

# **UNIVERSITE DE LIMOGES**

**Ecole Doctorale Sciences – Technologie – Santé**

**Faculté des Sciences et Techniques de Limoges**

**XLIM – Département MINACOM**

**Thèse N° 71-2008**

## **Thèse**

**pour obtenir le grade de**

**Docteur de l'Université de Limoges**

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

**Présentée et soutenue par**

**Roshanak RADBEH**

**le 1<sup>er</sup> décembre 2008**

**Réalisation et caractérisation de cellules solaires organiques à  
couches composites polymères incluant des nanotubes de carbones**

**Thèse dirigée par M. Bernard RATIER**

### **JURY :**

<b>Président</b>	<b>M. Jean Bernard SAULNIER</b>	<b>Professeur, Poitiers</b>
<b>Rapporteurs</b>	<b>M. Jean Pierre TRAVERS</b>	<b>Directeur de recherche, Grenoble</b>
	<b>M. Denis MENCARAGLIA</b>	<b>Directeur de recherche, Paris 6</b>
<b>Examineurs</b>	<b>M. Alain PEIGNEY</b>	<b>Professeur, Toulouse 3</b>
	<b>M. François REYNAUD</b>	<b>Professeur, Limoges</b>
	<b>M. André MOLITON</b>	<b>Professeur, Limoges</b>
	<b>M. Bernard RATIER</b>	<b>Professeur, Limoges</b>
<b>Invité</b>	<b>M. Matt ALDISSI</b>	<b>Directeur de recherche, Limoges</b>
	<b>M. Renaud DEMADRILLE</b>	<b>Ingénieur de recherche, Grenoble</b>



*A mes parents,  
A Toi Honey,*



## Remerciements

*Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire XLIM-MINACOM de l'Université de Limoges.*

*J'exprime mes remerciements à **M. André MOLITON**, Professeur à l'Université de Limoges, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire ainsi que pour m'avoir confié ce travail. Je remercie également **M. Bernard Ratier**, professeur et directeur de MINACOM à l'Université de Limoges, pour avoir dirigé ce travail et pour son aide et son soutien constant et toutes ces qualités ainsi que son savoir dans des domaines scientifiques très diversifiés ont fortement contribué à la réalisation de ce travail.*

*Je remercie **M. Jean Bernard SAULNIER** Professeur Chargé de recherche LET/ENSMA m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.*

*Je tiens à remercier Messieurs **Jean Pierre TRAVERS** Professeur et directeur de recherche de SPRAM - CEA/DRFMC, Grenoble et **Denis MENCARAGLIA** Professeur et directeur de Recherche LGE – SUPELEC, Université Paris VI d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit. Je les remercie pour leurs remarques et leurs conseils judicieux.*

*Je remercie également **Alain PEIGNEY** Professeur de CIRIMAT – LCMIE, Université Paul Sabatier, **François REYNAUD** Professeur et directeur de XLIM PHOTONIQUE, **Renaud DEMADRILLE** Ingénieur CEA/SPRAM, Grenoble, et **Matt ALDISSI** directeur de Recherche XLIM MINACOM d'avoir accepté d'être dans mon jury de thèse.*

*Je tiens aussi à remercier très sincèrement Messieurs **Johann BOUCLE**, **Bruno LUCAS**, **Rémi ANTONY**, **Jean-Pierre MOLITON**, **Thierry TRIGAUT** et **Arnaud POTHIER** pour ses conseils très précieux et leur humanité.*

*Un grand merci spécial à **Mahmoud Chakaroun** pour son amour, son aide et pour toute la joie qu'il a apportée à ma vie.*

*Je tiens également à remercier M. **Michel CLAMADIEU** pour son aide technique ainsi que pour sa bonne humeur et sa disponibilité constante, et à Mme **Anne-Marie ROCHETTE** pour son dévouement.*

*Je tiens à remercier **Virginie Bernical**, et **Aumeur El Amrani** pour leur collaboration et leur amitié.*

*Une sincère gratitude à mes parents et mon frère qui m'ont toujours encouragé et soutenu et à qui je dois beaucoup. Je ne terminerai pas mes remerciements pour tous les doctorants, et les permanents passés et présents du laboratoire, et à tous mes ami(e)s qui m'ont soutenues jusqu'à la fin de cette thèse.*



# SOMMAIRE

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

## Chapitre I

### Etat de l'art sur les cellules photovoltaïques organiques

I. INTRODUCTION .....	7
II. LE SPECTRE SOLAIRE .....	8
III. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE ORGANIQUE.....	9
<b>III.1 Absorption de la lumière et génération d'excitons .....</b>	<b>10</b>
<i>III.1.1 Longueur de diffusion d'un exciton.....</i>	<i>13</i>
<b>III.2 mécanismes de génération du photocourant .....</b>	<b>14</b>
<i>III.2.1 Mobilité des porteurs de charges.....</i>	<i>15</i>
<i>III.2.2 Transport des charges .....</i>	<i>15</i>
IV. CARACTERISATION PHYSIQUE DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES .....	15
<b>IV.1 Caractéristique courant/tension et schéma équivalent .....</b>	<b>16</b>
<b>IV.2 Paramètres des cellules photovoltaïques .....</b>	<b>17</b>
<i>IV.2.1 Courant de court-circuit, <math>I_{CC}</math> .....</i>	<i>18</i>
<i>IV.2.2 Tension à circuit ouvert, <math>V_{OC}</math>.....</i>	<i>18</i>
<i>IV.2.3 Facteur de forme, <math>ff</math>.....</i>	<i>19</i>
<i>IV.2.4 Le rendement, <math>\eta</math>.....</i>	<i>20</i>
<i>IV.2.5 Le rendement quantique, <math>EQE</math> .....</i>	<i>20</i>
V. LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES A BASE DE MATERIAUX MOLECULAIRES .....	21
<b>V.1 Structures mono couches de type Schottky.....</b>	<b>23</b>
<b>V.2 Structures bicouches à hétérojonctions <math>p-n</math> .....</b>	<b>24</b>
<i>V.2.1 Rappels sur la jonction PN.....</i>	<i>24</i>

V.2.1.a Comportement de la cellule photovoltaïque éclairée .....	25
<b>V.3 Structure à hétérojonction en volume- mélange de donneur et d'accepteur .....</b>	<b>28</b>
<b>VI. LES CELLULES A BASE DE MATERIAUX POLYMERES.....</b>	<b>30</b>
<b>VI.1 Jonction Schottky .....</b>	<b>33</b>
<b>VI.2 Structure à hétérojonction en volume- mélange de donneur et d'accepteur .....</b>	<b>34</b>
<b>VII. GENERALITE SUR LES NANOTUBES DE CARBONE .....</b>	<b>37</b>
<b>VII.1 Du feuillet de graphène au nanotube de carbone .....</b>	<b>38</b>
<b>VII.2 Nanotubes Monofeuillets .....</b>	<b>40</b>
<b>VII.3 Nanotubes Multifeuillets.....</b>	<b>43</b>
<b>VII.4 Méthodes de synthèse des nanotubes de carbone .....</b>	<b>44</b>
VII.4.1 Méthode d'ablation laser.....	45
VII.4.2 Méthode de l'arc électrique.....	46
VII.4.3 Méthode de dépôt chimique en phase vapeur.....	47
VII.4.3.a La méthode HiPco .....	49
<b>VII.5 Méthodes de caractérisation .....</b>	<b>51</b>
VII.5.1 Microscopies .....	51
VII.5.2 Spectroscopies.....	51
<b>VII.6 Propriétés des nanotubes de carbone.....</b>	<b>52</b>
VII.6.1 Propriétés mécaniques .....	52
VII.6.2 Propriétés électroniques.....	53
VII.6.3 Transport - Nanoélectronique.....	55



## Chapitre II

### Réalisation et caractérisation des cellules solaires organiques : méthodes expérimentales

<b>I. INTRODUCTION</b> .....	<b>57</b>
<b>II. CHOIX DES MATERIAUX POUR LES DISPOSITIFS</b> .....	<b>58</b>
<b>III. REALISATION DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES</b> .....	<b>60</b>
<b>III.1 L'anode</b> .....	<b>60</b>
<b>III.2 Gravure de l'ITO</b> .....	<b>61</b>
<b>III.3 Dépôt de la couche de PEDOT-PSS</b> .....	<b>62</b>
<b>III.4 Dépôt des couches organiques actives</b> .....	<b>64</b>
<b>III.5 Mesures d'épaisseurs</b> .....	<b>65</b>
<b>III.6 Choix du masque de métallisation des cellules et dépôt de la cathode</b> .....	<b>66</b>
<b>III.7 Post traitement des cellules</b> .....	<b>66</b>
<b>III.8 Diagrammes énergétiques des cellules bicouche réalisées</b> .....	<b>67</b>
<b>IV. CARACTERISATION DES CELLULES SOLAIRES</b> .....	<b>69</b>
<b>IV.1 Caractéristiques I(V)</b> .....	<b>69</b>
<b>IV.2 Mesure d'IPCE</b> .....	<b>71</b>
<b>IV.3 Spectroscopie d'absorption et de transmission</b> .....	<b>72</b>
<b>V. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)</b> .....	<b>73</b>
<b>VI. MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE (AFM)</b> .....	<b>76</b>

## Chapitre III

### Orientation des nanotubes de carbone par application d'un champ électrique

<b>I. INTRODUCTION.....</b>	<b>77</b>
<b>II. ORIENTATION DES NANOTUBES DE CARBONE DANS LES COMPOSITES P3HT-CNT PAR APPLICATION D'UN CHAMP ELECTRIQUE .....</b>	<b>81</b>
<b>II.1 Choix de nanotubes double parois (DWCNTs) .....</b>	<b>83</b>
<b>II.2 Réalisation des dispositifs interdigités .....</b>	<b>85</b>
<i>II.2.1 Dessin du masque.....</i>	<i>86</i>
<i>II.2.2 Lithographie des structures interdigitées.....</i>	<i>87</i>
II.2.2.a Croix d'alignement.....	88
II.2.2.b Etapes technologiques et fabrication des composants.....	89
<b>II.3 Mise en solution des composites P3HT/NTC .....</b>	<b>92</b>
<b>II.4 Caractérisation optique des mélanges P3HT/NTC .....</b>	<b>94</b>
<b>II.5 Observation par microscopie électronique à balayage de l'orientation sous champ électrique des composites P3HT/NTC .....</b>	<b>97</b>
<i>II.5.1 Conditions expérimentales et notes sur l'observation des clichés obtenus par MEB (cas d'un composite issu d'une solution dans le chloroforme).....</i>	<i>97</i>
<i>II.5.2 Effets liés au paramètres du champ électrique .....</i>	<i>99</i>
II.5.2.a Observations des composites non orientées .....	99
II.5.2.b Application d'un champ électrique périodique en fonction de la fréquence et de la forme du signal.....	99
II.5.2.c Effet de l'offset.....	102
II.5.2.d Effet de l'amplitude.....	103
<b>III. CARACTERISATION ELECTRIQUE DES DISPOSITIFS A STRUCTURE INTERDIGITEE SOUS ILLUMINATION.....</b>	<b>105</b>
<b>IV. CONCLUSION : .....</b>	<b>106</b>

## Chapitre IV

### Elaboration et caractérisation de cellules photovoltaïques organiques a couche active incluant des nanotubes de carbone

<b>I. INTRODUCTION.....</b>	<b>109</b>
<b>II. OPTIMISATION DE CELLULES SOLAIRES A COUCHE ACTIVE P3HT-PCBM.....</b>	<b>110</b>
<b>II.1 Spectres d'absorptions.....</b>	<b>111</b>
<b>II.2 Caractérisations photovoltaïques des cellules P3HT:PCBM.....</b>	<b>114</b>
II.2.1 Etude préliminaire en fonction des paramètres de dépôt et du placement de l'étape de recuit dans le processus de fabrication.....	114
II.2.2 Etude du recuit.....	117
II.2.3 Effet de la concentration.....	120
II.2.4 Caractérisation par microscopie AFM des cellules P3HT-PCBM.....	122
II.2.5 Amélioration de la cathode.....	127
<b>II.3 Conclusion.....</b>	<b>128</b>
<b>III. ELABORATION ET CARACTERISATION DE CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES A COUCHE ACTIVE INCLUANT DES NANOTUBES DE CARBONE....</b>	<b>129</b>
<b>I.1 Utilisation de NTC de type DWCNT (CIRIMAT).....</b>	<b>130</b>
III.1.1 Couches actives P3HT-CNT, avec les nanotubes bi-parois non coupés.....	130
III.1.2 Premiers résultats avec le lot de nanotubes bi-parois synthétisés au CIRIMAT et coupés par la méthode des billes.....	132
<b>III.2 Couches actives à base du mélange P3HT-NTC-PCBM.....</b>	<b>133</b>
III.2.1 Elaboration des solutions composites P3HT-NTC-PCBM.....	133
III.2.2 Caractérisation optique des mélanges P3HT/NTC/PCBM.....	134
III.2.3 Cellules solaires à couche active P3HT/NTC/PCBM. Effet de la concentration en NTC	136
<b>IV. EFFET D'UN CHAMP ELECTRIQUE SUR LES CELLULES A COUCHE ACTIVE P3HT-NTC-PCBM.....</b>	<b>140</b>
IV.1 Effet d'un champ électrique AC.....	140
IV.2 Effet d'un champ électrique continu.....	143
<b>V. CONCLUSION.....</b>	<b>145</b>
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>149</b>



# Listes des figures

---

## Chapitre I : Etat de l'art sur les cellules photovoltaïques organiques

---

Figure 1 : éclairage solaires [].....	8
Figure 2 : les différentes constantes d'illumination .....	9
Figure 3 : schéma des processus de l'effet photovoltaïque [].....	10
Figure 4 : Représentation de l'exciton de Frenkel (a) et de l'exciton de Wannier (b).....	11
Figure 5 : création, déplacement et dissociation des excitons à l'interface de deux semi-conducteurs organiques.....	14
Figure 6 : Caractéristique courant-tension d'une cellule PV a) obscurité b) sous éclairage c) schéma d'une cellule solaire idéale sous illumination.....	16
Figure 7: schéma équivalent d'une cellule .....	16
Figure 8 : différents régimes selon la puissance d'éclairage. ....	19
Figure 9 : Structures moléculaires de quelques matériaux organiques utilisés dans les cellules PV .....	22
Figure 10 : structure d'une cellule PV monocouche .....	23
Figure 11 : Schéma des niveaux de la jonction p-n à l'équilibre .....	25
Figure 12 : Configuration de la structure d'une cellule PV bicouche .....	27
Figure 13 : Schématisation d'une structure à hétérojonction dans le volume .....	28
Figure 14 : Les matériaux polymères utilisés dans les cellules photovoltaïques.....	32
Figure 15 : Schéma de la morphologie idéale d'une cellule à hétérojonction volumique.....	36
Figure 16 : Schéma de la morphologie optimisée d'une cellule à hétérojonction volumique..	36
Figure 17 : Structure cristallographique du graphite.....	38
Figure 18 : Formation d'un NTC à partir d'une feuille de graphène .....	40
Figure 19 : Plan de graphène : création d'un tube (6,4) .....	41
Figure 20 : Exemple d'hélices dessinées à la surface des nanotubes .....	42
Figure 21 : Nanotubes de carbone monofeuillet. Gauche : Nanotube chiral (6,4). Centre : Nanotube (10,0) zig-zag (notez la découpe transversale du tube en forme de zig-zag). Droite : Nanotube (10,10) chaise (notez la découpe transversale du tube en forme de chaise). Tous les nanotubes sont représentés à l'échelle (1 nm = 3,2 cm). ....	43
Figure 22 : Nanotube de carbone multifeuillet (longueur : >10 nm, Diamètre intérieur : de 0,4 à 10 nm, Diamètre extérieur : 2 à 50 nm, Nombre de feuillets : 2~50. ....	44
Figure 23 : Production de nanotubes par ablation laser d'une cible de graphite. ....	45
Figure 24 : Production de nanotubes par la méthode de l'arc électrique .....	46

Figure 25 : Schéma d'un réacteur CVD pour la croissance des NTC.....	47
Figure 26 : Schéma de croissance « tip-growth » et « base-growth » de NTC.....	48
Figure 27 : Coupe schématique du réacteur HiPco, montrant la tuyère d'injection refroidie à l'eau et le mélangeur de type « pommeau de douche» []. Le four maintient une température de 1200°C. ....	50
Figure 28 : Des propriétés mécaniques hors du commun : très grande élasticité (module d'élasticité > 1000 GPa), très grande flexibilité (crack stress : 45 GPa).....	53
Figure 29 : Lignes de coupe dans la première zone de Brillouin du graphène pour un tube semiconducteur (droite) et métallique (gauche). ....	54

---

## **Chapitre II : Réalisation et caractérisation des cellules solaires organiques : méthodes expérimentales**

---

Figure 1: P3HT régiorégulier (polymère de type p) et PCBM (petite molécule organique de type n) .....	59
Figure 2: Diagramme d'énergie du matériau donneur d'électrons et du PCBM .....	59
Figure 3: Structure de molécule de PEDOT-PSS .....	60
Figure 4 : géométries usuelles de cellules solaires : a) circulaire, b) rectangulaire à contacts croisés, c) rectangulaires à contacts alignés.....	61
Figure 5 : Etapes de gravure de l'ITO .....	62
Figure 6 : Schéma du cellule métallisée .....	66
Figure 7 : schéma de bande d'une jonction p/n .....	67
Figure 8 : diagrammes énergétiques des cellules réalisées.....	68
Figure 9 : dispositif étanche de caractérisation des cellules photovoltaïques.....	70
Figure 10 : Montage du banc de mesure.....	71
Figure 11 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.....	74
Figure 12 : Schéma d'un microscope électronique à balayage équipé d'un système de microanalyse de rayons X. ....	75
Figure 13 : Principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique.....	76

---

## Chapitre III : Orientation des nanotubes de carbone par application d'un champ électrique

---

Figure 1 : diverses structures de couche active employées dans les cellules solaires organiques incluant des NTC dans la couche active: a) composite polymère-NTC; b) cellule sensibilisée polymère/colorant/NTC; c) jonction p/n [NTC/polymère]/C <sub>60</sub> .....	79
Figure 2 : a) P3HT-C60: percolation dépendante de la nanostructure (traitement thermique) b) P3HT –CNTs orientés : une meilleure percolation des charges photogénérées est attendue .....	80
Figure 3 : Une illustration du flux électrique entre les deux électrodes avec la suspension. ...	83
Figure 4 : Schéma du dispositif d'orientation des nanotube de carbone double parois sous champ électrique.....	85
Figure 5 : Schéma du masque .....	87
Figure 6 : Schéma du masque indiquant l'avantage d'effectuer la structure interdigitée en deux étapes .....	88
Figure 7 : Exemple de croix d'alignement entre deux masques. ....	89
Figure 8 : Les étapes nécessaires pour la lithographie .....	91
Figure 9 : La solution P3HT/PCBM.....	93
Figure 10 : a) Spectres d'émission des solutions de P3HT/DWCN dans le chlorobenzène avec différent pourcentage de DWCN ; b) Evolution du pic de photoluminescence du P3HT en fonction de la concentration de nanotubes dans la solution. ....	96
Figure 11 : a) Observation MEB (Au: gris clair, Al: noir, P3HT:gris brillant, nanotubes: noir) .....	98
Figure 12 : image d'un dispositif interdigité avec une couche composite P3HT-NTC n'ayant pas subi l'application du champ électrique .....	99
Figure 13 : Observation de l'influence de la fréquence et de la forme du champ électrique sur l'orientation des NTC avec un amplitude de champs électrique constant (10 V).....	100
Figure 14 : images MEB des structures interdigitées orientées par deux types de signaux triangulaires différents .....	101
Figure 15 : Observation de l'influence de l'offset sur l'orientation des CNT avec une fréquence et un amplitude de champs électrique constant (10 MHz, 10V).....	103
Figure 16 : Observation L'influence de l'amplitude sur l'orientation de CNT avec une fréquence de champs électrique constant (10 MHz).....	104
Figure 17 : a) Réponse sous illumination UV du composite P3HT/DWNT dans une structure interdigitée caractéristiques I(V) dans l'obscurité et sous illumination .....	106

---

## Chapitre IV : Elaboration et caractérisation de cellules photovoltaïques organiques a couche active incluant des nanotubes de carbone

---

Figure 1: Effet d'un recuit sur les spectres d'absorption des films de P3HT: PCBM	112
Figure 2 : Spectres d'absorption des films P3HT: PCBM avec différents ratios a) avant et b) après recuit	113
Figure 3 : Evolution du rendement de conversion $\eta$ , et de l'épaisseur de la couche active pour un ratio P3HT:PCBM de 1:0.8, mesuré dans les conditions AM 1,5, 100 mW.cm <sup>-2</sup> .	116
Figure 4 : Courbes J-V pour des cellules obtenues avant et après recuit à 150 °C pendant 30 minutes avec des mélanges P3HT + PCBM avec un ratio P3HT:PCBM de 1:0.8 dans le chlorobenzène, mesurées dans les conditions AM 1,5, 100 mW.cm <sup>-2</sup> .	118
Figure 5 : Courbes J-V pour des cellules obtenues recuit à 80°C, 100°C, 120°C, 150°C pendant 10 minutes avec des mélanges P3HT + PCBM avec un ratio P3HT:PCBM de 1:0.8 dans le chlorobenzène, mesurées dans les conditions AM 1,5, 100 mW.cm <sup>-2</sup> .	119
Figure 6 : Spectres d'IPCE pour des cellules obtenues par recuit à 100°C, 120°C, 150°C pendant 10 minutes, et sans recuit avec des mélanges P3HT + PCBM avec un ratio P3HT:PCBM de 1:0.8 dans le chlorobenzène, mesurées dans les conditions AM 1,5, 100 mW.cm <sup>-2</sup> .	120
Figure 7 : Courbes J-V pour des cellules avec différentes concentrations du mélange P3HT – PCBM, avec un rapport massique P3HT:PCBM de 1:0.8 dans le chlorobenzène, mesurées dans les conditions AM 1,5, 100 mW.cm <sup>-2</sup> (recuit à 100° C pendant 10 minutes)	122
Figure 8: images AFM de cellule après recuit avec des mélanges P3HT + PCBM avec un ratio P3HT:PCBM de 1:0.8 dans le chlorobenzène	124
Figure 9: évolution de la morphologie d'un mélange suite à une décomposition spinodale (à droite, structure finale à domaines équiaxes)	127
Figure 10: Courbes J-V pour des cellules recuits à 100° C pendant 10 minutes avec deux différentes méthodes de dépôt de cathode des mélanges P3HT + PCBM avec un ratio P3HT:PCBM de 1:0,8 dans le chlorobenzène, mesurées dans les conditions AM 1,5, 100 mW.cm <sup>-2</sup>	128
Figure 11 : Courbes J-V pour des cellules obtenues après recuit à 100 °C pendant 10 minutes avec des mélanges P3HT + 0,1wt% de NTC, avec différents sorts de NTC, mesurées dans les conditions AM 1,5, 100 mW.cm <sup>-2</sup> .	131
Figure 12 : Distribution de la longueur des NTC coupés par les méthodes des billes	132
Figure 13: Caractéristiques J(V) dans le noir et sous illumination d'une cellule de structure ITO/PEDOT-PSS/P3HT-NTC coupés/Al obtenue avec des nanotubes bi-parois coupés	133
Figure 14: Spectres d'absorption de films recuits à 100°C obtenus à la tournette à partir de solutions contenant uniquement le PCBM, un mélange P3HT:PCBM ratio 1:0.8, un mélange P3HT + 0.1 wt% de SWNTC, et un mélange P3HT:PCBM (1:0.8 ratio) + 0.1 et 0.5 wt% de SWNT	135



