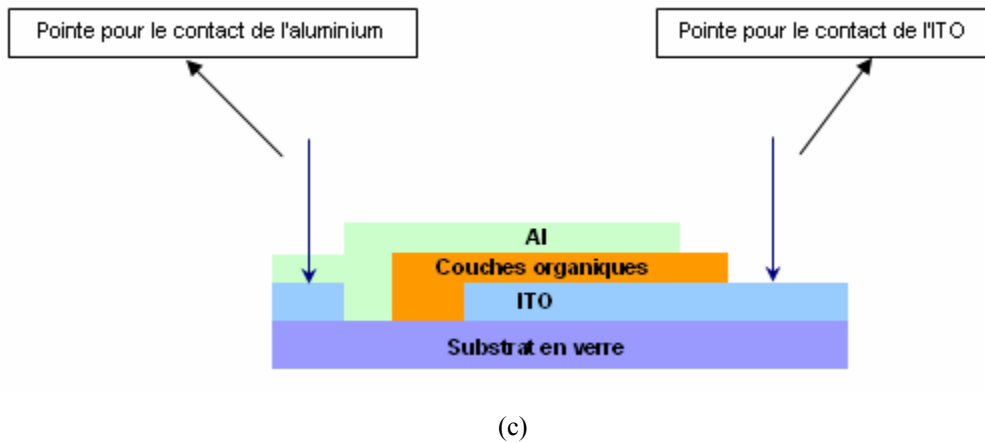


Figure 2. 9 : (a) Substrat en verre recouvert d'ITO, (b) ITO gravé, (c) schéma en coupe montrant les contacts

III.1.1.b - Nettoyage de l'ITO

La qualité des composants organiques dépend fortement de l'état de surfaces des matériaux et de leurs interfaces, qu'elles soient organique- organique, ou métal-polymère [6]. Ainsi un traitement chimique de la surface de l'ITO est nécessaire pour éliminer les éléments contaminants.

Un procédé de nettoyage classique comprend plusieurs étapes où les échantillons passent successivement dans les bains suivants :

- acétone sous ultrasons à 60°C pendant 5 minutes
- éthanol sous ultrasons à 60°C pendant 5 minutes
- eau désionisée sous ultrasons à 60°C pendant 5 minutes

III.1.2 Cas d'ITO réalisé par la technique IBS

Nous avons réalisé de l'ITO dans notre laboratoire par la technique de pulvérisation par faisceau d'ions IBS (Ion Beam Sputtering), avec différentes épaisseurs afin d'optimiser notre cellule. Les premiers travaux réalisés dans notre laboratoire sur le dépôt d'ITO par la technique IBS ont été menés par Wassim Rammal [5]. Par cette technique de dépôts à basse température des couches d'ITO peuvent être déposées sur des substrats plastiques, répondant aux contraintes imposées dans les procédés de fabrication des composants optoélectroniques organiques. Des films d'ITO d'une épaisseur de 100nm sur du polyéthylène téréphtalate (PET) sont par exemple déposés à température ambiante avec une transmission de 95% et une résistance carrée de l'ordre de $150\Omega/\text{carré}$ (soit une résistivité de $1,5 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$). La transmission optique est intimement liée à la résistivité du film et ces deux grandeurs sont dépendantes du degré d'oxydation de la couche. C'est la raison pour laquelle il est impératif dans le dispositif IBS de pouvoir contrôler avec grande précision le degré d'oxydation des couches qui permet d'obtenir un ITO avec des propriétés de transparence et de conduction modulables. Par ailleurs, un traitement thermique de l'échantillon permet d'augmenter sa conductivité.

La technique d'IBS consiste à pulvériser une cible par un faisceau d'ions et à récupérer les atomes éjectés sur un substrat. Elle permet de bien contrôler et de quantifier de façon indépendante les paramètres de faisceau (énergie des ions, densité de courant des ions et nature des ions incidents). De plus on peut ajuster, d'une part, l'angle d'incidence des ions sur la cible pour optimiser le taux de pulvérisation (ou la vitesse de dépôt maximale) et, d'autre part, la distance entre la cible et le substrat ainsi que l'orientation de ce dernier afin d'obtenir un dépôt uniforme sur la plus grande surface possible. Ces diverses possibilités permettent une exploration très large des paramètres de faisceau et de géométrie pour réaliser des couches minces, avec plus de souplesse qu'une autre technique de dépôt ne le permettrait. Par ailleurs, il est important de choisir une cible suffisamment grande afin que le faisceau d'ions attaque uniquement la cible et non des éléments supports au montage de la cible, ce qui entraînerait des contaminations

durant la croissance de la couche. Les couches d'ITO sont obtenues par pulvérisation à partir d'une cible en alliage In-Sn (ou de 2 cibles In et Sn) sous atmosphère d'oxygène ou à partir d'une cible constituée d'un mélange de deux oxydes (In_2O_3 et SnO_2). Les cibles utilisées sont composées de 5% en poids de SnO_2 et de 95% en poids de In_2O_3 car elles permettent de mieux contrôler la stoechiométrie de la couche. De façon générale, il est toujours nécessaire d'ajouter un flux gazeux d'oxygène dans la direction du substrat pour compenser la perte d'oxygène de la cible pendant la pulvérisation ; ceci a pour effet d'augmenter la transmission optique des couches obtenues tout en diminuant la vitesse de dépôt (d'environ un facteur 2) qui est déjà très faible à l'origine (de l'ordre de la dizaine d'angström par minute et sans flux d'oxygène). Il faut noter que la pression d'oxygène doit rester modérée pour ne pas obtenir des couches très oxydées, ce qui entraînerait une trop forte augmentation de la résistivité. Par ailleurs, un faible taux d'oxydation nous donnerait des couches avec une faible résistivité, mais l'absorption serait trop élevée, d'où la recherche d'un compromis pour obtenir des films présentant simultanément de bonnes propriétés de transparence et de conduction.

Un traitement efficace d'ITO (traitement 3) élimine une quantité négligeable d'atomes de carbone présents à la surface de l'ITO et augmente ainsi le travail de sortie de ce dernier [9].

Trois types de traitements sont réalisés [10] :

- 1) Eau désionisée sous ultrason à 60°C pendant 5 min : Dans ce cas la valeur moyenne du travail de sortie de l'ITO est de 4,3 eV à 4,5 eV.
- 2) Ethanol + Eau désionisée sous ultrason à 60°C pendant 5 min chacun : Dans ce cas la valeur moyenne du travail de sortie de l'ITO est de 4,7 eV à 4,9 eV.
- 3) Acétone + Ethanol + Eau désionisée sous ultrason à 60°C pendant 5 min chacun : Dans ce cas la valeur moyenne du travail de sortie de l'ITO est de 4,7 eV à 4,9 eV.

La figure 2.10 montre le spectre de transmission de l'ITO réalisé par IBS de 100 nm d'épaisseur.

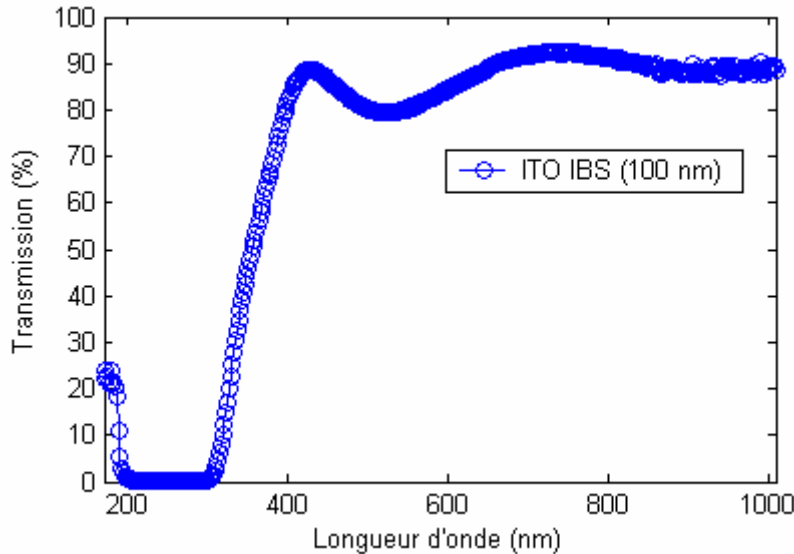


Figure 2. 10 : Spectre de transmission de l'ITO réalisé par la technique IBS

III.2 - DEPOT DU PEDOT-PSS

Le PEDOT-PSS est un polymère conducteur. Il est utilisé comme couche d'injection de trous à travers l'interface couche organique/ITO [7]. Sa fonction est d'aplanir la surface de l'ITO, dont la surface rugueuse est susceptible de générer des court-circuits à travers les films minces organiques. D'autre part il sert de couche tampon pour éviter la diffusion de l'oxygène et de l'indium vers la couche organique active, ces impuretés pouvant agir comme centres de recombinaison des excitons ou comme pièges des porteurs photogénérés [8]. Le dépôt de PEDOT-PSS s'effectue à la tournette (figure 2.11). Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre étapes :

- Première étape : elle consiste à filtrer le PEDOT-PSS par seringue et embout de filtration à usage unique. La solution filtrée est mise dans une petite fiole que l'on garde à l'abri de la lumière.
- Deuxième étape : elle consiste à déposer à l'aide d'une pipette une large goutte de PEDOT-PSS sur un substrat bien nettoyé. Pendant cette étape, le PEDOT-PSS

doit couvrir presque entièrement la surface pour ne pas avoir une surface partiellement couverte. Il faut aussi éviter les bulles d'air et déposer rapidement le PEDOT-PSS.

- Troisième étape : elle consiste en la mise en rotation du substrat, couvert de PEDOT-PSS, suivant une accélération x , une vitesse y et un temps z . Cette étape permet au PEDOT-PSS de se répartir uniformément sur toute la surface du substrat. Les épaisseurs de PEDOT-PSS sont choisies à l'aide du réglage des paramètres x , y et z . L'épaisseur de la couche de PEDOT-PSS dépend de ces trois paramètres. Dans le cas du PEDOT-PSS Baytron PH (fourni par HC Starck ces paramètres sont prédéfinis pour obtenir une épaisseur donnée. Pour obtenir des différentes épaisseurs nous avons fixé la valeur de la vitesse à 50 tours/min et la valeur du temps à 50 sec et nous avons varié la valeur de l'accélération. Le tableau 2.1 montre les épaisseurs de PEDOT-PSS en fonction de ces trois paramètres. Ensuite la partie gravée de l'ITO est soigneusement nettoyée afin d'éliminer le PEDOT qui pourrait être la cause du court-circuit de la cellule solaire.

<i>Épaisseur (nm)</i>	<i>100</i>	<i>80</i>	<i>50</i>	<i>30</i>
Accélération ($\times 100$ tours/min/s)	65	70	80	85
Vitesse ($\times 100$ tours/min)	50	50	50	50
Temps (sec)	50	50	50	50

Tableau 2.1 : Épaisseur de PEDOT-PSS en fonction de l'accélération, de la vitesse et du temps

- Quatrième étape : elle permet l'évaporation du solvant. Les échantillons recouverts de PEDOT-PSS sont recuits dans un four à 80° C, dans un tube de verre sous vide primaire, durant une heure pour enlever toute trace de solvant d'enduction dans le film de PEDOT-PSS.

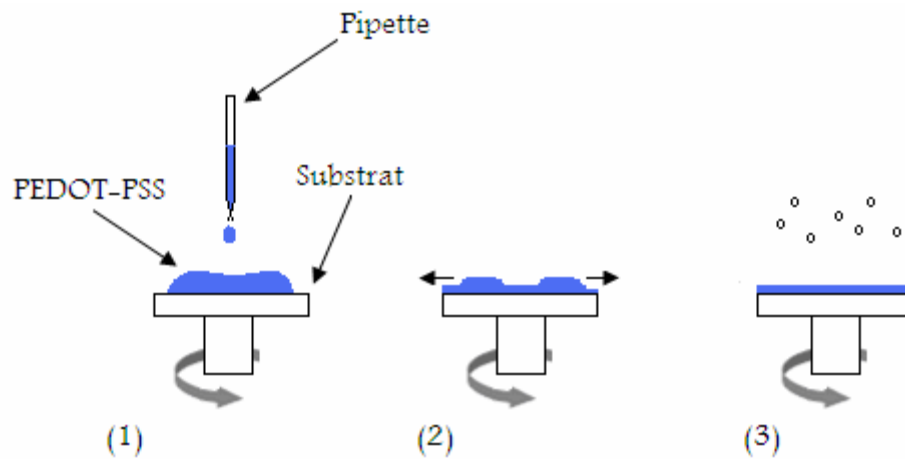


Figure 2. 11 : Différentes étapes de dépôt à la tournette

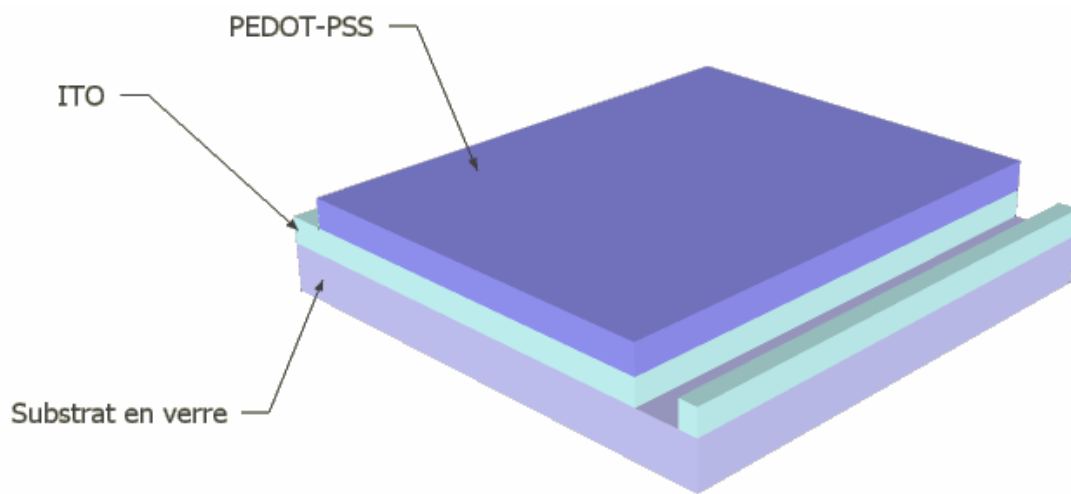


Figure 2. 12 : Substrat couvert de PEDOT-PSS

III.3 - DEPOT DES COUCHES ORGANIQUES

Les couches organiques sont déposées par évaporation sous vide. Un jeu de masques a été utilisé pour éviter tout problème de court-circuit. Nous avons utilisé un masque pour la couche de type donneur (D) et un masque pour la couche de type

accepteur (A) (figure 2.13). Le masque utilisé pour la sublimation de la couche (A) est légèrement plus étroit que celui utilisé pour la couche (D). Cette précaution permet d'assurer une meilleure définition du dispositif en évitant notamment un effet de shunt entre la couche (A) et l'anode, qui peut se produire dans le cas où un seul masque est utilisé (figure 2.14 (a)) : du fait que ce masque ne soit pas en contact direct avec l'échantillon, un effet de parallaxe dû au positionnement des deux sources de sublimation peut se produire comme le suggère la figure 2.14 (b).

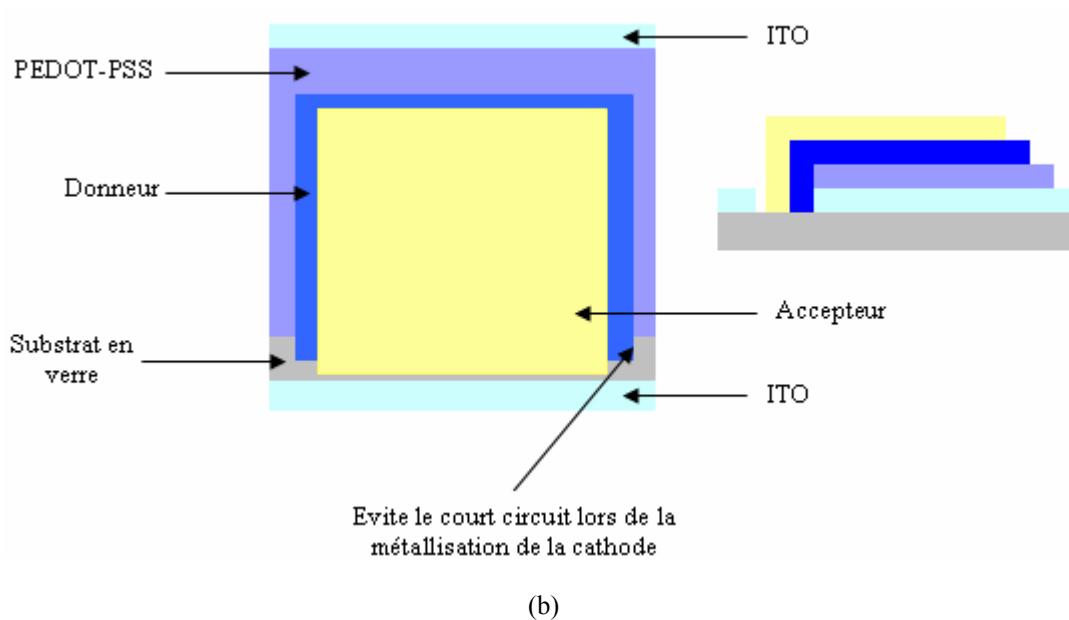
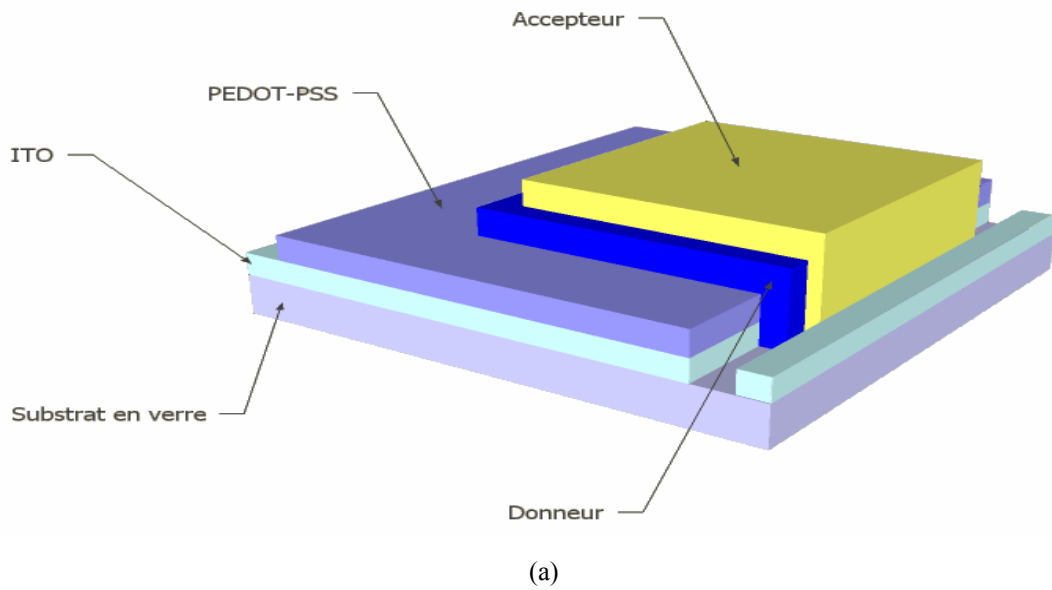


Figure 2. 13 : Couche active avec deux masques, (a) vue 3D, (b) vue de dessus et vue en coupe

D'autre part le masque utilisé pour la couche (D) se prolonge dans la partie gravée de l'ITO, de même que celui de la couche (A), qui lui-même est légèrement plus long que le précédent (figure 2.13(b)). On évite ainsi la possibilité d'un court-circuit lors de la métallisation de la cathode.

Pour les cellules photovoltaïques organiques interpénétrées nous n'avons utilisé qu'un seul masque pour le dépôt de la couche active, en respectant le surchappement de cette couche sur la partie gravée de l'ITO afin d'éviter les court-circuits lors de la métallisation de la cathode.

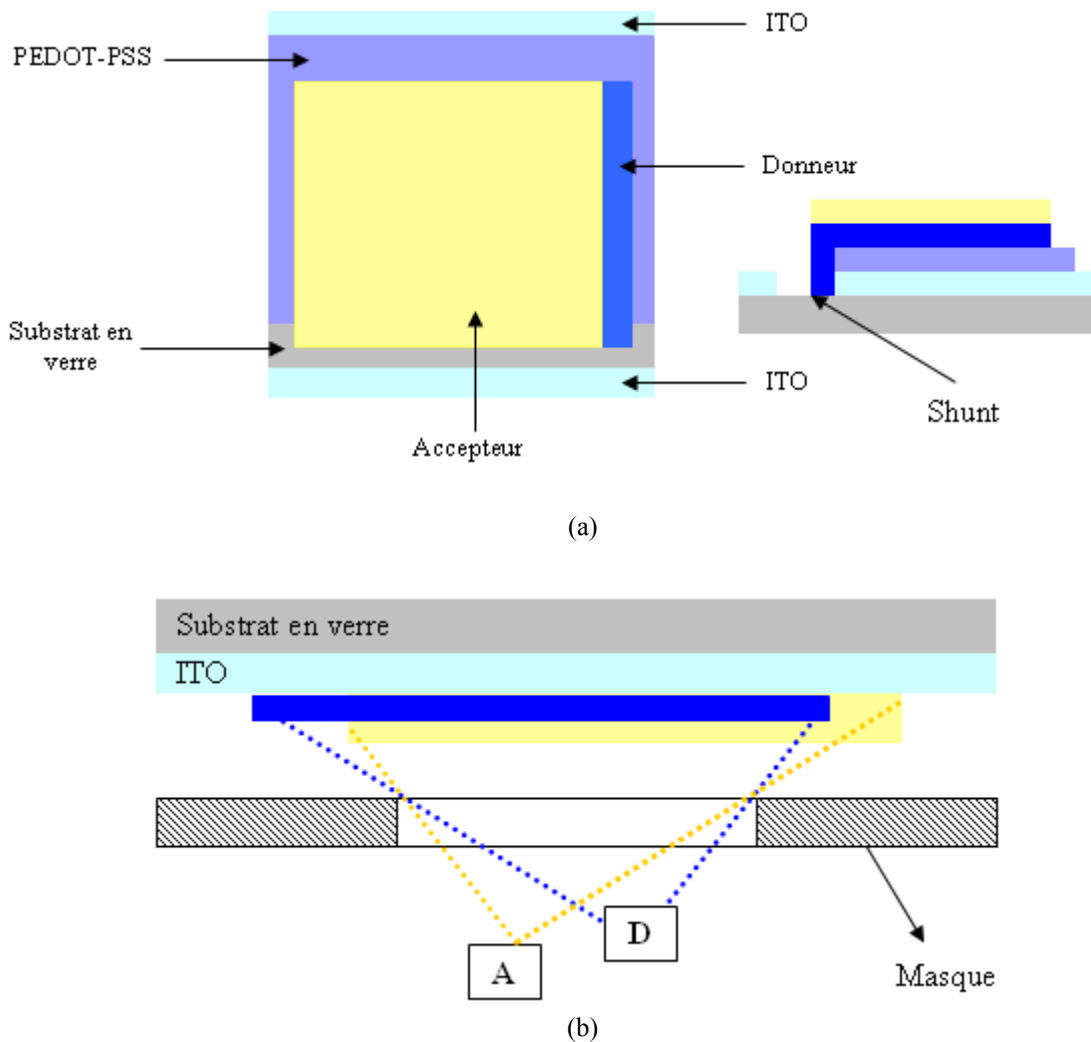


Figure 2. 14 : Couche active avec masque unique, (a) mésalignement de la couche (D) et de la couche (A), (b) effet de parallaxe dû au positionnement des deux sources

Les échantillons fraîchement recouverts d'une couche active sont métallisés in-situ à travers un masque, développé au laboratoire, qui détermine la surface active. L'épaisseur de la cathode est comprise entre 100 et 120 nm. Pour les mêmes raisons de risque de court-circuit invoquées précédemment, la largeur de la métallisation est inférieure à celle de la couche (A).

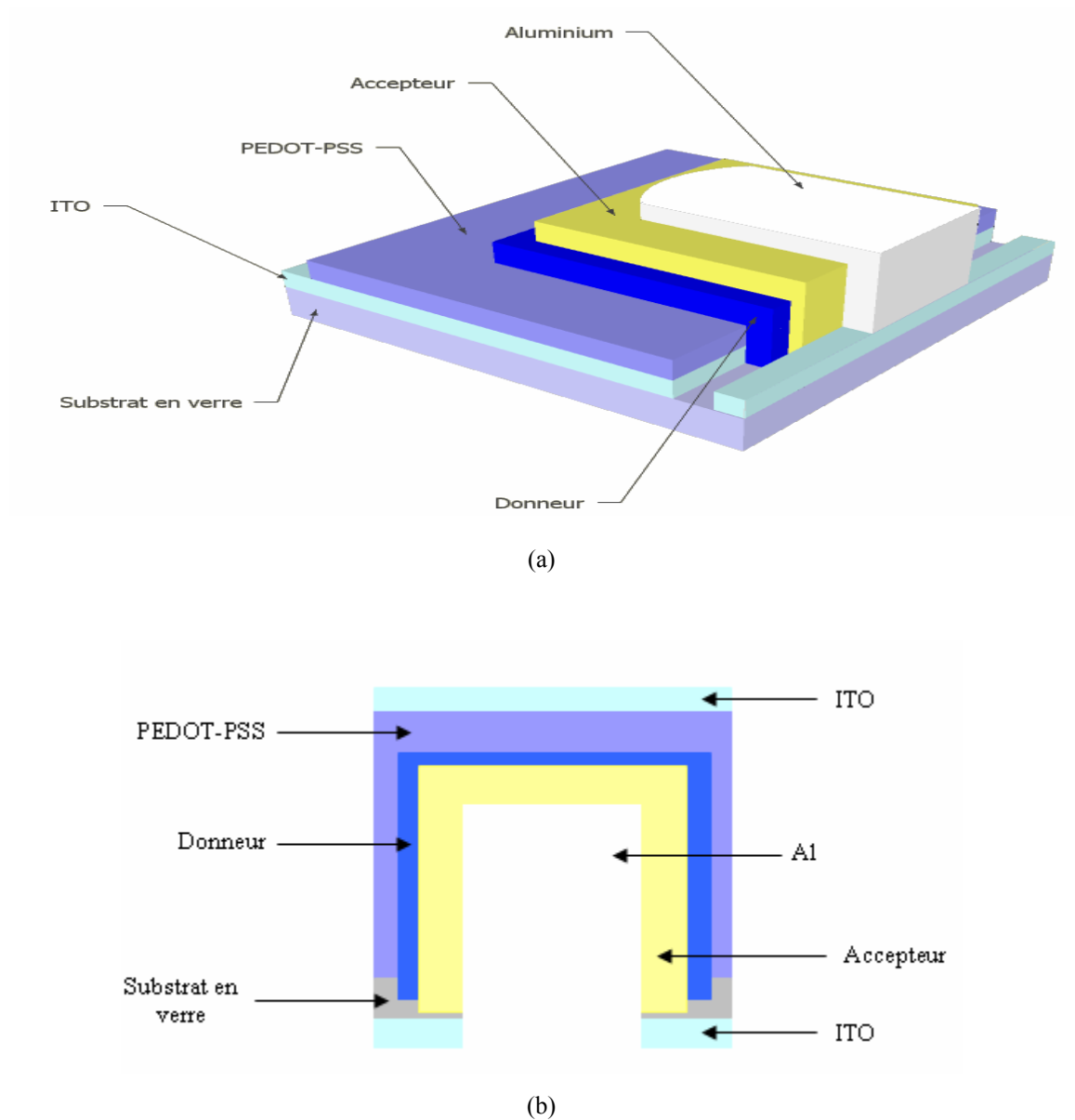


Figure 2. 15 : Cellule métallisée, (a) vue en 3D, (b) vue de dessus

III.4 - CALIBRAGE DES QUARTZ

Pour calibrer les quartz on dispose un échantillon de Silicium sur le bord du support de quartz, ainsi qu'au centre du porte substrat. La méthode consiste à déterminer les densités et les facteurs géométriques liés au cône d'évaporation des cellules de sublimation pour chaque matériau utilisé, d'une manière itérative. En débutant par une densité $D_0=1$ et un facteur géométrique $F_0=1$ on a :

$D_{n+1} = D_n (E_{\text{profilomètre}} / E_{\text{quartz}})$ où E_{quartz} représente l'épaisseur affichée sur le contrôleur de quartz et $E_{\text{profilomètre}}$ l'épaisseur mesurée au profilomètre.

On a $F = (E_{\text{profilomètre}} / E_{\text{quartz}})$.

Le nombre d'itérations dépend de chaque matériau calibré.