- Figure 15: Courbes J-V pour la cellule ITO/PEDOT-PSS/P3HT-NTC-PCBM/Al avec une concentration massique de 0,5 % de SWNTC dans un mélange P3HT:PCBM 1:0.8 137
- Figure 16: Courbes J-V pour la cellule ITO/PEDOT-PSS/P3HT-NTC-PCBM/Al avec une concentration massique de 0,1 % de SWNTC dans un mélange P3HT:PCBM 1:0.8. La cellule sans NTC élaborée dans les mêmes conditions est reportée pour comparaison 139
- Figure 17: Courbes J-V pour la cellule avec une concentration massique de 0,5 % de SWNTC dans un mélange P3HT:PCBM 1:0.8 (P3HT + 0.5 % de SWNTC+ PCBM), avec un champ AC appliqué après le recuit, sinusoïdal, 2V p-p, 10MHz, pendant 10 min 141
- Figure 18: Courbes J-V pour la cellule avec une concentration massique de 0,1 % de SWNTC dans un mélange P3HT:PCBM 1:0.8 (P3HT + 0.1 % de SWNTC+ PCBM), avec un champ AC appliqué après le recuit, sinusoïdal, 2V p-p, 10MHz, pendant 10 min 141
- Figure 19 :Courbes J-V pour des cellules avec une concentration massique de 0,5 % de SWNTC dans un mélange P3HT:PCBM 1:0.8 (P3HT + 0.5 % de SWNTC+ PCBM), avec un champ AC sinusoïdal, 2V p-p, 10MHz appliqué avant, pendant et après le recuit, pendant 30 min 142
- Figure 20: Courbes J-V pour la cellule à partir de solutions à 0,1 wt% de SWNTC dans un mélange P3HT:PCBM ratio 1:0.8(P3HT + 0.1 wt% de SWNTC+ PCBM), avec un champ DC appliqué pendant le recuit à 100° C pendant 30 minutes, 2V p-p 144



## *Liste des abréviations*

AC	Courant Alternatif (Alternative current)
AFM	Microscopie à Force Atomique (Atomic Force Microscopy)
AM	Masse d'Air (Air Mass)
c	Vitesse de propagation de la lumière dans le vide $c = 2,998.10^8 \text{ m.s}^{-1}$
FF	Facteur de Forme
HOMO	Orbitale moléculaire la plus haute occupée (Highest Occupied Molecular Orbital)
I	Courant
IPCE	Rendement de conversion de photon incident en courant (Incident Photon to Current Efficiency)
ITO	Oxyde d'étain et d'indium $(\text{In}_2\text{O}_3)_{90}(\text{SnO}_2)_{10}$ (Indium Tin Oxide)
J	Densité de courant
Jsc	Densité de courant en court circuit
LUMO	Orbitale moléculaire la plus basse vacante (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
NTC	Nanotube de carbone
PCBM	1-[3-(méthoxycarbonyl)propyl]-1-phényl-[6,6]C <sub>61</sub>
PEDOT:PSS	Polyéthylènedioxythiophène dopé avec du polystyrènesulfonate
P3HT	Poly (3-hexylthiophène)
UV	Ultra violet
Voc	Tension en circuit ouvert
wt%	Pourcentage massique
$\epsilon$	Permittivité
$\lambda$	Longueur d'onde
$\mu$	Mobilité
$\eta$	Rendement de conversion
q	Charge élémentaire, $q = 1,6.10^{-19} \text{ C}$
h	Constante de Planck, $h = 6,63.10^{-34} \text{ J.s}$
k	Constante de Boltzmann, $k = 1,38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
$\epsilon_0$	Permittivité du vide, $\epsilon_0 = 8,854.10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$

$m_e$  Masse de l'électron,  $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31}$  kg

1 eV =  $1,6 \cdot 10^{-19}$  J

1 J =  $6,24 \cdot 10^{18}$  eV

1 bar =  $10^5$  pascal

1 Torr =  $1,33 \cdot 10^2$  pascal





# INTRODUCTION GENERALE

Le principe de la conversion directe de l'énergie solaire en énergie électrique est issu de la découverte par Becquerel en 1839 de l'effet photovoltaïque. De façon générale, les processus photo-électroniques sont reliés aux mécanismes d'absorption ou d'émission de lumière par un matériau. En réponse à une illumination, les solides peuvent réagir de différentes façons, en produisant par exemple une photoconduction (conduction du matériau sous irradiation) ou un effet photovoltaïque: génération d'une tension sous illumination. Les premières cellules solaires à base de silicium ont vu le jour au milieu des années 1950 et utilisent cet effet photovoltaïque. Lorsque ces cellules solaires illuminées sont raccordées à un circuit extérieur, un courant est alors débité dans ce circuit et l'énergie lumineuse est convertie en électricité.

Aujourd'hui, les cellules photovoltaïques sont essentiellement composées de matériaux inorganiques semi-conducteurs comme le silicium cristallin ou l'arséniure de gallium. Les rendements de conversion des meilleures cellules photovoltaïques inorganiques actuellement commercialisées (hors applications spatiales) sont typiquement de l'ordre de 12 à 16%. Même si le rendement théorique maximum d'une cellule homojonction en silicium, qui est voisin de 30%, laisse espérer des améliorations de performance, le coût élevé associé à la fabrication de ce type de cellules reste un frein à leur large diffusion sur le marché.

A ce titre, les molécules organiques et les polymères semi-conducteurs offrent une alternative intéressante en raison de leur faible coût de production et des techniques de mise en œuvre qui sont inaccessibles aux matériaux inorganiques. En effet, les molécules organiques et les polymères sont faciles à manipuler et leur choix comme matériau de base

## Introduction générale

permettrait de n'avoir recours pour l'ensemble de l'ingénierie de la cellule (c'est-à-dire du substrat jusqu'à la capsule protectrice) qu'à une seule et même technologie. Par ailleurs, les polymères sont pour certains dégradables garantissant une technologie propre dans un contexte de développement durable.

L'effet photovoltaïque a été observé dans les matériaux organiques depuis plus de 30 ans, et les premières cellules solaires organiques présentaient des rendements de conversion en énergie  $\eta$  très faibles, de l'ordre de  $10^{-5}$  %. Dès 1978, Merritt [1] prévoyait que les valeurs de  $\eta$  pourraient dépasser les 1 %, mais ce n'est qu'en 1986 que ce rendement a été atteint avec les travaux de Tang [2] ( $\eta = 0,95$  %). Pendant les années qui suivirent, cette valeur a parfois été reproduite avec des matériaux différents [3], mais elle n'a jamais été améliorée. Ce n'est que depuis le début du XXI<sup>e</sup> siècle que le rendement a recommencé à croître, atteignant 2,5 % avec les travaux publiés par Shaheen [4], 3,6 % avec ceux de Peumans [5] sous éclairage AM1,5 avec une puissance lumineuse de  $100 \text{ mW.cm}^{-2}$  (équivalent de l'éclairage du soleil à la surface de la terre en Europe), et enfin 4,2 % avec une double hétérostructure de  $\text{C}_{60}$  et de phthalocyanine de cuivre [6]. Aujourd'hui, le record est détenu par les chercheurs de Konarka, une émanation de Siemens [7] en Allemagne, avec un rendement qui dépasse les 5 %. Cette valeur reste encore faible si on la compare à celles qui ont été obtenues en laboratoire avec des cellules en silicium monocristallin (24,7 %) [8], multicristallin (19,8 %) et amorphe (12,7 %).

Actuellement, les cellules photovoltaïques organiques les plus prometteuses sont conçues sur l'association des fullerènes et des polymères donneurs d'électrons dans des réseaux interpénétrés. Dans ces structures de réseaux interpénétrés, l'interface entre semi-conducteur de type p et semi-conducteur de type n est distribuée dans tout le volume de la couche active, ce qui permet d'obtenir une bonne efficacité de séparation des charges à partir d'excitons photo-générés, très peu mobiles dans les matériaux organiques. La dissociation des excitons est améliorée lorsque les sites de photogénération sont distribués en volume ou hétérojonction. Une telle configuration est obtenue en organisant les matériaux de type donneur/accepteur dans des réseaux interpénétrés qui augmentent la surface de la jonction.

Outre le fait que les matériaux donneurs et accepteurs doivent posséder des mobilités de trous et d'électrons les plus grandes possibles, l'organisation des matériaux en réseaux interpénétrés facilite la conduction des charges vers les électrodes. De manière générale, il est



## Introduction générale

d'ailleurs admis que le transport des charges est amélioré lorsque l'ordre moléculaire augmente.

Le défi consiste donc à organiser ces matériaux donneurs et accepteurs en réseaux interpénétrés afin d'optimiser la surface de dissociation des excitons et de favoriser la conduction des charge en limitant les phénomènes de recombinaison. Les phénomènes de recombinaison limitent en effet la conduction et la collection des charges aux électrodes des dispositifs photovoltaïques.

Par exemple, des cellules photovoltaïques dont la couche active est formée de l'association d'un polymère conjugué soluble donneur d'électrons, le poly-(3-hexylthiophène) (P3HT) et d'un dérivé soluble du Buckminsterfullérène (PCBM) accepteur d'électrons ont des rendements de conversion qui atteignent près de 5% [9,10]. Leur efficacité est non seulement due aux propriétés intrinsèques des matériaux mais également à l'ordre moléculaire et à l'organisation spatiale de la couche active. Le P3HT s'organise en une matrice de structures nanocristallines qui assurent de bonnes propriétés de conduction des trous. Le second matériau, le PCBM qui est un dérivé du  $C_{60}$  est intégré à la matrice et assure une bonne conduction des électrons.

L'utilisation de matériaux à base de carbone (comme les polymères ou les fullerènes), légers, de faible coût, pouvant être déposés en grande surface sur des substrats souples, devient de plus en plus fréquente dans de nombreuses applications technologiques, et notamment en électronique (transistor à effet de champ) ou en optoélectronique : diodes électroluminescentes et cellules photovoltaïques. Au coeur de l'intense recherche qui a lieu sur les nano-structures, les matériaux carbonés occupent une place privilégiée. Avant 1985, on ne connaissait que deux phases cristallines du carbone: le diamant et le graphite. Une nouvelle phase fut mise en évidence à cette date, conséquence des recherches menées par Kroto et Smalley : il s'agit de la famille des fullerènes [11]. Cette nouvelle forme allotropique, qui se présente sous la forme d'une cage de carbone, suscita rapidement un grand intérêt de la part de la communauté scientifique. C'est en 1991 que S. Iijima observe pour la première fois dans un sous produit de synthèse de ces fullerènes, des structures tubulaires [12]. Ces tubes, entièrement composés de carbone, sont appelés nanotubes, en référence à leur diamètre qui ne mesure que quelques nanomètres. Depuis cette découverte, le nanotube de carbone (NTC) est, à l'instar de son parent carboné le fullerène, l'objet d'un immense engouement scientifique.

## Introduction générale

En effet, on peut noter dès maintenant que si les NTCs forment un contact ohmique avec le métal de cathode, le contact NTC - polymère peut jouer un rôle important. Comme les NTC sont à la fois bons conducteurs/semiconducteurs, que leur paroi est extrêmement mince car limitée à une ou deux couches de graphène (respectivement pour les NTC mono- et bi-parois), et que le polymère est en principe sous forme d'un film très mince, alors un champ élevé règne à l'interface et doit favoriser de façon intense la dissociation d'excitons. Les NTC apparaissent ainsi à la fois comme le lieu de dissociation des excitons et comme le matériau de transfert/d'extraction des électrons.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aux cellules photovoltaïques tout organique à hétérojonction volumique à base de polythiophène et de nanomatériaux carbonés : le PCBM, dérivé soluble des fullerènes, et les nanotubes de carbone. Plus spécifiquement nous avons développé une voie qui consiste à aligner les nanotubes de carbone sous l'effet d'un champ électrique pour améliorer l'acheminement des charges vers les électrodes dans des cellules photovoltaïques à hétérojonction de volume polymère-NTC.

Le premier chapitre est une introduction générale au fonctionnement des cellules photovoltaïques tout organique et principalement des cellules à hétérojonction volumique. Nous montrons le schéma électrique équivalent ainsi que les paramètres photovoltaïques nécessaires pour évaluer la performance d'une cellule solaire organique. Dans un deuxième temps nous décrivons la structure des nanotubes de carbone en détaillant leurs procédés d'élaboration, leurs propriétés mécaniques et électroniques.

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 caractérisations optoélectroniques utilisées, ainsi que les méthodes d'investigation de la structure des couches actives composites.

Le troisième chapitre est consacré à notre expérimentation de l'orientation des nanotubes sous l'effet d'un champ électrique pour l'amélioration/optimisation des propriétés de transport en profitant de l'alignement. Cette orientation a été réalisée sur des structures planaires à électrodes interdigitées permettant l'application du champ électrique ainsi qu'une observation directe des couches composites par microscopie électronique à balayage.

## Introduction générale

L'élaboration détaillée des dispositifs, qui nécessite des étapes de lithographie des électrodes en salle blanche, ainsi qu'une formulation spécifique des mélanges composites P3HT-NTC en solution, est d'abord décrite. Nous reportons ensuite les expérimentations d'orientation sous champ électrique, conjointement aux observations des couches composites par microscopie électronique à balayage. L'optimisation des paramètres du champ électrique a ainsi pu être menée.

Dans le quatrième chapitre, dans un premier temps, nous présentons une étude des cellules photovoltaïques organiques interpénétrées à base de P3HT-PCBM, ces cellules devant servir de modèle comparatif pour notre objectif plus spécifique consacré à la fabrication et à la caractérisation de cellules photovoltaïques à couche active composite NTC – polymères. Pour ces dernières cellules, le double rôle des nanotubes de carbone est d'assurer la séparation des charges photogénérées dans le polymère, qui est l'absorbeur principal, et de drainer les charges négatives vers la cathode. Devant les difficultés rencontrées lors de cette étude, nous avons finalement utilisé les nanotubes dans des cellules solaires à couche active composite P3HT-PCBM-NTC. Dans ce type de cellule, c'est le PCBM qui joue le rôle de matériau accepteur d'électrons, les NTC jouant un rôle de structuration de la couche et de drainage des charges positives vers l'anode. Finalement, la transposition de l'effet d'orientation obtenu dans le cas des structures planaires a été abordée dans le cas de ces dernières cellules.

**Références :**

- <sup>1</sup> V.Y. Merritt, *Organic photovoltaic materials: Squarylium and Cyanine-TCNQ Dyes*. IBM J. Res. Develop. 22, (1978), 353-371.
- <sup>2</sup> C.W. Tang, *Two-layer organic photovoltaic cell*, Appl. Phys. Lett. 48(2), (1986), 183-185.
- <sup>3</sup> D. Wöhrle, D. Meissner, *Organic solar cells*, Adv. Mater. 3(3), (1991), 129-138.
- <sup>4</sup> S.E. Shaheen, C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J.C. Hummelen, *2.5 % efficient organic plastic solar cells*. Appl. Phys. Lett., 78, 6, (2001), 841-843.
- <sup>5</sup> P. Peumans, S.R. Forrest, *Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C60 photovoltaic cells*, Appl. Phys. Lett. 79(1), (2001), 126-128.
- <sup>6</sup> M.A. Xue, S. Uchida, B.P. Rand, et S.R. Forrest, *4.2% efficient organic photovoltaic cells with low series resistances*. Appl. Phys. Lett. 84(16), (2004), 3013- 3015.
- <sup>7</sup> <http://www.solarbuzz.com/News/NewsEUTE11.htm>.
- <sup>8</sup> P. Campbell, M.A. Green, *High performance light trapping textures for monocrystalline silicon solar cells*, Solar Energy Materials & Solar Cells, 65, 1-4, (2001), 369-375.
- <sup>9</sup> M. Reyes-Reyes, K. Kim, D.L. Carroll, *High-efficiency photovoltaic devices based on annealed poly(3-hexylthiophene) and 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1- phenyl-(6,6)C61 blends*, Appl. Phys. Lett. 87, (2005), 083506.
- <sup>10</sup> G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends*, Nature Materials, 4, (2005), 864.
- <sup>11</sup> H.W. Kroto, J.P. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *C60: Buckminsterfullerene*, Nature 318, (1985), 162.
- <sup>12</sup> S. Iijima, *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature 354, (1991), 56.

# CHAPITRE 1

## *Etat de l'art sur les cellules photovoltaïques organiques*

### **II. INTRODUCTION**

La conversion de l'énergie solaire en électricité est un des enjeux de la politique énergétique de notre siècle. L'état du marché photovoltaïque, permet de situer la position des cellules solaires par rapport aux autres systèmes de production d'énergie électrique. Avec une production mondiale de générateurs solaires correspondant à 1759 MWp (megawatt peak). pour l'année 2005, un chiffre d'affaire de 9 milliard d'Euros, un taux de croissance de 40 % par ans, on peut s'attendre à ce que les 40 milliard d'Euros de chiffre d'affaire soient atteints par les industries de l'énergie solaire en 2010, accompagnés d'une baisse du coût des installations pour le consommateur. Les retombées sociétales de cette activité commencent à être significatives puisque 70000 personnes sont actuellement employées de par le monde autour de cette industrie [1].

Les cellules photovoltaïques à base de semiconducteurs organiques offrent des potentialités de rendement annoncées autours de 11 %, équivalentes à celles des cellules inorganiques en silicium amorphe [2]. Contrairement aux cellules au silicium très répandues aujourd'hui, les cellules solaires organiques pourront être imprimées sur des feuilles. Elles sont donc plus flexibles et largement plus légères. Le faible coût de fabrication sera un autre avantage de cette technologie alternative qui se distinguera par le fait que les cellules solaires seront fabriquées par des processus d'impression grande surface tels que la sérigraphie [3], le

jet d'encre [4] ou même l'application au pinceau [5] faisant intervenir des polymères fonctionnalisés à cet effet.

L'épaisseur de la couche active des cellules solaires organiques est d'environ 100 nm, soit 1/200ème de l'épaisseur d'un cheveu. Elle sont donc très légères et peuvent s'adapter à presque toutes les formes voulues.

Le prix de la matière première utilisée et les étapes d'élaboration représentent le coût le plus élevé dans les dispositifs photovoltaïques à base de silicium, ce qui constitue donc un handicap pour une utilisation intensive. De nouveaux développements sont donc indispensables pour produire des cellules solaires à faible coût. Introduire des cellules photovoltaïques utilisant comme matières premières des matériaux organiques ou hybrides est une solution envisageable dans la mesure où ces dispositifs seraient élaborés sur de grandes surfaces à l'inverse des cellules à base de silicium massif.

### **III. LE SPECTRE SOLAIRE**

Le spectre du rayonnement électromagnétique solaire comporte une très grande étendue, depuis les rayonnements radio jusqu'aux rayons X. On distingue en général le spectre continu, qui est sensiblement celui d'un corps noir à environ 6000°K et le spectre réel d'émission du soleil, représenté figure 1.

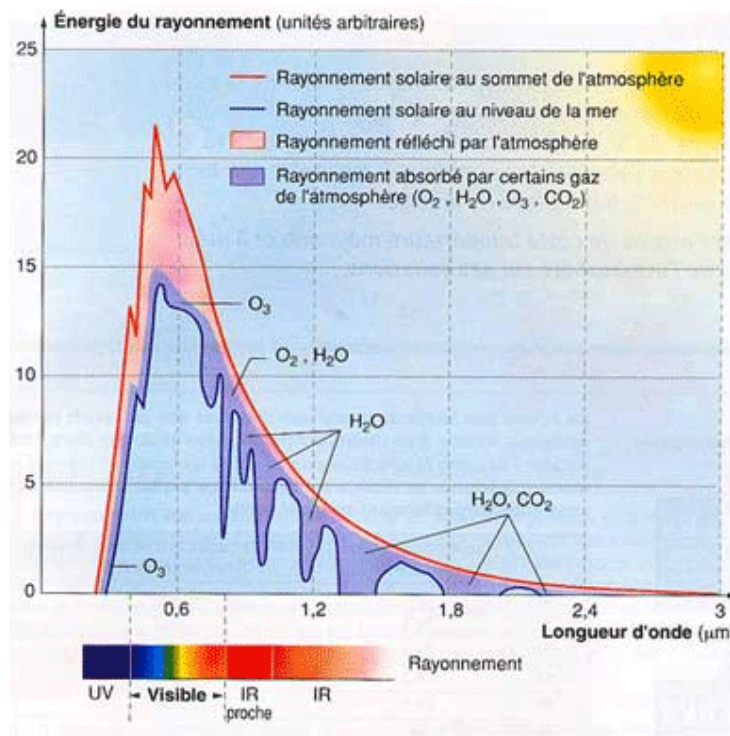


Figure 1 : éclairement solaire[6]

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

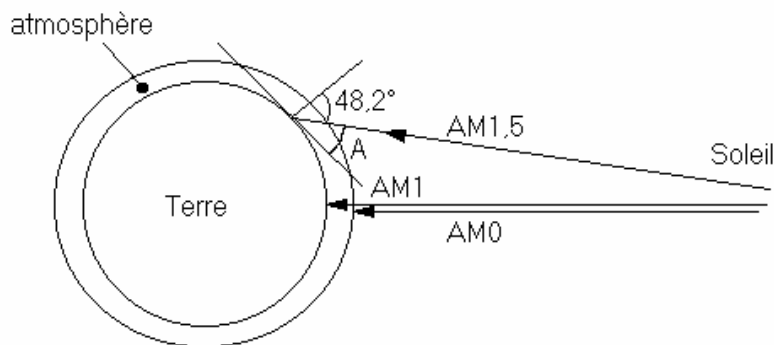


Figure 2 : les différentes constantes d'illumination

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

#### **IV. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE ORGANIQUE**

La conversion de l'énergie solaire en énergie électrique dans les cellules photovoltaïques est basée sur l'effet photovoltaïque. En résumé, il consiste en l'apparition d'une tension aux bornes d'un dispositif due à la génération de charges électriques suite à une excitation de ce matériau, engendrée par l'absorption de photons. Les charges photogénérées diffusent ensuite du matériau vers un circuit électrique extérieur via des électrodes. Ces

processus de génération et de transport impliquent l'utilisation de matériaux de type semi-conducteur comme élément de base des cellules photovoltaïques.

La production d'énergie électrique à partir de la lumière solaire incidente est le résultat d'une succession de processus que l'on peut décrire par le diagramme de la Figure 3. Ce diagramme servira de trame aux paragraphes suivants, consacrés à la présentation des différentes étapes prenant part à l'effet photovoltaïque.

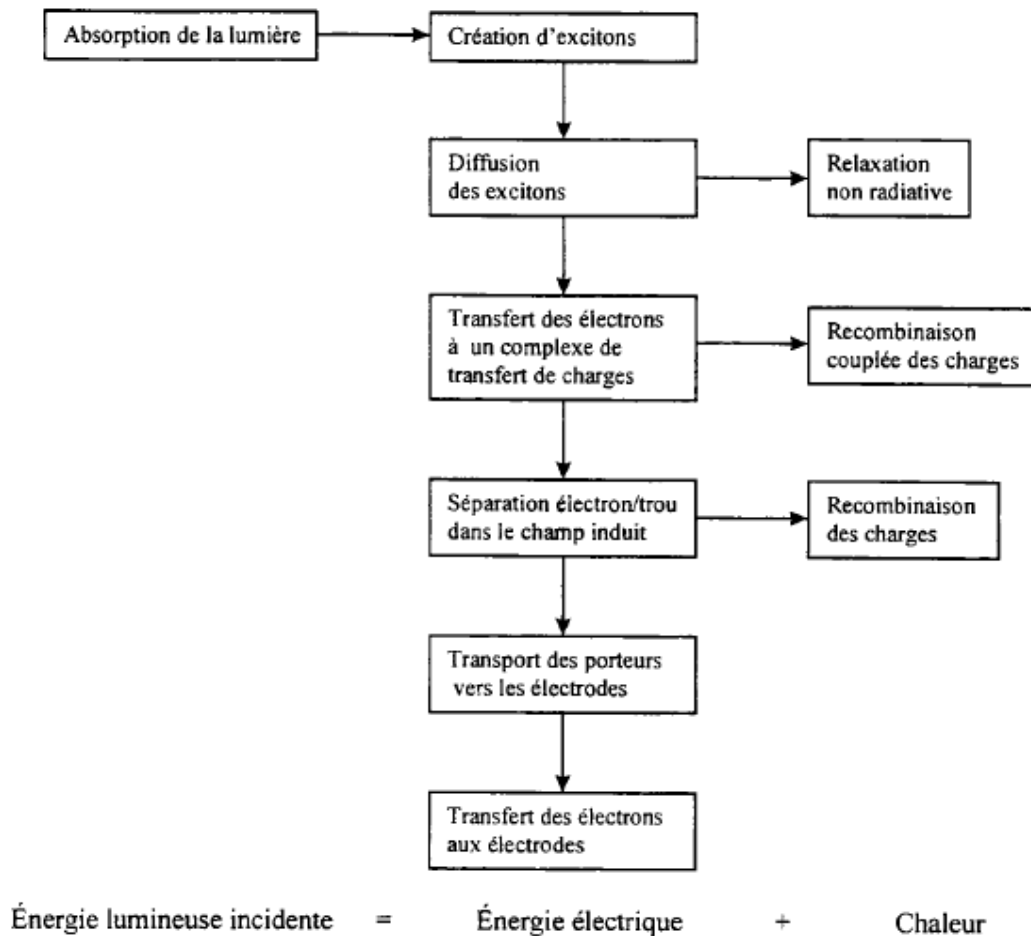


Figure 3 : schéma des processus de l'effet photovoltaïque [7]

#### **IV.1 ABSORPTION DE LA LUMIERE ET GENERATION D'EXCITONS**

Afin d'atteindre un rendement de conversion en énergie élevé, le matériau actif dans les cellules solaires doit absorber la plus grande partie possible du spectre de la lumière solaire.



Tout photon pénétrant dans un semiconducteur a une probabilité d'interagir avec le réseau si son énergie est supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite. Cette interaction se manifeste par le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Le flux lumineux  $\phi$  varie exponentiellement avec la profondeur de pénétration  $d$  dans le matériau suivant l'expression (si l'on néglige les phénomènes de réflexions multiples aux interfaces):

$$\phi(\lambda, d) = \phi_0 \exp(-\alpha d)$$

où le coefficient d'absorption  $\alpha$  est une fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ .

Le principe de fonctionnement d'une cellule solaire organique diffère de celui des cellules solaires inorganiques car l'absorption de la lumière dans les couches organiques photoactives aboutit à la création d'un état excité neutre mobile dénommé exciton, qui est en fait une paire électron-trou très liée par rapport à celle produite dans les cellules solaires inorganiques. Cela provient du fait que les matériaux organiques ont une faible constante diélectrique ( $\sim 3$ ), comparativement aux semi-conducteurs inorganiques à forte constante diélectrique ( $\sim 10$ ). Ainsi, un apport d'énergie beaucoup plus élevé que l'énergie thermique ( $kT$ ) est nécessaire pour dissocier de tels excitons [8]. Cela conditionnera comme nous le verrons par la suite l'architecture des cellules solaires organiques.

Les excitons sont généralement classés en deux groupes :

L'un correspond à l'approximation de la liaison forte et se rapporte en principe aux excitons de Frenkel localisés sur une unité moléculaire (figure 4-a),

L'autre correspond à une interaction faible associée aux excitons dits de Wannier étendus sur plusieurs unités moléculaires [9] (figure 4-b).

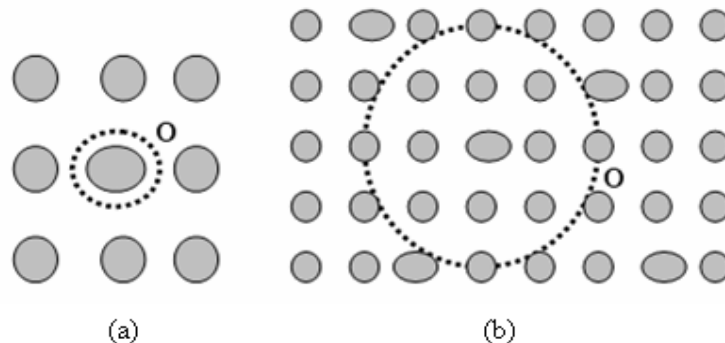


Figure 4 : Représentation de l'exciton de Frenkel (a) et de l'exciton de Wannier (b)

Dans les matériaux organiques, les excitons sont le plus souvent considérés comme étant de type Frenkel, c'est-à-dire un électron et un trou en forte interaction [10,11].

Le mouvement de l'exciton dans le matériau peut s'effectuer par diffusion, avec perte totale de cohérence de phase, ou de manière 'ballistique' avec une cohérence de phase parfaite ou encore, plus généralement dans un mode intermédiaire [12]. La diffusion s'effectue par saut ou 'hopping', tant que le transfert d'énergie de site en site est possible [13]. En fait, la nature exacte des excitons dans les matériaux organiques n'est pas encore totalement définie et fait l'objet de nombreux débats sur le sujet [14].

La production de courant nécessite la dissociation de l'exciton. Cette séparation nécessite une énergie supérieure à l'énergie de liaison entre le trou et l'électron, qui est de l'ordre de 1 eV pour un exciton de type Frenkel. Plusieurs scénarii peuvent conduire à l'obtention de porteurs de charges libres. Nous nous intéresserons plus particulièrement à l'action d'un champ électrique capable de compenser l'attraction entre l'électron et le trou : un tel champ électrique interne peut être produit soit à l'interface entre un métal (électrode) et un semiconducteur (couche active organique), c'est le cas des contact Schottky, soit à l'interface entre un matériau organique donneur d'électrons et un matériau organique accepteur d'électrons, c'est le cas de la jonction pn.

Alors se pose le problème, pour les excitons photogénérés dans la couche active, de pouvoir atteindre ce type d'interface afin que la séparation des charges puisse avoir lieu. Idéalement, pour que tous les excitons puissent être séparés, il faudrait que la couche absorbante de la cellule solaire ne soit pas d'une épaisseur plus grande que la longueur de diffusion de ces excitons.

Or cette longueur de diffusion  $L_D$  est généralement de l'ordre de la dizaine de nm pour la plupart des matériaux organiques [15], et très inférieure à l'épaisseur de la couche photoactive utilisée dans les cellules solaires organiques, de l'ordre de la centaine de nm afin d'avoir une absorption de la lumière convenable. De ce fait, la majorité des excitons sont perdus par recombinaisons bimoléculaires dans les dispositifs faisant intervenir un contact Schottky ou une jonction pn de type planaire.

#### IV.1.1 Longueur de diffusion d'un exciton

La longueur de diffusion des excitons est donc un paramètre essentiel du processus de génération du photocourant. Une faible longueur de diffusion implique en effet un fort taux de recombinaison des excitons générés dans le volume de la couche active, limitant ainsi les performances de la cellule photovoltaïque. Ce handicap est particulièrement sensible dans le cas des cellules solaires de type Schottky, où l'épaisseur utile de la couche active n'est au plus égale qu'à la longueur de diffusion  $L$ . C'est pourquoi la plupart des méthodes de mesures de cette longueur de diffusion ont été établies à partir de ce type de cellule.

La longueur de diffusion peut être déterminée en étudiant la réponse électrique de la cellule Schottky pour différentes excitations monochromatiques. P.M. Borsenberger et al.[16], en supposant que tout exciton atteignant la surface est dissocié, ont montré que le rendement de conversion photovoltaïque  $\eta$  suit la relation

$$\frac{1}{\eta} = \frac{1}{\alpha L b} + \frac{1}{b}$$

où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption à la longueur d'onde d'excitation,  $b$  une constante et  $L$  la longueur de diffusion des excitons. Cette relation est valable dans le cas où  $L$  et  $1/\alpha$  sont petits devant l'épaisseur du film. À partir de cette équation, on détermine aisément la valeur de la longueur de diffusion.

Une autre possibilité consiste à irradier le dispositif photovoltaïque à différentes longueurs d'onde en modifiant le flux lumineux incident  $\phi$  de sorte que le courant de court-circuit  $I_{SC}$  reste constant [17]. On trace alors la variation du flux de lumière en fonction de  $\alpha^{-1}$ . L'intersection de l'axe des abscisses avec l'extrapolation de la courbe précédente donne la longueur de diffusion  $L$ .

Dans la plupart de ces études, il apparaît finalement que pour les matériaux organiques cette longueur ne dépasse pas l'ordre de grandeur de la dizaine de nanomètres, ce qui limite irrémédiablement la possibilité d'exploiter les cellules Schottky.

## IV.2 MECANISMES DE GENERATION DU PHOTOCOURANT

Dans le cas d'une cellule PV formée par la jonction de deux matériaux organiques, l'absorption s'effectue dans les deux couches en doublant la largeur de la zone photoactive. La génération du photocourant s'effectue à l'interface entre les matériaux organiques [18,19]. Les étapes de génération du photocourant, schématisées sur la figure 5, sont les suivantes :

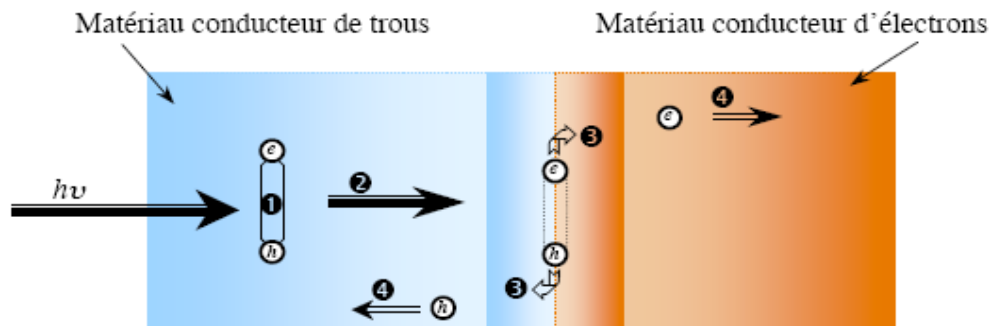


Figure 5 : création, déplacement et dissociation des excitons à l'interface de deux semi-conducteurs organiques

- 1) L'absorption de la lumière par les matériaux (excitation des électrons) génère des excitons dans les deux matériaux,
- 2) La migration de l'énergie s'effectue par la diffusion des excitons vers l'interface entre les deux matériaux organiques. Si les excitons sont générés à une distance inférieure à  $L$  (longueur de diffusion des excitons), ils peuvent diffuser jusqu'à l'interface. Sinon les charges qui les constituent finissent par se recombiner,
- 3) La dissociation des excitons qui atteignent l'interface entre les deux matériaux organiques constitue la 3<sup>ème</sup> étape du processus. Les électrons sont attirés par le matériau ayant une grande affinité électronique et les trous par le matériau ayant un faible potentiel d'ionisation. (Si la dissociation s'effectue loin de l'interface dans une région neutre, l'électron et le trou finissent par se recombiner),
- 4) Enfin les porteurs de charge ainsi créés rejoignent les électrodes et le circuit externe à la cellule. Le transport de charge vers les électrodes est contrôlé par les mobilités des porteurs dans les couches organiques.

#### IV.2.1 Mobilité des porteurs de charges

Le transport des charges est caractérisé par la valeur de la mobilité  $\mu$ , définie comme le rapport entre la vitesse moyenne et le champ électrique appliqué. De nombreuses investigations menées sur les matériaux organiques montrent que la mobilité est dépendante de la température et du champ électrique. Dans le cas unidimensionnel, la dépendance en

champ électrique, décrite par l'effet Poole-Frenkel, est proportionnelle à  $\exp\left[\frac{\beta_{pf}\sqrt{E}}{kT}\right]$  avec

$$\beta_{pf} = \sqrt{\frac{e^3}{\pi\kappa\epsilon_0}} \quad [20].$$

$E$  est le champ électrique,  $e$  la charge électronique,  $\kappa$  est la constante

diélectrique relative à haute fréquence et  $\epsilon_0$  la permittivité du vide.  $k$  et  $T$  ont leur sens usuel .

#### IV.2.2 Transport des charges

La dissociation des excitons donne naissance à des charges libres (ou plutôt pseudo-libres) dans des couches photoactives. Les porteurs de charges, électrons et trous, séparés sous l'effet du champ interne de charge d'espace, vont être acheminés vers les électrodes grâce au champ électrique créé par la différence de travail de sortie des électrodes utilisées. La charge d'espace de conduction est due à l'injection des électrons d'une électrode dans la bande de conduction du semi-conducteur: si on suppose qu'une épaisseur de la couche de semi-conducteur  $d$  est en contact avec une électrode qui est en mesure de fournir un nombre illimité d'un type de porteurs, alors le courant est limité par sa propre charge d'espace.

Lorsque le semi-conducteur comporte des pièges à électrons libres, la densité de porteur des charges diminue avec l'augmentation de la distance au contact où l'injection est effectuée.

### **V. CARACTERISATION PHYSIQUE DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES**

Une cellule photovoltaïque est caractérisée par des données issues de l'observation de sa caractéristique  $I(V)$  sous illumination. De cette caractéristique peuvent être extraits leur

rendement de conversion en énergie  $\eta$ , leur tension en circuit ouvert  $V_{oc}$ , leur courant de court circuit  $I_{cc}$  et leur facteur de forme  $ff$ . Nous allons expliciter ces termes dans les paragraphes qui suivent.

**V.1 CARACTERISTIQUE COURANT/TENSION ET SCHEMA EQUIVALENT**

Les figures 6 représentent une caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque à jonction PN. Comme il en est fait état au paragraphe III.2, le photocourant est constitué d'un courant d'électrons collecté par la cathode et d'un courant de trous collecté par l'anode. Selon la convention de signe usuelle, ce photocourant peut être assimilé dans le cas d'une cellule solaire idéale à une source idéale de courant dirigée dans le sens opposé de la caractéristique de la diode dans le noir, ainsi qu'il est montré dans le schéma c) de la figure 6.

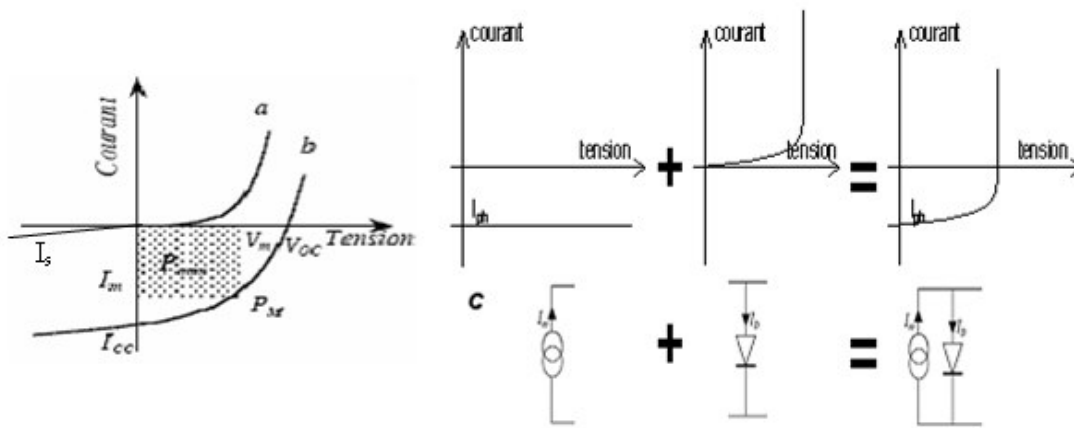


Figure 6 : Caractéristique courant-tension d'une cellule PV a) obscurité b) sous éclaircissement c) schéma équivalent d'une cellule solaire idéale sous illumination

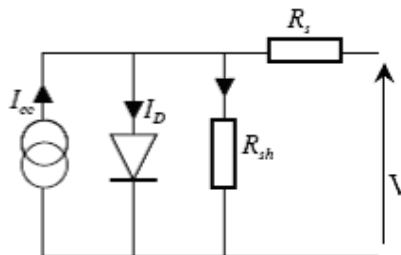


Figure 7: schéma équivalent d'une cellule

Dans l'obscurité et dans le cas idéal, la courbe obéit à l'équation de Shockley suivante:

$$I = I_s \left| \exp \left[ \frac{qV}{nKT} \right] - 1 \right| \quad (1)$$

où  $I_s$  est le courant de saturation,  $q$  la charge de l'électron,  $K$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température et  $n$  le facteur d'idéalité de la diode. Ce dernier tient compte des recombinaisons.

Sous éclairage, un terme  $I_{ph}$ , tenant compte du photocourant généré est rajouté. On obtient l'équation suivante:

$$I = I_s \left| \exp \left[ \frac{qV}{nKT} \right] - 1 \right| - I_{ph} \quad (2)$$

Dans le cas d'une cellule photovoltaïque réelle, d'autres paramètres tenant compte des effets résistifs, des recombinaisons, des fuites vers les bords, doivent être pris en considération. Le schéma équivalent est représenté sur la figure 7 par un générateur de courant  $I_{cc}$ , une diode et deux résistances  $R_s$  et  $R_{sh}$ .

$R_s$  est une résistance série liée à la résistivité volumique et à l'impédance des électrodes et des matériaux. La pente de la courbe courant-tension au point  $V_{oc}$  représente l'inverse de la résistance série ( $1/R_s$ ) (dans le cas où l'illumination est suffisante pour que  $V_{oc} \gg kT/q$ )

$R_{sh}$  est une résistance shunt liée aux effets de bord et aux recombinaisons volumiques. La pente de la courbe courant tension au point  $I_{cc}$  représente l'inverse de la résistance shunt ( $1/R_{sh}$ ) (en supposant que  $R_{sh} \gg R_s$ )

En général, la valeur de  $R_{sh}$  est plus grande que  $R_s$  d'au moins un ordre de grandeur. Pour minimiser les pertes, il faut diminuer  $R_s$  et augmenter  $R_{sh}$ . Le cas idéal est représenté par  $R_{sh}$  égale à l'infini et  $R_s$  égale à zéro.

## **V.2 PARAMETRES DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES**

Les paramètres des cellules photovoltaïques ( $I_{cc}$ ,  $V_{oc}$ ,  $ff$  et  $\eta$ ), extraits des caractéristiques courant-tension, permettent de comparer différentes cellules éclairées dans des conditions identiques.

### V.2.1 Courant de court-circuit, $I_{CC}$

Le courant de court-circuit  $I_{CC}$  est le courant qui circule à travers la jonction sous illumination sans application de tension. Il croît avec l'intensité d'illumination de la cellule et dépend de la surface éclairée, de la longueur d'onde du rayonnement, de la mobilité des porteurs et de la température.

### V.2.2 Tension à circuit ouvert, $V_{OC}$

La tension de circuit ouvert  $V_{OC}$ , est la tension mesurée lorsque aucun courant ne circule dans le dispositif photovoltaïque. Elle dépend essentiellement du type de cellule solaire (jonction pn, jonction Schottky), des matériaux de la couche active et de la nature des contacts couche active-électrode. Elle dépend de plus de l'éclairement de la cellule. A partir de l'expression du courant total de la cellule sous illumination, équation (2) dans le cas d'un courant nul, on obtient son expression

$$V_{CO} = \frac{kT}{q} \text{Log} \left( \frac{I_{ph}}{I_s} + 1 \right) \quad (3)$$

Deux régimes peuvent être observés suivant le degré d'éclairement (figure 8) :

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

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

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

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

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

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



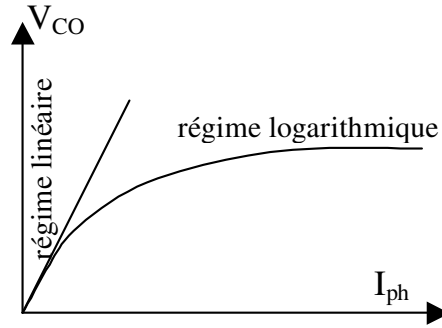


Figure 8 : différents régimes selon la puissance d'éclairement.

### V.2.3 Facteur de forme, ff

La puissance fournie au circuit extérieur par une cellule photovoltaïque sous éclairement dépend de la résistance de charge (résistance externe placée aux bornes de la cellule). Cette puissance est maximale (notée  $P_{max}$ ) pour un point de fonctionnement  $P_M (I_M, V_M)$  de la courbe courant-tension (courant compris entre 0 et  $I_{CC}$  et tension comprise entre 0 et  $V_{OC}$ ) (Figure 6).

Ce point  $P_M$  est obtenu en modifiant la valeur de la résistance externe, quand l'aire du rectangle défini par les axes  $Ox, Oy$  et les droites  $x = I_m$  et  $y = V_m$  passe par un maximum.

Le nom "facteur de forme" (*fill factor*) dérive de la représentation graphique. Il est défini par la relation suivante: 
$$ff = \frac{P_{max}}{V_{OC} \times I_{CC}} = \frac{V_m \times I_m}{V_{OC} \times I_{CC}}$$

Il est égal au rapport de la surface du rectangle  $P_{max}$  défini par la figure 6, sur celle du rectangle dont les cotés mesurent  $V_{OC}$  et  $I_{CC}$ . Plus ce paramètre est élevé, meilleure est l'efficacité de conversion. En dehors de ce point de fonctionnement  $P_M$  particulier, la diminution du courant par recombinaison intervient à des points de fonctionnement ayant  $V_x$  supérieur à  $V_M$  et des pertes par dissipation (effet joule) des résistances séries apparaissent dans le cas  $I > I_M$ .