IV - CARACTERISATION DES CELLULES SOLAIRES

IV.1 - MESURE DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

Pour mesurer la conductivité électrique sur des films minces on utilise la méthode des quatre pointes de Valdès. Pour cela on applique quatre pointes métalliques sur un substrat, soit alignées, soit disposées en carré : deux pointes servent à injecter le courant et les deux autres pointes servent à la mesure de la différence de potentiel. Dans le cas de pointes alignées et équidistantes (les deux pointes extérieures servant à l'injection du courant et les deux pointes intérieures à la mesure de ddp), la conductivité σ est donnée par la relation suivante :

$\sigma = 1/\rho = 0,22.(I/V)(1/e)$, où ρ est la résistivité, e l'épaisseur de la couche conductrice, I l'intensité et V la tension.

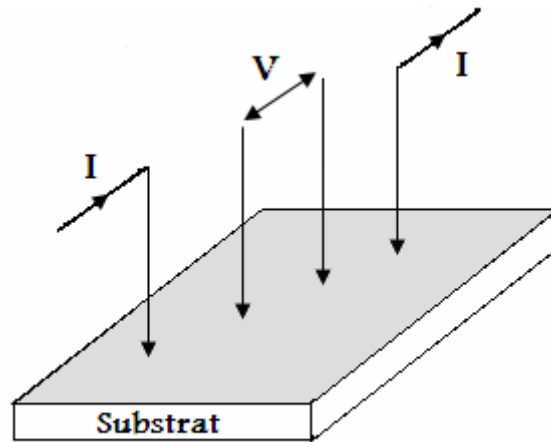


Figure 2. 16 : Méthode des quatre pointes

On définit la résistance carrée d'une couche par la résistance que l'on mesure entre deux électrodes larges de 1 cm et distantes de 1 cm. Dans le cas d'une couche uniformément dopée, la résistance carrée R_c est liée à la résistivité ρ par la relation $R_c = \rho/e$

IV.2 - SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION ET DE TRANSMISSION

Les spectres d'absorption et de transmission sont obtenus au moyen d'un spectrophotomètre UV – visible - proche IR (SAFAS 200 DES) à double faisceau couvrant la gamme de longueurs d'ondes de 180 nm à 1010 nm avec une résolution de 1nm.

Le spectre d'absorption est réalisé avec une couche organique déposée sur une pastille de KBr. Il nous permet de mesurer la quantité de lumière absorbée par l'échantillon. Le spectre de transmission nous permet de mesurer la transmission des couches d'ITO.

IV.3 - CELLULE DE MESURE

Un des problèmes des composants électroniques organiques est leur instabilité à l'air. Les conditions de mesures idéales sont réalisées avec des infrastructures où les dispositifs de réalisation et de caractérisation des composants sont intégrés dans des boîtes à gants sous atmosphère contrôlée. L'essentiel des travaux relatés dans ce manuscrit concerne des dispositifs caractérisés hors boîte à gants. Un soin tout particulier doit alors être apporté dans la réalisation d'une cellule de mesure sous atmosphère inerte pour les caractérisations courant-tension sous illumination et la mesure du rendement quantique externe.

Une première cellule (figure 2.17) a été élaborée afin de permettre le test des cellules photovoltaïques sous atmosphère d'azote [1]. Cette cellule de test, avec les contacts en laiton, ne permettait pas une bonne reproductibilité des contacts qui étaient souvent détériorés après plusieurs essais: la pression de ces contacts par vissage introduit des rayures de l'échantillon sous test. De plus leur positionnement est très difficile sous boîte à gants, et la plupart des résultats avaient été obtenus après un réajustement à l'air libre (supprimant les bénéfices de l'atmosphère d'azote).

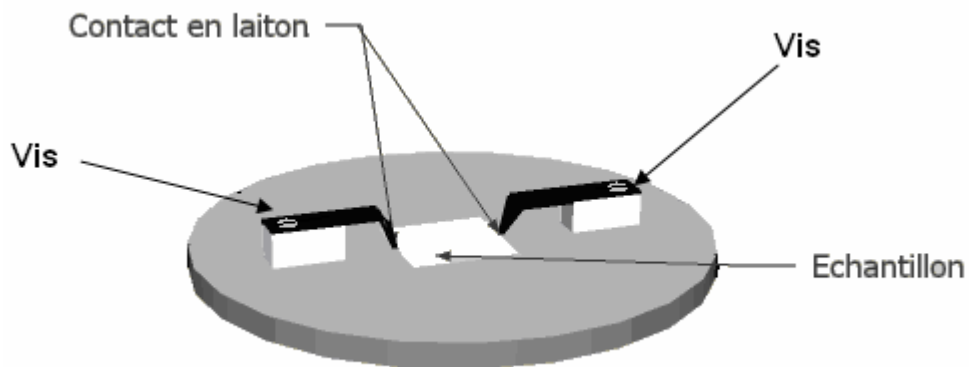


Figure 2. 17 : Cellule de mesure avec des contacts en laiton

La nouvelle cellule de test est représentée sur le schéma de la figure 2.18. Elle est sous forme rectangulaire constituée de deux parties :

- Une partie inférieure dans laquelle on trouve un hublot fermé par une plaque en verre pour assuré l'éclairement de la cellule qui a à son tour un support de dimension 12 mm*12 mm pour la placer et deux pointes en tungstène pour prendre les contacts avec l'anode et la cathode.
- Une partie supérieure qui sert comme couvercle pour fermer la partie inférieure en serrant deux vis. Pour assurer l'étanchéité nous utilisons un joint thorique placer entre les deux parties.

L'avantage est la meilleure reproductibilité des contacts, assurés par les pointes en tungstène qui sont positionnées à l'aide d'un bloc de téflon (même lieu géométrique du contact à chaque expérience). Cette méthode rend de plus la prise de contact beaucoup plus aisée sous boîte à gants. La pression du contact est assurée par une masselotte de plomb et un bloc de mousse. La transparence du hublot a été testée par spectroscopie d'absorption UV-visible : la transmission de ce hublot est d'environ 90 % sur le spectre visible et il en est tenu compte lors du calcul du rendement de conversion en énergie de la cellule. Cette cellule de mesure est adaptée au banc de caractérisation électrique et au banc de mesure d'IPCE.

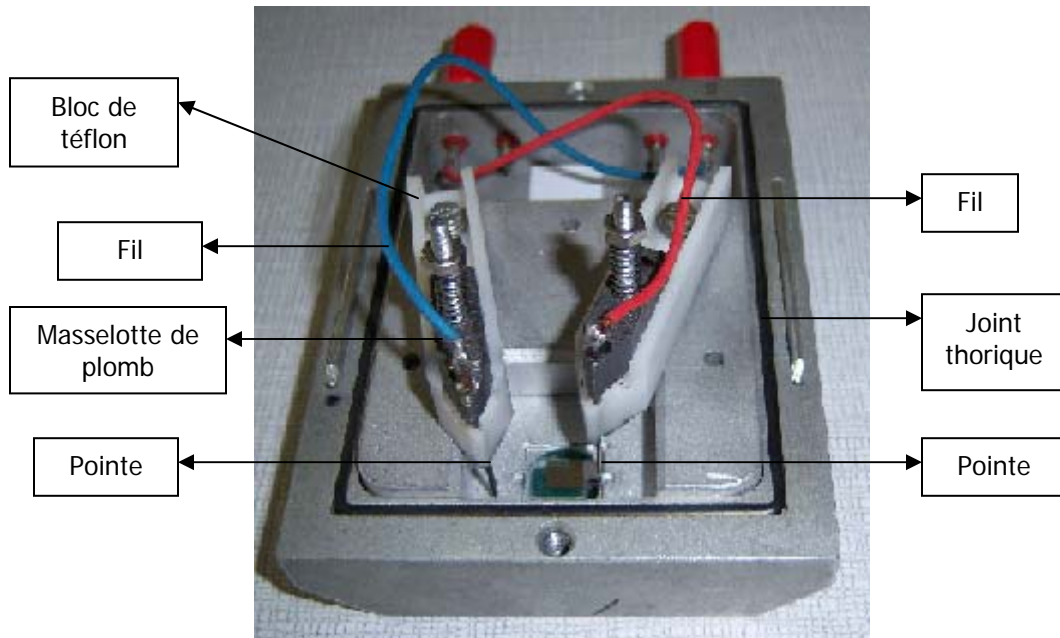
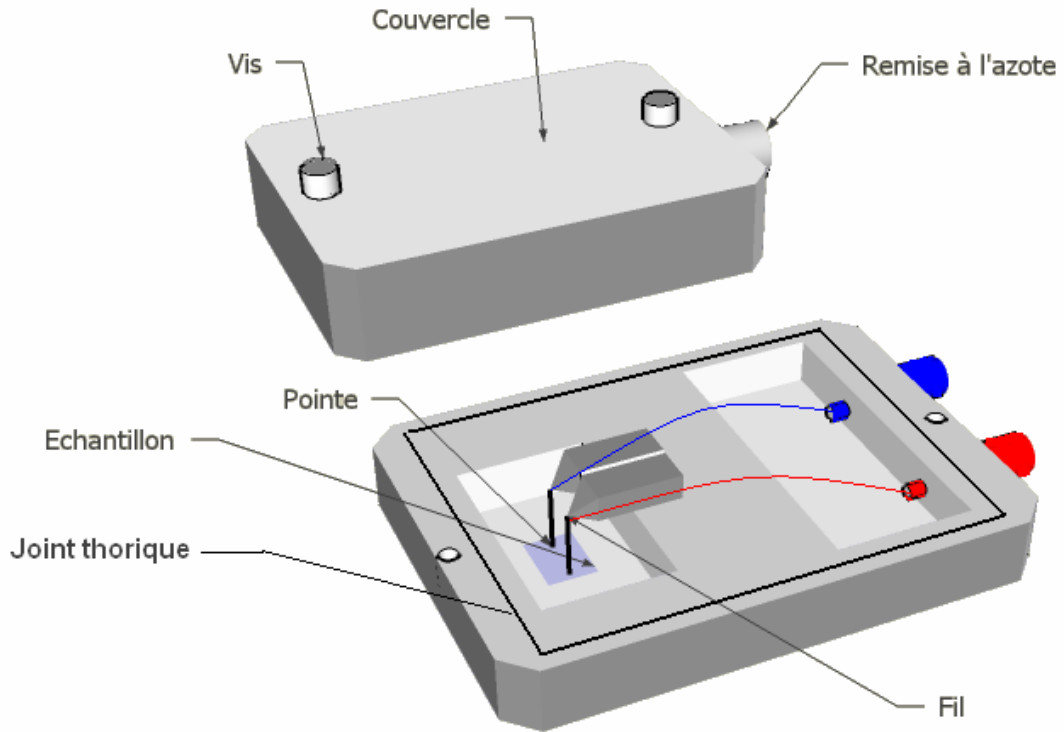


Figure 2. 18 : Cellule de test avec des contacts en tungstène et un joint thorique qui assure l'étanchéité

IV.4 - CARACTERISTIQUES I (V)

Les caractéristiques courant-tension ont été mesurées à l'aide d'un appareil SMU 2400 Keithley piloté par un ordinateur sous un programme LabView, nous permettant de choisir les valeurs maximale et minimale de la tension appliquée, le nombre de points d'acquisition pour chaque tension, le pas d'incrémentation.

Les caractéristiques I(V) sont réalisées dans un premier temps dans l'obscurité puis sous éclairage à l'aide d'un simulateur solaire SolarCell test 575 KHS alimenté avec un module EPS 575/2. Ce dernier doit être très bien stabilisé afin d'assurer un éclairage constant pendant la durée de la mesure des caractéristiques I(V) des cellules solaires. Après vérification avec un pyromètre (2π stéradian Kipp & Zonen) prêté par le fournisseur, nous nous sommes aperçu que des fluctuations de la puissance lumineuse de l'ordre de 5 % peuvent se produire sur des temps de l'ordre de la demi-heure. Ces fluctuations ne peuvent pas affecter significativement l'allure d'une courbe I(V) (temps de mesure de l'ordre d'une trentaine de secondes), mais peuvent a priori perturber les résultats dans le cas où l'on compare les caractéristiques I(V) d'une même cellule pour différentes puissances lumineuses ou dans le cas de mesures de vieillissement.

Les cellules sont testées sous illumination AM1,5 avec l'ajout d'un filtre ODF, qui coupe toutes radiations de longueurs d'ondes inférieures à 290 nm et réduit la quantité de radiation UV, spécialement la gamme des UVB (280 nm – 320 nm), et un filtre UV absorbant cette gamme de rayonnement. La puissance lumineuse peut varier de 17 % à 100 % (soit de 16 mW/cm² à 94 mW/cm² d'après les mesures effectuées à l'aide du pyromètre) par un jeu de quatre filtres grillagés supplémentaires. Ces filtres atténuent le flux lumineux d'autant plus que les mailles du grillage sont plus étroites et que le fil métallique de ce grillage est de section plus importante. L'intérêt d'utiliser ce type de filtre est que le spectre de la lumière émise n'est pas altéré. Les transmissions de ces filtres sont :

- Filtre1 : 81 %

- Filtre 2 : 69%
- Filtre 3 : 61 %
- Filtre 4 : 50 %

Les caractérisations sous plusieurs éclairagements sont les suivantes :

- 1) le filtre 1 de 81 %
- 2) filtres 1 + 2 = 55,89 %
- 3) filtres 1 + 2 + 3 = 34 %
- 4) filtres 1 + 2 + 3 + 4 = 17 %

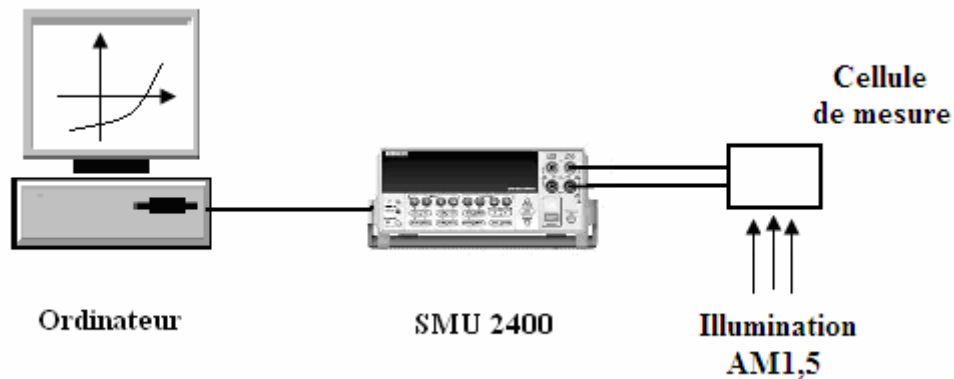


Figure 2. 19 : Banc de caractérisation I (V)

V - MESURE DU RENDEMENT QUANTIQUE EXTERNE (EQE)

Le spectre d'action d'une cellule photovoltaïque donne la réponse spectrale de la cellule à une excitation lumineuse. Cette réponse correspond au rendement quantique externe qui s'exprime comme le rapport du nombre de charges collectées aux électrodes sur le nombre de photons incidents, pour chaque longueur d'onde analysée. On appelle souvent cette mesure IPCE, selon l'abréviation anglo-saxonne Incident Photon to Current Efficiency. La figure 2.20 représente le schéma du banc de mesure dans lequel une photodiode de référence est montée initialement à la place la cellule photovoltaïque à

tester. Le signal de la photodiode et de la cellule solaire à caractériser sont enregistrés successivement. Cette photodiode est utilisée comme référence pour enregistrer l'intensité du faisceau lumineux incident et le spectre d'émission de la lampe: ces deux grandeurs peuvent en effet varier sensiblement au cours du temps en fonction de l'usure de la lampe. Le premier signal de référence constitue donc un « background » de notre spectre d'action, en terme de spectroscopie. On peut noter sur cette figure que les signaux extraits de la photodiode de référence et de la cellule photovoltaïque sont des tension et courant respectivement. En pratique, ce courant est amplifié et converti en tension. Le signal provenant de la cellule photovoltaïque est souvent mesuré directement sur l'entrée « courant » de la détection synchrone tandis que celui provenant de la photodiode est mesuré sur l'entrée tension. Le spectre d'action devant faire intervenir un rapport de deux signaux de même nature, il est alors nécessaire de faire intervenir une fonction d'appareil. Cette fonction d'appareil doit tenir compte en outre de la fonction de transfert du monochromateur, des miroirs et des lentilles de focalisation sur les cellules.

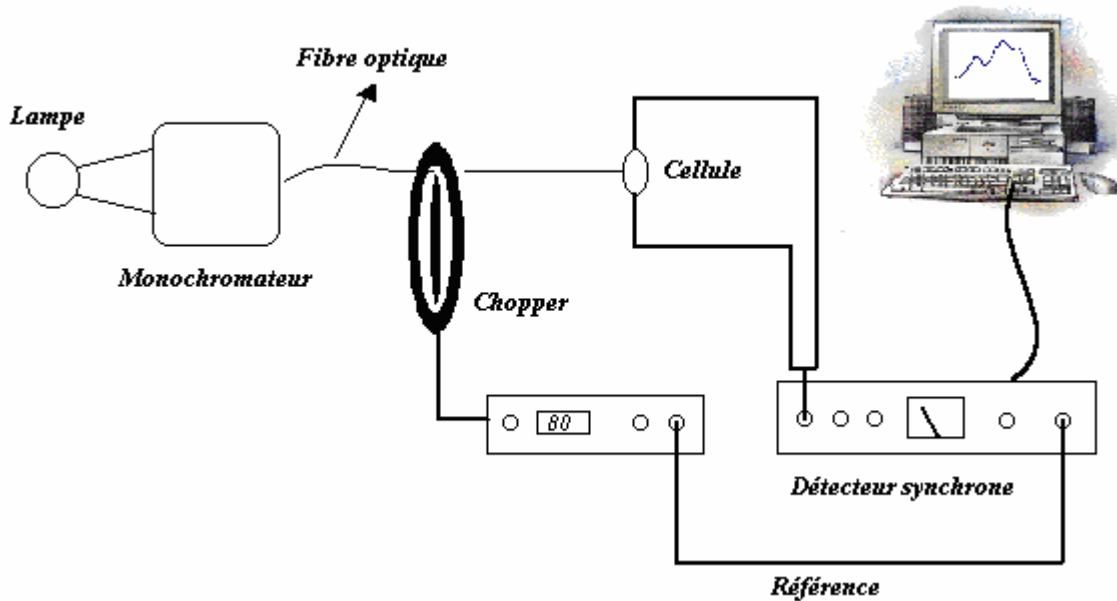


Figure 2. 20 : Schéma du banc de mesure réalisé

La source d'excitation lumineuse est une lampe tungstène-halogène de 250 W de puissance. La lumière issue de la lampe est décomposée en un faisceau quasi-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 organiques 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 » (hacheur) optique et d'un support pour la cellule de référence et l'échantillon, afin d'obtenir la reproductibilité des conditions expérimentales.

Le courant généré par une cellule solaire pour une longueur d'onde donnée étant de faible intensité (de quelques nA pour les régions du spectre où la couche active absorbe peu à quelques μ A pour les régions de forte absorption), on utilise pour la mesure un amplificateur à détection synchrone simple voie SR530 (Stanford Research Systems). On isole ainsi le signal à mesurer du bruit, dû en particulier au courant électrique du réseau ($f = 50$ Hz). Pour cela on module le signal monochromatique incident par un chopper optique de type SR540 Stanford Research Systems. La fréquence du signal incident est déterminée par ce chopper et revêt une importance de premier ordre au niveau du traitement du signal. Elle doit être suffisamment élevée pour se soustraire de la partie la plus importante du bruit basse fréquence (bruit en « $1/f$ »), et suffisamment faible pour permettre une bonne évacuation des charges photogénérées dans la cellule solaire.

Tous les spectres sont systématiquement corrigés pour tenir compte de la surface de la diode et du profil spectral d'émission de la lampe. Dans l'annexe A nous expliquerons la manière d'obtention du spectre d'émission de la lampe ainsi que le rôle de chaque élément du montage. On peut alors diviser ce montage en deux parties : la partie optique (source lumineuse, monochromateur et modulateur de lumière) et la partie

électronique (amplificateur de conversion courant-tension de la photodiode de référence et détection synchrone).

Références bibliographiques du chapitre II

- [1] B. Brousse, “Réalisation et caractérisation de cellules photovoltaïques organiques obtenues par dépôt physique ”, thèse d’université, Limoges, N° 54-2004
- [2] Rapport de stage de DEA de Benoit Brousse, Limoges, 2000.
- [3] Contrat CEA/LR/4700001418 : « Etude de l’évaporabilité de monomères employés pour la synthèse par coévaporation de polyimides spéciaux » contrat entre le CEA-Le Ripault et l’Université de Limoges (2001-2004)
- [4] 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, 81-85 (2004).
- [5] W. Rammal, «Réalisation de diodes électroluminescentes souples et caractérisations », thèse d’université, Limoges, N°1-2006.
- [6] T. P. Nguyen, Interfaces in organic and polymer light emitting diodes, Recent Res. Devel. Polymer Science, 6, 43, (2002).
- [7] T. M. Brown, J. S. Kim, R. H. Friend, F. Cacialli, R. Daik and W. J. Feast, Appl. Phys. Lett., 75, 1679 (1999).
- [8] P. Peumans, V. Bulovic, S.R. Forrest, Appl. Phys. Lett. 76, 2650 (2000).
- [9] K. Sugiyama, H. Ishü, H. Ouchi, K. Seki, J. Appl. Phys. 87, 295 (2000).
- [10] B. Lucas, W.Rammal, A. El Amrani, A. Moliton, I. Séguy, Proc. SPIE 6192, 61921M (2006).

CHAPITRE III

*ELABORATION ET CARACTERISATION DES
CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES*

PARTIE I

ETUDE MORPHOLOGIQUE DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES MULTICOUCHES ET INTERPENETREES

I - INTRODUCTION

Lors de la thèse de Benoit Brousse dans notre laboratoire [1] une cellule photovoltaïque organique bicouche à base du couple donneur-accepteur CuPc-C₆₀ a été optimisée en ajustant les épaisseurs des diverses couches de la zone active. La structure réalisée était ITO/PEDOT-PSS/CuPc/C₆₀/Al. Le rendement de conversion énergétique externe sous illumination AM1,5 n'a pas dépassé 0,6% , vu que les mesures des caractéristiques courant-tension ont été effectuées à l'air libre. De meilleurs résultats ont été obtenus avec une cellule dont la zone active était constituée de trois bicouches [CuPc (15 nm)-C₆₀ (25 nm)] [2]. Un rendement de 1,78 % sous illumination 4 mW/cm² a pu être obtenu. Cette structure montre une caractéristique I(V) qui s'apparente plus à une cellule interpénétrée qu'à une cellule empilée. Ce résultat a été interprété en tenant compte de la structure lacunaire des couches de C₆₀, les lacunes de la couche de C₆₀ étant remplies par les molécules de CuPc de la bicouche suivante [3].

Dans cette première partie de ce chapitre nous présentons une étude morphologique des cellules photovoltaïques organiques multicouches et interpénétrées à base de petites molécules CuPc-C₆₀ et CuPc-[dérivé du pérylène]. Cette étude a pour but d'affiner les résultats obtenus lors de la thèse de Benoit Brousse, et notamment de vérifier si l'interpénétration supposée des couches lors de la réalisation des cellules multicouches est une propriété attribuable à la morphologie des couches de C₆₀. L'idée est donc de passer d'une structure bicouche à une structure interpénétrée par l'intermédiaire d'une structure multicouche. Aussi, des structures semblables, réalisées non plus avec le C₆₀ comme accepteur mais avec une molécule dérivée du pérylène (PPTC) ont été étudiées pour comparaison. Nous avons d'autre part exploré les différents paramètres d'élaboration tels que la vitesse de dépôt, le nombre de bicouches dans chaque cellule et l'épaisseur totale de la couche active. Dans le cas des cellules à base de CuPc-C₆₀, les mesures ont été effectuées à l'air libre.

II - COUPLE DONNEUR-ACCEPTTEUR CuPc-C₆₀

II.1 - NIVEAUX ENERGETIQUES

La figure 3.1 montre le diagramme des niveaux d'énergie d'une cellule bicouche utilisant le couple donneur-accepteur CuPc-C₆₀. Les valeurs des niveaux HOMO et LUMO de la CuPc et du C₆₀, du potentiel d'ionisation du PEDOT-PSS et des travaux de sortie des électrodes sont obtenues à partir de données bibliographiques [4].

La valeur du travail de sortie de l'ITO obtenu par dans notre laboratoire par la technique IBS a été mesurée expérimentalement à l'aide d'une sonde de Kelvin au LGET (Université de Toulouse). Elle peut varier de 4,7 eV à 4,9 eV selon le type de nettoyage effectué après le dépôt [5]

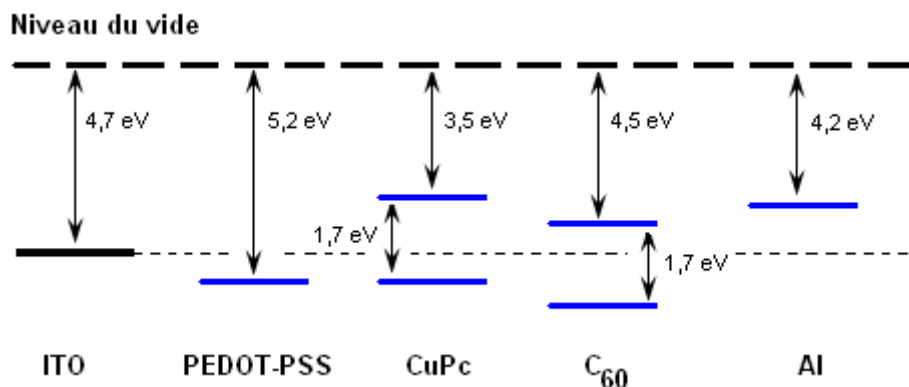


Figure 3. 1 : Régime de bande plate de la structure ITO/PEDOT-PSS/CuPc/C₆₀/Al

A partir de ce schéma nous pouvons constater que lors du fonctionnement sous illumination de la cellule les trous ne voient pas de barrière de potentiel en franchissant la couche de PEDOT pour être collectés à l'anode d'ITO. Nous pouvons aussi nous apercevoir de la faible barrière énergétique de 0,3eV (par rapport à ces niveaux d'énergie

[4]) qu'ont à franchir les électrons pour passer du C_{60} à la cathode d'Aluminium, ce qui pénalise la collecte des charges, et renforce la recombinaison des excitons à l'interface cathode- C_{60} .

II.2 - SPECTRES D'ABSORPTIONS

Les cellules solaires réalisées dans cette première partie ont été élaborées par évaporation sous vide d'une couche active donneur-accepteur CuPc- C_{60} .

Ce couple donneur-accepteur convient bien à la réalisation de cellules solaires puisque les spectres d'absorption des deux matériaux sont situés dans le domaine visible où le spectre solaire est le plus intense. D'autre part ces spectres d'absorption sont complémentaires, ce qui représente un cas très favorable pour une absorption du rayonnement solaire sur une large étendue spectrale. L'étude des spectres d'IPCE sera rendue plus aisée, puisque l'on pourra déduire la contribution au courant de court-circuit de la cellule pour chacun des matériaux absorbants. Ces spectres d'absorption sont représentés sur la figure 3.2, avec le spectre solaire en standard AM1.5 qui débute significativement à partir de 300 nm.

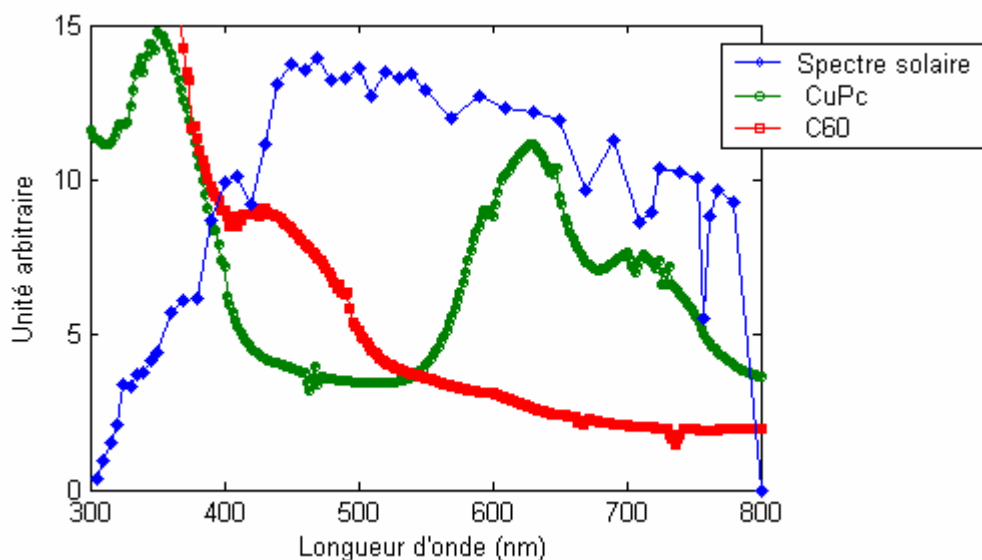
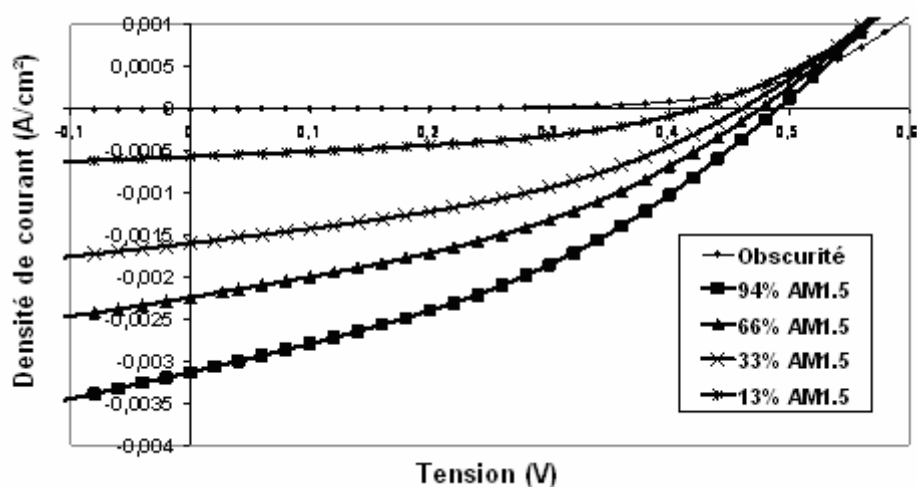


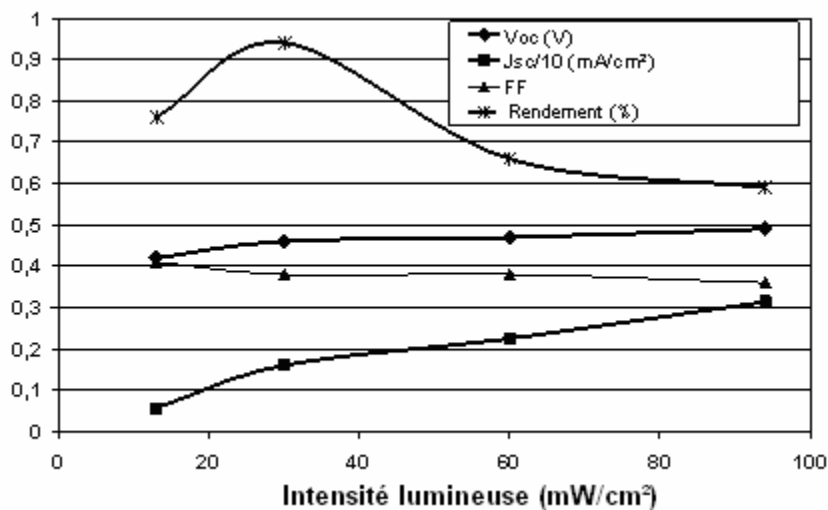
Figure 3. 2 : Spectre d'absorption du CuPc et du C_{60} et le spectre solaire pour comparaison

II.3 - RESULTATS OBTENUS PAR BENOIT BROUSSE [6]

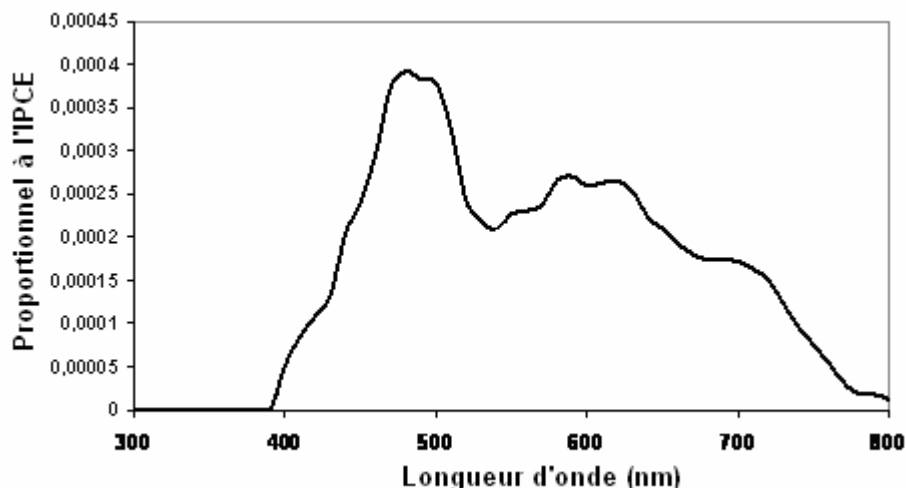
Benoît Brousse a optimisé dans sa thèse une cellule photovoltaïque organique bicouche ayant la structure ITO/PEDOT-PSS (100 nm)/CuPc (30 nm)/C₆₀ (50 nm)/Al. La figure 3.3 montre les caractéristiques J(V) en fonction de la puissance lumineuse (a), la variation des paramètres photovoltaïques en fonction de la puissance lumineuse (b) et le spectre d'action (proportionnel à l'IPCE) de cette cellule (c).



(a)



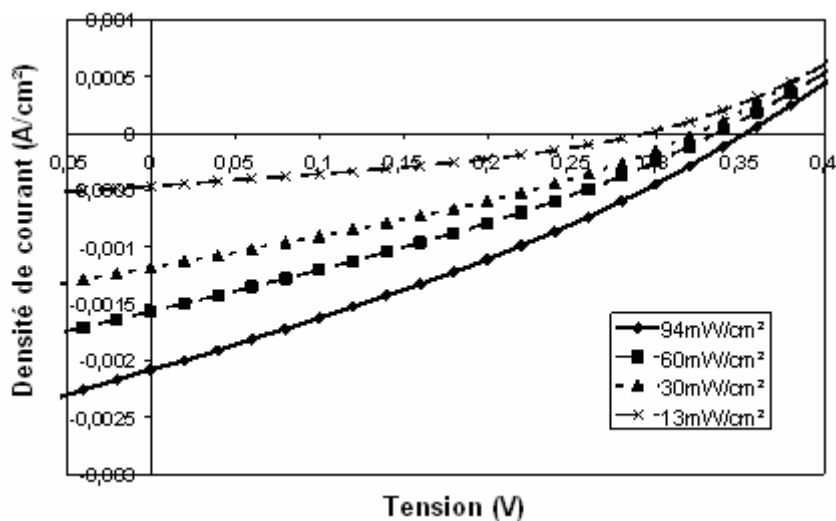
(b)



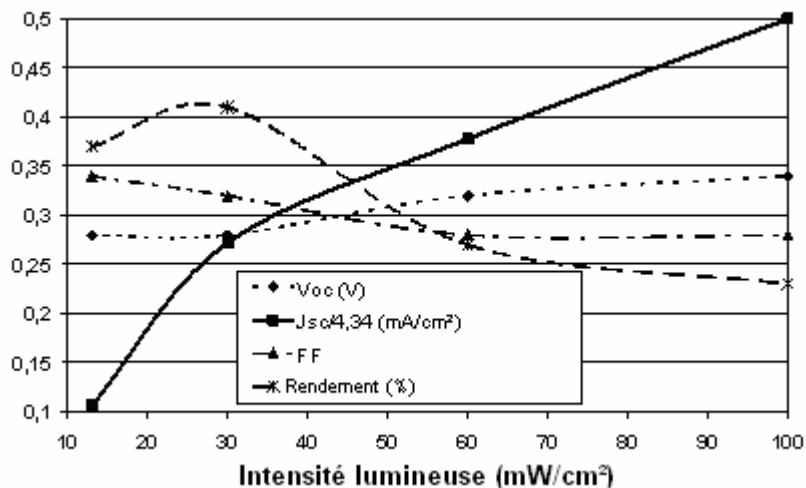
(c)

Figure 3.3 : Caractéristiques d'une hétérojonction planaire ITO/PEDOT-PSS (100 nm)/CuPc (30 nm)/C₆₀ (50 nm)/Al (a) J (V) en fonction de l'intensité lumineuse (b) variation des paramètres photovoltaïques en fonction de la puissance lumineuse (c) spectre d'action (proportionnel à l'IPCE)

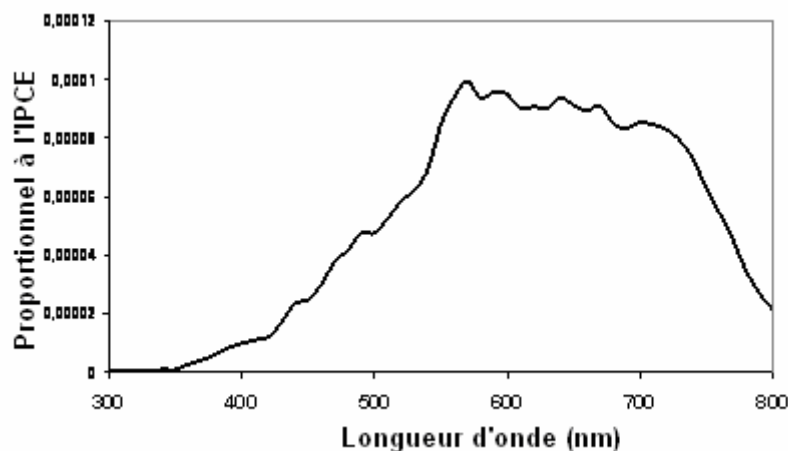
La deuxième cellule optimisée par Benoît Brousse était une cellule à hétérojonction dans le volume qui a la structure ITO/PEDOT-PSS (80 nm)/ [CuPc 1: 1.2 C60] (100 nm)/Al. La caractéristique J(V), la variation des paramètres photovoltaïques en fonction de la puissance lumineuse et le spectre d'action (proportionnel à l'IPCE) de cette cellule sont présentés à la figure 3.4.



(a)



(b)



(c)

Figure 3. 4 : Caractéristiques d'une hétérojonction dans le volume ITO/PEDOT-PSS (80 nm)/ [CuPc 1: 1.2 C₆₀] (100 nm)/Al (a) J(V) en fonction de l'intensité lumineuse (b) variation des paramètres photovoltaïques en fonction de la puissance lumineuse (c) spectre d'action (proportionnel à l'IPCE)

Il est clair que les meilleurs paramètres photovoltaïques sont obtenus dans le cas d'une hétérojonction planaire. Ces résultats sont opposés à de nombreux travaux précédemment publiés [7] [8] [9] [10] concernant la réalisation des hétérojonctions dans le volume à base de CuPc-C₆₀. Deux conditions principales sont nécessaires à l'échelle de la microstructure afin de réaliser de tels dispositifs :

- l'interface donneur-accepteur doit être suffisamment importante pour permettre une bonne séparation des paires électron-trou photogénérées
- des chemins de percolation doivent être trouvés par les électrons et les trous après leur séparation à l'interface DA, afin d'atteindre leur électrode respective.

Ces conditions impliquent une taille des domaines donneurs et accepteurs suffisamment petite pour avoir une grande surface d'interface DA, mais aussi une taille minimale (optimisée quand elle est de l'ordre de la longueur de diffusion des excitons [11]) pour obtenir une microstructure capable d'offrir des chemins de percolation afin d'assurer le transport de porteur. De plus cette taille minimale permet d'obtenir des domaines plus homogènes, avec un meilleur arrangement moléculaire qui peut faciliter le transport.

On peut voir clairement que, dans le cas de l'hétérojonction dans le volume, le C_{60} ne donne aucune contribution au spectre du photocourant (figure 3.4 (c)). Il faut ajouter aussi que le niveau de photocourant collecté dû à l'absorption de la CuPc est 4 fois plus petit que dans le cas de l'hétérojonction planaire (figure 3.3(c)). De plus, la forme de ce spectre du photocourant ne suit pas le comportement de double pic d'absorption associé à la présence de la bande Q d'absorption de la CuPc observée avec l'hétérojonction planaire : dans le cas de l'hétérojonction dans le volume le défaut de pic d'absorption à 630 nm indique qu'aucun agrégat des molécules de CuPc n'est formé à l'échelle nanométrique : absence dans les dispositifs coévaporés (de l'effet physique dimère produisant des agrégats H [10]), ce qui peut être attribué à un mélange trop intime des molécules donneur et accepteur. La mauvaise performance photovoltaïque de ces cellules pourrait ainsi être attribuée à la taille non adéquate des domaines de CuPc et de C_{60} .

Le troisième type de cellule réalisé par Benoît Brousse était du type cellule multicouche selon la structure ITO/PEDOT-PSS (100nm)/3*[CuPc (15nm)/ C_{60} (25nm)]/Al. La caractéristique I(V) sous illumination a été réalisée sous une puissance lumineuse de 4 mW/cm². Dans ce cas un rendement de 1,78 % a été obtenu. La

granulosité des couches de C_{60} (observée par microscopie électronique à balayage [6]) a permis de réaliser une structure multicouche qui se comporterait comme 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} .

II.4 - STRUCTURE MULTICOUCHES

Une cellule photovoltaïque organique multicouche est constituée d'une série de jonctions pn insérées entre les électrodes comme le montre la figure 3.5.

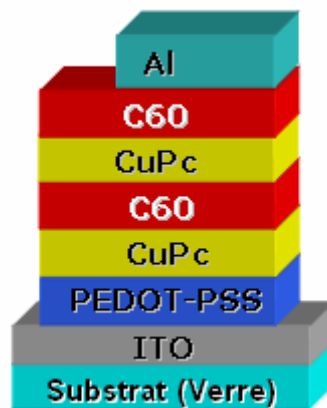


Figure 3. 5: Structure multicouche

Afin d'éviter les problèmes morphologiques rencontrés dans le cas des cellules interpénétrées, nous avons optimisé la structure multicouche présentée par Benoit Brousse. Nous avons réalisé ainsi la structure suivante : ITO/PEDOT-PSS (80 nm)/ n [CuPc (x nm)/ C_{60} (y nm)]/Al, où n est le nombre de bicouches de la structure multicouche, x et y représentent respectivement les épaisseurs des couches de CuPc et de C_{60} dans chaque bicouche.

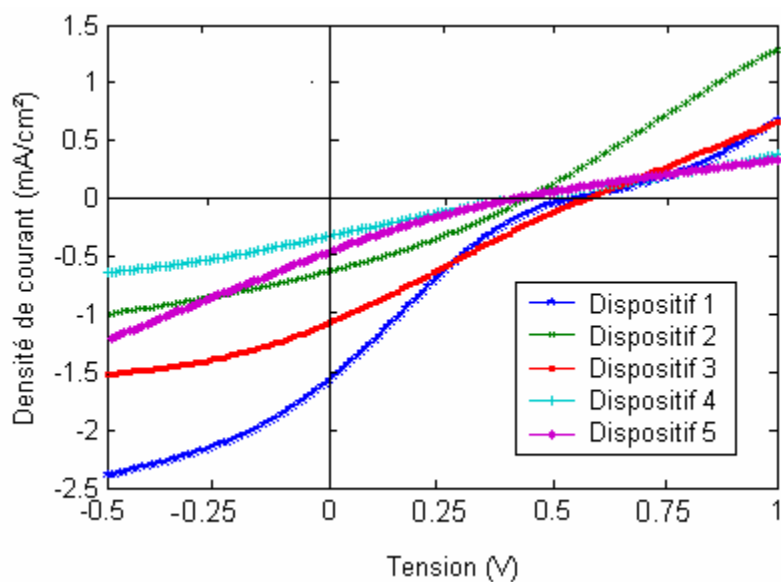
Le tableau 3.1 représente les cellules réalisées en fonction des paramètres n , x et y , de la vitesse de dépôt de chaque molécule et de l'épaisseur totale de la couche active.

Dispositif	Légende	n (nombre de bicouches)	x (nm CuPc)	y (nm C ₆₀)	Vitesse de dépôt (nm/s)	Epaisseur totale (nm)
1	Cellule 1	3	15	25	CuPc: 0.08 C ₆₀ : 0.1	120
2	Cellule 2	3	12	21	CuPc: 0.08 C ₆₀ : 0.3	100
3	Cellule 3	3	10	17	CuPc: 0.08 C ₆₀ : 0.3	80
4	Cellule 4	4	9	16	CuPc: 0.08 C ₆₀ : 0.3	100
5	Cellule 5	2	19	31	CuPc: 0.08 C ₆₀ : 0.3	100

Tableau 3.1 : récapitulatif des cellules réalisées

Il faut noter que dans tous les cas, la valeur de y choisie est supérieure à celle de x, vu que le rapport optimisé d'une cellule en réseau interpénétré était de 1,2 C₆₀/1 CuPc et en tenant compte de la différence de densité de chaque matériau mesuré durant le calibrage des quartz. Les paramètres d'élaboration de ces cellules qui ont montré une influence sur le résultat des caractéristiques J(V) sous illumination AM1,5 de 94 mW/cm² sont :

- La vitesse de dépôt de chaque matériau
- Le nombre de bicouches de chaque cellule
- L'épaisseur totale de la couche active

Figure 3. 6 : Caractéristiques J(V) sous illumination AM1,5 de 94 mW/cm² des dispositifs réalisés

II.4.1 - Effet de la vitesse de dépôt

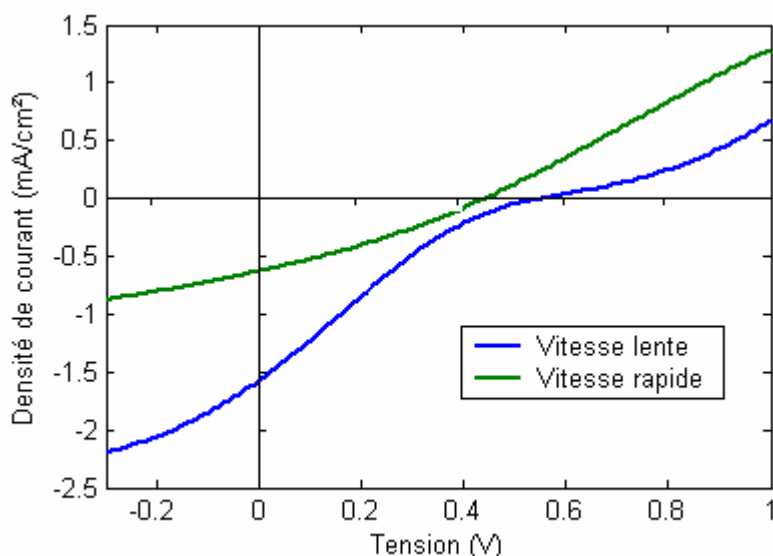


Figure 3. 7 : Caractéristiques J(V) sous illumination AM1,5 de 94 mW/cm² d'une multicouche réalisée à vitesse lente et une multicouche réalisée à vitesse rapide

Nous n'avons pu faire varier la vitesse de dépôts que dans le cas du C₆₀, alors que cela n'a pas été possible pour la CuPc du fait de sa température de sublimation élevée. On peut donc supposer dans ces conditions que seule la morphologie des couches de C₆₀ a pu varier.

La cellule 1 est réalisée avec une vitesse lente de dépôt de la couche de C₆₀. La caractéristique J(V) de cette cellule représentée à la figure 3.7 montre un faible facteur de forme, inférieur à 0,25. L'obtention d'un faible facteur de forme peut être expliqué par l'apparition d'un effet de contre-diode entre la i^{ème} et la i+1^{ème} sous-cellule qui réduit considérablement les performances de la cellule globale.

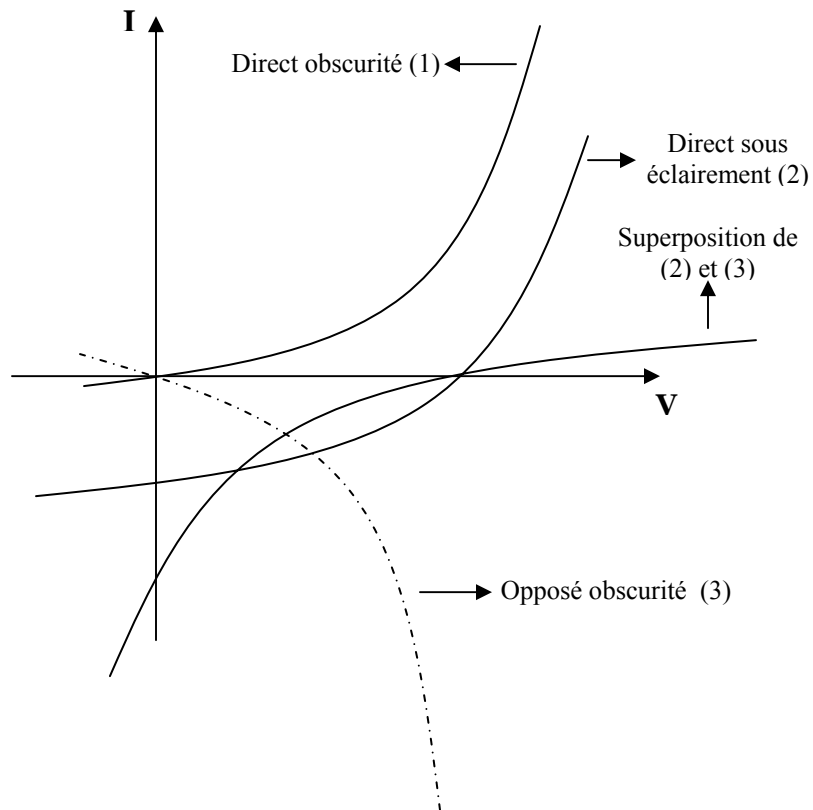
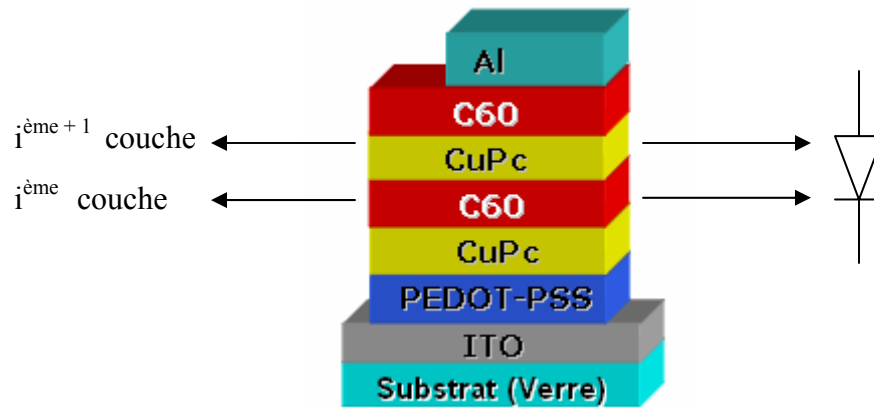


Figure 3. 8 : Effet de contre-diode

Ce phénomène de contre-diode est ainsi nommé car il est représenté par la superposition de la caractéristique direct de la diode sous éclairement et de la

caractéristique inverse de la diode dans l'obscurité (figure 3.8) : en ordonnant les bicouches de l'anode vers la cathode, on peut dire que la couche C_{60} de la $i^{\text{ème}}$ bicouche et la couche CuPc de la $i^{\text{ème}} + 1$ bicouche forment une contre diode.

On peut noter que l'empilement de cellules a été réalisé par Forrest [12], moyennant l'insertion d'une fine couche métallique entre les jonctions, qui assure la collecte et l'équilibrage des charges émises par chacune des cellules empilées : en effet des cellules en série ne peuvent fonctionner convenablement que si le courant sortant de l'une est égal au courant entrant dans la suivante. Par ce procédé on obtient une tension en circuit ouvert 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.

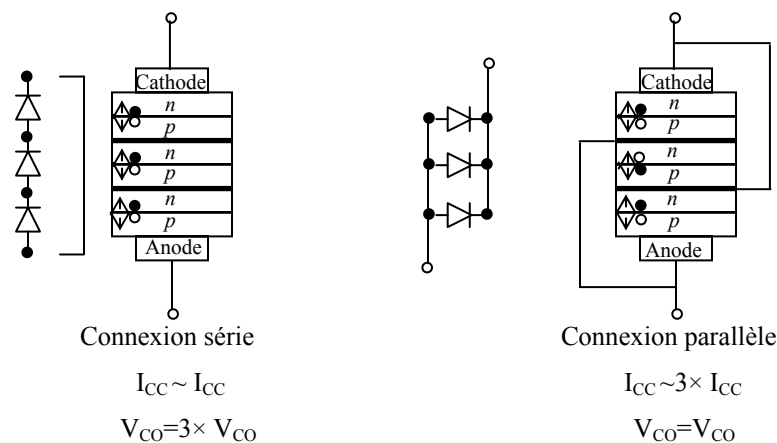


Figure 3. 9 : Effet d'empilements série et parallèle

On peut voir un effet d'empilement de la diode du fait que la tension en circuit ouvert est plus élevée (0,6 V) que dans le cas d'une jonction pn . En fait nous avons obtenu dans certains cas des dispositifs avec une V_{CO} de 0,8 V mais avec des faibles valeurs de courant de court-circuit (10^{-4} A/cm^2) du fait qu'aucune électrode intermédiaire n'a été utilisée pour collecter le courant entre deux diodes successives.

Cet effet d'empilement montre que les couches successives sont assez homogènes pour empêcher tout mélange de molécules de CuPc et de C_{60} . L'homogénéité des

couches peut être attribuée au fait que les vitesses de dépôts utilisées dans le cas de cette cellule sont relativement lentes.

Dans le cas de la cellule 2 obtenue avec une vitesse de dépôt rapide pour le C₆₀, on peut noter que la tension en circuit ouvert reste typiquement autour de 0,4 V, comme dans le cas d'une cellule à hétérojonction de volume. D'autre part aucun effet de contre-diode n'est observé. On ne peut toutefois aller plus loin dans la comparaison, puisque la cellule obtenue avec une vitesse de dépôt lente est plus épaisse. Elle absorbe donc mieux, ce qui peut expliquer la densité de courant de court-circuit plus élevée de cette dernière.

Aussi avons-nous réalisé les autres dispositifs avec une vitesse de dépôt plus élevée pour le C₆₀ afin de diminuer l'homogénéité cette couche, avec pour but de nous rapprocher d'une structure interpénétrée en exploitant la structure lacunaire de ce dépôt.

II.4.2 - Effet du nombre de bicouches

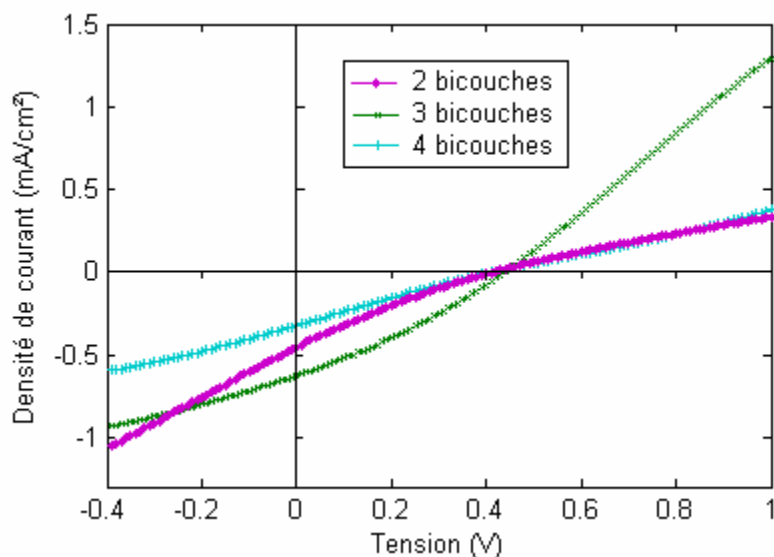


Figure 3. 10 : Caractéristiques J(V) sous illumination AM1,5 de 94 mW/cm² des dispositifs 5,2 et 4

Nous avons réalisés les dispositifs 5, 2 et 4 respectivement avec 2,3 et 4 bicouches et avec une vitesse plus grande que celle de la vitesse d'élaboration de la cellule 1. Ces trois cellules ont la même épaisseur de couche active (100 nm).

La tension en circuit ouvert, de l'ordre de 0,4 V, est voisine de celle d'une hétérojonction planaire ou d'une hétérojonction dans le volume, nous pouvons donc écarter la possibilité d'un empilement de cellules en série, puisque la V_{CO} obtenue correspond généralement à la tension en circuit ouvert d'une cellule unique. Ceci semble indiquer que l'on a obtenu un mélange des couches organiques, que l'on peut attribuer à l'augmentation de l'inhomogénéité des couches de C_{60} déposées à une vitesse plus rapide. Cette structure multicouche se comporterait donc comme une structure interpénétrée. Sur le plan pratique et de façon successive on peut considérer que l'on obtient les structures suivantes :

- Dépôt de la première couche CuPc.
- Dépôt de la couche C_{60} qui laisse des lacunes.
- Dépôt de la deuxième couche de CuPc qui remplit les lacunes laissées par le C_{60} .
- Dépôt de la deuxième couche de C_{60} . etc.....
- Création d'un réseau interpénétré.