### V.2.4 Le rendement, $\eta$

Le rendement,  $\eta$  des cellules PV désigne le rendement de conversion en puissance. Il est défini comme étant le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente,  $P_{in}$ .

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{ff \times I_{CC} \times V_{OC}}{P_{in}}$$

Ce rendement peut être amélioré en augmentant le facteur de forme, le courant de court-circuit et la tension à circuit ouvert. Le rendement de conversion est un paramètre essentiel. En effet, la seule connaissance de sa valeur permet d'évaluer les performances de la cellule.

### V.2.5 Le rendement quantique, $EQE$

Le rendement quantique est le rapport entre le nombre d'électrons dans le circuit externe et le nombre de photons incidents. Lorsque les photons perdus par réflexion (à la fenêtre de la cellule) et les photons perdus par transmission à travers toute l'épaisseur de la cellule (à cause de l'absorption incomplète) ne sont pas pris en compte, cette grandeur s'appelle alors le rendement quantique interne,  $IQE$  (internal quantum efficiency). Dans le cas contraire, ce paramètre s'appelle le rendement quantique externe,  $EQE$  (external quantum efficiency). Le rendement quantique externe est défini comme suit:

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

où  $\varphi(\lambda)$  est le flux lumineux incident,  $e$  la charge de l'électron et  $E_{ph}$  l'énergie du photon (avec  $E_{ph}(\lambda) = hc/\lambda$ ,  $h$  étant la constante de Planck,  $c$  la vitesse de la lumière et  $\lambda$  la longueur d'onde).

L'EQE est aussi désigné sous le terme d'IPCE (de l'expression anglaise Incident Photon to Current Efficiency). En remplaçant les trois constantes par leur valeur numérique, on obtient :

$$IPCE = 1,24 \times \frac{J_{CC}}{\varphi(\lambda) \times \lambda}$$

Où  $J_{CC}$  est exprimé en  $A \cdot cm^{-2}$ ,  $\varphi(\lambda)$  en  $W \cdot cm^{-2}$  et  $\lambda$ , en  $\mu m$ .

## **VI. LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES A BASE DE MATERIAUX MOLECULAIRES**

Dans ce type de cellules, les molécules sont déposées par évaporation sous vide. Il est possible de réaliser des systèmes mono-couche, type Schottky, ou multi-couche, type p-n ou p-i-n. Parmi le large éventail de composés organiques disponibles, nous nous limitons dans ce paragraphe à quelques familles de molécules que l'on retrouve régulièrement dans la composition des cellules photovoltaïques organiques. Le lecteur pourra se reporter à l'ouvrage de J.Simon et J.J.André qui présente de manière exhaustive les semiconducteurs moléculaires et leurs propriétés photovoltaïques [21].

Certaines petites molécules de faible masse moléculaire (dérivés de pérylène, phtalocyanines, pentacène, fullerène et ses dérivés... etc.) se comportent aussi comme des semi-conducteurs [22,23]. Ces molécules peuvent être de type *p* ou *n* suivant que les porteurs majoritaires sont respectivement des trous ou des électrons. Ces molécules ont l'avantage de pouvoir être déposées par évaporation sous vide ou à la tournette (si leur solubilité le permet). Parmi le large éventail de composés organiques disponibles, nous nous sommes limités à quelques familles de molécules que l'on retrouve régulièrement dans la composition des cellules photovoltaïques organiques.

Les molécules acceptrices d'électrons( types *n*) les plus connues et utilisées dans le domaine des dispositifs photovoltaïques sont les dérivés de fullerène. En plus d'être de bons accepteurs, ces matériaux possèdent de bonnes mobilités de charge, une grande stabilité, un caractère tridimensionnel et une bonne diffusion excitonique. Par ailleurs, certains sont commerciaux et peuvent être modifiés chimiquement. Par exemple, la mobilité des électrons du PCBM (phenyl-C<sub>61</sub>-butyric acid méthyl ester) a été évaluée entre  $2.10^{-3}$  et  $4,5.10^{-3}$   $\text{cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ . [24,25,26]. L'inconvénient de ces matériaux est leur faible absorption du spectre solaire ce qui limite leur participation à la génération d'excitons.

Les molécules à structure plane sont largement utilisées comme matériaux de type *p* ou *n*. Les dérivés de pérylène, et les phtalocyanines (Pc) appartiennent à ce type de molécules.

Quelque soit le type de cellules étudiés, les positions respectives des travaux de sortie des électrodes et les niveaux énergétiques HOMO et LUMO des matériaux organiques, apparaissent déjà comme des paramètres importants qui conditionnent le rendement quantique. C'est pourquoi de nombreux matériaux ont été synthétisés et présentés dans des structures en tant que matériaux transporteurs de trous (par exemple le PTCDA, Merocyanine, MPc...) ou transporteurs d'électrons (PTCDIa, PTCBI, PTCDIb, TPyP ...). Quelques molécules ayant donné des résultats remarquables sont représentées sur la figure 9.

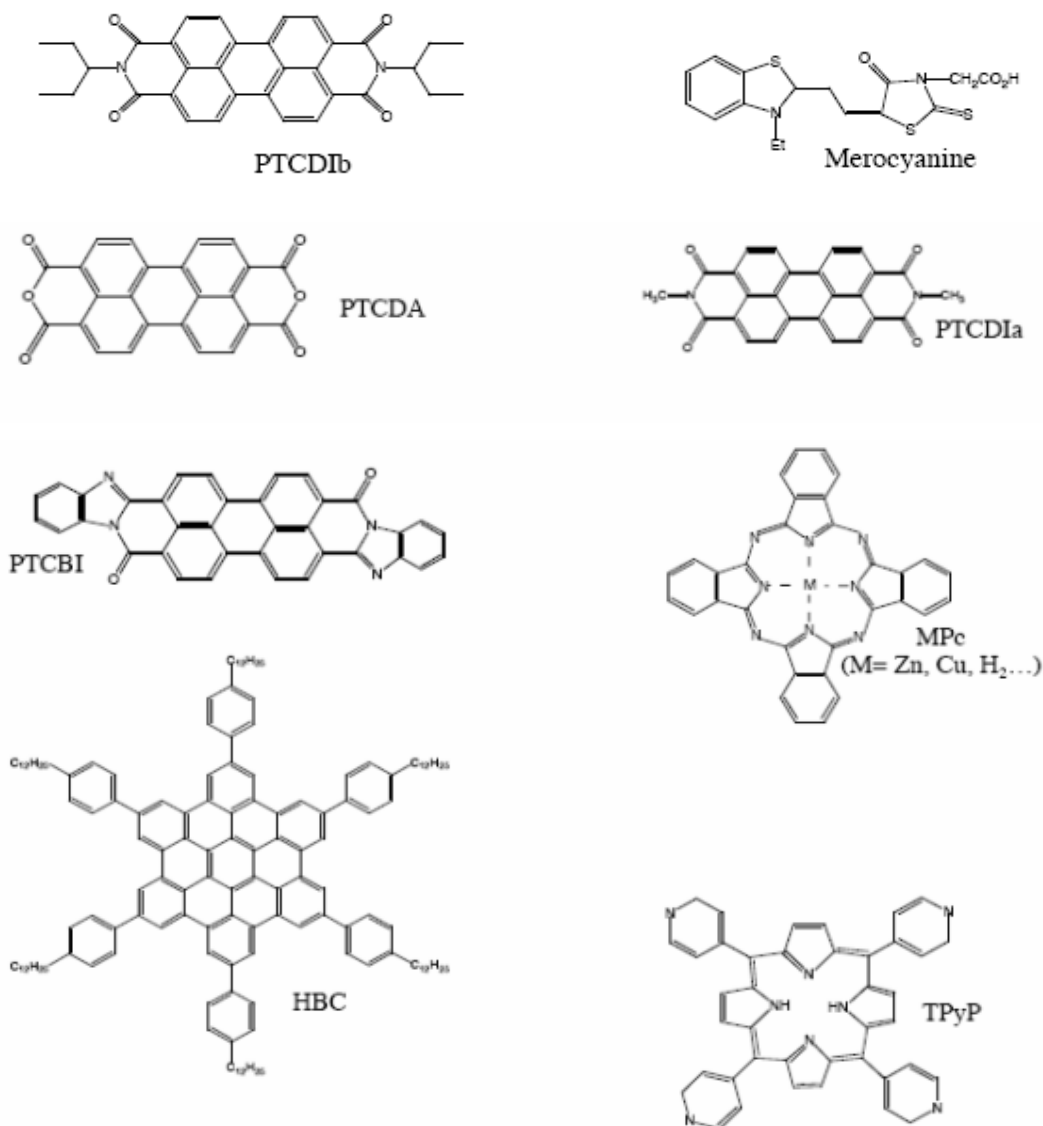
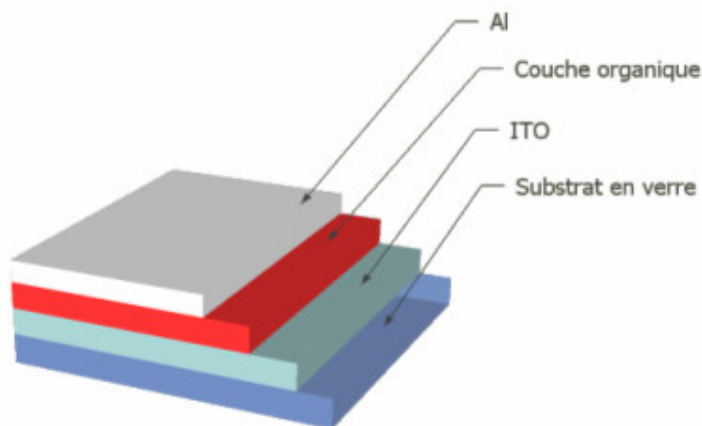


Figure 9 : Structures moléculaires de quelques matériaux organiques utilisés dans les cellules PV

## **VI.1 STRUCTURES MONO COUCHE DE TYPE SCHOTTKY**

La première génération de dispositifs photovoltaïques à base de matériaux organiques était composée de deux électrodes entre lesquelles était placée une molécule ou un polymère conjugué (figure 10). En 1978, A. K. Ghosh et al ont présenté une cellule photovoltaïque organique ayant un rendement de 0,7% sous le spectre AM1 [27,28].



*Figure 10 : structure d'une cellule PV monocouche*

En général, les cellules photovoltaïques organiques décrites comme étant de type Schottky se présentent sous la forme métal/ matériau organique/ métal ou ITO/ matériau organique/ métal. Les propriétés photovoltaïques dépendent alors fortement de la nature des électrodes. Le choix des métaux est déterminant pour réaliser un contact ohmique d'un côté et non ohmique de l'autre.

A. K. Ghosh et T. Feng ont démontré que 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 [28]. L'électron est transporté par l'aluminium et le trou par la couche organique de merocyanine.

Des structures monocouches présentant un rendement de conversion en puissance de 8% (sous illumination avec une lumière monochromatique de faible énergie) ont été reportées [29]. Cependant ces cellules étaient instables et le rendement chutait à 0,02% dès qu'on

augmentait l'intensité lumineuse. Il a été démontré par d'autres auteurs que le photocourant obtenu dans ce cas est dû à la photo-corrosion de l'aluminium [30,31].

Les rendements publiés pour ces structures sont faibles (inférieurs à 0,1% sauf [28]) 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. L'utilisation des hétérojonctions s'est avérée une solution pour pallier ces problèmes.

## **VI.2 STRUCTURES BICOUCHES A HETEROJONCTIONS P-N**

Dans la plupart des semi-conducteurs organiques, les excitons photogénérés sont fortement liés et ne se dissocient donc pas facilement. Cela limite l'utilisation de cellules organiques de type Schottky. L'idée a donc été d'associer deux matériaux possédant différents potentiels d'ionisation et affinités électroniques pour favoriser la dissociation des excitons à leur interface.

### **VI.2.1 Rappels sur la jonction PN**

Une homo jonction pn est constituée par la juxtaposition de deux régions de types différents d'un même monocristal de semiconducteur. La différence des densités de donneurs et d'accepteurs,  $N_d - N_a$ , passe d'une valeur négative dans la région de type p à une valeur positive dans la région de type n.

Les trous majoritaires dans la région de type p, diffusent vers la région de type n où ils se recombinent avec les électrons. Il en est de même pour les électrons, dans l'autre sens. La recombinaison des porteurs libres de part et d'autre de la jonction fait apparaître une charge d'espace résultant de la présence des donneurs et accepteurs ionisés, dont les charges proviennent de la diffusion de porteurs libres. Il s'établit alors au voisinage de la jonction, un champ électrique qui s'oppose à la diffusion de porteurs majoritaires. L'équilibre thermodynamique est établi lorsque la force électrique, résultant de l'apparition du champ, équilibre la force de diffusion résultant des gradients de concentration de porteurs libres. En conséquence, il se crée de chaque côté de la jonction une zone vide de charges majoritaires, appelée zone de déplétion, de largeur  $W$ . Le champ électrique interne  $E_{bi}$  est dirigé du SC-n vers le SC-p et s'oppose alors à la diffusion des autres électrons du SC-n. Hors de la zone de

déplétion, le champ électrique est considéré comme constant. A l'équilibre, la barrière de potentiel due au champ interne  $V_{bi}$  s'exprime alors par :

$$V_{bi} = \Phi_{sc-p} - \Phi_{sc-n}$$

$$\Phi_{sc-p} = \frac{W_{sc-p}}{q}, \text{ et } \Phi_{sc-n} = \frac{W_{sc-n}}{q}; \text{ où } W = \text{travail de sortie de Sc}$$

Les courants de diffusion et de dérives dans une jonction p-n à l'équilibre s'annulent. Les courants de diffusion sont composés du flux d'électrons (respectivement de trous) majoritaires du SC-n (resp. SC-p) allant vers le SC-p (resp. SC-n), qui peuvent surmonter la barrière  $V_{bi}$ . Les courants de dérive sont dus aux flux d'électrons minoritaires de SC-p (resp. de trous minoritaire du SC-n) qui descendent simplement cette même barrière pour aller vers le SC-n (resp. le SC-p).

Pour obtenir un courant dans une jonction p-n, il est nécessaire soit d'abaisser la barrière de potentiel en polarisant la jonction, ou soit d'apporter une énergie suffisante aux porteurs par voie thermique ou radiative pour générer à travers la bande interdite du SC, des porteurs dans les bandes permises et enfin de collecter ces charges avant leur recombinaison.

*VI.2.1.a Comportement de la cellule photovoltaïque éclairée*

Le schéma des bandes d'énergie (figure 11) représente l'état d'équilibre d'une jonction PN non éclairée.

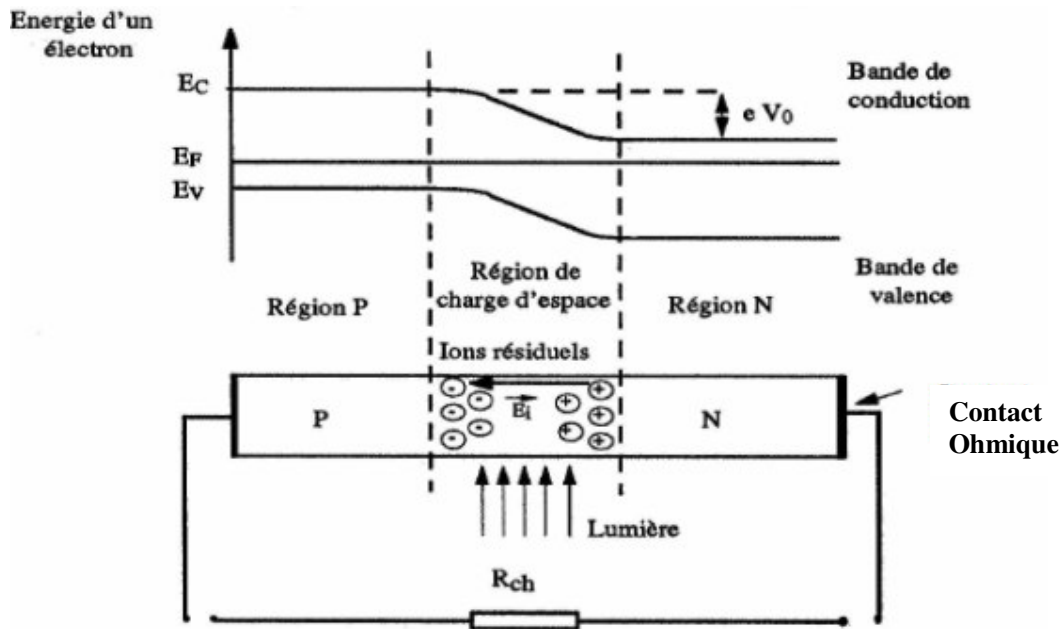


Figure 11 : Schéma des niveaux de la jonction p-n à l'équilibre

En pratique, la cellule est "bouclée" sur une résistance  $R_{ch}$  où est dissipée la puissance utile fournie.

En fonctionnement, la lumière incidente génère des paires électron-trou; le champ interne  $E_i$  dans la région de charge d'espace va séparer et collecter les paires électron-trou photogénérées. Les porteurs majoritaires (électrons dans le matériau N, trous dans le matériau P) sont repoussés de la zone de charge et s'arrêtent rapidement dans les zones mortes P et N où le champ est nul. Les porteurs minoritaires au contraire sont accélérés par le champ  $E_i$  et traversent la zone de charge d'espace, provoquant le passage du courant électrique de la région N vers la région P (à l'intérieur de la cellule). La zone P est portée à un potentiel positif par rapport à la région N à cause de la circulation du courant dans la résistance  $R_{ch}$ .

Si l'on considère, en première approximation, que les chutes de tension dans les régions quasi neutres P et N sont nulles, la différence de potentiel aux bornes de la charge se retrouve aux extrémités de la zone de transition. Dans le cas d'une résistance de charge  $R_{ch}$  très grande, rendant le courant négligeable, on est dans les conditions de circuit ouvert : la tension aux bornes de la cellule  $V_{CO}$  est alors maximale.

Les cellules PVs organiques de type bicouche évaporées ont été étudiées depuis près de trois décennies [21,32,18]. La structure d'une cellule bicouche est représentée sur la figure 12.

L'introduction rapide d'un deuxième film a permis de créer une hétérojonction de type donneur-accepteur prise en sandwich entre les deux électrodes. L'origine de la tension en circuit ouvert est ici attribuée à l'asymétrie des électrodes [33] ou/et à la différence entre le potentiel d'ionisation du donneur diminué de l'affinité électronique de l'accepteur. Pour se placer dans le cas d'une hétérojonction de type p-n, les électrodes sont choisies de telle sorte que l'on obtienne des contacts ohmiques avec les films organiques. L'ITO est souvent utilisé comme anode semi transparente car il présente, d'une part, une transparence de plus de 85% dans le visible et, d'autre part, un contact ohmique avec certains matériaux transporteurs de trous. La cathode est constituée de métaux comme l'aluminium ou l'argent qui permettent d'obtenir un contact ohmique avec certains matériaux de type n [34,35]



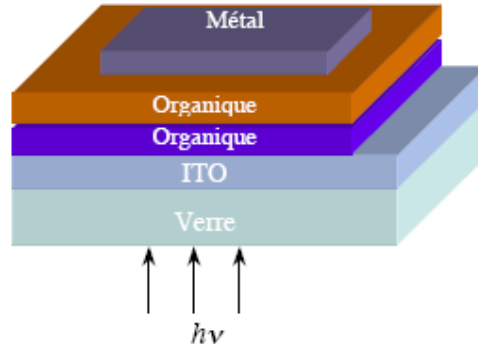


Figure 12 : Configuration de la structure d'une cellule PV bicouche

La plupart des premières études ont porté sur des diodes à base de phthalocyanines et de pérylènes, faisant suite à la performance de la diode de C.W. Tang de Eastman Kodak en 1986. La cellule réalisée par C.W. Tang [18] à base de phthalocyanine de cuivre et de dérivé de pérylène pris en sandwich entre des électrodes d'ITO et d'argent affiche un rendement de conversion de 1% sous 75mW/cm<sup>2</sup> (AM2).

Au début des années 80, des efforts se sont multipliés pour produire des cellules PV organiques de bon rendement. Y. Harima et al.[34] ont étudié une cellule PV bicouche en utilisant les matériaux ZnPc et TPyP (Figure 12) avec comme structure Au/ ZnPc/ TPyP/ Al. Contrairement aux cellules monocouches de type Schottky, cette cellule présente une meilleure correspondance spectrale par rapport au spectre du soleil et un rendement de 2% sous illumination par une lumière monochromatique (430 nm) de faible énergie (10 μW/cm<sup>2</sup>).

Ce n'est qu'en octobre 1985 que C.W. Tang a décrit une cellule PV bicouche composée du CuPc et PTCBI (Figure 12) ayant un rendement proche de 1% sous le spectre AM2 et un facteur de forme de 0,65 [18]. Il est montré dans cette publication que les deux matériaux organiques contribuent à la génération du photocourant avec un maximum d'efficacité qui se situe à l'interface entre les deux couches organiques. L'amélioration du rendement est interprétée par une dissociation plus efficace des excitons à l'interface où règne un important champ électrique.

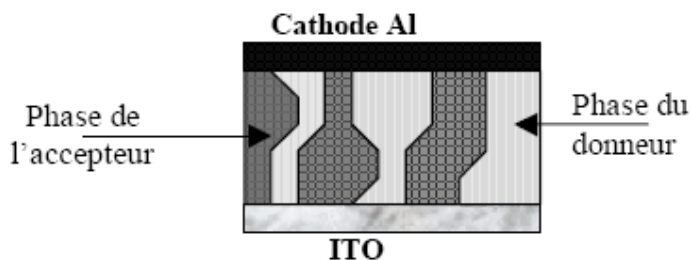
Aujourd'hui, malgré les grandes avancées publiées sur les propriétés optoélectroniques et structurales des cellules organiques, leur rendement reste faible par rapport à celui de leurs homologues inorganiques. Le facteur principal qui limite ce rendement n'est pas encore bien

défini. Certains auteurs l'attribuent aux faibles longueurs de diffusion des excitons dans ces matériaux [36,37]; dans ce cas, seule une faible épaisseur proche de l'interface organique/organique participe à la génération du photocourant. D'autres auteurs ont reporté que les faibles valeurs des mobilités de porteurs sont responsables des recombinaisons avant leur collecte par les électrodes (les mobilités des porteurs sont inférieures  $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [37]).

### **VI.3 STRUCTURE A HETEROJONCTION EN VOLUME- MELANGE DE DONNEUR ET D'ACCEPTEUR**

L'effet photovoltaïque est ici généré par un transfert d'électrons photo induit d'une molécule de type donneur vers une molécule acceptrice telle que le fullerène ( $\text{C}_{60}$ ) (Figure 13) le tout contenu dans une seule couche active [38].

Dans la structure à hétérojonction en volume, la multiplication des interfaces entre le donneur et l'accepteur permet une dissociation des excitons dans l'ensemble du volume de la couche active, alors que dans le cas des structures bicouches une seule interface plane intervient entre le donneur et l'accepteur. L'intérêt majeur de l'utilisation des mélanges est d'augmenter la surface de contact entre le donneur et l'accepteur. L'utilisation d'un film mince composé d'un mélange donneur/accepteur en volume a permis d'améliorer significativement les performances des cellules photovoltaïques organiques [39].