Le meilleur résultat est obtenu dans le cas de la cellule 2 avec 3 bicouches correspondant au même nombre de bicouches que la cellule réalisée dans le paragraphe 1.2.3 par Benoit Brousse avec un rendement de 1.78 %. Une augmentation du facteur de remplissage FF (0,314) par rapport à cette dernière est attribuée à une amélioration de la résistance série. Ce changement est attribué au fait que dans l'étude précédente le dépôt d'aluminium n'était pas réalisé in situ, avec la possibilité d'une oxydation de l'interface couche organique- cathode pendant le transfert à l'air libre de l'échantillon pour faire cette opération.

Dans le cas de la cellule à 2 bicouches on a un effet de contre diode, qui pourrait être attribué à l'importance de l'épaisseur des couches, rendant leur interpénétration plus

difficile. Toutefois, et de façon contradictoire, on peut aussi noter le médiocre résultat obtenu avec la cellule à 4 bicouches, qui devrait pourtant favoriser cette interpénétration. Toute conclusion semble ainsi hasardeuse quant au nombre optimum de bicouches.

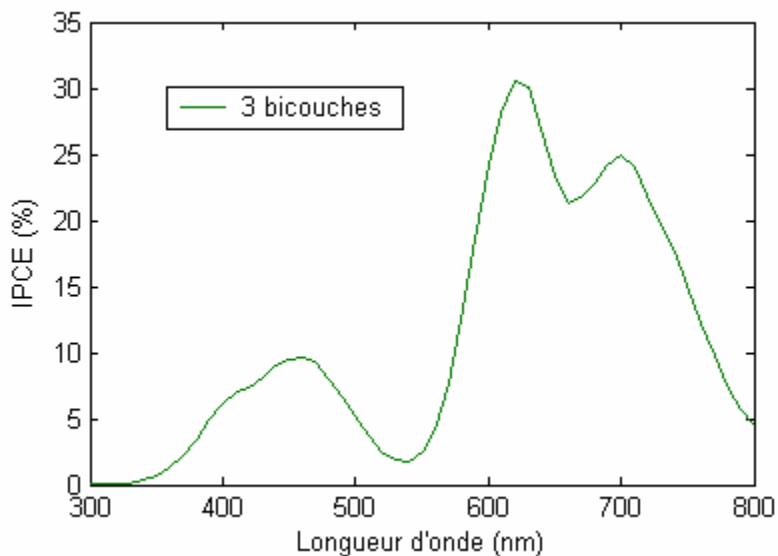


Figure 3. 11 : Spectre d'IPCE du dispositif 2

Le spectre solaire débute significativement à partir de 300 nm. Cependant l'absorption « utile » de la couche active dans une cellule photovoltaïque organique commence vers 350 nm, les longueurs d'ondes plus basses étant absorbées par la couche d'ITO constituant l'anode « transparente » de la cellule. Dans le cas des matériaux utilisés dans la couche active de notre cellule solaire, la contribution à l'absorption du C_{60} est comprise entre 350 et 550 nm, celle de CuPc de 550 à 800 nm. La figure 3.11 montre la réponse spectrale de la cellule 2. On peut voir clairement sur cette figure la contribution de la CuPc et du C_{60} au photocourant.

On voit que la bande Q d'absorption de la CuPc (630 nm) est très marquée, indiquant la formation d'agrégats à l'échelle de la nanostructure des domaines de CuPc. Ainsi nous pouvons supposer que la couche active offre un meilleur comportement morphologique que dans le cas de la structure interpénétrée. Néanmoins nous n'avons pas obtenu un rendement de conversion en puissance plus élevé que celui de

l'hétérojonction dans le volume réalisée par Benoit Brousse (figure 3.4). Ces résultats ne peuvent toutefois pas être comparés du fait de la différence d'approvisionnement en matériau (différente provenance de l'ITO, du C₆₀ et du PEDOT-PSS).

II.4.3 - Effet de l'épaisseur total de la couche active

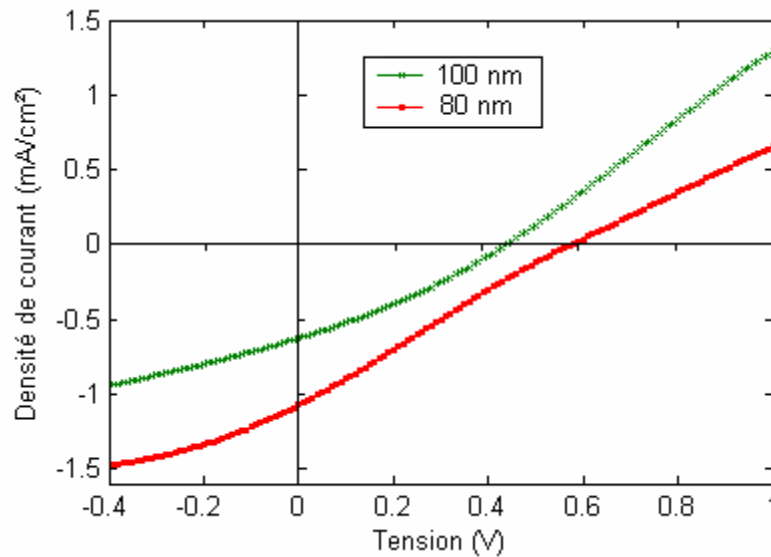


Figure 3. 12 : Caractéristiques J (V) sous illumination AM1,5 de 94 mW/cm² des dispositifs 2 et 3

Les dispositifs 2 et 3 sont réalisés avec trois bicouches mais avec une épaisseur totale de la couche active de 100 nm et 80 nm respectivement. On remarque une augmentation du courant de court-circuit dans le cas de la cellule 3 (80 nm) qui peut être partiellement expliquée par une diminution de la résistance totale du dispositif, due à une épaisseur moindre de la couche active.

Le tableau 3.2 représente les paramètres photovoltaïques des deux cellules réalisées :

Epaisseur	V _{CO} (V)	J _{CC} (A/cm ²)	R _s (Ω)	R _{sh} (Ω)	FF	η (%)
100 nm	0,44	0,62	1955	4148	0,31	0,087
80 nm	0,57	1,076	2533	2415	0,25	0,16

Tableau 3.2 : performances des deux dispositifs

On note aussi une augmentation de la résistance série se traduisant par la pente très faible de la caractéristique I (V) à la tension de circuit ouvert. Cette augmentation doit être vraisemblablement attribuée à une augmentation de la résistance de contact côté cathode suite à une mauvaise métallisation, montrant en outre l'importance prépondérante de la résistance de contact par rapport à la résistance totale de la couche active.

D'autre part, en diminuant l'épaisseur totale de la couche active, la résistance shunt diminue, ce qui conduit à une diminution du facteur de forme du dispositif. Bien que le facteur de forme soit faible (0,25), l'effet de contre diode semble faible.

On observe par ailleurs avec le dispositif 3 une augmentation de V_{CO} de 0,44 V à 0,57 V pour une diminution de l'épaisseur de la couche active. Nous supposons que la valeur élevée du V_{CO} (0,57 V) peut être attribuée à un faible courant inverse de saturation (I_s) de la diode, suivant la loi $\text{Log} \left(\frac{I_{ph}}{I_s} \right)$ de la tension en circuit ouvert.

II.5 - CONCLUSION

Nous avons mené cette étude sur les cellules multicouches afin de reproduire le haut rendement obtenu par Benoit Brousse lors de sa thèse. Pour cela nous avons fait varier les divers paramètres nous semblant significatifs dans ce type de structure : l'épaisseur des couches, le nombre de sous-cellules (bicouches), l'épaisseur totale de la cellule et la vitesse de dépôt du C_{60} (celle de la CuPc ne pouvant pas être variée dans notre dispositif expérimental).

Il apparaît clairement que le paramètre le plus significatif est la vitesse de dépôt du C_{60} , une vitesse rapide permettant de s'approcher de la caractéristique d'une cellule à hétérojonction de volume. Nous supposons que cet effet est dû à la plus grande inhomogénéité des couches de C_{60} , facilitant ainsi le mélange des couches successives.

La structure à 3 bicouches (identique à celle réalisée par Benoit Brousse) semble donner le meilleur résultat sans que nous puissions en donner clairement la raison. Plus objectivement le spectre proportionnel à l'IPCE de cette cellule montre clairement une meilleure contribution des deux matériaux (CuPc et C₆₀) au photocourant, avec une forme de spectre indiquant clairement une bonne structuration des domes de CuPc, en comparaison avec une hétérojonction de volume obtenue par coévaporation.

III - COUPLE DONNEUR-ACCEPTEUR CuPc-PPTC

III.1 - STRUCTURE MULTICOUCHE

Nous avons montré dans la section précédente que la structure multicouche peut conduire à des réseaux interpénétrés du couple donneur-accepteur. Nous avons déduit précédemment que ce comportement morphologique est attribué à l'inhomogénéité de la couche de C₆₀. Pour voir si cette tendance est différente dans le cas où les molécules de type accepteur (A) ont une structure différente, nous avons tenté de faire des cellules multicouches en utilisant le PPTC à la place de C₆₀. Les molécules de PPTC ont une structure planaire et celles de CuPc une structure discotique, si bien que les deux molécules devraient former des plans lamellaires durant le dépôt.

Dans le cas des cellules photovoltaïques organiques multicouches, nous avons essayé d'étudier précédemment l'effet de la vitesse de dépôt des matériaux organiques sur la morphologie de la couche active : quand la vitesse de dépôt augmente, l'inhomogénéité de dépôt peut aider les couches organiques successives à se mélanger pour former une structure interpénétrée.

C'est donc dans cet esprit que nous avons réalisé deux cellules de trois bicouches chacune avec deux vitesses de dépôts différentes pour la PPTC.

Cellule 1: ITO/PEDOT-PSS(30 nm)/3*[CuPc (15 nm)/PPTC(20nm)]/ BCP(2,5 nm)/Al , avec une vitesse lente de 0,08 nm pour le CuPc et 0,1 nm/s pour le PPTC.

Cellule 2: ITO/PEDOT-PSS(30 nm)/3*[CuPc (15 nm)/PPTC(20nm)]/ BCP(2,5 nm)/Al , avec une vitesse lente de 0,08 nm pour le CuPc et 0,3 nm/s pour le PPTC.

Comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe 1.2.4.a la vitesse de dépôt du CuPc est toujours lente parce qu'on n'a pas le choix de l'évaporer à une vitesse rapide du fait de la température de sublimation élevée ; la morphologie n'est donc changée que pour la couche de PPTC.

Notons que l'ITO utilisé dans ce cas est réalisé au notre laboratoire par la technique IBS et que les mesures ont été effectuées sous atmosphère contrôlé, à l'aide de la cellule de test décrite au chapitre 2 (§ 4.3) Nous avons ajouté une couche de BCP entre la couche active et la cathode afin d'obtenir une meilleure résistance série. Une couche de PEDOT –PSS de 30 nm est insérée entre l'anode et la couche active.

Les caractéristiques J(V) sous illumination AM1,5 de 84,6 mW/cm² de ces deux cellules sont représentées à la figure 3.13 et les paramètres photovoltaïques extraits de ces courbes sont données dans le tableau 3.3.

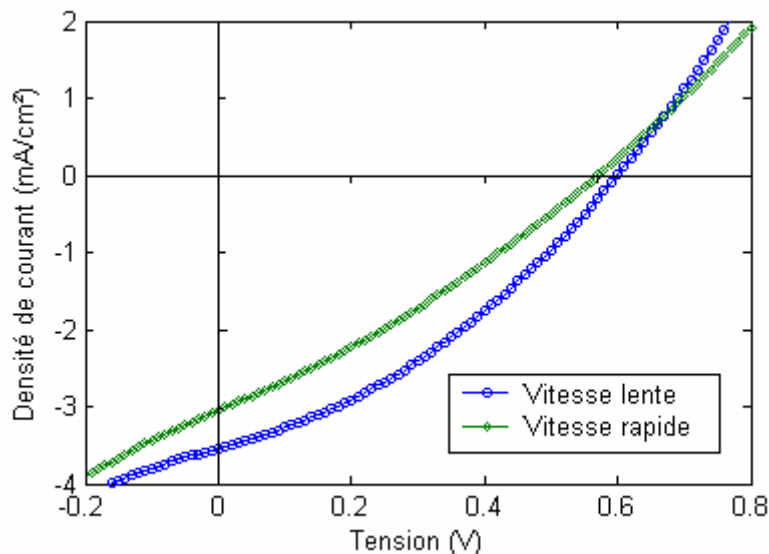


Figure 3. 13 : Caractéristiques J(V) sous illumination AM1,5 de 86,4 mW/cm² de la structure ITO/PEDOT-PSS(30 nm)/3*[CuPc (15 nm)/PPTC(20nm)]/BCP(2,5 nm)/Al réalisées avec deux vitesses de dépôts différentes

Structure	V_{CO} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η_e (%)
ITO/PEDOT (30nm)/3*[CuPc (15nm)-PPTC (20nm) /BCP (2,5nm)/Al à vitesse lente	0.6	-3.54	0.346	0.87
ITO/PEDOT (30nm)/3*[CuPc (15nm)-PPTC (20nm) /BCP (2,5nm)/Al à vitesse rapide	0.57	-3.08	0.294	0.6

Tableau 3.3 : paramètres photovoltaïques extraits des courbes J(V)

On peut voir clairement que les paramètres photovoltaïques extraits des courbes J(V) sous éclairnement diminuent avec l'augmentation de la vitesse de dépôt : $J_{cc} = -3,08$ mA/cm², $V_{CO} = 0.57$ V, FF = 0.23, $\eta = 0.6$ % pour la cellule réalisée avec une vitesse rapide et $J_{CC} = -3,54$ mA/cm², $V_{CO} = 0,6$ V, FF = 0,346, $\eta = 0.87$ % pour la cellule réalisée avec une vitesse lente.

III.2 - COMPARAISON ENTRE STRUCTURE INTERPENETREE ET STRUCTURE MULTICOUCHE

Nous avons réalisé par cosublimation une structure interpénétrée avec le couple CuPc :PPTC, avec un excès de PPTC. Nous avons fixé le rapport moléculaire CuPc :PPTC à 1 :2. Nous nous sommes fixés une vitesse d'évaporation faible 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 structure de la cellule est ITO/PEDOT(30nm)/CuPc:PPTC(105 nm) 1:2/BCP(2,5nm)/Al.

La figure 3.14 montre une comparaison entre la cellule à hétérojonction dans le volume et la cellule multicouche à vitesse lente montrée dans le paragraphe 3.1.

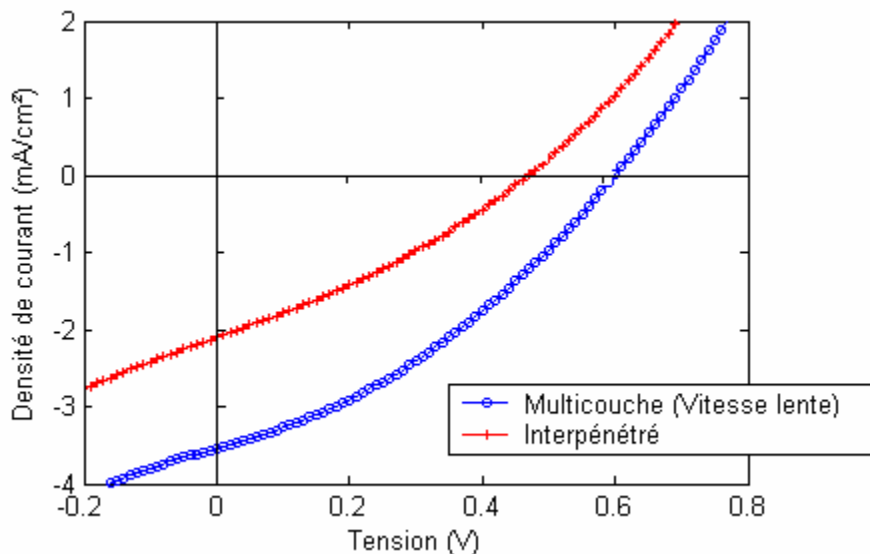


Figure 3. 14 : Caractéristiques J(V) sous illumination AM1,5 de 86,4 mW/cm² des structures interpénétrée et multicouche

Les paramètres photovoltaïques extraits de la courbe J(V) sont présentés dans le tableau 3.4

Structure	V _{CO} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	η _c (%)
ITO/PEDOT(30nm)/CuPc:PPTC(105 nm) 1:2/BCP(2,5nm)/Al	0.47	-2.13	0,304	0,36
ITO/PEDOT (30nm)/3*[CuPc (15nm)-PPTC (20nm) /BCP (2,5nm)/Al à vitesse lente	0.6	-3.54	0.346	0.87

Tableau 3.4 : paramètres photovoltaïques extraits des courbes J(V) de la figure 3.16

Nous devons remarquer dans cette étude que rendement de conversion en puissance, le courant de court-circuit, la tension en circuit ouvert et le facteur de forme sont plus élevés dans le cas d'une structure multicouche. Nous avons obtenu un rendement 2,4 fois plus grand que dans le cas d'une structure interpénétrée.

Les spectres d'actions nous apportent une analyse supplémentaire. Pour rappel, l'absorption optique du PPTC présente un pic autour de 400-500 nm ; celle de CuPc est maximale autour de 600-800 nm.

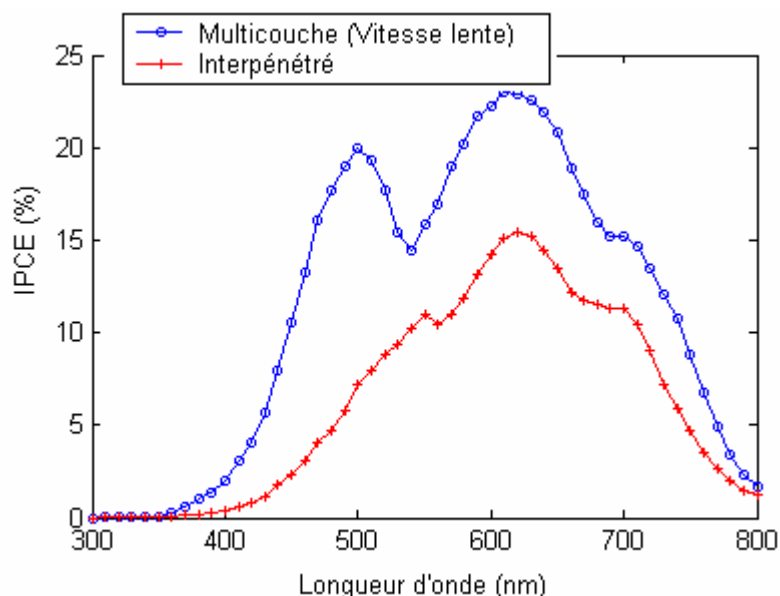


Figure 3. 15 : Spectres d'IPCE des structures interpénétrée et multicouche

On peut voir clairement sur la figure 3.15 une amélioration du rendement quantique externe avec une forte montée de la contribution du PPTC dans la gamme 400-500 nm dans le cas de la structure multicouche. Dans le cas de la structure interpénétrée, la contribution au photocourant dans le domaine spectral du PPTC est faible, ce qui peut être expliqué par une mauvaise structuration des domaines de perylène. D'autre part, une autre indication fournie par le spectre d'action du dispositif multicouche est que les domaines de phtalocyanine présentent toujours une bonne homogénéité à l'échelle de la nanostructure puisque la bande Q d'absorption de CuPc est également augmentée (contribution vers 600 nm). Notons que 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).

IV - CONCLUSION

Cette étude de la morphologie de la couche active des cellules solaires organiques a été en grande partie motivée par le fait que nous avons jusqu'alors obtenu de meilleurs

rendements de conversion photovoltaïque avec les structures bicouches, alors que les données bibliographiques donnent clairement l'avantage aux structures à hétérojonction de volume. Une alternative proposée est la structure multicouche qui semble aussi apporter de meilleurs résultats dans notre cas.

Avec un certain recul, nous devons souligner que tous nos résultats ont été obtenus hors boîte à gants. De manière récente, et hors du contexte de ce travail, le laboratoire s'est muni de cette infrastructure sous atmosphère contrôlée. Les premiers résultats sous boîte à gants montrent que les hétérojonctions de volumes sont les plus performantes. Nous devons donc en conclure que ces dernières structures sont peut être plus sensibles à l'air ambiant que les jonctions bicouches ou multicouches.

Toutefois cette étude morphologique a permis de souligner l'influence des conditions de dépôts sur les caractéristiques photovoltaïques des dispositifs. Nous avons en particulier mis en évidence que la réalisation de structures multicouches avec des vitesses de dépôt rapides pouvaient conduire à des couches actives se rapprochant certainement de la structure interpénétrée.

D'autre part nous avons pu noter l'importance de la nature morphologique des molécules sublimées: les effets de la vitesse de dépôt sont particulièrement plus marqués dans le cas de molécules planaires du type pérylène, en comparaison avec les molécules de C₆₀.

Pour ces deux types de molécules, les spectres d'IPCE on montré aussi que les nano-domaines sont certainement mieux structurés dans le cas des multicouches.

Finalement, alors que le contrôle de la nanostructure de la couche active fait l'objet de travaux très soutenus dans le cas des cellules à base de polymères (mélange P3HT-PCBM) [13 ,14], seules quelques équipes travaillent sur ce sujet dans le cas des petites molécules, avec des moyens d'élaboration souvent sophistiqués : épitaxie par jet

moléculaire à l'Imperial College [15] et techniques dérivées du type OVPD à l'université de Princeton (Organic Vapor Phase Deposition) [16,17].

D'une manière plus modestes nous avons montré que l'on peut dans une certaine mesure exercer un contrôle de la morphologie de la nanostructure des couches actives de petites molécules avec des infrastructures de sublimation plus conventionnelles.

PARTIE II

OPTIMISATION D'UNE STRUCTURE BICOUCHE CARACTERISEE SOUS ATMOSPHERE CONTROLEE

I - INTRODUCTION

Jusqu'alors les cellules photovoltaïques à couche active CuPc-C₆₀, notre couple donneur accepteur de référence, étaient élaborées à partir de substrats verre/ITO commerciaux (Merck Display Technology) et les caractérisations des cellules étaient effectuées à l'air ambiant. Les rendements modestes finalement obtenus nous ont amené à améliorer l'élaboration et la caractérisation de ces cellules.

D'une part les caractérisations à l'air pénalisent les rendements, du fait d'un facteur de remplissage très faible, provenant notamment d'une résistance de contact importante par suite de la dégradation des interfaces couche organique-électrodes. Une cellule de mesure sous atmosphère contrôlée d'azote a donc été mise au point (voir figure 2.18, chapitre 2).

D'autre part l'ITO commercial utilisé n'offre pas les qualités de reproductibilité suffisante, notamment au niveau de la rugosité de la couche d'ITO: de nombreux dispositifs réalisés étaient de fait difficilement comparables, avec une proportion importante de cellules court-circuitées.

Dans cette partie nous allons utiliser comme anode l'ITO obtenu dans notre laboratoire par la technique IBS.

Les conditions expérimentales de dépôt de l'ITO utilisé dans cette étude étaient (voir chapitre 2 paragraphe 3.1.2): un faisceau d'ions Argon accéléré à une énergie de 6 KeV pour bombarder la cible composée de 5% en poids de SnO₂ et de 95% en poids de In₂O₃, une pression maintenue à 10⁻⁶ mbar dans une chambre à vide, un flux d'oxygène de l'ordre de 1 cm³/min, une densité de courant de faisceau d'ions d'Ar⁺ de 1 mA/cm² et finalement une température de substrat fixée à 120°C. Dans ces conditions de travail, la vitesse de dépôt était de 1 nm/min et la rugosité de surface mesurée par AFM (microscope à force atomique) était de 1 nm. Pour une épaisseur d'ITO de 100 nm, la transmittance et la résistance carrée du film d'ITO sont respectivement 90 % et 130 Ω/

carré. Le dépôt d'ITO se fait à travers un masque (figure 3.16) délimitant une zone vierge de dépôt entre la surface de l'anode (grande surface) et une fine bande servant de report de contact de la cathode, lors des caractérisations sous pointes.



Figure 3. 16 : Géométrie d'anode utilisée

L'ITO obtenu par IBS est simplement nettoyé à l'éthanol avant le dépôt des couches organiques. Le nettoyage permet une augmentation du travail de sortie de l'anode (ITO) de 4,43 eV à 4,56 eV et une réduction de barrière de potentiel à l'interface anode/couche organique [5]. Dans la suite, ce type d'ITO est référencé par « ITO IBS ».

Pour faire une comparaison entre l'« ITO IBS » et l'ITO commercial, commercialisé par Merk Display Technology une même géométrie de la couche d'ITO a été utilisée, obtenue par gravure chimique par trempage dans un bain d'acide HCl. Ces substrats sont nettoyés suivant la procédure décrite dans le chapitre 2, paragraphe 3.1.1. Dans la suite ce type d'ITO est référencé par « ITO MDT ».

Après l'élaboration des cellules photovoltaïques organiques dans le bâti Auto 306, celles-ci sont transférées de l'évaporateur vers la boîte à gants par l'intermédiaire d'un sas maintenu sous vide primaire. Elles sont placées dans la cellule de mesure sous atmosphère d'azote (voir figure 2.17, chapitre 2) pour les caractérisations I (V) et IPCE.

II - COMPARAISON DE L'ITO COMMERCIAL ET DE L'ITO FABRIQUE PAR IBS

Une étape clé pour l'optimisation des cellules photovoltaïques organiques bicouches réalisées avec l'ITO IBS est le choix de l'épaisseur de ce dernier. Dans un premier temps nous avons réalisé quatre cellules photovoltaïques organiques de type jonction p-n ayant même structure de la couche active mais : l'une avec une couche d'ITO MDT de 100 nm d'épaisseur, et les trois autres avec 100 nm, 200 nm et 300 nm d'ITO IBS. Nous avons choisi l'épaisseur optimisée de la couche active en nous basant sur la structure suivante [18] : ITO / PEDOT-PSS (100 nm) / CuPc (30 nm) / C₆₀ (50 nm) / Al. Aucune couche additive (couche de blocage d'excitons) n'est utilisée entre la couche active et la cathode. Une couche de PEDOT-PSS (100 nm), optimisée pour l'ITO MDT, est déposée entre l'anode et la couche organique.

Les caractéristiques J(V) sous illumination AM1,5 de 84,6 mW/cm² des 4 cellules sont représentées fige 3. 18. Il apparaît que seules les cellules élaborées avec 100 nm d'ITO IBS et 100 nm d'ITO MDT donnent des résultats satisfaisants : bien qu'une augmentation de l'épaisseur d'ITO diminue la résistance carré de l'anode [5,19], nous avons constaté que les cellules réalisées avec des épaisseurs d'ITO IBS de 200 nm et 300 nm présentent une résistance série très élevée et un effet de contre-diode. Nous avons attribué ce comportement à la possibilité d'une rupture de la cathode d'Aluminium dans la partie gravée, due à la marche très importante que doit franchir la métallisation entre l'épaisseur ITO+ PEDOT+couche active et le verre (380 nm et 480 nm de marche pour une épaisseur d'Al de 100 nm).

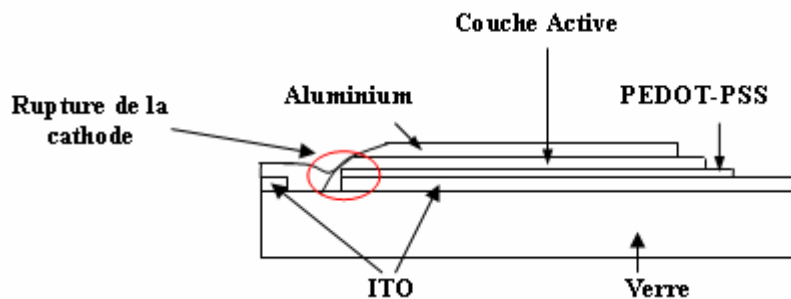


Figure 3. 17 : Endroit de rupture de la cathode

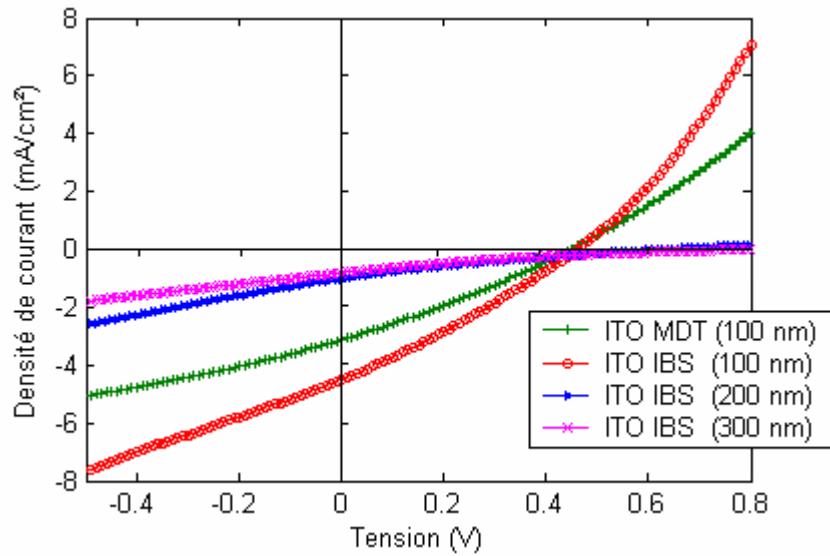


Figure 3. 18 : Caractéristiques J(V) sous illumination AM1,5 de 84,6 mW/cm² de la structure ITO/PEDOT-PSS/CuPc/C₆₀/Al réalisée avec d'ITO MDT et ITO IBS

Les paramètres photovoltaïques de ces cellules extraits des courbes J(V) sous illumination sont reportés dans le tableau 3.5 :

ITO	V _{CO} (V)	J _{CC} (A/cm ²)	R _s (Ω)	R _{sh} (Ω)	FF	η (%)
MDT (100 nm)	0,44	3,12	450	750	0,285	0,4
IBS (100 nm)	0,47	4,57	300	560	0,285	0,7
IBS (200 nm)	0,62	1,1	3647	1556	0,2	0,16
IBS (300 nm)	0,8	0,816	8000	2050	0,16	0,12

Tableau 3.5 : paramètres photovoltaïques extraits des courbes J(V) de la figure 3.18

Une comparaison entre la cellule réalisée avec l'ITO IBS de 100 nm et celle réalisée avec l'ITO MDT de 100 nm montre que le rendement de conversion en puissance est plus élevé dans le cas de la cellule réalisée avec l'ITO IBS (0,7 %) que dans le cas de la cellule réalisée avec l'ITO MDT (0,4%), corrélé avec une augmentation de densité de courant (4,5 mA/cm² et 3,12 mA/cm² respectivement).

Les deux cellules présentent des faibles facteurs de forme sous illumination maximale à cause d'une résistance série élevée (300 Ω pour le dispositif 1 réalisé avec

l'ITO IBS et 450Ω pour le dispositif 2 réalisé avec l'ITO MDT) et d'une faible résistance shunt (560Ω pour le dispositif 1 et 750Ω pour le dispositif 2).

Les valeurs des facteurs de forme sont presque égales (0,285) puisque l'amélioration de résistance série du dispositif 1 est annihilée par la résistance shunt plus faible que celle du dispositif 2. Nous avons attribué la mauvaise résistance shunt à l'épaisseur de PEDOT-PSS qui a été optimisée pour le dispositif réalisée avec l'ITO MDT dans une étude précédente [1] et qui joue le rôle d'espaceur optique confinant le champ optique à l'interface donneur-accepteur. Cet effet sera discuté dans le prochain paragraphe. Plus surprenante est l'amélioration de la résistance série du dispositif réalisé avec l'ITO IBS par rapport au dispositif réalisé avec d'ITO MDT puisque la résistance carré de l'ITO obtenu par IBS est de l'ordre de $130 \Omega/\text{carré}$ alors que celle de l'ITO MDT est de l'ordre de $20 \Omega/\text{carré}$. Toutefois la disparité de la qualité de la métallisation aluminium (étape difficilement reproductible) peut être à l'origine de ce résultat.

Plus objectivement les meilleurs résultats obtenus dans le cas du dispositif réalisé avec l'ITO IBS peuvent être attribués au fait que la transmission dans le domaine visible d'ITO IBS est meilleure que celle de l'ITO MDT. En outre, la couche épaisse de PEDOT-PSS que nous avons déposée pourrait être minimisée dans le cas de l'ITO IBS puisque qu'il présente une rugosité très inférieure à celle de l'ITO MDT. Notons que le rôle principal du PEDOT-PSS est d'empêcher les courts-circuits dus à cette rugosité. Puisque l'ITO IBS présente une surface plus plane (rugosité de surface de 1nm), nous avons décidé de diminuer l'épaisseur de PEDOT-PSS des cellules réalisées avec l'ITO IBS.

III - OPTIMISATION DE L'ÉPAISSEUR DE PEDOT-PSS

Une étape importante dans l'optimisation des cellules photovoltaïques organiques est l'optimisation de l'épaisseur de la couche de PEDOT-PSS.

Le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) dopé au poly(styrène sulfonate) PEDOT-PSS est un polymère conducteur. Il est employé comme injecteur de trous à travers l'interface couche organique/ITO. Il a aussi la charge de limiter la diffusion d'impuretés de l'anode en ITO vers la couche organique (indium et oxygène, ces impuretés pouvant agir comme des pièges pour les charges photogénérées ou comme des centres de recombinaison pour les excitons). De plus sa fonction est de planariser la surface de l'ITO, dont la surface rugueuse est susceptible de générer des courts-circuits à travers les films minces organiques.

A partir de la même structure de couche active que précédemment [18] ITO (100nm) / PEDOT-PSS (x nm) / CuPc (30 nm) / C60 (50 nm)/Al, nous avons fait varier l'épaisseur x de PEDOT-PSS de 0 à 100 nm. Les caractéristiques $J(V)$ sous illumination AM1,5 de $84,6 \text{ mW/cm}^2$ des cellules sont représentées à la figure 3.19 et les paramètres photovoltaïques extraits de ces courbes sont reportés dans le tableau 3.6 Pour plus de clarté nous n'avons présenté sur la figure 3.19 qu'une partie des courbes $J(V)$.

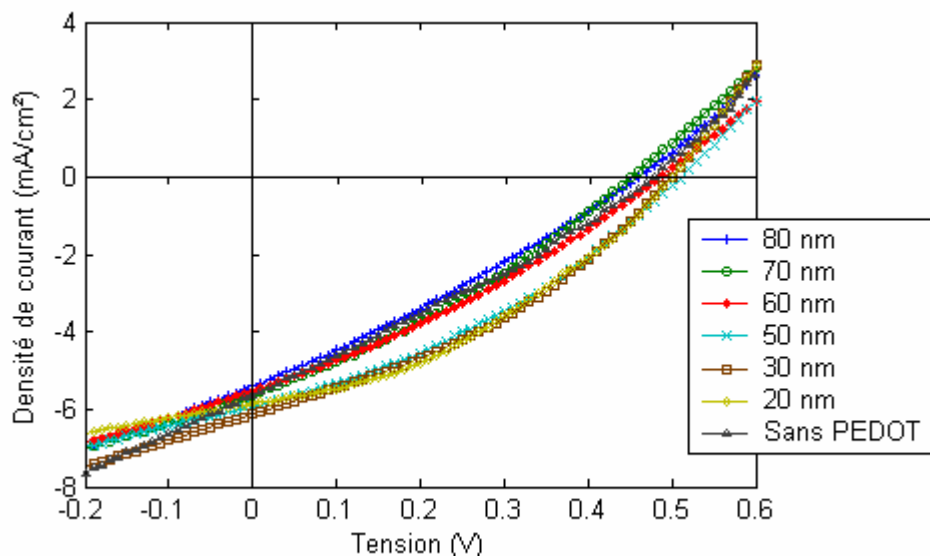
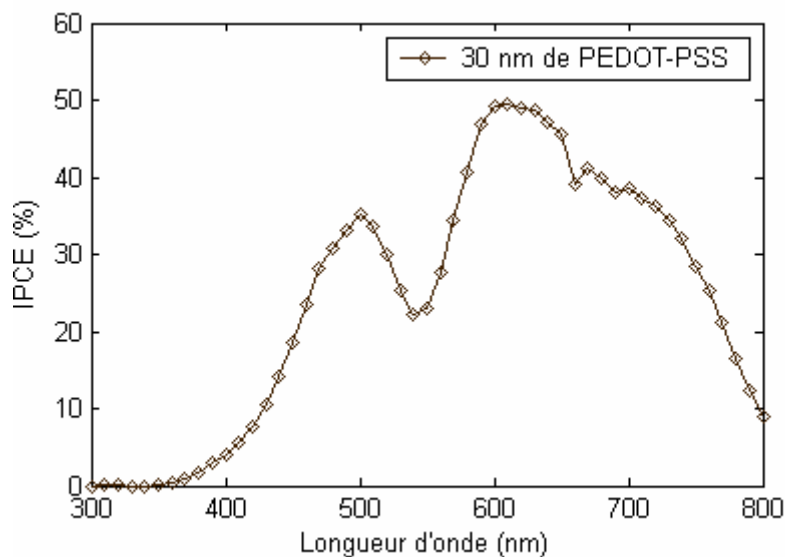


Figure 3. 19 :Caractéristiques $J(V)$ sous illumination AM1,5 de $84,6 \text{ mW/cm}^2$ de la structure ITO (100nm) / PEDOT-PSS (x nm) / CuPc (30 nm) / C60 (50 nm)/Al

Epaisseur de PEDOT-PSS (nm)	100	80	70	60	50	40	30	20	Sans PEDOT
V_{CO} (V)	0,46	0,46	0,45	0,49	0,51	0,52	0,5	0,5	0,48
J_{CC} (mA/cm ²)	4,5	5,39	5,63	5,52	5,92	6,08	6,12	5,85	5,64
η_e (%)	0,7	0,83	0,85	0,99	1,23	1,17	1,29	1,28	0,9
FF	0,284	0,284	0,304	0,31	0,344	0,314	0,358	0,37	0,28

Tableau 3.6 : paramètres photovoltaïques extraits des courbes $J(V)$

La figure 3.20 (a) montre le spectre d'IPCE de la cellule réalisée avec 30 nm de PEDOT-PSS et qui a donné les meilleurs résultats. Ce spectre présente deux valeurs maximales correspondant à la bande d'absorption $\pi\pi^*$ de C_{60} (vers 500 nm) et à la bande d'absorption Q du CuPc (autour de 610 nm). Ces valeurs maximales des rendements quantiques externes de la CuPc et du C_{60} , déduites des spectres d'IPCE, sont représentées sur la figure 3. 20 (b) en fonction de l'épaisseur du PEDOT.



(a)

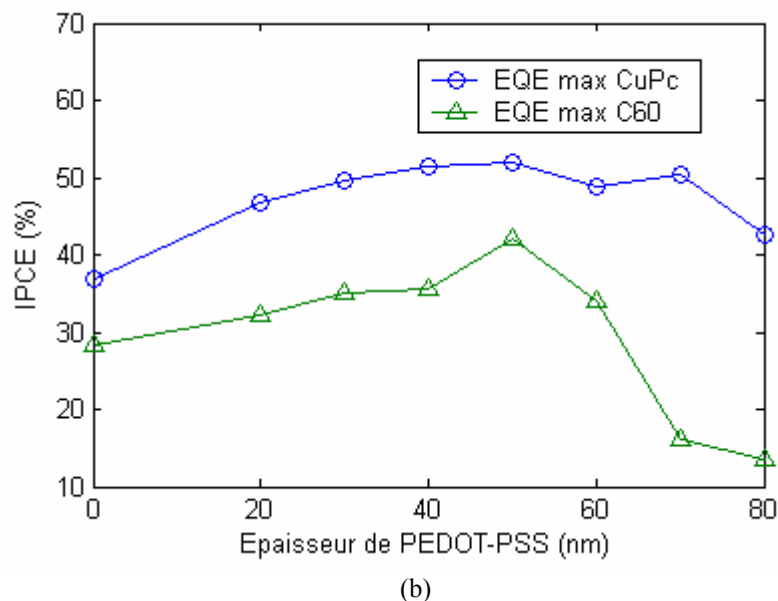


Figure 3. 20 : (a) Spectre d'IPCE de la cellule avec 30 nm de PEDOT-PSS ; (b) valeurs du rendement quantique externe mesuré pour le maximum d'absorption de CuPc et de C₆₀

La cellule réalisée sans PEDOT-PSS présente une résistance série voisine de celle des cellules possédant une couche de PEDOT-PSS supérieure à 40 nm, montrant que lorsque cette couche tampon entre l'anode (ITO) et la couche active (organique) est suffisamment épaisse elle fait essentiellement office de couche barrière et ne contribue pas à la collection des charges provenant de la couche de CuPc [20]. De plus la cellule sans couche de PEDOT présente un rendement de conversion en énergie bien supérieur à la cellule de l'étude précédente possédant une couche de PEDOT-PSS de 100 nm. Des tendances générales peuvent être déduites de la figure 3.19 et du tableau 3.6 : Plus la couche de PEDOT-PSS est mince, plus les paramètres photovoltaïques sont améliorés. Nous avons obtenu une augmentation de la densité de courant et surtout du rendement de conversion en puissance (augmenté de 0,7 % pour la cellule avec 100 nm de PEDOT-PSS à 1,3 % pour la cellule avec 30 nm de PEDOT-PSS).

Les résistances séries présentent toujours les mêmes valeurs (autour de 200 Ω) sauf pour les deux cellules avec 20 et 30 nm de PEDOT-PSS qui ont des valeurs plus basses (de l'ordre de 150 Ω) accompagnées d'une augmentation des facteurs de forme. Les résistances shunt restent faibles, mais une amélioration claire peut être attribuée à

l'augmentation de la contribution au photocourant du C_{60} pour les épaisseurs de PEDOT-PSS inférieures à 60 nm : ce comportement montre la grande importance du choix de l'épaisseur de la couche de PEDOT-PSS qui peut agir comme espaceur optique : cette hypothèse semble se confirmer dans le cadre d'une étude de simulation, selon un modèle qui prend en compte les paramètres électriques et la répartition du champ optique dans les cellules solaires organiques, actuellement en cours et en collaboration avec le laboratoire TECSSEN de l'Université de Marseille [21]

Les simulations montrent qu'un optimum de la contribution de la couche de C_{60} au courant photogénéré dans la cellule se produit lorsque la couche de PEDOT-PSS a une épaisseur de 50 nm, en accord avec les données expérimentales d'IPCE de la figure 3.20 (b). Cette étude montre par ailleurs un meilleur confinement du champ optique à l'interface CuPc- C_{60} pour les petites épaisseurs de PEDOT-PSS.

La figure 3.21 représente l'évolution de l'inverse de la résistance parallèle des cellules ($1/R_{\text{shunt}}$) en fonction de l'intensité d'illumination des cellules. De manière générale, nous pouvons constater que pour une intensité lumineuse constante, ces résistances parallèles sont d'autant plus importantes que l'épaisseur de PEDOT-PSS est plus faible. Cela pourrait être en contradiction avec le fait que cette couche de PEDOT contribue à éviter l'apparition de courts-circuits dans la cellule. . Toutefois on peut supposer qu'une importante épaisseur de PEDOT-PSS réduira le champ électrique interne dans la couche active CuPc- C_{60} , limitant le courant de dérive, avec pour conséquence une augmentation de la recombinaison des porteurs de charge, de sorte que la résistance shunt soit finalement réduite. En fait ceci est vérifié seulement dans le cas de la cellule avec 50 nm de PEDOT-PSS pour laquelle $1/R_{\text{shunt}}^2$ est proportionnelle aux intensités lumineuses élevées (plus grande que 50 mW/cm²), ce qui indique [22] que le phénomène de recombinaison bimoléculaire peut avoir lieu à ces fortes illuminations. On peut noter que ce dispositif (avec 50 nm de PEDOT-PSS) montre le meilleur spectre d'IPCE, probablement dû à un meilleur confinement de la lumière à l'interface donneur-accepteur. Dans les autres cellules (sauf celle avec 20 nm de PEDOT-PSS qui présente une faible valeur de résistance shunt sous illumination maximale) l'évolution de $1/R_{\text{shunt}}$ est proportionnelle à l'intensité lumineuse, correspondant à un courant limité par des pièges

dans la couche active [16]. Cette dernière propriété peut être expliquée par une pollution de la couche active du fait que notre cellule de test n'est pas totalement étanche à l'oxygène de l'air.

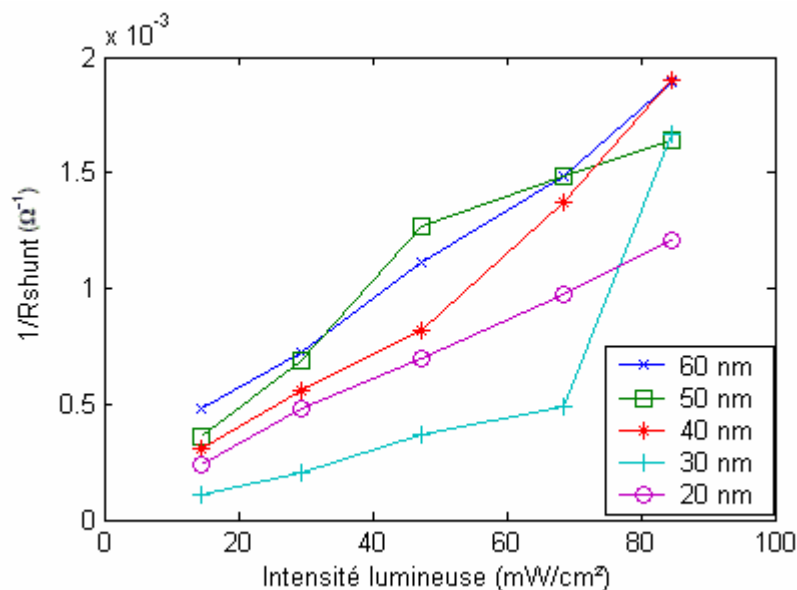


Figure 3. 21 : Inverse de la résistance shunt en fonction de l'intensité lumineuse pour la structure ITO/PEDOTPSS (x nm)/CuPc/C₆₀/Al

IV - INSERTION D'UNE COUCHE TAMPON ENTRE LA COUCHE ACTIVE ET LA CATHODE

Aucune couche de blocage excitonique n'a été utilisée dans les cas des cellules réalisées dans l'étude précédente. Dans cette section nous allons réaliser des hétérojonctions planaires en insérant une couche de BCP. Le BCP (bathocuproïne), dans la technologie des OLEDs (diodes électroluminescentes organiques), est insérée comme couche de blocage des trous afin de confiner ces derniers et d'augmenter leur recombinaison avec les électrons 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 pour éviter la recombinaison des excitons à l'interface organique/métal. La couche de BCP agit aussi comme un espaceur optique entre la cathode et la couche organique, promouvant l'absorption dans la couche active [23]. Une

autre fonction de cette couche, avancée par les mêmes auteurs, est de favoriser la collecte des électrons à l'interface C_{60} /aluminium : cette couche de BCP comporte des bandes de défauts occasionnés lors de la croissance de la cathode, les électrons transitant dans le BCP via ces niveaux d'énergie.

Nous avons réalisé ainsi la structure suivante :

ITO/PEDOT-PSS (70 nm)/CuPc (30 nm)/ C_{60} (50 nm)/BCP(x nm)/Al, où x est l'épaisseur de BCP qui prend les valeurs 2.5, 5 et 10 nm.

Les caractéristiques $J(V)$ sous illumination AM1,5 de $84,6 \text{ mW/cm}^2$ des cellules réalisées sont représentées à la figure 3.22 et les paramètres photovoltaïques extraits sont reportés dans le tableau 3.7

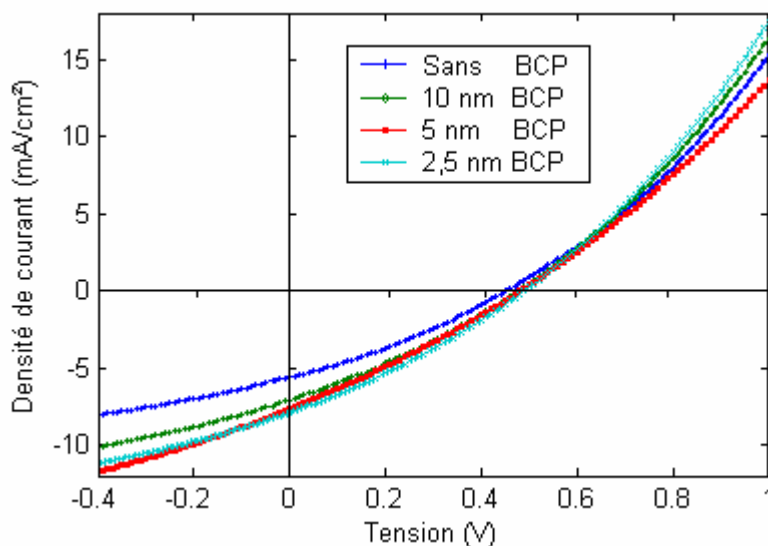


Figure 3. 22 : Caractéristiques $J(V)$ sous illumination AM1,5 de $84,6 \text{ mW/cm}^2$ de la structure ITO/PEDOT-PSS (70 nm)/CuPc (30 nm)/ C_{60} (50 nm)/BCP/Al

Epaisseur de BCP (nm)	Sans BCP	10	5	2,5
$V_{CO} (V)$	0,45	0,48	0,48	0,49
$J_{CC} (mA/cm^2)$	5,63	7,08	7,69	7,9
$\eta_e (\%)$	0,85	1,186	1,23	1,36
FF	0,304	0,295	0,28	0,3

Tableau 3.7 : paramètres photovoltaïques extraits des courbes $J(V)$

Les paramètres photovoltaïques montrent clairement que l'augmentation de rendement de conversion en puissance est due à l'augmentation de la densité de courant de court-circuit qui atteint 8 mA/cm^2 dans le cas de la couche de BCP la plus mince (2,5 nm). Par contre une dégradation du facteur de forme a lieu en ajoutant cette couche EBL (exciton blocking layer) à cause de la résistance shunt qui diminue fortement avec l'élévation du courant. Les résistances séries sont en revanche nettement améliorées. Ces cellules montrent une évolution de $1/R_{\text{sh}}$ proportionnelle à l'intensité lumineuse indiquant que le courant produit par les cellules est toujours plus limité par les pièges que par les recombinaisons bimoléculaires, même sous de fortes illuminations (figure 3.23).

L'optimisation peut difficilement être poussée plus loin vers les faibles épaisseurs de BCP, du fait de la difficulté de mesurer cette couche par profilométrie. L'épaisseur de BCP de 2,5 nm est déduite du quartz qui ne peut pas être étalonné pour des épaisseurs plus faible.

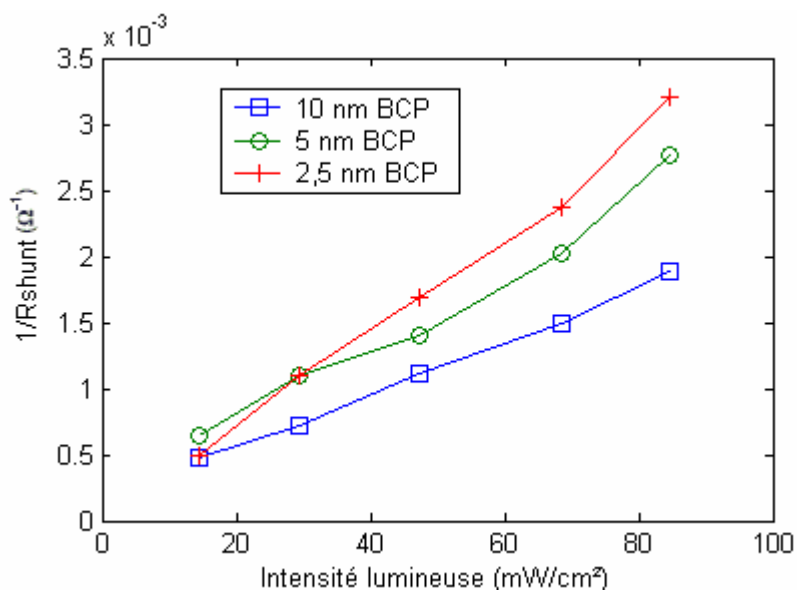
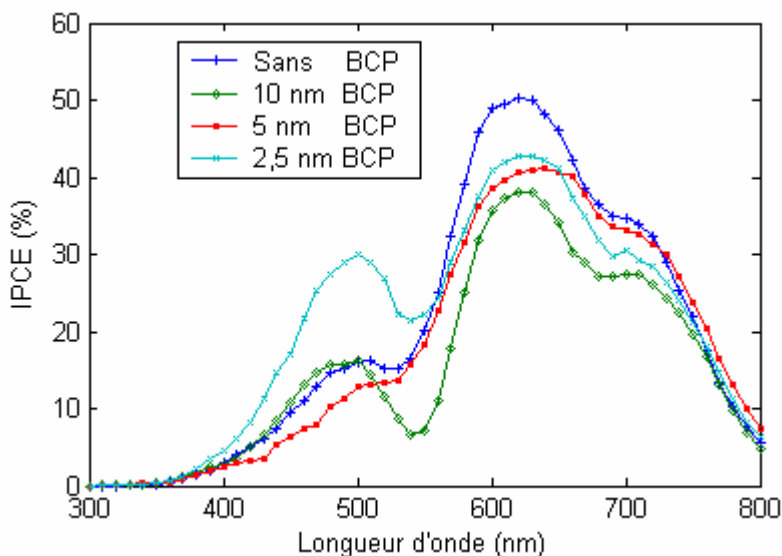


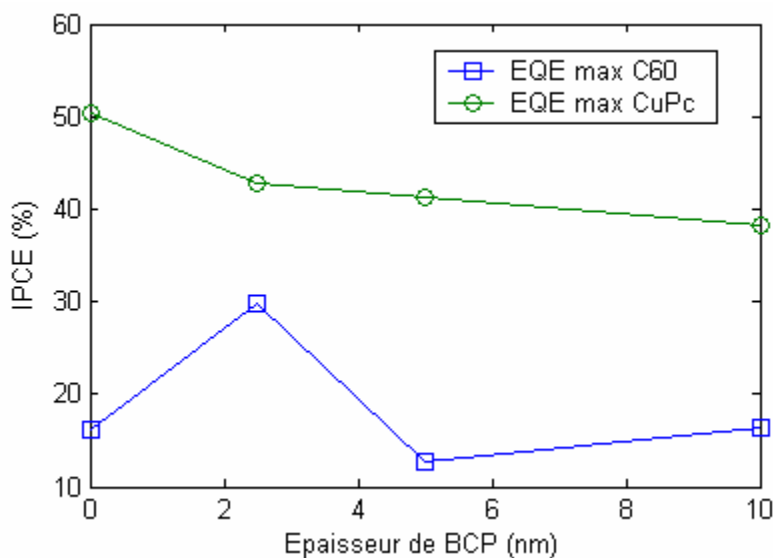
Figure 3. 23 : Inverse de la résistance shunt en fonction de l'intensité lumineuse de la structure ITO/PEDOT-PSS (70 nm)/CuPc (30 nm)/C60 (50 nm)/BCP/Al

La figure 3.24 (a) montre les spectres d'IPCE des cellules réalisées. Ces spectres présentent deux valeurs maximales, l'une due à la contribution du C₆₀ au photocourant vers 500 nm, et l'autre due à la CuPc autour de 610 nm. Les valeurs maximales des

rendements quantiques externes déduites des spectres d'IPCE sont représentées à la figure 3.24 (b) en fonction de l'épaisseur de BCP. On peut remarquer que le meilleur facteur de remplissage, obtenu pour une épaisseur de 2,5 nm de BCP, correspond au cas où les maxima d'EQE sont équilibrés entre le C₆₀ et la CuPc.



(a)



(b)

Figure 3. 24 : (a) Spectres d'IPCE des cellules structure ITO/PEDOT-PSS (70 nm)/CuPc (30 nm)/C₆₀ (50 nm)/BCP/Al; (b) valeurs du rendement quantique externe mesuré pour le maximum d'absorption de CuPc et de C₆₀

On peut noter que si la couche de C_{60} contribue à donner un meilleur rendement quantique externe avec le BCP, une diminution de la contribution de la CuPc au photocourant est observée ; on observe une diminution du rendement quantique externe de 50 % à 40 % dans le cas où la couche de BCP est plus épaisse. Comme dans le cas de la couche de PEDOT-PSS, mais sans doute dans une moindre mesure étant donné les faibles épaisseurs de couche mises en jeu, le BCP doit probablement tenir un rôle d'espaceur optique entre la cathode et la couche organique, pouvant légèrement modifier le confinement du champ optique dans la couche active.

L'observation des courbes $J(V)$ de la figure 3.22 montre que ni les résistances séries, ni les résistances shunt des cellules ont été améliorées par l'adjonction de la couche de BCP, comme cela a pu être relevé dans d'autres études [15]. Toutefois, ces auteurs argumentent que cette couche peut agir comme barrière de diffusion à l'aluminium lors de la croissance de la cathode, empêchant la formation de court-circuits dans la couche active. Dans ce sens, l'adjonction de cette couche de BCP nous a permis de diminuer l'épaisseur totale de la couche active, comme nous allons le relater au paragraphe suivant, ce qui n'avait pu être possible dans des études précédentes [1,3], les cellules étant toujours court-circuitées .