*Figure 13 : Schématisation d'une structure à hétérojonction dans le volume*

Les structures interpénétrées constituées de mélange phtalocyanine :  $\text{C}_{60}$  ont été largement étudiées [40,41,42,43].

Un rendement de 5% est obtenu par J. Xue et al [44] avec une structure interpénétrée  $\text{CuPc}:\text{C}_{60}$  insérée entre deux couches vierges de  $\text{CuPc}$  et de  $\text{C}_{60}$ . Dans ce cas ils ont isolé le

mélange CuPc:C<sub>60</sub> 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 : C<sub>60</sub> (10 nm 1 :1)/ C<sub>60</sub> (35 nm)/ BCP (10 nm)/ Ag (100 nm). Ils ont obtenu dans ce cas un FF de 0.61, un J<sub>CC</sub> de 18 mA/cm<sup>2</sup> et un V<sub>CO</sub> de 0.54 V.

En fait une cellule interpénétrée sans la couche vierge de CuPc a été réalisée par la même équipe [45]. Ils ont obtenu dans ce cas un rendement de 3.5 % avec la structure ITO/ CuPc:C<sub>60</sub> (33 nm 1 :1)/ C<sub>60</sub> (10 nm)/ BCP (7,5 nm)/Ag. L'insertion des couches vierges de CuPc et de C<sub>60</sub> 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 (C<sub>60</sub>) par 5,6,11,12-tetraphénylanphthacène (rubrene) [46].

Les rendements actuels de conversion d'énergie restent faibles à cause d'une faible mobilité des charges dans les solides organiques, même si les couches sont aussi fines que possible. Pour leur part, les polymères conjugués présentent une meilleure mobilité, et reportent de ce fait de meilleurs rendements. En dopant le CuPc par le rubrene, ils ont obtenu dans ce cas un J<sub>CC</sub> de 22,9 mA/cm<sup>2</sup>, un V<sub>CO</sub> 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 C<sub>60</sub> n'absorbent pas.

En dopant le C<sub>60</sub> 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 C<sub>60</sub> dopé rubrene : ITO/ CuPc (10 nm) /50% rubrene:CuPc

(10 nm) /50% rubrene:C<sub>60</sub> (10 nm)/C60 (30 nm)/BPhen (5 nm) /Al. Dans ce cas ils ont obtenu le meilleur rendement de 5,58 %.

## **VII. LES CELLULES A BASE DE MATERIAUX POLYMERES**

Les matériaux utilisés dans la couche active des cellules photovoltaïques organiques peuvent être des polymères, des oligomères, des « petites molécules », ... Ils doivent cependant tous posséder un système  $\pi$  conjugué, permettant d'absorber dans le visible et de créer des charges, puis permettant de les transporter. D'autre part, ces matériaux doivent pouvoir être facilement mis en oeuvre par voie humide (dépôt d'une solution sur un substrat) ou par évaporation sous vide.

Les polymères ont souvent une bonne stabilité thermique et ils sont réputés pour leur aptitude à être facilement déposés (à la tournette) sur de grandes surfaces ; en contre partie, ils nécessitent l'usage de solvants, qui rendent délicate la réalisation de structures multicouches polymères de bonne qualité [47]. L'utilisation des polymères conjugués dans les cellules photovoltaïques a été largement étudiée. Ces polymères agissent comme des semi-conducteurs à gap direct et peuvent être dopés en contrôlant leurs conductivités sur une gamme de 10 à 15 ordres de grandeur [48]. De la façon plus simple, un système est dit conjugué lorsqu'il est constitué par un ensemble alterné de simple et double liaisons.

La possibilité de développer des systèmes photovoltaïques polymères bon marché, faciles à fabriquer, souples et légers a suscité ces dernières années de nombreuses recherches.

Les travaux sur les polymères conjugués ont débuté à la fin des années 70 notamment par Heeger, MacDiarmid et Shirakawa [49] grâce à leurs travaux de recherches sur le polyacétylène. L'ensemble de leurs études leur a d'ailleurs valu le prix Nobel de Chimie en 2000 [50].

Les polymères conjugués sont constitués d'une chaîne principale comportant une alternance de simples et de doubles liaisons permettant une délocalisation des électrons. A l'état neutre, ces polymères conjugués ne sont pas conducteurs électroniques. En effet, pour

permettre une mobilité des charges, il faut qu'un électron  $\pi$  puisse occuper une orbitale vide de la bande de conduction (le gap moyen des polymères conjugués est entre 2 et 3 eV). Avec ces valeurs de gap, la conductivité intrinsèque des polymères conjugués est très faible. Mais, Elle peut atteindre plus de  $10^4 \text{ S.cm}^{-1}$  après une réaction de dopage d'un polyacétylène hautement orienté [51,52].

Lorsqu'ils sont rendus solubles par la présence de substituants, l'utilisation des polymères conjugués présente un grand intérêt en raison de la simplicité des techniques de mise en oeuvre employées pour réaliser des dispositifs photovoltaïques. En effet, les films de polymères conjugués sont alors élaborés par voie humide, techniques peu coûteuses: tournette ou sérigraphie. Plusieurs types de polymères ont été utilisés. En raison de ses propriétés de fluorescence, le poly (paraphénylènevinylène) PPV (et ses dérivés) a d'abord été utilisé dans les dispositifs organiques électroluminescentes [53,54] avant d'être étudié pour la conversion de l'énergie solaire [55]. Le polymère étant très faiblement soluble, sa mise en oeuvre en couche mince peut être réalisée à partir d'un précurseur soluble (polyélectrolyte) déposé sur le support solide. Après un traitement thermique conduisant à une réaction d'élimination du groupement sulfide, le PPV est obtenu sous forme de film [56,57].

Les poly (alkylthiophènes) (PAT) et leurs dérivés sont également beaucoup utilisés. La synthèse de Mac Cullough ou de Rieke conduit à des (PAT) régioréguliers en couplage tête à queue [58,59].

Pour optimiser l'absorption du spectre solaire par le polymère conjugué, Brabec et coll. ont montré l'intérêt de synthétiser des polymères de faibles gaps.

Pour s'approcher de rendements de l'ordre de 10%, un polymère possédant un gap de 1,8 eV semble particulièrement approprié [2].

La figure 14 représente certains des polymères souvent rencontrés dans la littérature et ayant contribué à la réalisation de cellules PV avec les rendements de conversion plus élevés.

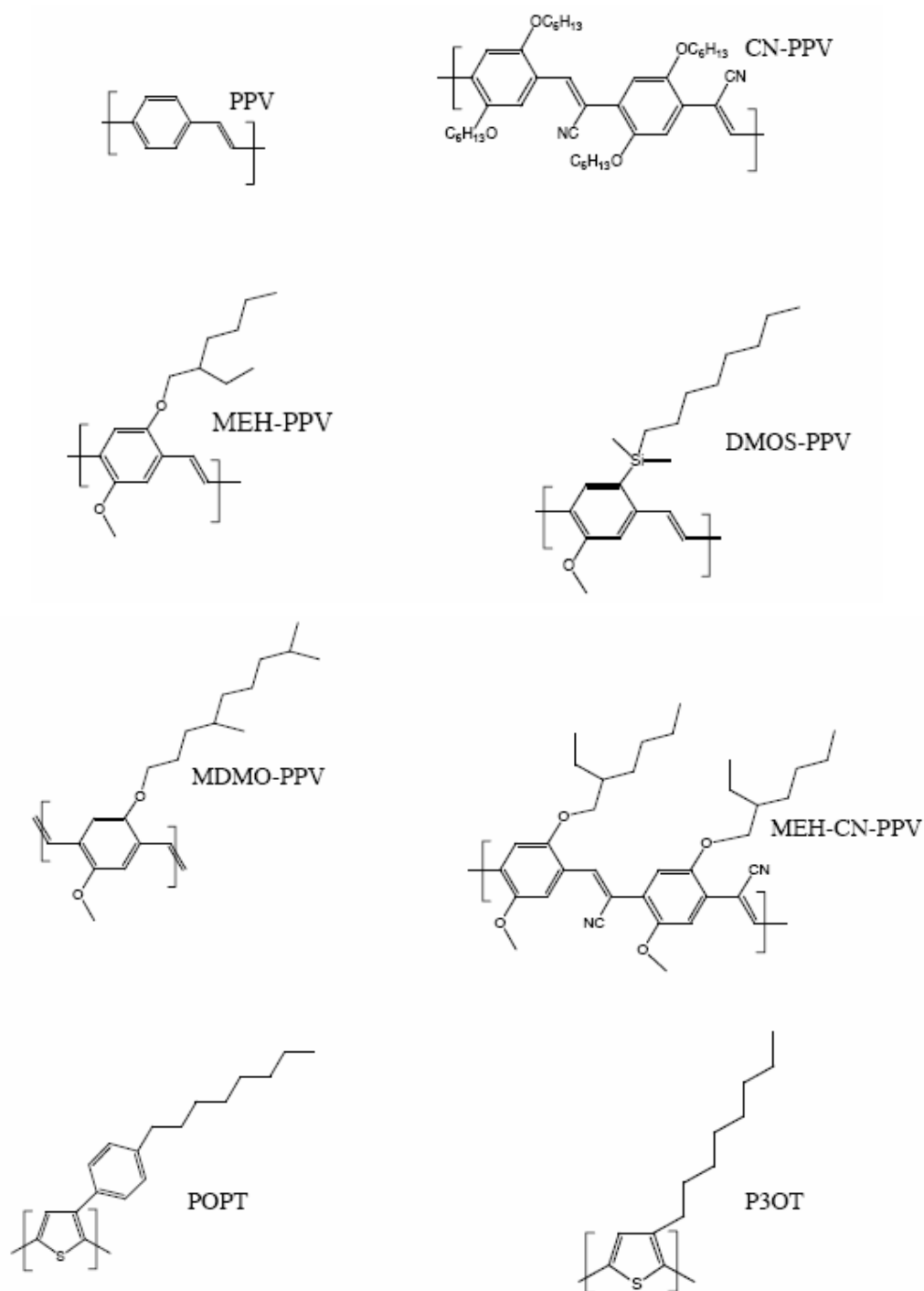


Figure 14 : Les matériaux polymères utilisés dans les cellules photovoltaïques

### **VII.1 JONCTION SCHOTTKY**

Ces structures sont formées en utilisant un polymère conjugué pris en sandwich entre deux électrodes (métal ou ITO). Un des contacts métal/organique présente un comportement non ohmique. L'interface non ohmique entre le polymère conjugué et le métal est un facteur qui détermine les propriétés des cellules. La modification de la structure chimique et électronique du polymère à l'interface (où sont dissociés les électrons et trous) est un facteur qui limite le rendement, la stabilité et la durée de vie de ce genre de cellules. En outre, l'hétérogénéité de la distribution des dopants et leur accumulation à l'interface métal/polymère contribue à la décroissance du rendement [60].

Les premières études ont commencé au début des années 1980 avec le polythiophène et ses dérivés [61]. Les caractéristiques courant-tension des structures à base de ces matériaux présentent un comportement non linéaire. Cependant ces composants sont instables et présentent des rendements inférieurs à 0,001%, sous des éclairagements de 0,5 à 5 mWcm<sup>-2</sup> et qui de plus diminuent lorsqu'on augmente l'intensité lumineuse.

Des cellules photovoltaïques de structure sandwich dans lesquelles le PPV est placé entre une électrode d'ITO et une électrode d'aluminium ont montré un caractère photovoltaïque sous illumination de 100 mW/cm<sup>2</sup> avec une tension de circuit ouvert de 1V, un courant de court circuit de 1mA/cm<sup>2</sup> et un rendement de conversion de 0,1% [62]. Dans ce cas la génération du photocourant a été attribuée à l'interface Al/PPV. Cependant, le problème d'augmentation des résistances séries, causé par les faibles mobilités des porteurs, limite le courant de court-circuit et par la suite le rendement.

Les cellules de type Schottky à base de PAT ont été étudiées par Glenis et coll. [63,64,65]. Par exemple, le dépôt de la couche de PAT obtenu par voie électrochimique sur une électrode d'or conduit à un rendement de conversion de 4% sous un éclairement monochromatique (470 nm) avec une intensité d'éclairage de 0,8 mW/cm<sup>2</sup>.

## **VII.2 STRUCTURE A HETEROJONCTION EN VOLUME- MELANGE DE DONNEUR ET D'ACCEPTEUR**

L'effet photovoltaïque observé dans le début des années 1990 est ici généré par un transfert d'électrons photo-induit d'un polymère conjugué semiconducteur de type donneur vers un polymère conjugué de type accepteur ou avec des molécules telles que Buckminsterfullerène,  $C_{60}$  (Figure 13). Cet effet a été observé dans le début des années 1990 [66]. Des études menées indépendamment à Santa Barbara et à Osaka ont démontré que le mélange des polymères conjugués avec le  $C_{60}$  permet un transfert ultrarapide et réversible des électrons du polymère conjugué vers le  $C_{60}$  à l'état solide [67]. Le film composite favorise la proximité des deux éléments et multiplie les interfaces entre donneurs et accepteurs. Les charges générées sont ainsi très proches d'un site de séparation.

A partir de 1994, Yu et coll. proposèrent d'associer sous forme de mélange le poly-1,4-(2-méthoxy-5-éthylhexyloxy) phénylènevinylène) (MEH-PPV) et le fullerène ( $C_{60}$ ) [68]. Cette cellule permet d'obtenir un rendement de conversion de 2,9 % sous un éclairage monochromatique de 20 mW/cm<sup>2</sup> d'intensité.

Des études ont démontré que le mélange d'un polymère conjugué avec le  $C_{60}$  permet un transfert ultrarapide (de l'ordre de  $10^{-12}$  s) des électrons du polymère conjugué vers le  $C_{60}$  à l'état solide [69]. Le rendement quantique de séparation des charges photo générées entre le donneur et l'accepteur est proche de l'unité car le temps de transfert de charge dans ces systèmes est mille fois plus rapide que celui d'une recombinaison radiative ou non radiative [26,70]. Par ailleurs, l'augmentation de la zone interfaciale entre le donneur et l'accepteur représente un bon moyen pour limiter les pertes par recombinaison des excitons photo générés loin de l'interface. D'où l'idée d'élaborer des réseaux interpénétrés en contrôlant la morphologie de séparation de phase.

Les premières études faites par Shaheen, Sariciftci et coll. sur des mélanges de dérivés de polyphénylènevinylène et de  $C_{60}$  ont mis en évidence l'influence de la taille des domaines sur l'efficacité des dispositifs [71]. Dans ce cas, la qualité du mélange entre deux matériaux renfermant respectivement un groupement donneur et accepteur joue un rôle clé dans l'efficacité de conversion de la cellule solaire. Ils ont montré qu'une ségrégation de phase



limitée pouvait être obtenue en jouant sur la nature du solvant de dépôt. Il est également possible de réaliser un traitement thermique et électrique supplémentaire pour améliorer encore les performances des dispositifs en modifiant la morphologie du mélange [72,73,74].

Les cellules basées sur les réseaux interpénétrés nécessitent une bonne connectivité des matériaux donneurs et accepteurs avec leur électrode respective. La composition du mélange et la morphologie du réseau sont primordiaux pour obtenir un rendement de conversion élevé. Pour améliorer le rendement de conversion de ces structures et les rendre commercialement compétitives, certaines techniques ont été utilisées. Par exemple la modification de la morphologie de la structure est obtenue en utilisant le chlorobenzène comme solvant au lieu du toluène [14].

Dans le cas de mélanges P3HT/PCBM, l'augmentation des performances des cellules solaires après traitement thermique a été attribuée à une modification de la morphologie du polythiophène qui évolue vers des domaines de structure fibrillaire dont la mobilité des trous est augmentée [75]. Des rendements de près de 5% ont été récemment obtenus pour ces mélanges [76,77,78]. Par ailleurs, l'association de deux polymères fut introduite en 1995 par Hu, Hall et coll. [79]. Des mélanges de copolymère de fluorène ont également été suggérés pour réaliser des hétérojonctions volumiques [80].

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 % [81]. 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-hexylthiophene) (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 surcassement  $\pi\pi^*$  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 [82].

Dans l'idéal, la morphologie d'une cellule à hétérojonction volumique est schématisée figure 15.

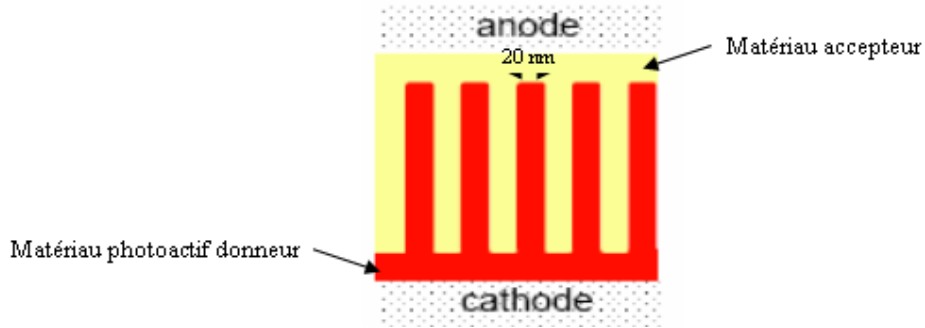


Figure 15 : Schéma de la morphologie idéale d'une cellule à hétérojonction volumique.

La couche active est composée de deux phases (matériau donneur et matériau accepteur) comme deux peignes enchevêtrés en trois dimensions. La taille des dents du peigne pour le matériau photoactif (dans notre cas le matériau donneur) doit être de l'ordre de la longueur de diffusion des excitons à savoir 10-20 nm. Pour l'autre matériau, ici le matériau accepteur, il suffit d'avoir une continuité du peigne. L'idéal est donc d'avoir la plus grande densité possible de colonnes de 20 nm de diamètre du matériau donneur qui préserve une bonne morphologie et une continuité des colonnes du matériau accepteur.

Néanmoins aujourd'hui les morphologies optimisées des couches actives des réseaux interpénétrés ressemblent plus au schéma Figure 16.

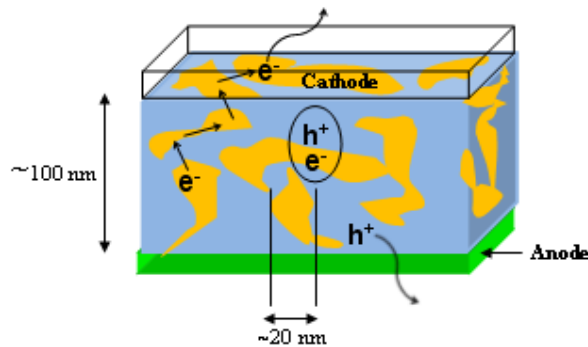


Figure 16 : Schéma de la morphologie optimisée d'une cellule à hétérojonction volumique

## **VIII. GENERALITES SUR LES NANOTUBES DE CARBONE**

Notre travail expérimental a consisté pour partie à introduire des nanotubes de carbone dans la couche active des cellules solaires organiques, afin d'en améliorer leur performance sous illumination (voir chapitre IV). Nous consacrons donc cette partie à la présentation de ces nanomatériaux aux propriétés physiques originales.

Puisque les propriétés électriques qui nous intéressent pour cette étude sont grandement influencées par la structure de ces nanotubes, nous présentons d'abord les diverses formes que peuvent prendre ces nano objets. Nous présenterons ensuite quelques méthodes d'élaboration de ces matériaux pour terminer par leurs propriétés mécaniques et électroniques.

Le carbone est un atome surprenant, capable de se lier d'une manière variée à un grand nombre d'atomes différents, ce qui lui permet d'offrir des possibilités de synthèse fascinantes. Il doit cette versatilité à sa structure électronique particulière [ $1s^2 2s^2 2p^2$ ]. Ses orbitales atomiques sont capables de s'hybrider avec d'autres atomes, de carbone ou des hétéroatomes, pour former des orbitales moléculaires de type  $sp^1$ ,  $sp^2$  ou  $sp^3$ , ce qui confère au carbone un caractère bi-, tri- ou tétra-valent. En effet la force de liaison entre les électrons de valence dans l'orbitale  $n=2$  extérieure est plus faible que celle de l'orbitale  $1s^2$ , ce qui permet ce mélange ou hybridation des électrons. Il est donc possible de rencontrer des structures carbonées monodimensionnelles, bidimensionnelles ou tridimensionnelles. La seule forme thermodynamiquement stable du carbone est le graphite hexagonal. Les autres formes allotropiques du carbone sont métastables dans les conditions normales de température et de pression.

Parmi les trois formes allotropiques du carbone (graphite, diamant, fullerène), c'est le graphite qui est thermodynamiquement la forme la plus stable et la plus abondante. Il est exclusivement constitué de carbone à caractère  $sp^2$ . Celui-ci, lié à trois atomes voisins, s'organise sous la forme de plans hexagonaux, appelés plans de graphène (Figure 17). Ces plans, faiblement liés entre eux par des forces de Van der Waals, forment par empilement, la structure graphitique (distance inter-plan : 3,4 Å).

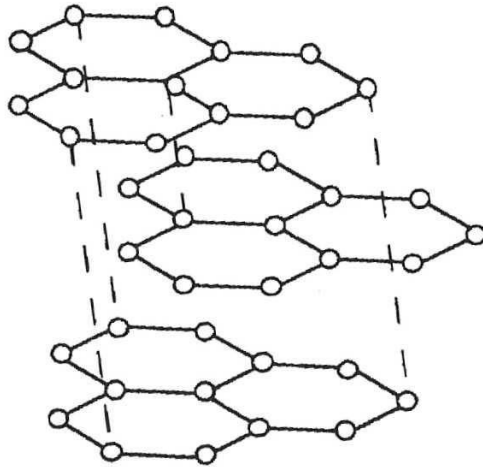


Figure 17 : Structure cristallographique du graphite

Le graphite est un bon conducteur. Tous les carbones sont hybridés  $sp^2$ , autorisant ainsi une délocalisation des électrons  $\pi$  et la conduction électrique au sein d'un plan. Bien qu'il n'y ait pas de gap dans sa structure de bandes (la bande de conduction recouvre la bande de valence de 36 meV) [83], le graphite ne conduit pas aussi bien que les métaux à cause de sa faible densité de porteurs de charges [84]. Il s'agit donc d'un conducteur non-métallique, parfois appelé aussi semi métal.

### **VIII.1 DU FEUILLET DE GRAPHENE AU NANOTUBE DE CARBONE**

Un nanotube de carbone (CNT) est composé d'un ou de plusieurs feuillets graphitiques, enroulés suivant un cylindre.

Le tableau 1, compilé par Saito et coll. [85], illustre certains des paramètres physiques donnés pour les isomères rendus possible par les différentes hybridations du carbone.

<b>Dimension</b>	<b>0-D</b>	<b>1-D</b>	<b>2-D</b>	<b>3-D</b>
	C <sub>60</sub>	Carbon nanotube	Graphite	Diamond
Hybridization	sp <sup>2</sup>	sp <sup>2</sup>	sp <sup>2</sup> (sp)	sp <sup>3</sup>
Density (g/cm <sup>3</sup> )	1.72	1.2-2.0	2.26	3.515
Bond Length (Å)	1.4	1.44	1.42	1.54
Electronic properties	Semiconductor E <sub>g</sub> =1.9 eV	Metal or Semiconductor	Semi-metal	Insulator E <sub>g</sub> =5.47 eV

*Tableau 1. Paramètres de l'atome de carbone dans différents matériaux [87]*

Les nanotubes de carbone ont été identifiés pour la première fois en 1991 par Sumio Iijima [86] alors qu'il observait par microscopie électronique à transmission à haute résolution les sous-produits, présents sous forme de suie, de fullerènes (molécules constituées uniquement d'atomes de carbone disposés aux sommets d'hexagones et pentagones, dont le C<sub>60</sub> est la plus petite et aussi la plus stable [87]) synthétisés par la méthode dite de l'arc électrique [88,89]. Dans cette suie, il a clairement mis en évidence la présence de tubes constitués uniquement de carbone graphitique, de quelques nanomètres de diamètre. Ces « nano » tubes étaient en fait constitués de plusieurs tubes imbriqués les uns dans les autres.

En 1993, des nanotubes de carbone monoparois ont été synthétisés par la même méthode, en ajoutant des catalyseurs métalliques dans les électrodes de carbone entre lesquelles se produit l'arc électrique [90,91].

Il existe une infinité de configurations possibles des nanotubes. Elles sont définies par un vecteur de chiralité noté **C** ou bien par un angle d'hélicité  $\theta$  et un diamètre (figure 18).

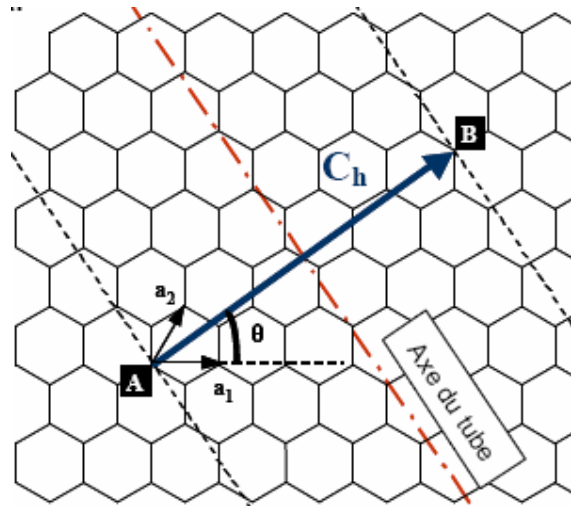


Figure 18 : Formation d'un NTC à partir d'une feuille de graphène

Où  $C_h$  est exprimé dans la base définie par les vecteurs primitifs du réseau de la feuille de graphène ( $a_1$  et  $a_2$ ) et correspond au vecteur  $\mathbf{AB}$  des deux noeuds qui se superposent par enroulement.

Aujourd'hui, on distingue deux sortes de nanotubes :

- les nanotubes monoparois ou monofeuillet
- les nanotubes multiparois ou multifeuillets

## **VIII.2 NANOTUBES MONOFEUILLETS**

Les nanotubes de carbone monofeuillet (SingleWall NanoTube en anglais, SWNT) ont été découverts en parallèle par Béthune [93] et Iijima [92] en 1993.

Un nanotube monofeuillet se construit par la pensée en enroulant une feuille de graphène sur elle-même, de manière à former un cylindre unique. Nous obtenons alors un nano-objet unidimensionnel. Les atomes de carbone restent dans un état d'hybridation  $sp^2$  (du moins pour les nanotubes classiques, le cas des tubes de petits diamètres étant particulier). Le nanotube idéal ainsi formé présente deux extrémités, qui peuvent être fermées par deux dômes, comme des demi-fullerènes, mais pouvant comporter des défauts dans le cas d'un nanotube réel. L'enroulement de la feuille de graphène va définir une fois pour toutes les structures et les propriétés du nanotube formé. Imaginons un instant une feuille de graphène (figure 19).

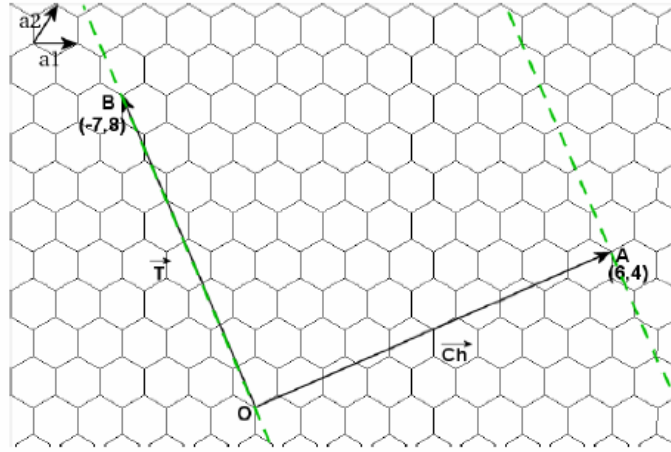


Figure 19 : Plan de graphène : création d'un tube (6,4)

Repérons un atome de carbone sur cette feuille, et notons-le O. Il est possible de former un nanotube monofeuillet en faisant correspondre l'atome O avec un autre atome A en enroulant la feuille de graphène, de manière à former un cylindre. La surface déroulée de ce cylindre est délimitée par les deux lignes pointillées. Notons que l'axe du cylindre est perpendiculaire au vecteur  $O\vec{A}$ . Le vecteur  $O\vec{A}$  est appelé vecteur chiral, et noté  $C\vec{h}$ . Un autre vecteur important pour la structure du nanotube est le vecteur de translation  $\vec{T}$ , colinéaire à l'axe du nanotube, qui joint deux atomes de carbone équivalents.

Les vecteurs  $C\vec{h}$  et  $\vec{T}$  définissent la maille du nanotube de carbone monofeuillet.

Le vecteur  $C\vec{h}$  est une combinaison linéaire des vecteurs de base du graphène  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  :

$$C\vec{h} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$$

Où (n,m) est un couple de nombres entiers. Ce couple (n,m) définit entièrement la structure du nanotube.

Il existe deux bases possibles pour définir des coordonnées sur un plan hexagonal comme le graphène. L'angle entre les vecteurs de base  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  peut être de  $60^\circ$  ou de  $120^\circ$ . Hamada [92] a utilisé une base de  $120^\circ$  pour définir les coordonnées des nanotubes, tandis que Dunlap [93] a utilisé une base de  $60^\circ$ . La notation à deux indices retenue aujourd'hui utilise la base de  $60^\circ$  de Dunlap, mais est appelée, abusivement, *relation de Hamada*.

L'angle  $\theta$  entre  $C\vec{h}$  et le vecteur de base  $\vec{a}_1$  est appelé angle chiral. Les nanotubes se divisent en deux familles : les nanotubes chiraux, et les nanotubes non chiraux. Les nanotubes

non chiraux possèdent une symétrie miroir, ce qui n'est pas le cas des nanotubes chiraux. Les hexagones dessinent une hélice sur la surface du nanotube (Figure 20). Certains auteurs ont proposé de classer les nanotubes suivant leur hélicité.

Il existe trois hélicités différentes :

$\theta = 0^\circ$  ( $n=0$  ou  $m=0$ ), le nanotube est non chiral, de type zigzag,

$\theta = 30^\circ$  ( $n=m$ ), le nanotube est non chiral, de type chaise,

$0 < \theta < 30^\circ$ , le nanotube est chiral.

Le nom des deux types de nanotubes non chiraux (chaise et zigzag) provient de la forme dessinée par une couronne d'atomes du nanotube (Figure 20 et Figure 21).

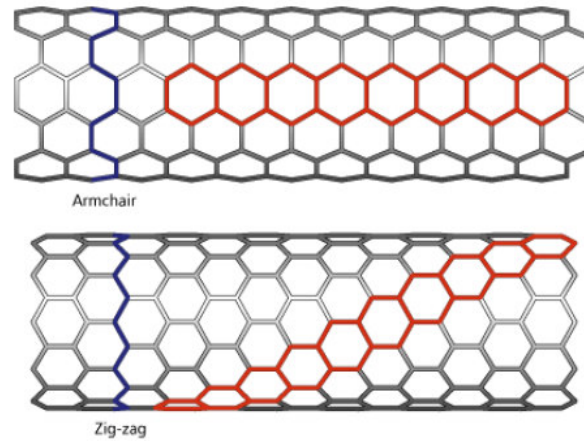


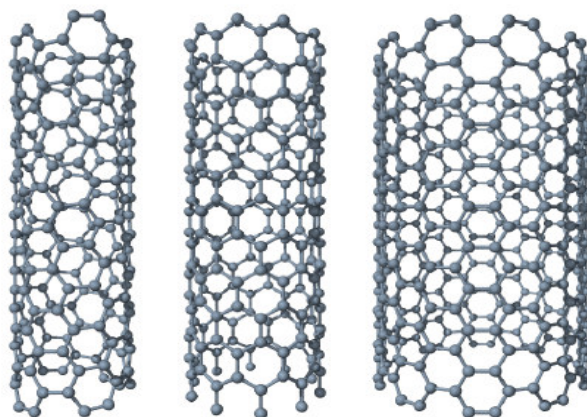
Figure 20 : Exemple d'hélices dessinées à la surface des nanotubes

Il existe un certain nombre de relations permettant de calculer diamètre, hélicité, etc. à partir de la seule connaissance du couple ( $n,m$ ) [94] :

$$\begin{aligned} \text{Vecteur } \vec{Ch} : \quad & \|\vec{Ch}\| = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm} \\ \text{Diamètre du nanotube :} \quad & d_t = a \frac{\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi} = a_{c-c} \frac{\sqrt{3}\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi} \\ \text{Angle chiral :} \quad & \theta = \arctan \frac{\sqrt{3}}{m} m = \arccos \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \\ \text{Nombre d'atomes par maille :} \quad & N = 4 \frac{n^2 + m^2 + nm}{d_R} \end{aligned}$$

où  $a$  est le paramètre de maille de la feuille de graphène (2,45 Å) et  $a_{c-c}$  la longueur de la liaison carbone carbone (1,42 Å).





*Figure 21 : Nanotubes de carbone monofeuillet. Gauche : Nanotube chiral (6,4). Centre : Nanotube (10,0) zig-zag (notez la découpe transversale du tube en forme de zig-zag). Droite : Nanotube (10,10) chaise (notez la découpe transversale du tube en forme de chaise). Tous les nanotubes sont représentés à l'échelle (1 nm = 3,2 cm).*

### **VIII.3 NANOTUBES MULTIFEUILLETS**

Ce type de nanotubes fut mis en évidence par Sumio Iijima en 1991 [95], dans le produit d'évaporation du graphite par arc électrique.

Les nanotubes multifeuillets (Multi Wall NanoTube, MWCNT) sont constitués de plusieurs nanotubes monoparois concentriques (figure 22). La plupart du temps ces couches sont incommensurables (perte de périodicité radiale). En conséquence, on peut s'attendre à ce que la délocalisation de la charge dans la direction radiale soit inhibée. Le diamètre du plus petit tube interne détermine la taille du canal central du nanotube. Le diamètre interne d'un nanotube multifeuillet est de l'ordre de deux nanomètres, tandis que le diamètre externe est de l'ordre d'une vingtaine de nanomètres. Cependant, les diamètres des nanotubes multifeuillets peuvent aller jusqu'à la centaine de nanomètres.

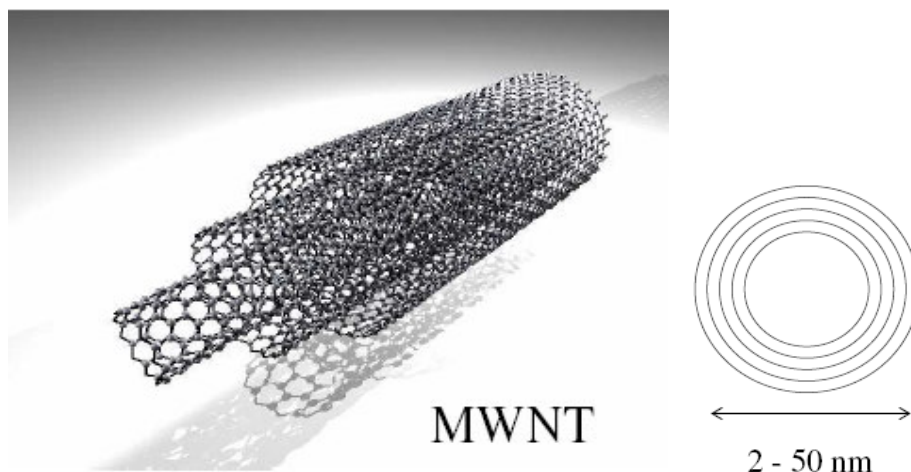


Figure 22 : Nanotube de carbone multifeuillet (longueur :  $>10$  nm, Diamètre intérieur : de 0,4 à 10 nm, Diamètre extérieur : 2 à 50 nm, Nombre de feuillets : 2~50).

La conduction intercouche est gouvernée par un processus de « hopping » qui dépend du recouvrement des orbitales électroniques entre couches voisines. L'expérience réalisée par Bourlon et al. [96] montre que la conductance intercouche est  $\sim 0.1$  mS/ $\mu$ m.

Quand on connecte un MWCNT, seule la couche externe est directement en contact avec les réservoirs d'électrons et il se comporte comme un nanotube monoparois de gros diamètre.

#### **VIII.4 METHODES DE SYNTHÈSE DES NANOTUBES DE CARBONE**

La différence majeure entre la production de nanotubes multi-parois et de nanotubes monoparois est la nécessité d'utiliser un ou plusieurs catalyseurs pour obtenir la forme monoparois des nanotubes de carbone. Les recherches sur la synthèse conditionnent toutes les études et les éventuelles applications des nanotubes de carbone, il est donc important de pouvoir comparer les résultats des différentes méthodes de synthèse.

Il existe plusieurs enjeux dans la production des nanotubes de carbone monoparois. Tout d'abord, il faut avoir un contrôle de la distribution en diamètre et de la chiralité des échantillons. De plus, il est nécessaire d'avoir un contrôle sur la "pureté" des échantillons. Enfin, pour ce qui est d'éventuelles applications industrielles, la production de nanotubes en grandes quantités (kg/jour) est la première étape à réaliser.

On distingue 3 méthodes de croissance des nanotubes de carbone : l'ablation laser, la décharge électrique et la croissance en phase vapeur (CVD pour Chemical Vapour Deposition).

#### VIII.4.1 Méthode d'ablation laser

La synthèse de nanotubes de carbone par la méthode d'ablation laser a été décrite pour la première fois en 1996 [97]. Les nanotubes de carbone sont produits lors de la vaporisation d'une cible, composée de graphite et de catalyseurs métalliques, sous l'effet d'une forte irradiation laser (figure 23). La cible est placée dans un four à 1200 °C [98]. Le laser employé est un laser Nd:YAG impulsionnel nanoseconde. Sous l'effet de l'irradiation, la température de la cible atteint localement 4000 K. Pour assurer une sublimation homogène, la cible est en rotation à l'intérieur de l'enceinte, afin que le faisceau laser balaye sa surface. Deux impulsions lasers successives sont employées pour améliorer le rendement de synthèse. La première impulsion utilise l'harmonique deux du Nd:YAG (532 nm), tandis que la seconde utilise le fondamental (1064 nm). La seconde impulsion permet d'augmenter la dissociation des agrégats de carbone formés par la première impulsion. Un flux de gaz inerte (Ar) permet d'évacuer les produits formés, qui sont récoltés sur un collecteur en cuivre refroidi à l'eau. Comme dans le cas de la synthèse par arc électrique, il est nécessaire d'utiliser un catalyseur métallique mélangé à la cible en graphite pour former des nanotubes monofeuillets.

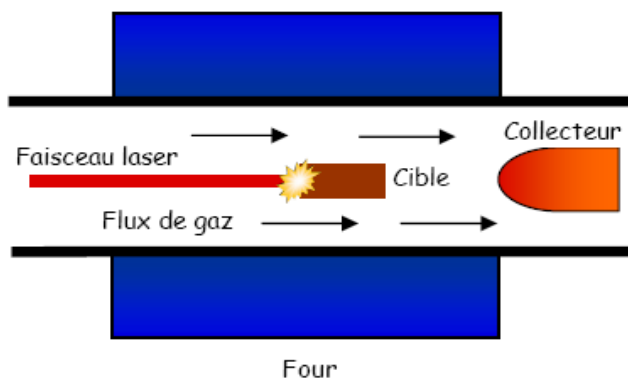


Figure 23 : Production de nanotubes par ablation laser d'une cible de graphite.

Un des avantages de la méthode de synthèse par ablation laser est qu'elle permet de produire d'assez grandes quantités de nanotubes mono-paroi (g/Jour). Les rendements sont très élevés, 70% à 90% de la masse de graphite de départ est convertie en nanotubes. Un autre avantage est qu'elle permet aujourd'hui un contrôle de la distribution en diamètre avec une

précision de l'ordre de 5% [100,99]. En revanche, un des gros inconvénients de cette méthode est qu'elle nécessite, pour l'instant, une purification du produit brut afin de disposer d'échantillons ne contenant que des nanotubes de carbone. En effet, la suie issue de la synthèse contient de nanotubes de carbone mono-paroi, mais aussi du carbone amorphe, des restes de catalyseurs et éventuellement des fullerènes. Les méthodes de purification les plus utilisées sont toutes à base de traitements acides et engendrent des défauts dans les nanotubes. Le travail actuel est encore et toujours d'améliorer le contrôle de la distribution en diamètre et d'obtenir un produit brut plus "propre".

#### VIII.4.2 Méthode de l'arc électrique

L'arc électrique est historiquement la première méthode qui a permis la synthèse des NTC. Le principe consiste à appliquer entre deux électrodes de graphite séparées d'environ 1 mm une différence de potentiel de l'ordre de la vingtaine de volts [100] (figure 24). L'arc électrique qui se produit (1~100 Ampères) entre les deux électrodes permet d'élever localement la température à des milliers de degrés Celsius (>3000°C) : la graphite est alors vaporisé au niveau de l'anode. Il se condense ensuite sur la cathode et sur les parois du réacteur. La synthèse a lieu en atmosphère inerte (Argon, Hélium) ou réactive (Hydrogène, Azote [101]) sous un vide primaire (quelques centaines de mTorr).

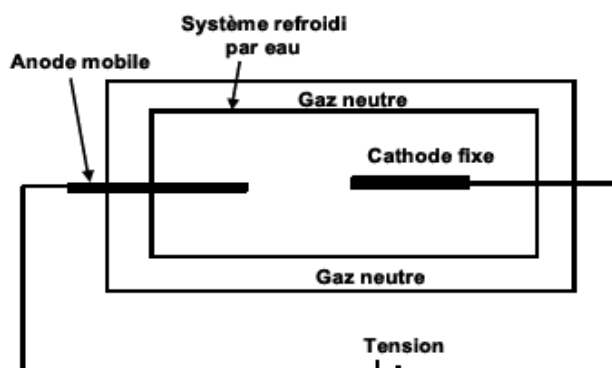


Figure 24 : Production de nanotubes par la méthode de l'arc électrique

La synthèse de nanotubes de carbone monofeuillets nécessite l'emploi d'une anode en graphite contenant également des catalyseurs métalliques. Ces catalyseurs vont être sublimés avec le graphite lors de la création du plasma, et ils vont permettre aux fagots de nanotubes de croître [93,92]. Les catalyseurs les plus employés sont Ni, Fe, Co, Pt, Pd, Rh, Y, La, Lu. . .A

l'issue de la synthèse, la proportion la plus importante de nanotubes monofeuillets se retrouve dans une zone appelée *collerette*, autour de la cathode, qui présente un aspect spongieux. Notons qu'en 1997, C. Journet *et al.* améliorèrent la technique de l'arc électrique en employant un mélange de catalyseur Ni/Y [102,103]. Cela permit d'obtenir des rendements de synthèse élevés, ce qui ouvrit la voie à la production de masse des nanotubes monofeuillets. Aujourd'hui, un certain nombre de sociétés (Nanoledge [104] et MER Inc. [105], entre autres) commercialisent des nanotubes produits par cette technique.

### VIII.4.3 Méthode de dépôt chimique en phase vapeur

La synthèse de nanotubes de carbone par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur a été effectuée pour la première fois en 1995 par Endo et al [106]. Dans cette méthode, des hydrocarbures ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , etc...) et de l'hydrogène sont mis en présence de catalyseurs métalliques (Fe, Co, Ni, etc...), le tout dans un four porté à haute température ( $\sim 1000^\circ\text{C}$ ). Les nanotubes se forment alors sur les plots de catalyseurs. La figure 25 présente un schéma d'un réacteur CVD simple. L'échantillon est placée dans un four alimenté par un flux de gaz carboné ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , CO) généralement dilué dans un gaz porteur le plus souvent réactif ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$ ). Le catalyseur peut être supporté par un substrat ou peut se présenter sous forme de poudre dans un creuset. Le temps de croissance varie de la minute à quelques heures. La pression dans la chambre de dépôt est typiquement supérieure au Torr. Le gaz est décomposé soit par chauffage du four, soit par l'intermédiaire d'un filament chaud porté à une température comprise entre  $1500\text{-}2000^\circ\text{C}$  (on parle alors de Hot Filament-CVD) et situé 1 cm au-dessus du substrat ou bien directement par chauffage du porte substrat ( $T < 1200^\circ\text{C}$ ).

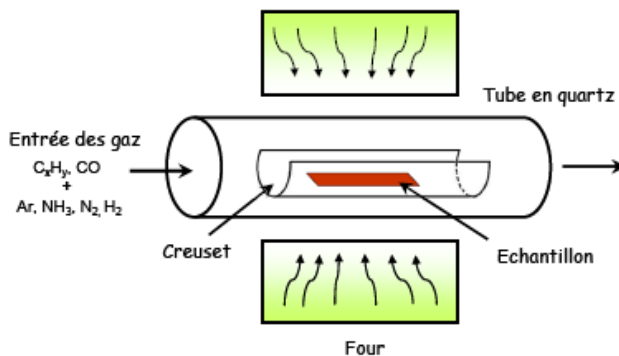


Figure 25 : Schéma d'un réacteur CVD pour la croissance des NTC

On distingue deux cas particuliers de mécanismes de croissance: croissance par la tête (tip-growth) sur la Figure 26(a), et croissance par le pied (base-growth) sur la Figure 26(b) en fonction de l'interaction entre le catalyseur et le substrat.