V - OPTIMISATION DE LA COUCHE ACTIVE

La diminution des épaisseurs du donneur et de l'accepteur est une étape primordiale pour obtenir des cellules photovoltaïques organiques bicouches plus performantes. Ces matériaux sont en effet de bons absorbants, et comme cela a été mentionné au premier chapitre, seule une faible part de l'épaisseur autour de l'interface donneur-accepteur joue un rôle actif du fait de la faible longueur de diffusion des excitons dans ces couches. Dans les cellules réalisées précédemment, nous avons utilisé une structure avec une épaisseur de la couche active déjà optimisée dans notre laboratoire [6]. Dans ce paragraphe nous avons diminué les épaisseurs du donneur et de l'accepteur

en gardant les épaisseurs optimisées de PEDOT-PSS (30 nm) et de BCP (2,5 nm). Dans une première étape nous avons réalisé la structure ITO/ PEDOT-PSS(30 nm)/CuPc (30 nm)/C₆₀(50 nm)/BCP(2,5 nm)/Al en référence aux épaisseurs de couches actives optimisées précédemment, et dont la caractéristique J(V) est représentée à la figure 3.25. Dans un premier temps, nous avons diminué l'épaisseur de C₆₀ de 50 à 40 nm et en gardant celle du CuPc à 30 nm. On a pu remarquer une légère augmentation du facteur de forme due à une augmentation de la résistance shunt. Les paramètres photovoltaïques (tableau 3.8) montrent clairement une augmentation de rendement de conversion en puissance qui est due à une augmentation de la densité de courant de court-circuit.

L'étape suivante a consisté à diminuer l'épaisseur de la couche de CuPc en fixant l'épaisseur de la couche de C₆₀ à 40 nm. Dans ce cas on a obtenu un meilleur facteur de forme provenant de l'amélioration des résistances série et shunt de cette cellule, et par conséquent une augmentation de rendement de conversion énergétique, malgré la diminution de la densité de courant de court-circuit et de la tension en circuit ouvert.

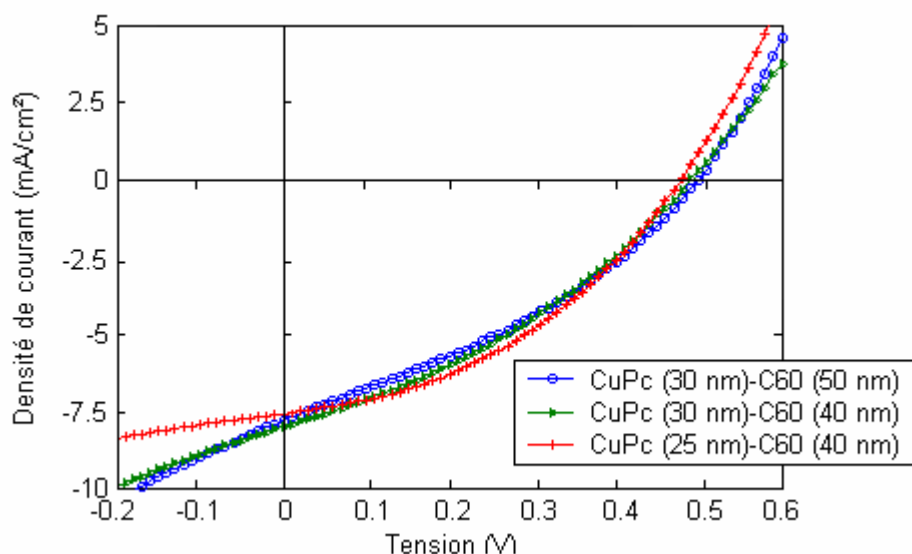
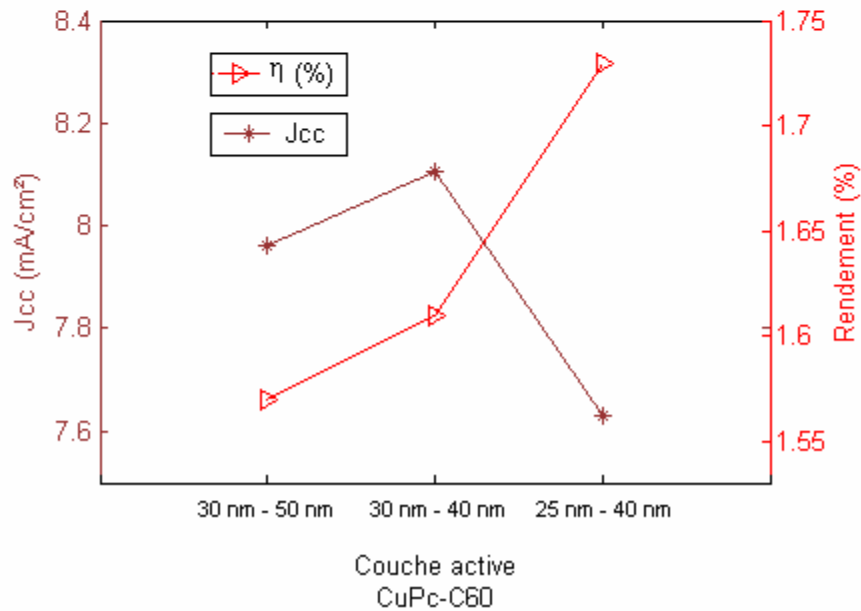
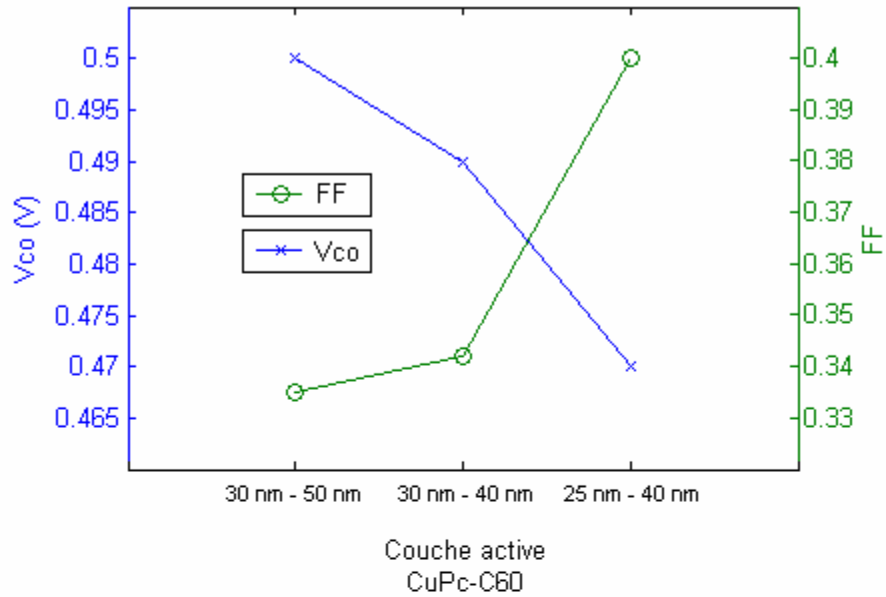


Figure 3. 25 : Caractéristiques J (V) sous illumination AM1,5 de 84,6 mW/cm² de la structure ITO/PEDOT-PSS (30 nm)/CuPc /C₆₀ /BCP(2,5nm)/Al

Epaisseur de couche active	V_{CO} (V)	J_{CC} (mA/cm ²)	R_s (Ω)	R_{sh} (Ω)	FF	η (%)
CuPc(30 nm)-C ₆₀ (50 nm)	0,5	7.96	125	351	0,335	1,57
CuPc(30 nm)-C ₆₀ (40 nm)	0,49	8.106	125	420	0,342	1,61
CuPc(25 nm)-C ₆₀ (40 nm)	0,47	7.63	105	716	0,4	1,73

Tableau 3.8 : paramètres photovoltaïques extraits des courbes J(V)



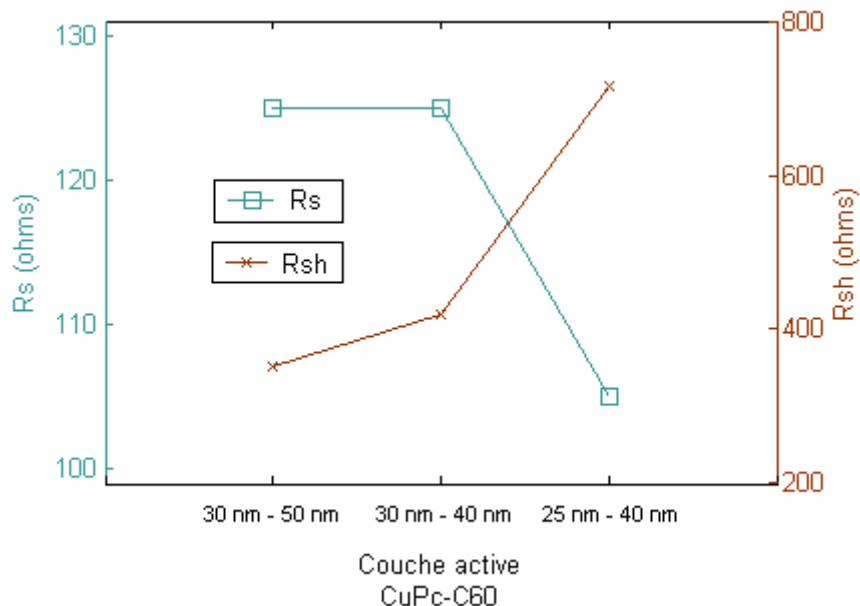


Figure 3. 26 : Variation des paramètres photovoltaïques en fonction de l'épaisseur de la couche active

Les spectres d'IPCE (figure 3.27) montrent une diminution de la contribution de la CuPc (maximum à 610 nm) et du C₆₀ (autour de 500 nm) au photocourant en diminuant l'épaisseur de leur couche. Cette diminution de l'EQE n'est pas contradictoire dans le cas de la cellule la moins épaisse puisque le courant de court-circuit finalement obtenu est plus faible, l'augmentation du rendement étant essentiellement attribuable à l'augmentation du facteur de remplissage. Le courant de court-circuit peut être obtenu en multipliant l'intégral (sur tout le spectre) de l'EQE par le nombre de photons générés (sur tout le spectre) par le simulateur. Si l'on suit cette hypothèse dans le cas des spectres d'IPCE des deux premières cellules (avec une couche de CuPc de 30 nm), il est plus difficile d'expliquer le fait que le courant de court-circuit de la seconde cellule (avec une couche de C₆₀ de 40 nm) soit plus élevé que celui de la première cellule qui présente pourtant une intégrale d'EQE plus élevée.

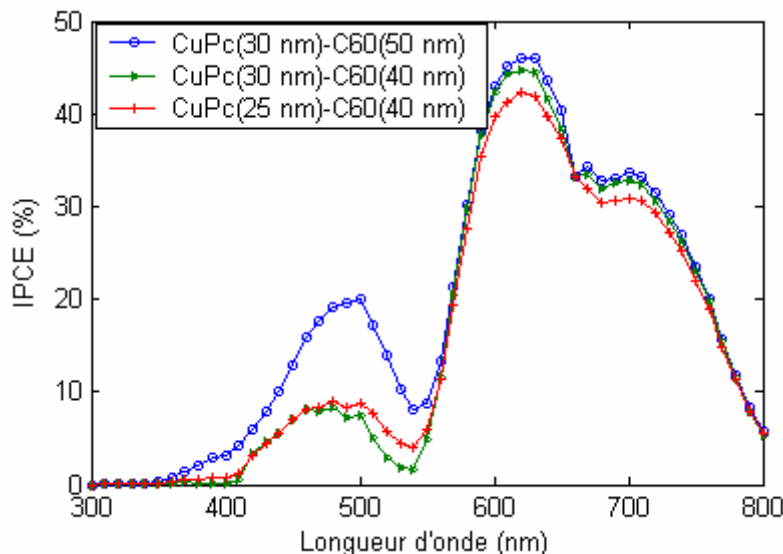


Figure 3. 27 : Spectres d'IPCE des cellules structure ITO/PEDOT-PSS (30 nm)/CuPc /C₆₀ /BCP (2,5nm)/Al

VI - INSERTION D'UNE COUCHE DE LiF

Dans cette section nous allons montrer les résultats obtenus avec les hétérojonctions planaires en insérant une couche mince de LiF entre la couche active et l'aluminium. Bien que le LiF soit utilisé largement dans la technologie des OLEDs pour augmenter l'efficacité de ces dernières, les mécanismes fondamentaux pouvant expliquer la fonction de cette couche de LiF sont toujours sous étude. Plusieurs mécanismes ont été proposés [24] :

- Abaissement du travail de sortie de l'aluminium ;
- Dissociation du LiF, avec dopage chimique de la couche organique ;
- Formation de dipôles menant à une courbure favorable du niveau du vide entre la couche organique et l'aluminium ;
- Protection de la couche organique des atomes chauds d'aluminium durant le dépôt thermique.

Nous avons réalisé la structure ITO/PEDOT-PSS (30 nm)/CuPc (25 nm)/C60 (40 nm)/LiF (x nm)/Al. Les caractéristiques $J(V)$ sous illumination AM1,5 de $84,6 \text{ mW/cm}^2$ des cellules réalisées sont représentées sur la figure 3.28.

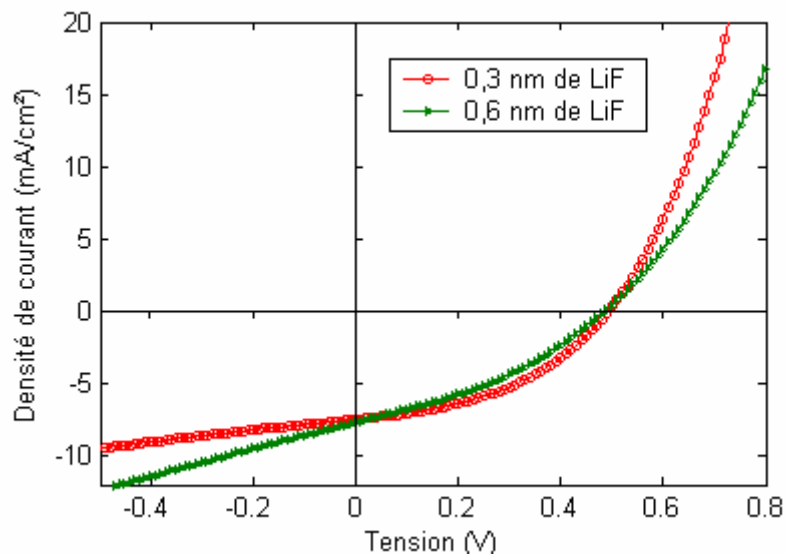


Figure 3. 28 : Caractéristiques $J(V)$ sous illumination AM1,5 de $84,6 \text{ mW/cm}^2$ de la structure ITO/PEDOT-PSS (30 nm)/CuPc (25 nm)/C₆₀ (40 nm)/LiF (x nm)/Al

Les paramètres photovoltaïques extraits des caractéristiques $J(V)$ de la figure 3.28 et celles de la cellule avec du BCP sont regroupés dans le tableau 3.9.

Couche tampon	V_{CO} (V)	J_{CC} (mA/cm^2)	R_s (Ω)	R_{sh} (Ω)	FF	η (%)
BCP (2,5 nm)	0,47	7,63	105	716	0,4	1,73
LiF (0,3 nm)	05	7,48	90	1016	0,42	1,86
LiF (0,6 nm)	0,49	7,67	123	417	0,35	1,56

Tableau 3.9 : paramètres photovoltaïques extraits des courbes $J(V)$

L'insertion d'une fine couche de LiF entre la cathode d'aluminium et la couche active permet d'améliorer le rendement de conversion en puissance de la cellule réalisée avec 0,3 nm de LiF. L'augmentation de rendement est due à l'augmentation du facteur de

forme qui atteint la valeur 0,42 grâce à une diminution de la résistance série et une augmentation de la résistance shunt. Cette couche de LiF améliore donc le contact ohmique entre la cathode et la couche active

Une comparaison avec la structure optimisée avec du BCP montre une amélioration du rendement de conversion en puissance (1,73 % et 1,86 % avec du BCP et du LiF respectivement) et du facteur de forme (0,42 dans le cas de LiF), ce qui est attribué à une légère diminution de résistance série (90 Ω) et une augmentation de la résistance shunt.

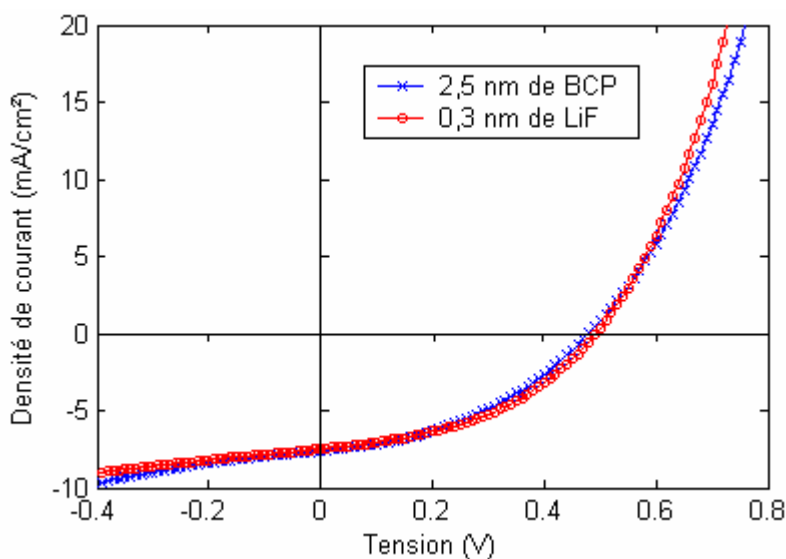


Figure 3. 29 : Caractéristiques J(V) sous illumination AM1,5 de 84,6 mW/cm² de la structure ITO/PEDOT-PSS (30 nm)/CuPc (25 nm)/C₆₀ (40 nm)/LiF (0,3 nm)/Al et de la structure ITO/PEDOT-PSS (30 nm)/CuPc (25 nm)/C₆₀ (40 nm)/BCP (2,5 nm)/Al

Les spectres d'IPCE (figure 3.30) de ces deux cellules montrent une faible contribution à l'absorption du C₆₀. Cela doit être attribué au fait que nous n'avons pas un bon confinement du champ optique à l'interface donneur-accepteur. Une nouvelle optimisation de l'épaisseur des couches actives devrait être entreprise.

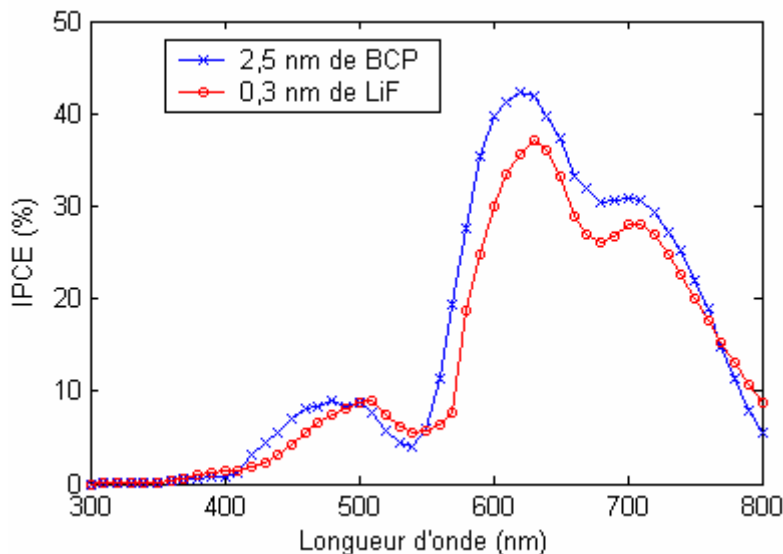


Figure 3. 30 : Spectres d'IPCE de la structure ITO/PEDOT-PSS (30 nm)/CuPc (25 nm)/C₆₀ (40 nm)/LiF (0,3 nm)/Al et de la structure ITO/PEDOT-PSS (30 nm)/CuPc (25 nm)/C₆₀ (40 nm)/BCP (2,5 nm)/Al

Maintenant nous allons montrer l'influence de l'intensité lumineuse sur les caractéristiques J(V) (figure 3.31) de la structure optimisée ITO/PEDOT-PSS(30 nm)/CuPc(25 nm)/C₆₀ (40 nm)/LiF(0,3 nm)/Al.

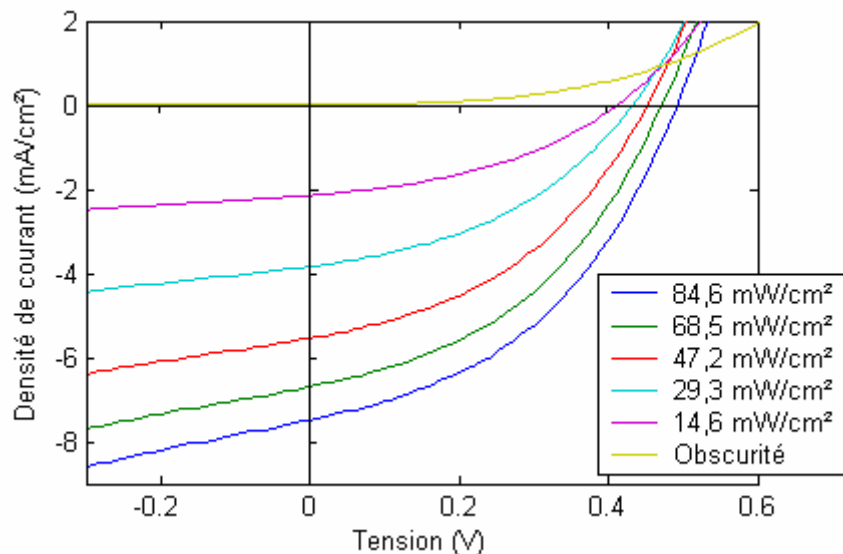


Figure 3. 31 : Variation de la caractéristique J(V) en fonction de l'intensité lumineuse de la structure ITO/PEDOT-PSS(30 nm)/CuPc(25 nm)/C₆₀ (40 nm)/LiF(0,3 nm)/Al.

Nous avons observé dans le cas de la cellule avec le BCP que l'évolution de $1/R_{shunt}$ est proportionnelle à l'intensité lumineuse ce qui indique que le courant est

probablement limité par les pièges (voir paragraphe 2.4). Dans le cas de la cellule avec le LiF, c'est l'évolution de $1/R_{\text{shunt}}^2$ qui est proportionnelle à l'intensité lumineuse, indiquant que le courant est alors plutôt limité par les recombinaisons bimoléculaires (figure 3.32).

Nous savons que la limitation du courant, quelle qu'en soit la raison, a un effet dramatique sur la caractéristique $J(V)$ sous illumination. Les résistances séries et shunts seront affectées ; la résistance shunt est associée à la recombinaison des charges et elle indique le degré des charges perdues à cause des recombinaisons et du piégeage ; la résistance série tient notamment compte de la mobilité des porteurs de charges dans le matériau, qui est régie par les impuretés et les barrières telles que la charge d'espace (elle dépend aussi de l'épaisseur des couches organiques assez résistives).

Intensité lumineuse (mW/cm ²)	V _{CO} (V)	J _{CC} (mA/cm ²)	R _s (Ω)	R _{sh} (Ω)	FF	η (%)
84,6	0,5	7,48	90	1016	0,42	1,86
68,5	0,47	6,69	95	1077	0,42	1,95
47,2	0,45	5,57	100	1221	0,416	2,23
29,3	0,43	3,85	195	1762	0,41	2,35
14,6	0,41	2,12	273	2452	0,403	2,41

Tableau 3.10 : paramètres photovoltaïques extraits des courbes $J(V)$

Le tableau 3.10 montre que les paramètres qui se dégradent en augmentant l'intensité lumineuse sont la résistance shunt et le rendement de conversion. Cette dégradation est principalement attribuée à la photoconductivité et à la recombinaison bimoléculaire dans la couche active. La photoconductivité se traduit par la conduction à l'aide d'une seule espèce de charges dans le matériau. La recombinaison bimoléculaire (un électron d'un exciton se recombine avec un trou appartenant ou non à un autre exciton) résulte de l'effet d'encombrement (charge d'espace) dans la couche active à cause de la faible mobilité des charges. L'évolution de $1/R_{\text{sh}}^2$ dans ce cas est proportionnelle à l'intensité lumineuse comme le montre la figure 3.32.

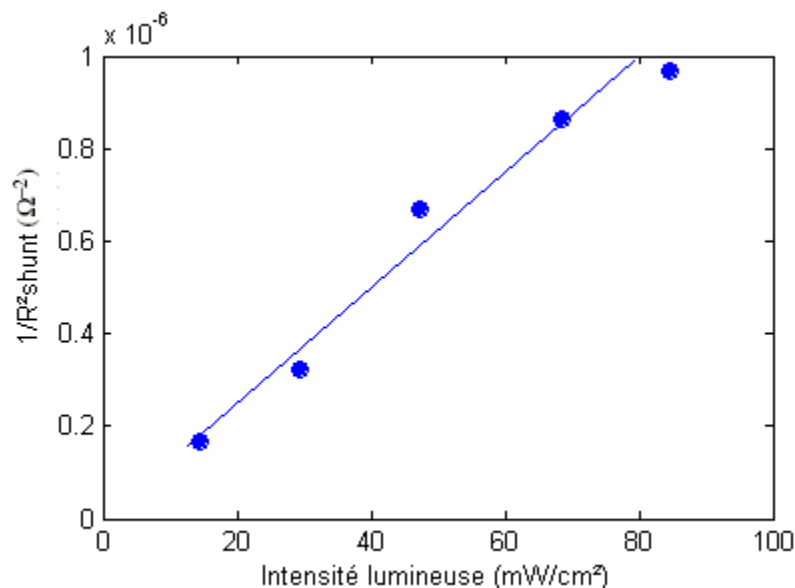


Figure 3.32 : Evolution de $1/R_{shunt}^2$ en fonction de l'intensité lumineuse

Il faut noter qu'on a réalisé des cellules en remplaçant le LiF par une couche de sel alkali-halogène. Dans ce cas on a obtenu des cellules court-circuitées indiquant que le rôle de ce sel n'est pas nécessairement associé à son moment dipolaire [25]. Nous avons réalisé la structure ITO/PEDOT-PSS(30nm)/CuPc (25 nm)/ C₆₀ (40 nm)/CsCl (5nm)/Al. Cette cellule montre une caractéristique J(V) (figure 3.33) de mauvaise qualité sous illumination AM1,5 de 84,6 mW/cm².

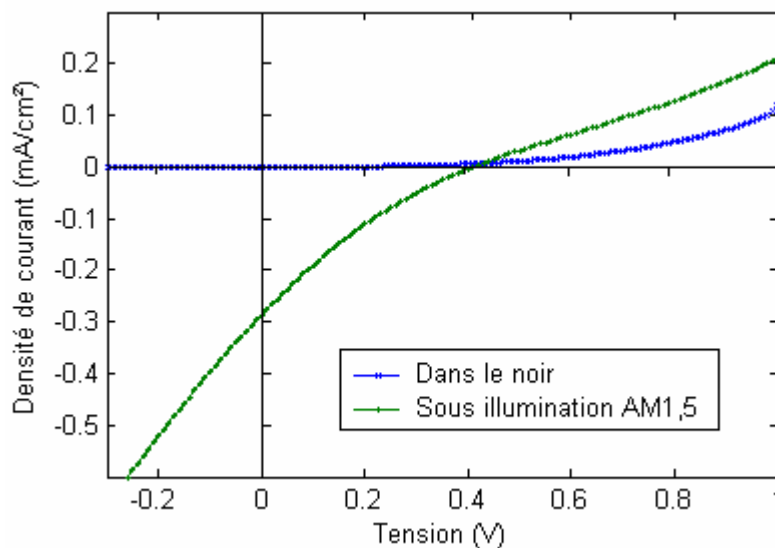


Figure 3.33 : Caractéristiques J(V) sous illumination AM1,5 de 84,6 mW/cm² et dans le noir de la structure ITO/PEDOT-PSS (30 nm)/CuPc (25 nm)/C₆₀ (40 nm)/CsCl (5 nm)/Al

VII - EFFET DE LA DIMENSION DE LA CELLULE SUR LES PARAMETRES PHOTOVOLTAÏQUES

VII.1 - INTRODUCTION

Un des avantages souvent cité des cellules solaires organiques est la possibilité d'obtenir des dispositifs de grande surface, du fait de la facilité de mise en œuvre des matériaux plastiques. Toutefois peu de travaux font état de dispositifs de grande surface, et les meilleurs rendements publiés dans le cas des cellules solaires à base de petites molécules ont été mesurés sur des composants d'une surface de l'ordre du mm^2 [26].