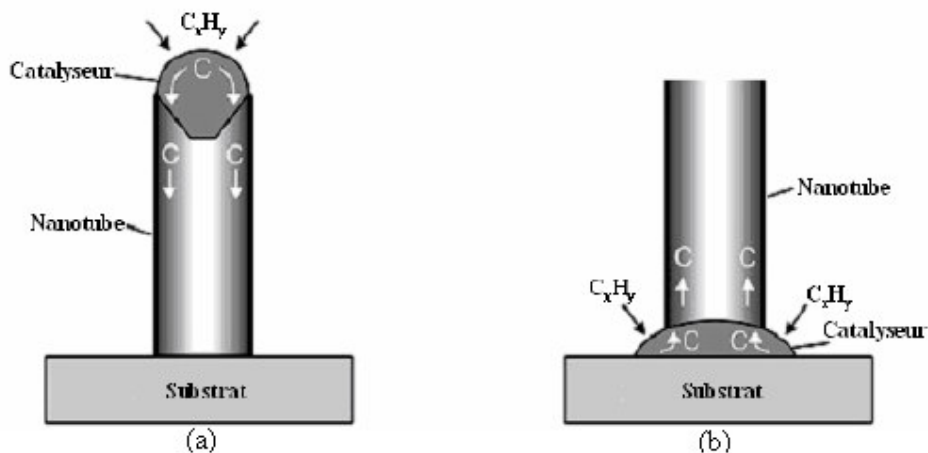


Figure 26 : Schéma de croissance « tip-growth » et « base-growth » de NTC

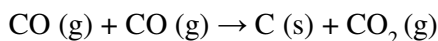
En général les catalyseurs utilisés sont 3 métaux de transition: fer, nickel ou cobalt [107,108].

L'un des avantages de cette méthode CVD est que les nanotubes se forment de façon continue (contrairement à la méthode d'ablation laser par exemple). On peut espérer trouver des conditions expérimentales permettant de fabriquer des nanotubes purs et permettant un contrôle parfait du diamètre et de la chiralité [109]. Cependant, cela est encore loin d'être la réalité. Un autre avantage de cette méthode est que l'on peut faire croître les nanotubes à des endroits prédéterminés. Cela peut s'avérer très intéressant pour toutes les applications en nano-électronique, par exemple pour fabriquer des matrices de transistors à base de nanotubes de carbone [110]. De plus, on peut facilement aligner les nanotubes entre eux, perpendiculairement à la surface. On obtient alors des "pelouses" de nanotubes [111]. Cette propriété est très intéressante pour toutes les utilisations des propriétés d'émission de champ des nanotubes. En revanche, un inconvénient de cette méthode est qu'elle ne permet pas, pour le moment, de fabriquer de grandes quantités de nanotubes mono-paroi. En effet, autant la production de nanotubes de carbone multi-parois est relativement facile, autant celle de nanotubes de carbone mono-paroi est difficile. Enfin, le fait de faire croître les nanotubes à un endroit donné peut aussi s'avérer être un inconvénient puisque de ce fait, on ne peut pas les manipuler facilement (on ne peut pas les recueillir, les déplacer).

*VIII.4.3.a La méthode HiPco*

Cette méthode consiste en la décomposition catalytique de CO en présence de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Elle fait suite à de nombreuses études sur la production, en flux continu et en phase gazeuse, de fibres de carbone [112,113] ou de nanotubes de carbone. [114] De telles méthodes de synthèse peuvent en effet produire de larges quantités de nanotubes en introduisant en continu à la fois la source de carbone et le catalyseur. Les particules catalytiques sont formées in situ par l'introduction d'espèces organométalliques dans le flux et leur condensation en clusters de taille appropriée.

Comme son nom l'indique, le procédé HiPco consiste en la dismutation de CO à haute pression. [115] Du  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  est injecté dans un courant de CO à hautes température et pression (10 atm, 1200°C, cf. Figure 27). Les produits de la décomposition thermique de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (des complexes intermédiaires  $\text{Fe}(\text{CO})_n$ ,  $0 \leq n \leq 4$ ) réagissent pour former des clusters de fer en phase gazeuse. Ces derniers agissent comme des sites de nucléation pour la croissance de nanotubes monocouche, le carbone solide étant produit par la réaction de Boudouard (catalysé à la surface des particules de fer) :



Cette réaction donne naissance à des dépôts noirs sur les parois du tube de quartz à l'extérieur du four. Ils consistent essentiellement en des nanotubes monocouches et des nanoparticules (3 à 5 nm) d'oxyde de fer recouvertes de feuillets graphitiques. Les SNWTs ainsi produits sont de petit diamètre, jusqu'à 7 Å, la taille d'un  $\text{C}_{60}$ , ce qui constitue le plus petit diamètre possible attendu (d'après Yakobson et coll.[116]) pour un nanotube stable chimiquement.

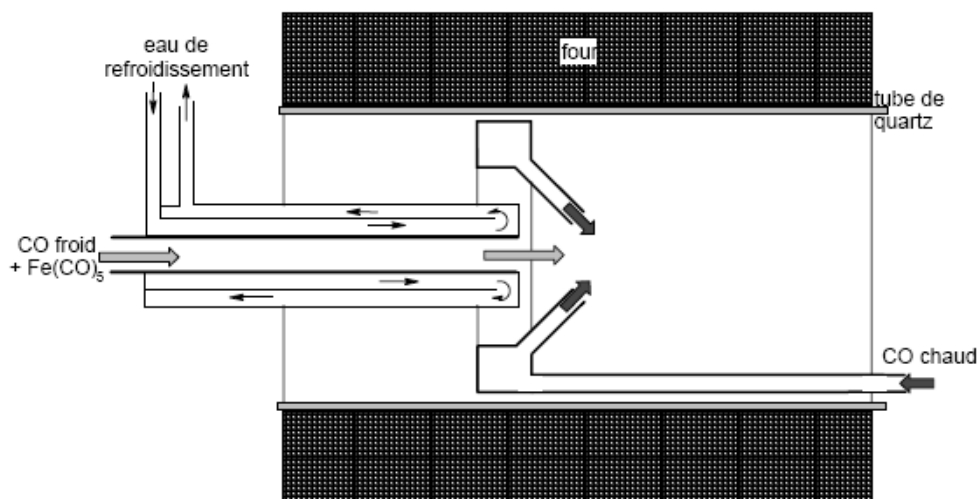


Figure 27 : Coupe schématique du réacteur HiPco, montrant la tuyère d'injection refroidie à l'eau et le mélangeur de type «pompeau de douche» [117]. Le four maintient une température de 1200°C.

Au niveau du mécanisme, les clusters de fer croissent par collision avec d'autres clusters, jusqu'à atteindre un diamètre comparable à celui d'un SWNT (0,7 à 1,4 nm), ce qui correspond à 50 à 200 atomes de fer. Le CO se dismute alors à la surface du cluster pour le recouvrir partiellement d'un «hémifullerène», une moitié de C60 par exemple. Le carbone solide continuant à se former va alors permettre la croissance du nanotube depuis la particule de fer, l'hémifullerène formant l'extrémité refermée du tube en croissance (mécanisme de Yarmulke) [118]. Ce dernier a pour diamètre la taille de la particule métallique, qui croît également, au moment de la nucléation du tube. Tant que la particule catalytique est à peu près de la même taille que le diamètre du tube en croissance à sa surface, il est énergétiquement plus favorable pour le carbone formé de s'ajouter au nanotube que de former un feuillet autour de la particule. Cependant, lorsque la particule métallique devient plus grande (5 à 10 nm), l'énergie de contrainte d'un feuillet graphitique entourant la particule devient plus faible. Il arrive donc un moment où c'est la formation du feuillet qui est favorisée par rapport à la croissance du SWNT. Le dénombrement, dans le produit final, des tubes par rapport aux particules de fer vient confirmer ce modèle [119]: le nombre de SWNTs est approximativement égal au nombre de particules de fer.



## **VIII.5 METHODES DE CARACTERISATION**

### **VIII.5.1 Microscopies**

Les microscopies électroniques occupent une place de choix dans les techniques de caractérisation des nanotubes. La microscopie électronique à balayage ne permet pas d'atteindre des grossissements suffisants pour observer des SWNTs individuels: on ne peut voir que les fagots. Elle permet, par exemple d'évaluer la pureté ou encore de déterminer dans un composite si les nanotubes sont alignés. Lorsque les nanotubes sont déposés sur un support épais, la microscopie à transmission n'est plus possible. La microscopie à balayage se révèle alors essentielle pour caractériser la densité de surface [119] d'un dépôt de nanotubes ou l'orientation [120] de ces derniers.

La microscopie à force atomique (AFM: Atomic Force Microscopy) apporte des renseignements structurels sur les nanotubes, comme la détermination de la distribution des longueurs des différentes fractions d'une chromatographie d'exclusion stérique [121,122]. Une mesure précise des diamètres peut être réalisée, ce qui permet de déterminer si les objets imagés sont des fagots ou des nanotubes individuels.

### **VIII.5.2 Spectroscopies**

La position du mode de vibration radiale varie avec le diamètre des tubes; cela peut être utilisé pour déterminer quel diamètre est en résonance avec la fréquence du laser exciteur. Cette technique de diffusion Raman résonante est devenue un outil puissant pour cartographier la distribution des diamètres dans un échantillon brut issu du réacteur de synthèse [123,124], tâche presque impossible avec les techniques de microscopies, qui sont beaucoup plus locales.

Dans le cas d'un échantillon de nanotubes alignés, les intensités des différentes bandes d'un spectre Raman vont varier les unes par rapport aux autres lorsqu'on fait varier la direction de polarisation de la lumière incidente [125,126,127].

La spectroscopie d'absorption UV-visible peut se révéler un outil intéressant pour mettre en évidence les modifications dans la structure électronique des nanotubes, suite à un greffage des parois [128] ou à un dopage avec un accepteur d'électrons [129].

## **VIII.6 PROPRIETES DES NANOTUBES DE CARBONE**

Les propriétés des nanotubes résultent de leur filiation structurale avec le graphite. Ce sont les perturbations apportées au plan de graphène, courbure et réduction de la dimensionalité, qui sont à l'origine des propriétés particulières des NTC. Cette partie ne se veut pas exhaustive et nous insisterons surtout ici sur les propriétés les plus remarquables du NTC, à savoir ses propriétés mécaniques et électroniques.

### **VIII.6.1 Propriétés mécaniques**

La liaison covalente C-C assure au NTC des propriétés mécaniques exceptionnelles. Les calculs montrent qu'un SWNT bénéficie du module d'Young très élevé du graphène (~1 TPa) [130] et pourrait même l'amplifier. Les travaux de Yakobson et al. conduisent en effet à un module d'Young de l'ordre du TPa [131]. Une valeur expérimentale de 1,8 TPa a été obtenue pour la première fois par Treacy et al. en mesurant *in situ* dans un microscope électronique à transmission l'amplitude des oscillations thermiques de nanotubes multi-feuillets [132].

Le nanotube possède de plus une très grande flexibilité: un SWNT pourrait résister à des élongations de l'ordre de 10 à 20%, en déformation élastique, sans se rompre [133]. Lorsque des liaisons C-C cèdent sous la contrainte, les défauts occasionnés peuvent être redistribués sur l'ensemble de la structure. L'atome de carbone peut changer facilement d'hybridation, passant ainsi aisément d'une géométrie triangulaire ( $sp^2$ ) à une géométrie tétragonale ( $sp^3$ ) et *vice versa*. Le nanotube a ainsi une très grande facilité à se courber jusqu'à des angles très importants, à se déformer ou à se tordre selon son axe.

Combinant un module d'Young d'environ 1 TPa et une capacité de déformation élastique supérieure à 10%, le NTC possède aussi une résistance à la rupture très élevée. Des valeurs comprises entre 13 et 52 GPa ont pu être mesurées expérimentalement par AFM sur des fagots de SWNT [134]. Pour comparaison, cette valeur est de deux ordres de grandeur plus importante que celle mesurée pour l'acier (200 MPa). (Figure 28)



Figure 28 : Des propriétés mécaniques hors du commun : très grande élasticité (module d'élasticité  $> 1000$  GPa), très grande flexibilité (crack stress : 45 GPa)

Cette capacité des SWNTs à absorber réversiblement de l'énergie mécanique a été attribuée à un changement de forme réversible de la section transversale des tubes, passant de circulaire à elliptique et vice-versa.

### VIII.6.2 Propriétés électroniques

Du fait de leur unidimensionnalité, la structure électronique des nanotubes monofeuillets présente plusieurs particularités que nous allons détailler.

La structure de bandes d'un tube monofeuillet, dans le modèle des liaisons fortes, est directement dérivée de la structure de bandes du graphène [109,135,136]. Les propriétés électroniques du nanotube sont calculées à partir de celles d'un feuillet de graphène bidimensionnel, mais en rajoutant des conditions périodiques selon  $\vec{C}_h$ , qui vont introduire une quantification selon cet axe. Chaque courbe de dispersion résulte d'une coupe dans la zone de Brillouin du graphite. Notons que cette approche selon le modèle liaisons fortes néglige la courbure du plan de graphène, et donc que cette approche est d'autant plus valable que le diamètre du nanotube considéré est grand.

Les propriétés électroniques des nanotubes monofeuillets dépendent de la façon dont est effectué l'échantillonnage des points  $\mathbf{K}$  dans la zone de Brillouin du graphène (Figure 29). Si l'une des lignes de coupe passe par un des points  $\mathbf{K}$ , juste à l'endroit où les bandes d'énergie  $\pi$  et  $\pi^*$  du graphite sont dégénérées par symétrie, la courbe de dispersion correspondante passe par zéro. La densité d'états est donc non nulle au niveau de Fermi; le nanotube monofeuillet possédera alors un caractère métallique. Si au contraire aucune ligne de coupe ne passe par ces points  $\mathbf{K}$ , un gap s'ouvre autour du niveau de Fermi, ce qui lui confèrera un caractère semi-conducteur. Ainsi, la structure des nanotubes monofeuillets

détermine leurs propriétés électroniques, les nanotubes pouvant présenter un caractère métallique ou semi-conducteur.

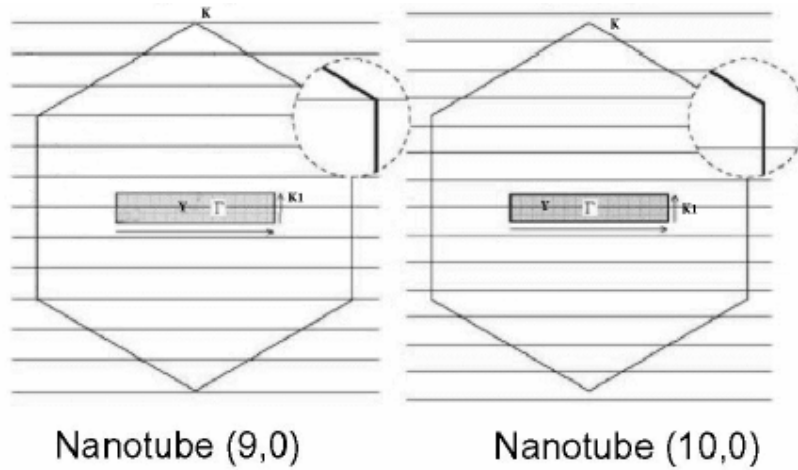


Figure 29 : Lignes de coupe dans la première zone de Brillouin du graphène pour un tube semiconducteur (droite) et métallique (gauche).

La condition d'obtention d'une structure de bande métallique est déterminée par le rapport des modules de  $Y\vec{K}$  sur  $\vec{K}_1$ ,  $\vec{K}_1$  étant le vecteur réciproque de  $C\vec{h}$ , et  $Y\vec{K}$  le vecteur réciproque du graphène (Figure 29).  $Y\vec{K}$  est donné par la relation :

$$Y\vec{K} = \frac{2n+m}{3} \vec{K}_1$$

Ainsi, un nanotube sera métallique si  $(2n+m)$  est multiple de 3, et semi-conducteur dans tous les autres cas. Notons que tous les tubes de type chaise sont métalliques, tandis qu'un tube zigzag sur trois est métallique (lorsque  $n$  est multiple de 3).

Au vu de leurs propriétés électroniques, la première idée fut de les utiliser dans des composants électroniques, la recherche de la miniaturisation étant dans ce domaine un souci primordial. Ainsi les nanotubes monofeuillets paraissent aujourd'hui de bons candidats en tant que conducteurs unidimensionnels intégrés à de futurs composants électroniques de taille nanométrique.

### VIII.6.3 Transport - Nanoélectronique

L'unidimensionnalité des nanotubes implique une structure électronique originale. Ceci est également vrai pour leurs propriétés de transport électrique, ce qui a des répercussions importantes dans le domaine de la nano-électronique. Les états électroniques des nanotubes sont quantifiés. La conséquence de cela implique que le transport dans un nanotube sera essentiellement celui d'un fil quantique [109, 137], c'est-à-dire que la conduction électrique n'intervient qu'à travers des états électroniques discrets. Un autre aspect intéressant des fils quantiques est la nature balistique du transport dans un nanotube. Cela signifie que les électrons sont capables de passer le long du nanotube sans être diffusés par des impuretés ou des phonons.

Ces propriétés, couplées avec le caractère métallique et semiconducteur des nanotubes, créent une potentialité immense dans le domaine de la nanoélectronique.

Effectivement, les difficultés techniques de la nanoélectronique sont nombreuses. La difficulté de connexion des nanotubes, la difficulté d'assemblage des nanostructures, la difficulté de séparation des tubes métalliques et semiconducteurs (bien que des progrès soient enregistrés dans le domaine de la purification [138]), l'influence du milieu extérieur sont autant de barrières technologiques qu'il faudra franchir. Cependant, des progrès sont enregistrés chaque année. Ainsi, des connexions entre tubes métalliques et semiconducteurs ont été réalisées, permettant de créer des nanodiodes, élément de base de toute nanopuce [139]. Des nanotubes ont également été utilisés pour construire des nanotransistors à effet de champ [140], et il a été récemment montré que des transistors ambipolaires pouvaient être préparés [141]. Ces systèmes présentent des propriétés d'électroluminescence, qui en font de bons candidats pour de futures applications en optoélectronique.



# CHAPITRE 2

## *Réalisation et caractérisation des cellules solaires organiques : méthodes expérimentales*

### **I. INTRODUCTION**

La méthode d'élaboration des composants ainsi que les techniques de caractérisation sont décrites dans ce chapitre. La préparation des surfaces, l'environnement d'élaboration, la technique de dépôt et les méthodes de caractérisation et réalisation de cellules photovoltaïques à base de polymères semi-conducteurs constituent des facteurs essentiels qui peuvent altérer les performances des dispositifs fabriqués. Dans le but de contrôler les facteurs environnementaux, les différentes étapes sont effectuées dans une boîte à gant sous azote.

La première partie de ce chapitre présente les matériaux organiques utilisés dans ce travail et leurs principales propriétés qui déterminent les caractéristiques des cellules solaires. La deuxième partie décrit le dispositif expérimental et la méthode d'élaboration des cellules photovoltaïques organiques sous atmosphère contrôlée, puis nous présentons leurs caractérisations et les moyens de mise en œuvre pour optimiser leurs performances.

## **II. CHOIX DES MATERIAUX POUR LES DISPOSITIFS**

Plusieurs propriétés des polymères, en plus de leur facilité de mise en oeuvre, sont indispensables pour l'obtention de cellules solaires performantes: faible gap, bon transport de charges, bonne adéquation des différents couples donneur-accepteur qui peuvent être utilisés pour réaliser les cellules photovoltaïques: les niveaux d'énergies de chacun d'entre doivent être adaptés pour avoir un bon transfert d'électrons d'un matériau à l'autre. Ces paramètres gouvernent les valeurs de  $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$  et FF qui déterminent le rendement d'une cellule solaire.

Des mélanges polymère/petite molécule sont très étudiés et conduisent aujourd'hui aux meilleurs rendements de conversion avec le couple P3HT/PCBM [1,2,3 ].

Parmi les polymères ayant de bonnes mobilités, le poly (3-hexylthiophene) (P3HT) est très utilisé en cellules photovoltaïques [1,3], mais aussi en transistor [4,5,6,7,8]. Nous avons utilisé le P3HT régiorégulier (Figure 1). Considéré comme un bon matériau transporteur de trous, il est souvent considéré comme le matériau donneur d'électrons de référence[9]. Le P3HT régiorégulier est un des rares polymères à présenter une forte mobilité, autour de  $0,1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . La régiorégularité du polymère est très importante pour obtenir de bonne performance et il a été montré que la mobilité du matériau pouvait augmenter d'un facteur 1000 lorsque le taux de régiorégularité passe de 70% à plus de 98% [5].

La régiorégularité du polymère permet une bonne organisation des chaînes polymères entre elles, qui se traduit par un bon recouvrement des orbitales  $\pi$  ( $\pi$ -stacking) et l'obtention d'une structuration lamellaire du P3HT favorisant le transport de charge [5,10,11]. Cette caractéristique morphologique est en fait due à la bonne interdigitation des chaînes latérales alkyles.

Pour une mise en oeuvre par voie humide, Wudl [12] a synthétisé des dérivés du  $C_{60}$  qui, par une fonctionnalisation appropriée, deviennent beaucoup plus solubles dans des solvants usuels. Entre autres, le PCBM (1-[3-(méthoxycarbonyl)propyl]-1-phényl- [6,6] $C_{61}$ ) est aujourd'hui très largement utilisé dans les cellules photovoltaïques organiques en tant que matériau accepteur d'électrons (figure 1).



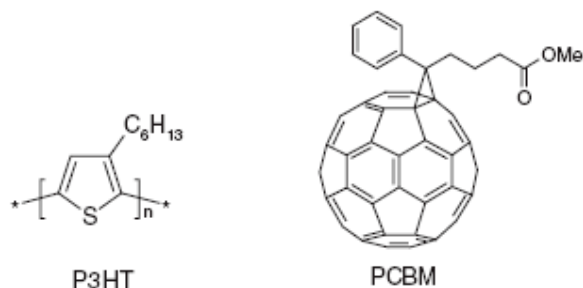


Figure 1: P3HT régiorégulier (polymère de type p) et PCBM (petite molécule organique de type n)

Le rendement d'une cellule photovoltaïque est également directement proportionnel à la  $V_{OC}$  délivrée par le dispositif. Or c'est la différence entre les niveaux d'énergie et plus particulièrement entre la HOMO du matériau donneur et la LUMO du matériau accepteur (Figure 2) qui gouverne la valeur de la  $V_{OC}$ ; cela a récemment été montré par les travaux de Scharber et al.[13]. Pour les cellules actuelles élaborées avec le mélange P3HT/PCBM, la valeur de cette  $V_{OC}$  se situe autour de 0,6 V. Pour le PCBM le niveau de la LUMO se trouve à -4,3 eV.

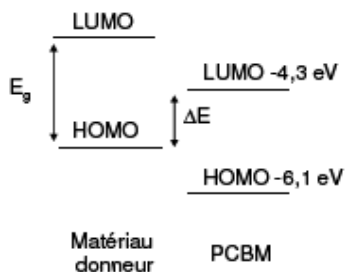


Figure 2: Diagramme d'énergie du matériau donneur d'électrons et du PCBM

Le PEDOT-PSS (figure 3) est un polymère conducteur que l'on dépose par centrifugation (tournette); sa bande HOMO est située à 5,2 – 5,3 eV par rapport au niveau du vide. Il est utilisé comme couche d'injection de trous à travers l'interface couche organique/ITO [14]. 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 [15].