En fait une dégradation des paramètres photovoltaïques en fonction de l'augmentation de la surface a été avancée par [16], ce problème provenant de la puissance dissipée dans les résistances de contact des dispositifs. D'une manière simple, cet effet provient de la configuration planaire des dispositifs, où l'on peut s'apercevoir (figure 3.34) que la section parallèle au plan du composant de la couche active où circule le courant photogénéré est de l'ordre du cm^2 (dans la plupart des cellules de laboratoire), alors que la section perpendiculaire au plan du composant de l'électrode où circule ce même courant extrait vers le circuit extérieur, est en général 5 à 6 ordres de grandeur inférieure (du fait de la faible épaisseur d'une centaine de nanomètre de cette électrode). Il en résulte donc une densité de courant dans l'électrode d'extraction du courant supérieure de 5 à 6 ordres de grandeur à celle existant dans la couche active, avec les problèmes de pertes dissipatives que cela comporte. Une modélisation plus précise de ce phénomène est exposée dans cette partie, illustrée expérimentalement par la caractérisation et la comparaison de cellules dont la surface est variable.

VII.2 – MODELISATION DE L’EFFET DE TAILLE

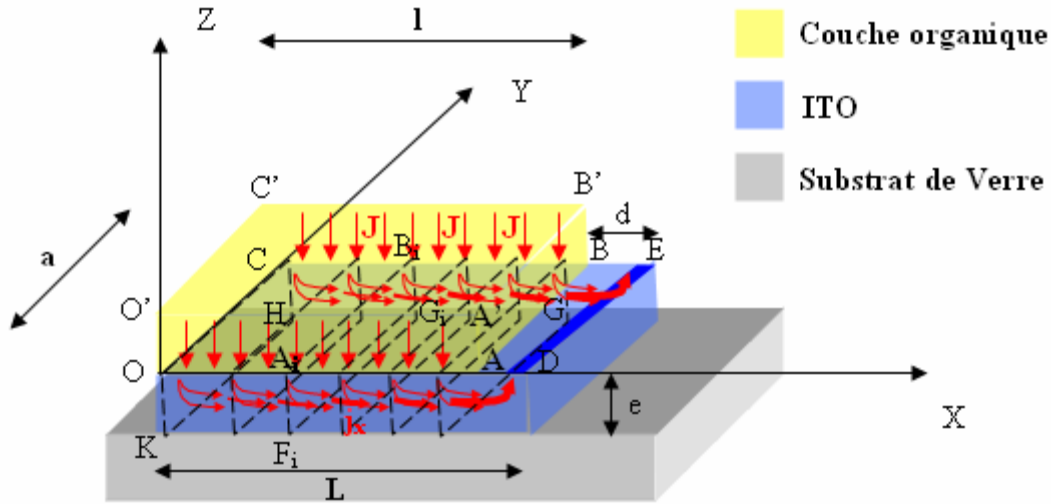


Figure 3.34 : Géométrie d'une cellule photovoltaïque organique

Dans la couche organique, les sections du tube de courant sont identiques et égales à Σ_x définies par la surface $O'A'B'C'$ pour le flux de courant entrant et par la surface $OABC$ pour le flux de courant sortant, tandis que dans la couche d'ITO la section des tubes de courant est égal à σ_x définie par la rectangle $A_iB_iG_iF_i$ pour le flux de courant sortant.

En régime permanent, on a $\text{div} \vec{j} = 0$, ce qui impose que le flux du vecteur \vec{j} se conserve à travers la section d'un tube de courant [27]. Au niveau de la couche organique d'épaisseur $O'O$, on a pour une section du tube de courant située en x sur l'axe Ox

$$\Phi_x = \iint_{\Sigma_x} \vec{J}_{\text{entrant}} \cdot \vec{dS} = \iint_{\Sigma_x} \vec{J}_{\text{sortant}} \cdot \vec{dS} = \text{constante} = J \cdot \Sigma_x$$

Au niveau de la couche d'ITO de largeur $OC=a$ et d'épaisseur uniforme $A_iF_i = AF = e$ on a :

$$\Phi_x = \Phi_x \text{ entrant} = \int_{\Sigma_x} \vec{J} \cdot \vec{dS} = J \cdot \Sigma_x = \Phi_x \text{ sortant} = \int_{\sigma_x} \vec{j}_x \cdot \vec{dS} = j_x \cdot \sigma_x$$

En notant $\Sigma_x = a \cdot x$ la surface entrante et $\sigma_x = \sigma = a \cdot e$ la surface sortante :

$$j_x = J \frac{\Sigma_x}{\sigma} = J \frac{a \cdot x}{\sigma} = J \frac{x}{e} = j_x(x)$$

avec j_x la densité de courant dans la couche d'ITO à l'abscisse x .

La résistance dR d'un élément de longueur dx de la couche d'ITO peut être exprimée en fonction de la résistance carrée de l'ITO : avec ρ , résistivité de l'ITO, on a :

$$dR = \rho \frac{dx}{e \cdot a} = R^{\square} \frac{dx}{a}$$

La puissance électrique dissipée dans l'élément de longueur dx de la couche d'ITO est :

$$dP = I_x^2 dR = I_x^2 R^{\square} \frac{dx}{a} \stackrel{I_x = j_x \cdot a \cdot e}{=} (j_x \cdot a \cdot e)^2 R^{\square} \frac{dx}{a} = J^2 \left(\frac{x}{e} \right)^2 (a \cdot e)^2 R^{\square} \frac{dx}{a}$$

$$dP = R^{\square} \cdot J^2 \cdot a \cdot x^2 dx$$

La puissance totale absorbée par la couche d'ITO de longueur L s'écrit alors :

$$P_{ITO} = \int dP = \int_0^L R^{\square} \cdot J^2 \cdot a \cdot x^2 \cdot dx = R^{\square} J^2 \cdot a \cdot \frac{L^3}{3}$$

Pour que physiquement la cellule solaire fonctionne correctement, il faut que cette puissance P_{ITO} dissipée par la couche d'ITO soit négligeable devant la puissance P_{R_L} fournie au circuit de charge de la cellule, soit : $P_{ITO} \ll P_{R_L}$.

Avec $P_{R_L} = V_{charge} I = V_{charge} J \Sigma$ ($I = J \Sigma$, où J est la densité de courant à travers $\Sigma \equiv OABC$), nous devons vérifier la condition suivante :

$$P_{ITO} \ll P_{R_L} \Rightarrow \frac{R^{\square}}{3} \cdot \frac{a.L^3}{\Sigma} \ll \frac{V_{charge}}{J}$$

Avec $L \approx \ell$ (si le contact est près du dispositif), et $a.L \approx a.\ell = \Sigma$, alors on a (on peut estimer que $\frac{V_{charge}}{J} \approx \frac{V_{max}}{J_{max}}$) :

$$\frac{R^{\square}}{3} \cdot \ell^2 \ll \frac{V_{max}}{J_{max}}$$

Pour $V_{max} = 0,4 \text{ V}$ et $J_{max} = 4 \text{ mA/cm}^2$ alors $\frac{R^{\square}}{3} \cdot \ell^2 \ll 10 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$

Dans notre cas où $R^{\square} = 130 \text{ } \Omega / \square$ on doit alors vérifier $\ell^2 \ll 25 \text{ mm}^2 \Rightarrow \ell \ll 5 \text{ mm}$

Ainsi, tant que cette condition est vérifiée, les paramètres photovoltaïques des cellules photovoltaïques organiques ne doivent pas être affectés par la variation de taille de la cellule.

a) Cas où $\ell < 5 \text{ mm}$

Nous avons réalisé des cellules photovoltaïques organiques de type jonction pn. La structure réalisée est du type : ITO (100nm) / PEDOT (30nm) / CuPc(25nm) / C60(40nm) / BCP (2.5 nm) / Al. Sur un même substrat de dimension 12 mm* 12 mm nous avons alors élaboré 3 diodes de surface respective 16, 4 et 1 mm² (figure 3.35)

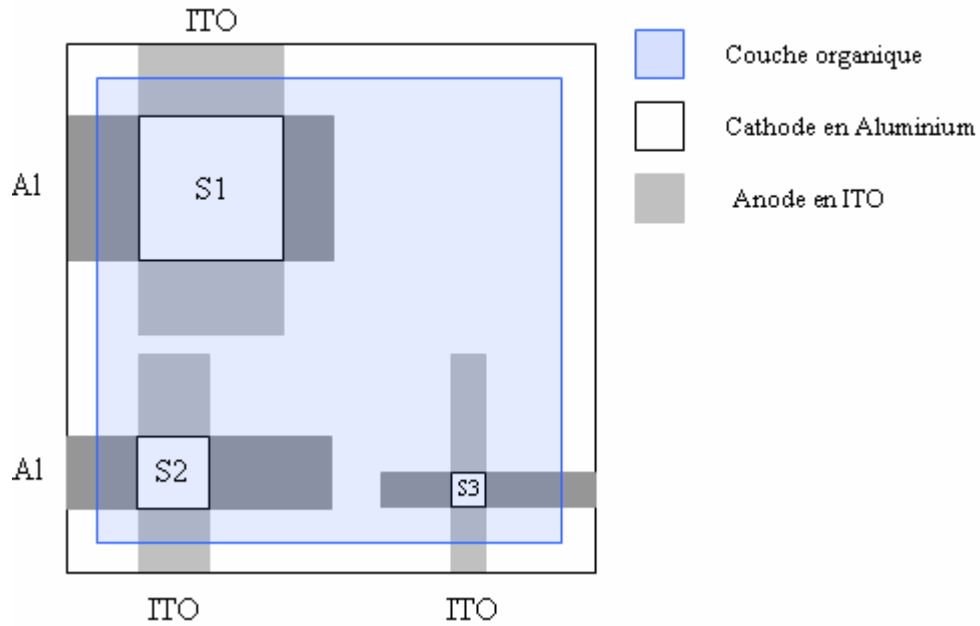


Figure 3. 35 : Géométrie de la cellule réalisée

Les caractéristiques $J(V)$ sous illumination AM1,5 de $84,6 \text{ mW/cm}^2$ des cellules réalisées sont représentées dans la figure 3.36 et les paramètres photovoltaïques extraits sont reportés dans le tableau 3.11.

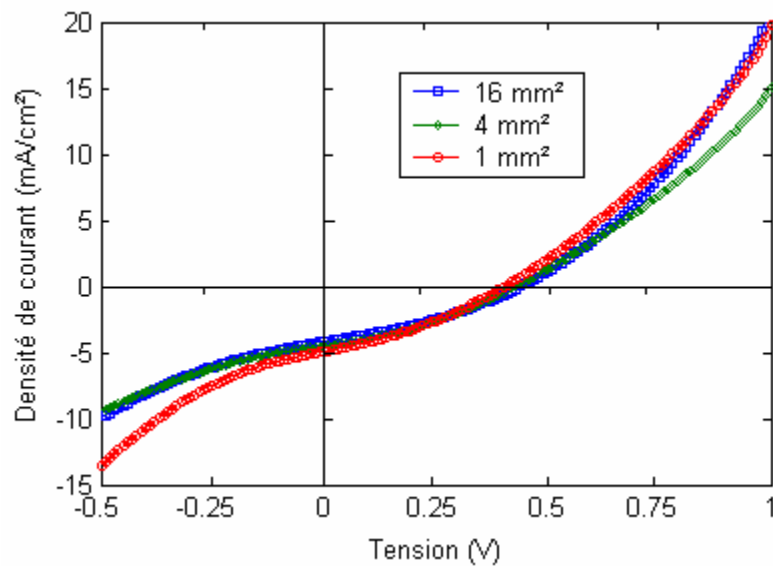


Figure 3. 36 : Caractéristiques $J(V)$ sous illumination AM1,5 de $84,6 \text{ mW/cm}^2$ des 3 cellules réalisées

	S1 = 16 mm ²	S2 = 4 mm ²	S3 = 1 mm ²
Voc (V)	0.44	0.43	0.41
Jcc (mA/cm ²)	4.23125	4.545775	4.91483
R _s	56	57,3	51,21
R _{sh}	165,5	209	142,5
FF	0.33238595	0.33463264	0.32550573
Rend	0.73146519	0.77316882	0.77531938

Tableau 3.11 : paramètres photovoltaïques extraits des courbes J(V)

On voit clairement que dans ce cas, où $\ell \ll 0,5$ cm (et $S \ll 25$ mm²), les paramètres photovoltaïques sont invariables en fonction de la surface de la couche active. On a donc obtenu un rendement presque constant et une légère augmentation de densité de courant de court-circuit en diminuant la surface de la couche active.

b) Cas où $l > 5$ mm

Pour vérifier que les paramètres photovoltaïques varient en fonction de la surface dans le cas où la longueur de la couche organique vérifie $\ell > 5$ mm, nous avons réalisé quatre cellules photovoltaïques organiques de type jonction pn ayant la même structure : ITO (100nm) / PEDOT (30nm) / CuPc (25nm) / C60 (40nm) / BCP (2.5 nm) / Al mais avec des dimensions différentes en respectant la condition que la longueur de la couche active soit plus grande que 5 mm.

La figure 3.37 montre les dimensions des quatre cellules réalisées. La largeur de la couche organique est de 10 mm tandis que celle d'aluminium est de 8 mm. On note par ℓ la longueur de la couche organique.

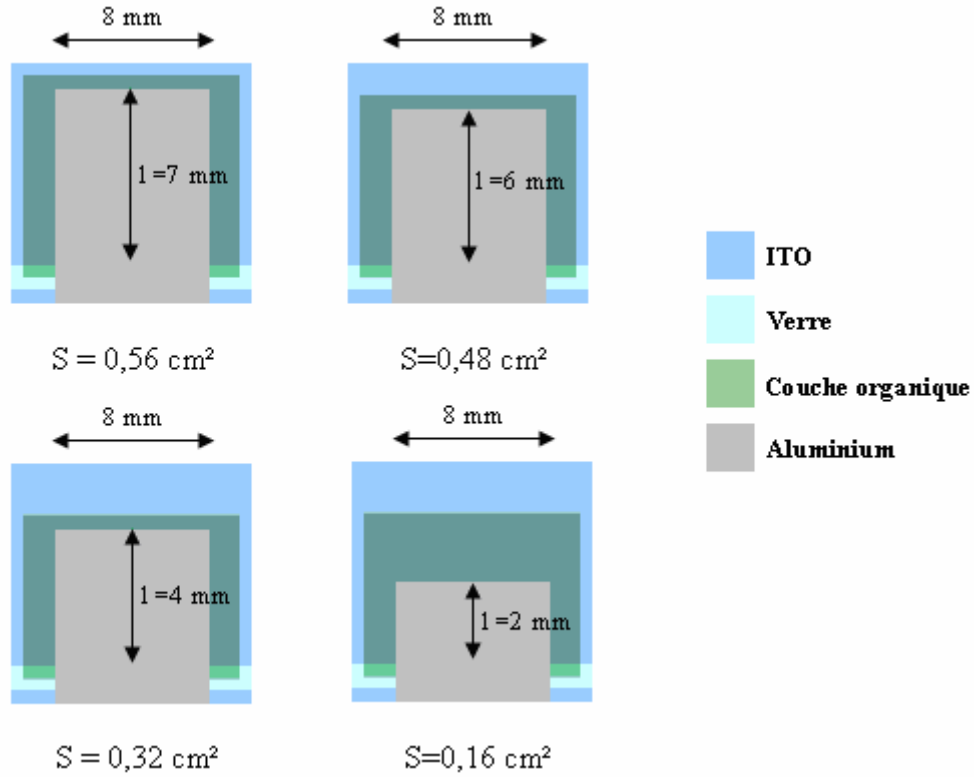
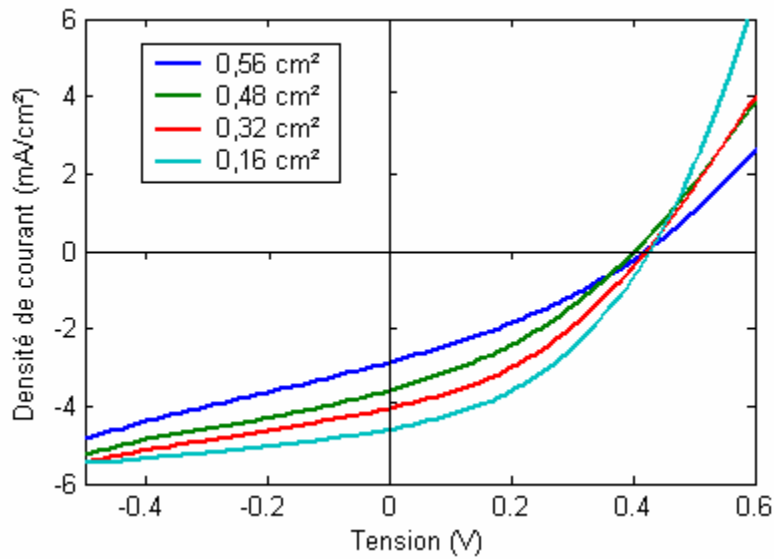
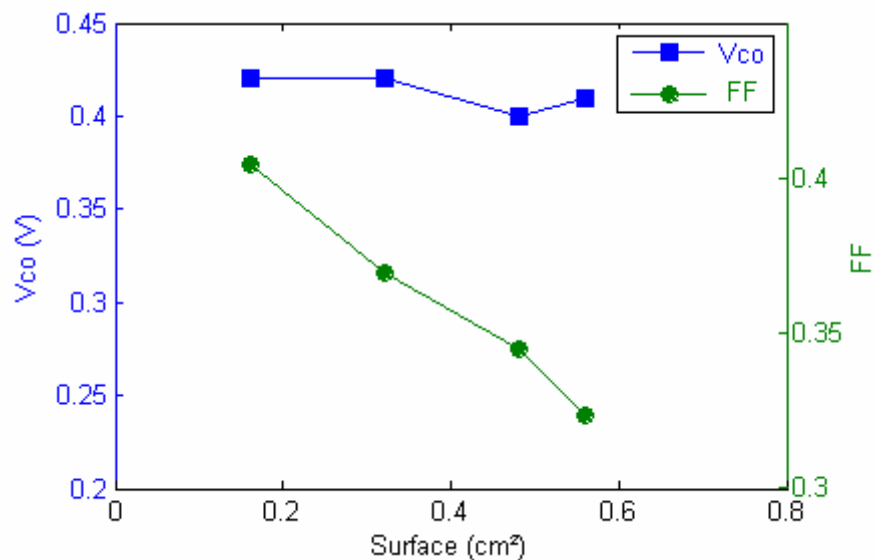


Figure 3.37 : Géométrie des cellules réalisées

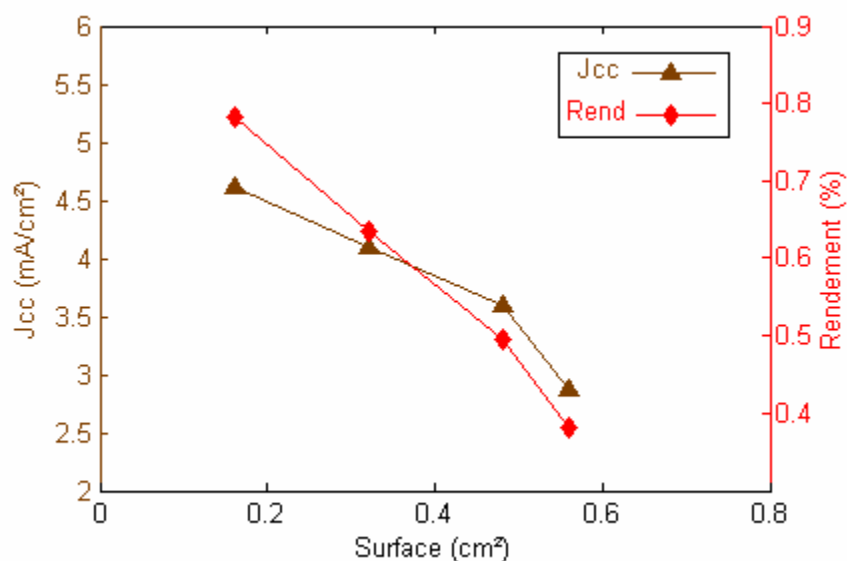
Les caractéristiques $J(V)$ sous illumination AM1,5 de 100 mW/cm² des cellules réalisées et les variations des paramètres photovoltaïques sont représentées sur la figure 3.38 .



(a)



(b)



(c)

Figure 3. 38 : (a) Caractéristiques J(V) sous illumination AM1,5 de 100 mW/cm² (b) variation de V_{CO} et du FF en fonction de la surface, (c) variation de J_{CC} et du rendement en fonction de la surface

La figure 3.38 (b) montre une augmentation du facteur de remplissage et donc du rendement de conversion en puissance (figure 3.38 (c)) en diminuant la surface active de la cellule puisque V_{CO} est constante et que J_{CC} augmente aussi lorsque la surface diminue (figure 3.38 (c)). Le meilleur rendement est obtenu dans le cas de la cellule qui a la

surface active la plus petite. L'augmentation du facteur de forme avec la diminution de la surface active provient de l'amélioration des résistances série et shunt (figure 3.39).

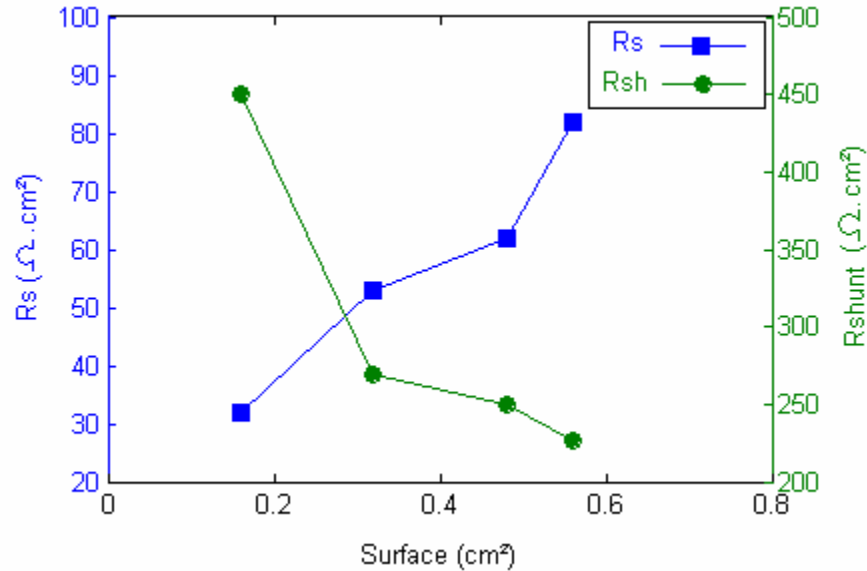


Figure 3. 39 : Variation des résistances série et shunt en fonction de la surface

VII. 3 - CONCLUSION

Nous avons vérifié expérimentalement comme théoriquement établi que la dimension sensible et pénalisante est la longueur de la cellule. Les paramètres photovoltaïques restent inchangés tant que la longueur de la couche active $\ell < 0,5 \text{ cm}$. Quand la condition $\ell > 0,5 \text{ cm}$ est établie on a remarqué une augmentation des paramètres photovoltaïques avec la diminution de la surface de la couche active. Nous avons établi une méthode pour passer à des cellules grandes surfaces en gagnant au niveau du rendement ce qui est très important pour les applications de ces cellules.

VIII - CONCLUSION

Dans le but d'améliorer le rendement de conversion en énergie de nos cellules solaires, nous avons présenté dans la deuxième partie les résultats obtenus en modifiant deux aspects de notre expérimentation :

- d'une part nous avons effectué les caractérisations I(V) sous atmosphère contrôlée d'azote à l'aide d'une cellule de test que nous avons mise au point. Cette disposition nous permet de limiter le vieillissement prématuré des cellules solaires au contact direct de l'air
- d'autre part nous avons utilisé au niveau de l'anode des couches d'ITO déposées sur substrats de verre par pulvérisation ionique (IBS). Cette technique est bien maîtrisée au laboratoire et permet notamment un bon contrôle de la transmission optique et de la résistivité de l'ITO. Un autre avantage particulièrement appréciable est la faible rugosité des couches d'oxyde obtenues.

Nous avons montré les optimisations des différentes couches constituant la cellule de type jonction pn réalisée avec le couple donneur-accepteur CuPc-C₆₀ et nous comparons les résultats obtenus dans le cas d'ITO déposés avec la technique IBS et dans le cas d'ITO commercial.

Puis nous avons étudié l'effet de taille sur les paramètres photovoltaïques. Nous avons montré que la dimension sensible et pénalisante est la longueur de la cellule. Nous avons établi ainsi une méthode pour passer à des cellules grandes surfaces en gagnant au niveau du rendement ce qui est très important pour les applications de ces cellules.

Références bibliographiques du chapitre 3

- [1] B. Brousse, B. Ratier, A. Moliton, *Synth Met* 147, 293-298 (2004).
- [2] B. Brousse, B. Ratier, A. Moliton, proceeding of Macro 2004, 40th International Symposium, Paris, July 2004.
- [3] B. Brousse, B. Ratier, A. Moliton, *Thin Solid Films* 451-452, 81-85 (2004).
- [4] P. Peumans, S.R. Forrest, « Very-high-efficiency double-heterostructure copper phtalocyanine/C60 photovoltaic cells », *Applied Physics Letters*, 79, 1 (2001).
- [5] B. Lucas, W.Rammal, A. El Amrani, A. Moliton, I. Séguy, *Proc. SPIE* 6192, 61921M (2006).
- [6] B. Brousse, “Réalisation et caractérisation de cellules photovoltaïques organiques obtenues par dépôt physique ”, thèse d’université, Limoges, N° 54-2004
- [7] P. Peumans, A. Yakimov, S. R. Forrest, *J. Appl. Phys*, Vol. 93, (7), 3693-3723 (2000).
- [8] J. Xue, B. P. Rand, S. Uchida, S. R. Forrest, *Adv. Mater.*, 17, 1 (2005).
- [9] D. Gebeyehu, B. Maennig, J. Drechsel, K. Leo, M. Pfeiffer, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 79, 81 – 92 (2003).
- [10] S. Heutz, P. Sullivan, B.M. Sanderson, S.M. Schultes, T.S. Jones, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 83, 229-245 (2004).
- [11] J. Xue, S. Uchida, B. P. Rand, and S. R. Forrest, , *Appl. Phys. Lett*, 85, 23 (2004).
- [12] P. Peumans, Aharon Yakimov, S.R. Forrest, *Journal of Applied Physics*, 93, 7 (2003).
- [13] Marisol Reyes-Reyes, Kyungkon Kim, and David L. Carroll, *Applied Physics Letters*, 87, 083506 (2005).
- [14] Franz Padinger, Roman S. Rittberger, and Niyazi S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.* 13, 1 (2003).
- [15] S. Heutz et al., « influence of molecular architecture and intermixing on the photovoltaic, morphological and spectroscopic properties of CuPc-C60 heterojunctions » *Solar Energy materials & Solar Cells* 83, 229-245 (2004).
- [16] Marc Baldo, Miriam Deutsch, Paul Burrows, Herman Gossenberger, Michael Gerstenberg, Vladimir Ban, and Stephen Forrest, *Adv. Mater.*, 10, 18, 1505-1514 (1998).

- [17] Fan Yang, Max Shtein and Stephen R. Forrest, « Controlled growth of a molecular bulk heterojunction photovoltaic cell », *nature materials*, Vol. 4, pp 37-41 (2005).
- [18] W. Hojeij, R. Radbeh, B. Brousse, B. Ratier, A. Moliton, *Nonlinear Opt. Quant. Opt.*, Vol. 37, n°1-3, 145-157 (2007).
- [19] B. Lucas, W. Rammal, A. Moliton, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* (to be published)
- [20] B. Ratier, W. Hojeij, B. Lucas, and A. Moliton, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 36, 289–294 (2007).
- [21] F. Monestier, J. J. Simon, Ph. Torchio, L. Escoubas, F. Flory, A. El Amrani, W. Hojeij, A. Moliton, B. Ratier, M. Cathelinaud, C. Defranoux, symposium Interference Optical Coatings, Tucson, juin 2007
- [22] A. Moliton, J. M. Nunzi, *Polymer international*, 55,583 – 600 (2006).
- [23] P. Peumans, S.R. Forrest, « Very-high-efficiency double-heterostructure copper Phtalocyanine/C₆₀ photovoltaic cells », *Applied Physics Letters*, 79, 1, (2001).
- [24] Christoph J. Brabec, Sean E. Shaheen, Christoph Winder, and N. Serdar Sariciftci *Applied Physics Letters*, 80, 7,(2002).
- [25] C.J. Brabec, S.E. Shaheen, C. Winder, N.S. Sariciftci, *Appl. Phys. Lett.* 80, 1288 (2003)
- [26] J. Xue, S. Uchida, B. P. Rand, and S. R. Forrest, , *Appl. Phys. Lett.*, 85, 23, 5757, (2004).
- [27] Moliton A., *Applications de l'électromagnétisme dans les milieux matériels*, Hermes, London- Paris 2004

CONCLUSION GENERALE

Le travail que nous avons effectué dans cette thèse est la réalisation et la caractérisation optoélectronique de cellules photovoltaïques organiques. Nous avons dans un premier temps étudié l'incidence de la morphologie de la couche active sur les caractéristiques photovoltaïques des cellules solaires à base des couples D-A CuPc-C₆₀ et CuPc-dérivé de pérylène et sur leur perméabilité à l'air ambiant. Nous avons montré qu'on peut exercer un control de la morphologie de la nanostructure des couches actives de petites molécules avec des infrastructures de sublimation conventionnelles PVD. L'étude portée sur les paramètres d'élaboration a montré que le paramètre le plus significatif est la vitesse de dépôt. Une vitesse rapide permet de s'approcher de la morphologie d'une cellule à hétérojonction de volume.

Dans une deuxième partie et dans le but d'améliorer le rendement des cellules photovoltaïques organiques nous avons optimisés les différentes couches des cellules de type jonction pn réalisées avec le couple donneur-accepteur CuPc-C₆₀ :

- Optimisation de la couche d'ITO obtenu par la technique IBS et comparaison avec celle d'ITO commercial : Les meilleurs résultats sont obtenus dans le cas du dispositif réalisé avec l'ITO IBS de 100 nm du fait que la transmission dans le domaine visible d'ITO IBS est meilleure que celle de l'ITO MDT.

- Optimisation de la couche de PEDOT-PSS : Cette étude a montré un meilleur confinement du champ optique à l'interface CuPc-C₆₀ pour les petites épaisseurs de PEDOT-PSS.
- Insertion d'une couche tampon entre la couche active et la cathode.
- Optimisation de la couche active

Nous avons ainsi amélioré le rendement de 0,4 % à 1,9 % sous illumination AM1,5 de 84,6 mW/cm². Cette amélioration est due, d'une part à la limitation de la dégradation des cellules solaires au contact direct de l'air en effectuant les caractérisations I(V) sous atmosphère contrôlée d'azote à l'aide d'une cellule de test que nous avons mise au point, d'autre part à l'amélioration de la qualité des électrodes en utilisant d'ITO réalisé par la technique IBS et en insérant des couches tampons.

Puis nous avons vérifié expérimentalement comme théoriquement établi que la dimension sensible et pénalisante est la longueur de la cellule. Les paramètres photovoltaïques restent inchangés tant que la longueur de la couche active $\ell < 0,5$ cm. Quand la condition $\ell > 0,5$ cm est établie on a remarqué une augmentation des paramètres photovoltaïques avec la diminution de la surface de la couche active. Nous avons établi une méthode pour passer à des cellules grandes surfaces en gagnant au niveau du rendement ce qui est très important pour les applications de ces cellules.

ANNEXE A

***REALISATION D'UN BANC DE MESURE
DU SPECTRE D'IPCE***

I - MONTAGE DU BANC DE MESURE

Le montage (figure 1) est divisé en deux parties : la partie optique (source lumineuse, monochromateur et modulateur de lumière) et la partie électronique (amplificateur de conversion courant-tension de la photodiode de référence et détection synchrone)

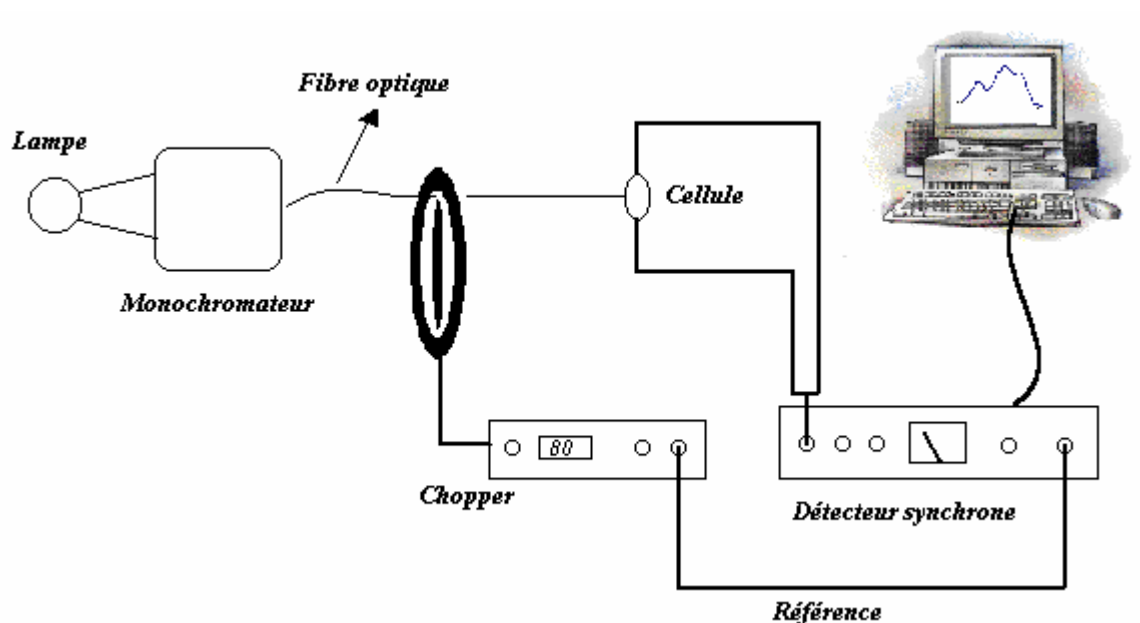


Figure 1 : Montage du banc de mesure

I.1 - PARTIE OTIQUE

a) Source lumineuse et monochromateur

La cellule est éclairée, avec une lampe halogène en tungstène de 250 W de puissance de type TS-428 (ACTON), à partir d'un monochromateur. La lampe est alimentée par une source de tension de type JQE 25-10M de chez KEPCO. La lumière

issue du monochromateur est dite monochromatique. Une lumière peut être monochromatique lorsqu'elle est constituée uniquement d'onde de fréquence unique [1].

La résolution spectrale n'étant pas un but prioritaire lors de notre mise au point, nous n'avons pas optimisé l'ouverture de la fente de sortie du monochromateur et nous considérerons que le faisceau sortant du monochromateur est quasi-monochromatique.

La figure 2 montre le monochromateur et la source lumineuse utilisés dans notre expérience :

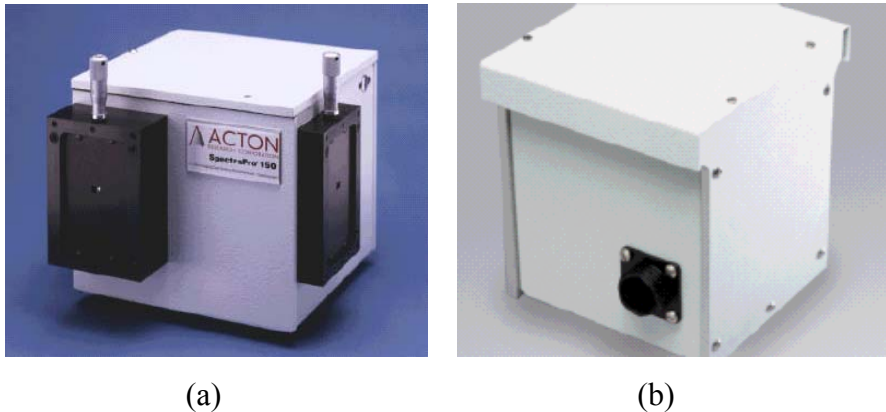


Figure 2 : (a) Monochromateur de type SpectraPro-2150i, (b) Source lumineuse de type TS-428

b) Modulateur de lumière

Dès que l'on utilise un faisceau lumineux pour la mesure d'une grandeur physique, on est amené à moduler la lumière et ceci pour deux raisons [2] :

- ✓ La modulation permet l'amplification sélective du signal détecté, s'il est faible, et sa détection synchrone.
- ✓ Elle permet de s'affranchir de la lumière parasite non modulée.

On utilise pour ce faire soit des modulateurs mécaniques (disques tournants,) soit électrooptiques (modulateur Kerr ou Pockels) si on désire moduler à haute fréquence. Dans notre cas on utilise le modulateur mécanique à disque tournant.

La lumière monochromatique transmise par une fibre optique est modulée par un modulateur optique. Le modulateur est constitué d'un disque tournant et d'un moteur. La fréquence de la lumière incidente est fixée à l'aide du modulateur. Grâce au disque tournant la lumière est envoyée alternativement vers la cellule photovoltaïque sous test. La forme du signal est donc carré (*figure 3*) ayant la fréquence du découpage $f = 80\text{Hz}$ dans le cas de la plupart des banc de mesure du spectre d'action de cellules solaires organiques. Cette fréquence est en effet un compromis: elle permet de soustraire le signal du bruit du réseau mais ne permet pas d'éliminer le bruit en $1/f$ des appareils de mesure électroniques (amplificateur). Elle doit rester toutefois très basse pour permettre à la cellule solaire d'évacuer après chaque demi-période d'illumination les charges photogénérées dans la zone active.

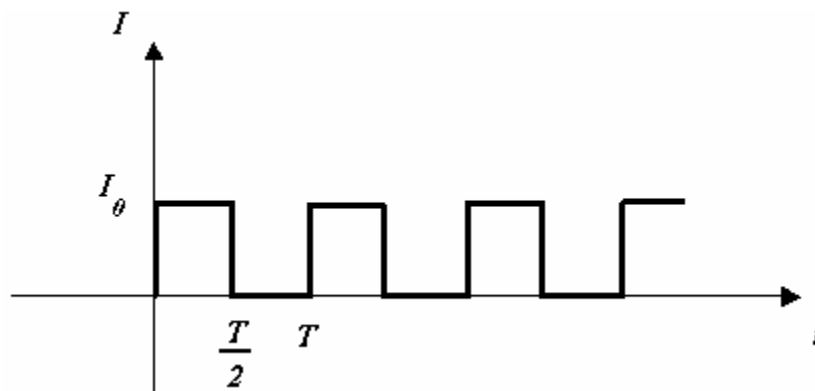


Figure 3 : Forme du signal modulé

I.2 - PARTIE ELECTRONIQUE

a) Détection synchrone

La détection synchrone est un procédé utilisé lorsque l'on souhaite extraire un signal utile 'noyé' dans du bruit. Ce principe s'applique généralement à des signaux de très faibles amplitudes (μV). On retrouve l'utilisation de cette technique pour :

- Mesure de tension de faible niveau noyé dans du bruit qui peut être aléatoire ou périodique (type rayonnement 50Hz).
 - o Capteur
 - o Chaîne de mesure et de transmission
- Signaux très basses fréquences, en bande étroite, qui peuvent être considérés comme quasi-constants.

La détection synchrone est un moyen de minimiser l'influence du bruit sur le signal utile.

Dans toute mesure ou transmission de signal, on observe des signaux d'origines multiples (rayonnement, bruit des composants...) qui se superposent à l'information recherchée. Ce bruit se traduit par l'apparition de signaux erratiques qui génèrent des tensions ou courants parasites et se rajoutent au signal utile [2].

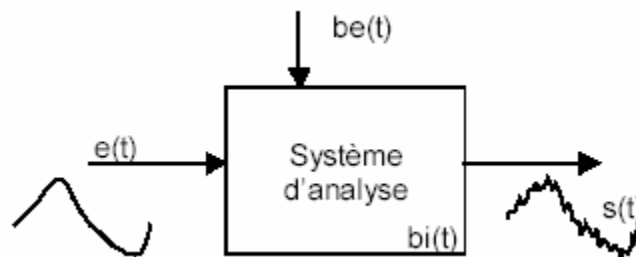


Figure 4 : Influence de bruit sur le signal utile

Le bruit est donc un signal indésirable qui vient perturber l'information utile. Il peut être de deux origines :

- Externe au système : Il est toujours possible de minimiser leur effet par des filtrages appropriés.
- Interne au système : Ce bruit est généré par les composants eux-mêmes. Il ne peut être éliminé.

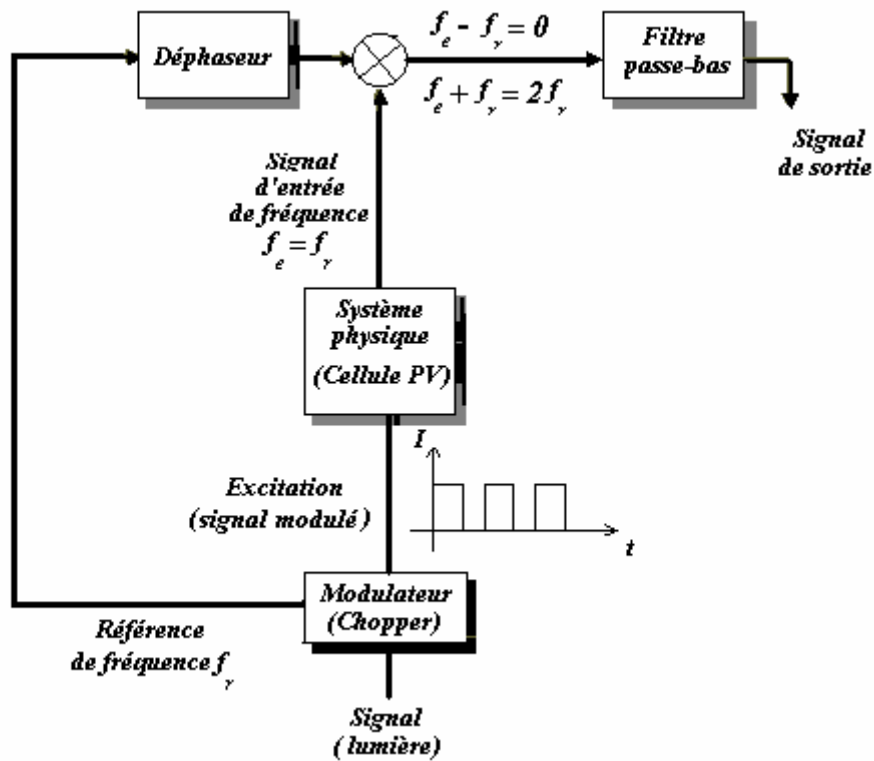


Figure 5 : principe de la détection synchrone

La fonction filtrage de fréquence sert à éliminer des signaux de fréquences non désirées. Les filtres se présentent sous diverses formes. On dit qu'un filtre est passif lorsqu'il n'y a pas d'amplification du signal d'entrée par un élément actif (transistor). Dans le cas contraire, il est actif..

Un filtre passe bas (*figure 6*) laisse passer les basses fréquences (inférieur à f_0) et atténue fortement les fréquences $> f_0$ avec f_0 fréquence de coupure du filtre.

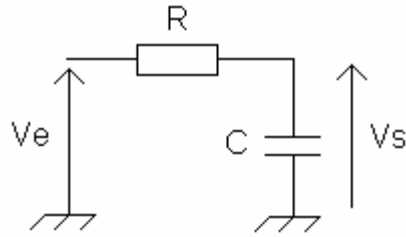


Figure 6: Filtre passe bas

Le principe consiste à multiplier le signal d'entrée (bruité) par la référence de même fréquence. Le produit contient une composante continue qui est isolée par filtrage passe bas. Un tel filtrage peut être aussi sélectif que l'on veut, il suffit d'augmenter la constante de temps. On notera que l'information obtenue est une amplitude continue et non une sinusoïde sortie du bruit.

Soit f_r la fréquence du signal de référence et f_e la fréquence du signal d'entrée (signal généré par la cellule photovoltaïque), on a $f_r=f_e$. La figure 7 donne le spectre en fréquence du signal avant filtrage (a) et après filtrage (b).

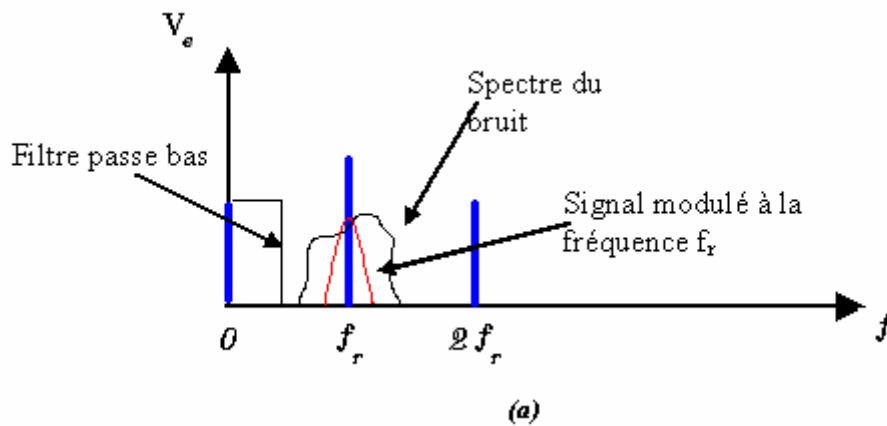




Figure 7: (a) Spectre du signal avant filtrage, (b) Spectre du signal après filtrage

II - PRINCIPE DE MESURE

Un système de mesure dit 'Lock In' consiste à réaliser la mesure en 4 étapes : modulation, amplification sélective, démodulation synchrone et moyennage (filtrage passe bas). Les trois dernières phases sont réalisées par un amplificateur 'Lock In'.

En général lorsque que l'on cherche à tracer la dépendance d'un phénomène physique Y en fonction d'un paramètre X ($Y=f(X)$), on peut utiliser une modulation du paramètre X pour améliorer le rapport Signal / Bruit qui est détérioré par la présence d'un bruit basse fréquence souvent lié à l'appareillage. Pour se faire, on effectue un balayage du paramètre X avec une période T_0 auquel on vient rajouter une fréquence de modulation pour effectuer la mesure dans une zone de faible bruit.

Dans notre cas Y représente la réponse de la cellule à une excitation lumineuse monochromatique de longueur d'onde λ qui est représentée par X .

La réalisation des caractérisations décrites ci-dessus est entièrement automatisée. Un programme en Delphi 8 pour Windows a été élaboré. Il permet de communiquer avec

le monochromateur par le port série RS-232 et avec le détecteur synchrone par le port IEEE. Il permet de balayer le monochromateur entre 300 et 900 nm et d'enregistrer les valeurs des parties réelle et imaginaire de la tension donnés par le détecteur synchrone et ceci par un pas de 5 nm. Les données sont enregistrées soit dans un fichier de type texte soit dans un fichier de type excel. De plus, le programme est assez souple car il permet d'initialiser le monochromateur à une longueur d'onde bien précise et aussi de choisir le délai de temps entre deux longueurs d'ondes successives. Ce délai de temps est nécessaire pour l'établissement de la réponse de la détection synchrone.

III - SPECTRE D'EMISSION DE LA SOURCE LUMINEUSE

Pour enregistrer le spectre d'émission de la lampe on utilise une photodiode grande surface (100 mm²) éclairé par la lumière issue de la fibre optique après modulation. La photodiode, commercialisée par la firme Radiospares, a une gamme de réponse spectrale comprise entre 350 et 1150 nm mais sa sensibilité est fonction de la distance par rapport à la source. Le spectre de sensibilité de la photodiode $S(\lambda)$ étant donné par le constructeur figure 8.

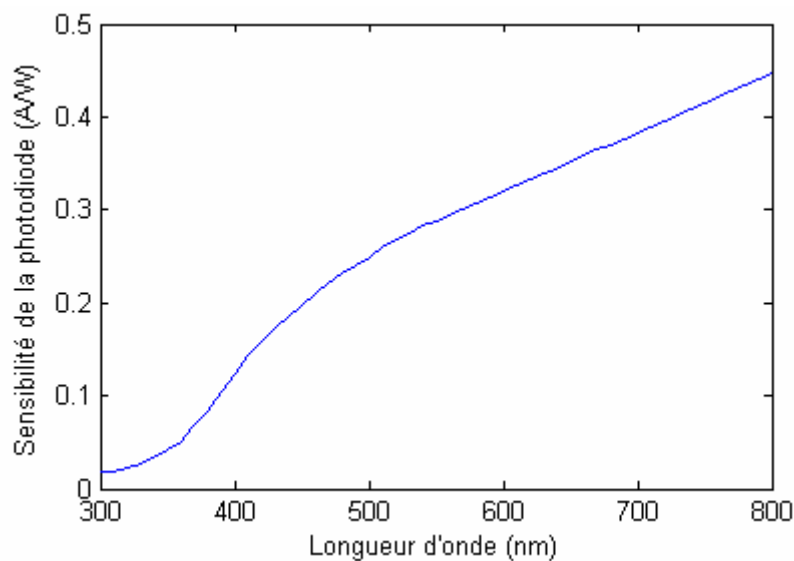


Figure 8 : Sensibilité de la photodiode $s(\lambda)$

Le schéma bloc suivant explique le principe d'obtention du spectre d'émission de la lampe :

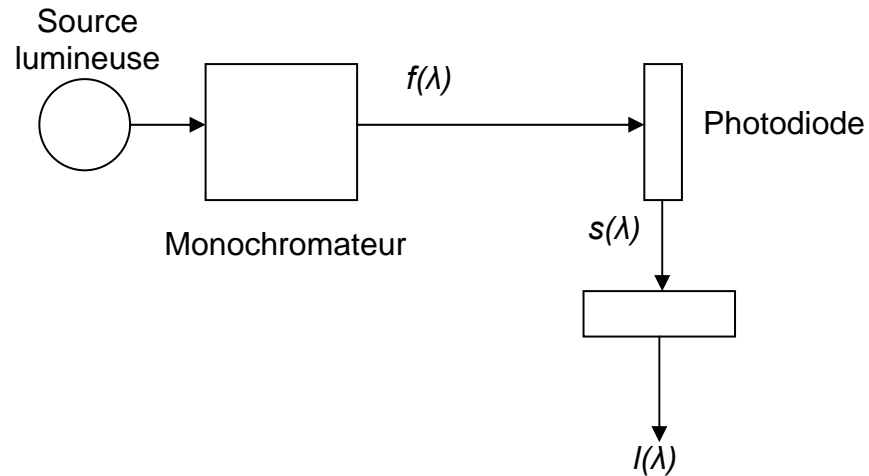


Figure 9: Schéma bloc

Si $f(\lambda)$ désigne le spectre d'émission de la lampe et $s(\lambda)$ la sensibilité de la diode alors $I(\lambda)$ le signal obtenu par la détection synchrone est donné par : $I(\lambda) = f(\lambda).s(\lambda)$

$$\text{d'où } f(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{s(\lambda)}.$$

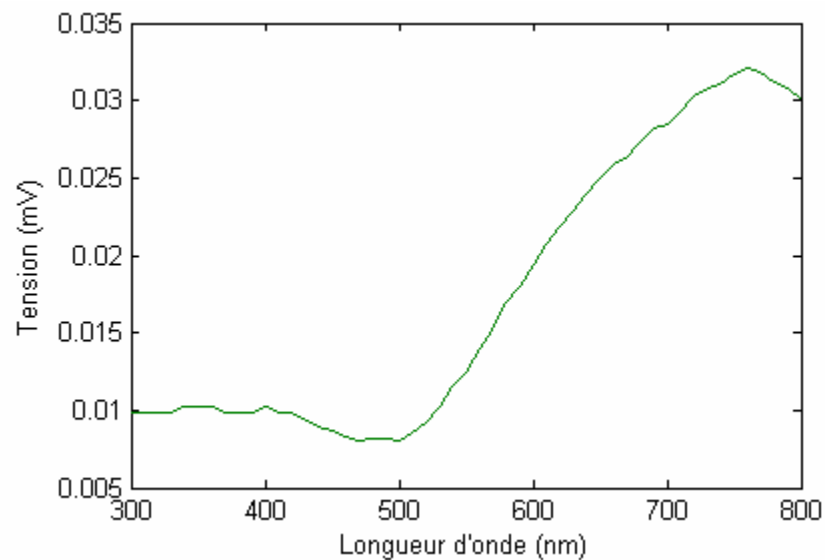


Figure 10: Réponse de la photodiode $I(\lambda)$

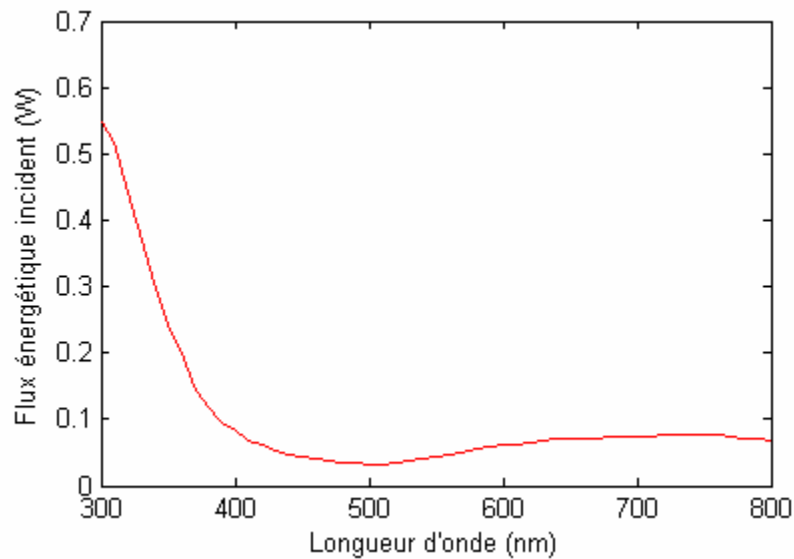


Figure 11: Spectre d'émission de la lampe $f(\lambda)$ pour une alimentation à la puissance 200 W

Le flux énergétique est bien la grandeur photométrique que nous devons rechercher, puisqu'il s'agit de la puissance énergétique apportée par la fibre optique sur notre échantillon: en divisant pour chaque longueur d'onde cette grandeur par l'énergie hc/λ d'un photon, on remonte ainsi directement au nombre de photons reçus par la cellule sous test. En toute rigueur on devrait parler d'intensité énergétique, cette grandeur étant le flux énergétique rapporté à l'angle solide sous lequel la cellule reçoit cette énergie lumineuse. Dans le cas de notre banc de mesure, le choix de placer la fibre optique pratiquement en contact avec la cellule et sous incidence normale nous affranchit de la connaissance de cette dernière grandeur. On peut considérer que la cellule photovoltaïque présente une partie active de la surface du faisceau incident, le reste de la cellule restant dans l'obscurité constituant une « zone morte ». En toute rigueur on pourrait utiliser un diaphragme entre la fibre optique et l'échantillon sous test.

Références bibliographiques de l'annexe A

- [1] Optique : Fondements et applications par José-Philippe Pérez et Eric Anterrieu, Dunod (2004).
- [2] Yvon Mori, Techniques de modulation, Hermes Science Publications, Collection : Electronique Pour Le Traitement Du Signal (2006).

RESUME

Ce travail de recherche est porté sur la réalisation et la caractérisation des cellules photovoltaïques organiques. Le développement de ces cellules constitue un grand enjeu de la filière électronique organique. Ces cellules sont aussi prometteuses pour la production d'énergie à bas coût. Elles peuvent être fabriquées sur substrat souple, ce qui leur permettra une intégration facile dans les appareils nomades comme les téléphones portables et les ordinateurs portables.

Une étude morphologique des cellules photovoltaïques organiques est réalisée en étudiant les différents paramètres d'élaboration tels que la vitesse de dépôt, le nombre de bicouches dans chaque cellule et l'épaisseur totale de la couche active. Des études réalisées sur l'optimisation de cellules photovoltaïques organiques ont conduit à un rendement de conversion en énergie de 1,9 %. Enfin, une étude est menée sur l'effet de la géométrie de la cellule sur le comportement photovoltaïque en réalisant des dispositifs avec différentes dimensions.

Mots clés : Optoélectronique organique, cellules photovoltaïques organiques, dépôt sous vide, morphologie, optimisation, effet de surface.

ABSTRACT

The development of efficient and stable organic solar cells constitutes the next major step in the development of organic electronics careers. These organic photovoltaic cells will be used for low cost energy production. They can be manufactured on flexible substrates, which will enable them to be easily integrated in electronics devices such as portable telephones and portable computers.

A morphological study of multilayer and bulk heterojunction (BHJ) organic solar cells is carried out by studying the various parameters of realization such as the growth rate, the number of unit cells and the active layer thickness. Other studies are carried out on the optimisation of organic solar cells leading to a power conversion efficiency of 1,9 %. A study is undertaken on organic solar cells dimension effect on their photovoltaic behavior. The electromagnetic study of organic solar cell design shows that the electrical parameters depend on the geometric parameters of the active area.

Keyword: Organic optoelectronic, organic solar cells, vacuum deposition, morphology, optimization, size effect.