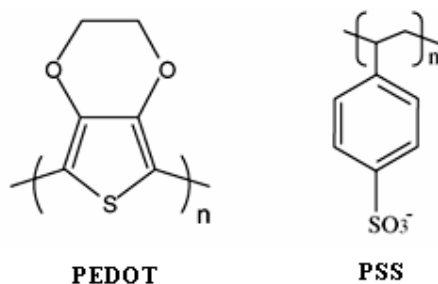


Figure 3: Structure de molécule de PEDOT-PSS

Il a été montré de plus que le dépôt de PEDOT entre la couche active et l'ITO permet une réduction de la hauteur de la barrière que doivent franchir les trous puisque le niveau HOMO du PEDOT est plus bas que le travail de sortie de l'ITO. Dès lors, la barrière à l'injection de trous dans la couche active est déterminée non pas par le travail de sortie de l'ITO mais par le travail de sortie du PEDOT [16,14]. Le PEDOT permet donc d'augmenter le travail de sortie côté ITO à 5.2 eV.

### **III. REALISATION DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES**

La préparation des surfaces, l'environnement d'élaboration et les techniques de dépôt constituent des facteurs qui peuvent influencer fortement sur les performances des cellules réalisées ainsi que sur la reproductibilité des résultats.

Dans les paragraphes suivants nous présentons les étapes de préparation préliminaires des substrats telles que le nettoyage et celles du dépôt des différentes couches pour obtenir une cellule solaire.

#### **III.1 L'ANODE**

L'ITO est généralement utilisé comme anode car c'est un des meilleurs oxydes transparents conducteurs qui présente un travail de sortie relativement grand (-4,7 eV). Des plaques de verre de 1,1mm d'épaisseur recouvertes d'ITO du VisionTeck Systems LTD (d'une épaisseur de 150 nm, d'une résistance de 12  $\Omega/\square$  avec une transmittance d'environ 89 % à 550 nm) sont pré-découpées en substrats carrés de 12 mm de côté.

### III.2 GRAVURE DE L'ITO

Au préalable nous devons graver la couche d'ITO afin de réaliser un dispositif de géométrie finale rectangulaire. De nombreuses géométries de cellules, présentant une surface active circulaire ou rectangulaire sont actuellement réalisées en laboratoire (figure 4). Toutefois, et comme cela a été confirmé par des études récentes [17,18] la géométrie finale n'est pas sans incidence sur les caractérisations photovoltaïques des dispositifs.

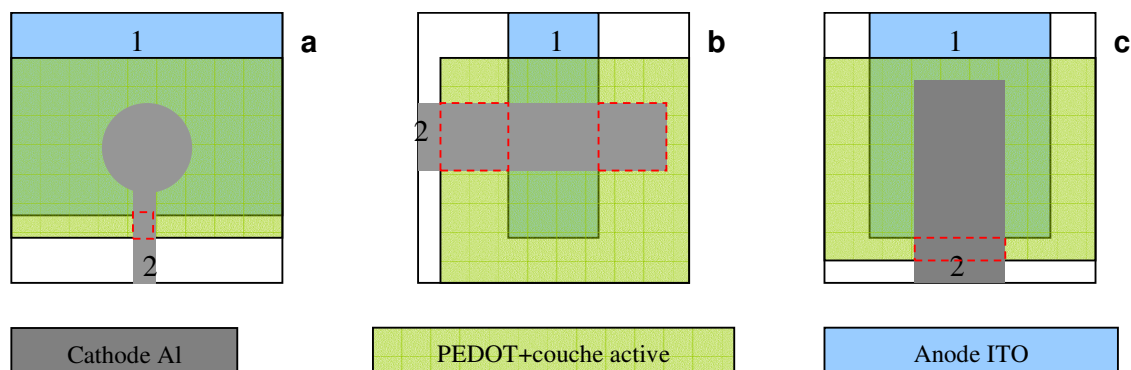


Figure 4 : géométries usuelles de cellules solaires : a) circulaire, b) rectangulaire à contacts croisés, c) rectangulaires à contacts alignés

Cette incidence provient du fait que si l'on peut aisément définir une géométrie des électrodes (par gravure par attaque acide dans le cas de l'anode et par métallisation à travers un masque dans le cas de la cathode), la surface des couches organiques (PEDOT-PSS + couche active) quant à elles, déposées par centrifugation sur toute la surface du substrat, n'est en général enlevée que sur les bords du substrat pour permettre la prise de contact sous pointes aux électrodes (contacts « 1 » pour l'anode et « 2 » pour la cathode suivant la figure 4). On considère donc que la surface de la couche active est la surface commune entre l'anode d'ITO et la cathode d'aluminium. Toutefois, l'utilisation de PEDOT de forte conductivité peut permettre dans une certaine mesure la collecte des charges positives, si bien que les aires représentées en pointillés rouges sur la figure 4 doivent aussi être prises en compte dans la surface de la couche active de la cellule solaire et conduisent en général à une majoration du rendement de conversion en puissance calculée. On voit que dans le cas des contacts rectangulaires croisés (figure 4b) cette erreur peut être relativement importante, alors qu'elle est minimisée dans le cas des géométries circulaires (figure 4a) et rectangulaires alignées (figure 4c). Cependant, la géométrie circulaire comporte une ligne de report de contact de

section très faible qui peut introduire dans le dispositif une résistance série non négligeable. C'est pourquoi nous estimons sans ambiguïté que la géométrie rectangulaire alignée est de loin la plus favorable.

A cette géométrie nous ajoutons de plus une bande d'ITO du côté du substrat où l'on effectue la prise de contact sous pointe de la cathode. Cette bande d'ITO sert de couche d'accrochage à la métallisation de la cathode qui n'offre que peu d'adhérence sur les substrats de verre. Il est donc nécessaire pour cela de graver l'ITO (présent au départ sur toute la surface du substrat) sur une bande de 2 à 3 mm afin d'éviter les courts-circuits anode-cathode lors du dépôt de l'électrode d'aluminium.

Cette opération est réalisée en recouvrant de 2 couches de vernis nos échantillons, exceptée la partie que l'on gravera chimiquement par trempage dans un bain d'acide chlorhydrique (cette partie est masquée avec du scotch durant l'application du vernis) (Figure 5). Les couches de vernis appliquées, une fois sèches, on plonge les échantillons dans le bain chaud d'acide durant 5 à 10 secondes.

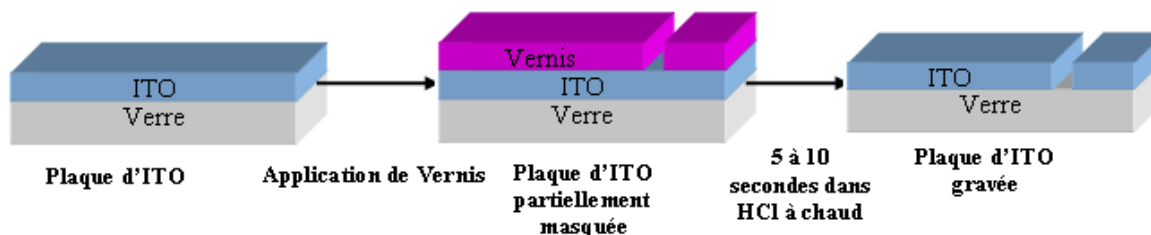


Figure 5 : Etapes de gravure de l'ITO

On contrôle l'attaque de l'acide chlorhydrique sur l'ITO avec un ohm-mètre qui doit indiquer une résistance infinie pour la partie complètement gravée. La technique éprouvée des 3 bains pour le nettoyage des échantillons est ensuite appliquée : Acétone, Ethanol, Eau désionisée (ou milli-Q en jargon de chimie). Le procédé commence par l'acétone, rinçage à l'eau désionisée, éthanol et s'achève encore par un rinçage à l'eau désionisée, le tout dans une cuve à ultrasons.

### **III.3 DEPOT DE LA COUCHE DE PEDOT-PSS**

La difficulté de trouver une uniformité de caractéristiques entre fournisseurs d'ITO, nous a poussé à utiliser une anode polymère, telle que le PEDOT : PSS (poly (éthylènedioxythiophène) : poly (styrene sulfonate, Baytron PH®). Le PEDOT-PSS est un

polymère conjugué qui peut être déposé par spin-coating à partir d'une solution aqueuse. Les résistances de contact du PEDOT- PSS déposé sur substrat de verre et sur substrat verre/ ITO ont été mesurées par la méthode des quatre pointes. On trouve typiquement  $1.5 * 10^5 \Omega/\square$  pour le PEDOT-PSS contre  $20 \Omega/\square$  pour l'ITO [19].

Une couche de PEDOT-PSS (Baytron P H commercialisé par HC-Stark-Bayer) de 30 nm est déposée à la tournette sur la plaque d'ITO après l'étape de gravure. On peut aussi améliorer la tension de circuit ouvert ( $V_{co}$ ) des cellules en ajustant le travail de sortie ( $\Phi_s$ ) du PEDOT par voie électrochimique [20]. Le dépôt de la couche de PEDOT-PSS par spin coating se fait en 4 étapes :

1. filtration du PEDOT-PSS par seringue (Terumo) et embout de filtration à usage unique (Millex). La solution filtrée est mise dans une petite fiole que l'on garde à l'abri de la lumière.
2. dépose à l'air libre à l'aide d'une pipette d'une large goutte de PEDOT-PSS sur le substrat préalablement 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.
3. mise en rotation du substrat, couvert de PEDOT-PSS, suivant une accélération 500 rpm/s, une vitesse 800rpm et un temps de centrifugation de 50s. Cette étape permet au PEDOT-PSS de se répartir uniformément sur toute la surface du substrat, avec une épaisseur de 30 nm. Les épaisseurs de PEDOT-PSS sont choisies à l'aide du réglage des paramètres de tournette précédents (accélération, vitesse et temps de rotation) fournis par le fabricant et réajustés aux conditions expérimentales du laboratoire.
4. les échantillons recouverts de PEDOT-PSS sont recuits sur une plaque chauffante régulée en température dans la boîte à gants pendant 1 heure à  $120^\circ\text{C}$ . Ce recuit est nécessaire pour faire disparaître l'eau résiduelle du PEDOT. En effet, l'eau provoque une gravure de l'ITO par protonation, due à l'environnement acide du PSS (acide sulfonique) et favorise donc la diffusion de l'Indium.

### **III.4 DEPOT DES COUCHES ORGANIQUES ACTIVES**

Les cellules solaires organiques que nous avons réalisées lors de cette étude comportent une couche active composite formée soit du mélange d'un polymère (P3HT) avec des nanotubes de carbone, soit de ce même polymère avec une petite molécule organique (PCBM), ou soit un mélange des trois matériaux précédents. Afin de réaliser des composites homogènes et de pouvoir contrôler la nanostructure de la couche active, le conditionnement de la solution à déposer par centrifugation est une étape cruciale, d'autant plus que les matériaux tels que le PCBM et plus particulièrement les nanotubes de carbone ont tendance à s'agréger dans les solutions, même à faibles concentrations.

C'est notamment à cause de ce problème d'agrégation des nanotubes que nous avons élaboré notre protocole d'élaboration des mélanges en solution dans ces conditions peu favorables, en utilisant des solutions séparées pour chaque mélange et en ayant recours à des étapes d'agitation dans une cuve à ultrasons dans le cas des nanotubes de carbone et du PCBM. Ce protocole peut être résumé de la façon suivante.

Chaque produit est mis en solution dans le chlorobenzène séparément, ce qui donne deux solutions :

- Une solution 1 de X mg/ml de P3HT dans le chlorobenzène obtenue par ajout du matériau dans le solvant, puis agitation magnétique et chauffage à 80° C pendant 30 mn
- Une solution 2 de Y mg/ml de nanotubes de carbone ou de PCBM dans le chlorobenzène obtenue par ajout du matériau dans le solvant, puis agitation par bain ultrasons pendant 30 mn, puis agitation magnétique et chauffage à 50° C pendant 10 mn.

Les deux solutions sont alors mélangées puis filtrées (filtre de 0.2 µm)

Toutes ces étapes sont effectuées à l'air libre dans la salle de chimie. Le mélange est ensuite transféré dans la boîte à gants pour procéder immédiatement à l'étape de dépôt par centrifugation à la tournette sur les substrats verre/ITO/PEDOT-PSS.

Les échantillons sont ensuite laissés au repos pendant une nuit dans la boîte à gants sous une boîte de Pétri, avant de procéder à la métallisation de la cathode le lendemain. Cette étape de repos a été systématiquement effectuée suite à l'obtention au laboratoire de cellules présentant de très forts rendements de conversion avec cette condition expérimentale

particulière. Celle-ci peut toutefois être comparée à la méthode « d'évaporation lente des solvants » reportée par Guo et al. [21] qui montre que la morphologie des composites P3HT-PCBM peut être considérablement améliorée lorsque l'évaporation du solvant est lente, ce qui doit être le cas dans une boîte de Pétri dont l'atmosphère est saturée en solvant. Les auteurs ont ainsi pu mettre en évidence, par diffraction X et par observation à l'AFM que la cristallinité du P3HT est beaucoup mieux définie lors de l'emploi de ce procédé. D'autre part, l'absorption de la couche active est améliorée par la meilleure structuration du P3HT, et finalement les rendements de conversion en énergie ont pu être doublés par rapport à ceux de cellules n'ayant pas subi ce traitement. De façon claire, il semble que le temps pendant lequel le mélange composite se réarrange dans le solvant est primordial, même à des échelles de temps très courtes. Ainsi l'équipe de Yang [22] a montré, par les mêmes méthodes d'observation que Guo et al [26] que le temps de centrifugation pouvait être déterminant pour la morphologie de la couche active. En effet, pour des temps de centrifugation dépassant les 50 secondes, la quantité de solvant s'avère trop réduite pour permettre ce réarrangement des matériaux, avec pour conséquence une amorphisation du P3HT et une baisse sensible des rendements des cellules solaires.

### **III.5 MESURES D'ÉPAISSEURS**

L'épaisseur des dépôts est mesurée avec un profilomètre de type DEKTAK IIA. Cet appareil scanne de façon mécanique la surface d'un échantillon. Une pointe est déplacée à la surface de l'échantillon et les variations de hauteur sont enregistrées par l'appareil. Il est constitué d'une pointe sur laquelle est exercée une pression constante. Les films utilisés pour la réalisation de la cellule pouvant être plus ou moins durs, cette force ne doit pas être trop importante ou trop faible. La pointe risque en effet de s'enfoncer dans le film s'il est trop mou et de conduire à une mesure erronée.

En pratique, une partie du film déposé est enlevée en rayant mécaniquement l'échantillon à l'aide d'un Cutter. On crée ainsi un canal ayant l'épaisseur du dépôt. On choisit la vitesse et la distance de balayage, puis la pointe est placée au voisinage de la rayure. Le balayage de la surface de l'échantillon permet d'obtenir le profil de la surface observée, et donc l'épaisseur du film.

### **III.6 CHOIX DU MASQUE DE METALLISATION DES CELLULES ET DEPOT DE LA CATHODE**

La métallisation aluminium de la cathode est effectuée par dépôt sous vide à travers un masque déterminant la géométrie de la couche active. Le masque utilisé présente une surface de 20 mm<sup>2</sup> (figure 6). La géométrie du dispositif finalement obtenue est rectangulaire longitudinale avec une « largeur » (5 mm) plus importante que sa « longueur » (4 mm), afin de limiter la puissance dissipée dans les électrodes. Une étude a en effet montré que seule la longueur de la cellule présentait un facteur pénalisant dans l'expression de cette puissance dissipée [23]

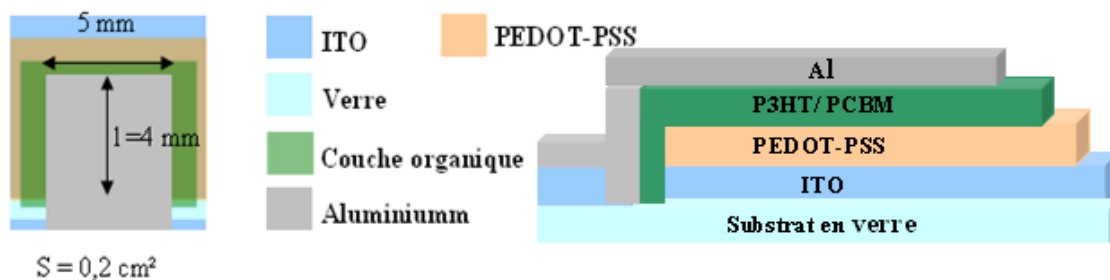


Figure 6 : Schéma de la cellule métallisée

Après le repos pendant une nuit en atmosphère saturée de solvant, les échantillons sont placés dans une enceinte de dépôts sous vide dans la boîte à gants. Cette enceinte est exclusivement dédiée à la métallisation des échantillons réalisés, que ce soit avec l'aluminium ou le calcium (dans le cas des OLEDs). Pour nos cellules solaires, une simple couche d'Al est déposée sous une pression d'environ  $5 \cdot 10^{-6}$  mbar à travers le masque qui détermine la surface active. Le bâti de métallisation est composé d'une nacelle de type bateau en tungstène ( $32 \cdot 7 \cdot 0,1 \text{ mm}^3$ ). La nacelle est chauffée par un générateur de courant (d'une puissance maximale de 900 VA) piloté manuellement.

### **III.7 POST TRAITEMENT DES CELLULES**

Afin d'améliorer les performances globales des cellules solaires, des traitements après production peuvent leur être appliqués. Les traitements sont généralement thermiques (recuit) ou électriques (application d'un champ électrique externe) ou une combinaison des deux [24].



Pour les cellules réalisés avec des solutions de P3HT/PCBM totalement solubilisées dans le chlorobenzène, les recuits de 10 minutes à 100 °C sont nécessaires pour obtenir une bonne morphologie et atteindre de bonnes performances en termes de rendements de conversion. Une augmentation de la durée des recuits pour ces cellules peut conduire à une dégradation des performances.

Le recuit est effectué avec une plaque chauffante régulée en température dans la boîte à gants. Les études pour le moment limitées (4 températures et deux temps de recuit) ont été effectuées :

- avant la métallisation de la cathode
- après la métallisation
- avant et après métallisation

### **III.8 DIAGRAMMES ENERGETIQUES DES CELLULES BICOUCHE REALISEES**

L'étude des niveaux énergétiques est primordiale pour la prévision du bon fonctionnement d'une cellule hétérojonction donneur/accepteur. Avec deux matériaux donneur/accepteur ayant des structures de bandes différentes et avec deux contacts semi-conducteur/métal de type ohmique (pas de barrière aux interfaces), la configuration des niveaux d'énergie de la cellule en circuit ouvert peut être représentée figure 7. Dans l'absolu, un champ électrique antagoniste au champ interne créé par la zone de charge d'espace à l'interface donneur-accepteur va produire un courant de dérive opposé au courant de diffusion des porteurs photogénérés, afin d'obtenir la condition de courant nul en circuit ouvert.

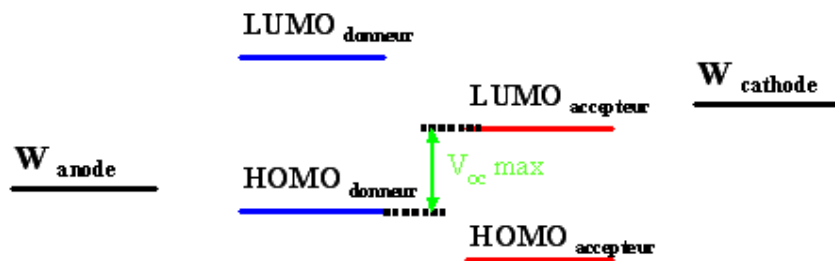


Figure 7 : schéma de bande d'une jonction donneur/accepteur

En pratique  $V_{co}$  augmente aussi avec une augmentation de l'illumination de la cellule, puisque le courant de dérive doit augmenter pour annuler le courant de diffusion, d'où une augmentation de l'inclinaison des bandes. Sous condition de bande plate, les porteurs doivent atteindre les électrodes par diffusion, donc par un processus relativement lent, et l'on peut concevoir qu'ils auront le temps de regagner par thermalisation respectivement la HOMO du donneur pour les trous et la LUMO de l'accepteur pour les électrons, quelle que soit l'énergie d'excitation lumineuse incidente.

L'extraction des porteurs aux électrodes se passera donc pour le mieux si les travaux de sortie des électrodes sont au plus juste appariés avec la HOMO du donneur pour l'anode et la LUMO de l'accepteur pour la cathode. La valeur maximum de la  $V_{co}$  sera donnée par la différence LUMO accepteur-HOMO donneur. La tension  $V_{co}$  sera inférieure à cette différence si le travail de sortie de l'anode est inférieur à l'HOMO du donneur, ou si le travail de sortie de la cathode est supérieur à la LUMO du donneur où nous avons l'apparition d'une barrière de potentiel.

Les diagrammes de bande plate montrant les niveaux d'énergie des molécules utilisées, P3HTet PCBM, ainsi que les travaux de sortie de l'ITO et de l'aluminium, sont représentés sur la figure 8.

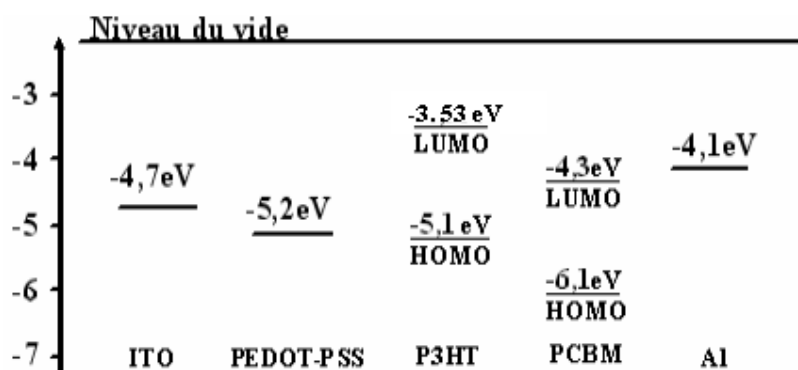


Figure 8 : diagrammes énergétiques des cellules réalisées

## **IV. CARACTERISATION DES CELLULES SOLAIRES**

### **IV.1 CARACTERISTIQUES I(V)**

Des cellules ont été caractérisées sous éclairage AM1,5 avec un simulateur solaire Atlas SolarConstant 575 PV alimenté avec un module EPS 575/2 sous l'intensité lumineuse incidente de 100 mW/cm<sup>2</sup>, avec calibrage de la puissance par une photodiode. Cette photodiode a par ailleurs été utilisée sur le simulateur identique du laboratoire IMS de l'ENSCP Bordeaux pour comparaison : les puissances mesurées à Limoges et Bordeaux sont identiques à 1 ou 2 % près. Le module EPS 575/2 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 ( $2\pi$  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. La puissance lumineuse peut varier de 13% à 100% (soit de 13 à 100 mW/cm<sup>2</sup>) par un jeu de 4 filtres grillagés supplémentaires. L'intérêt d'utiliser ce type de filtre est que le spectre de la lumière émise n'est pas altéré quelle que soit la puissance. Les transmissions de ces filtres sont : 81%, 69%, 61%, 50 %.

Cette caractérisation a été menée dans un dispositif (figure 9) qui permet de tester les cellules sous atmosphère d'azote.

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.

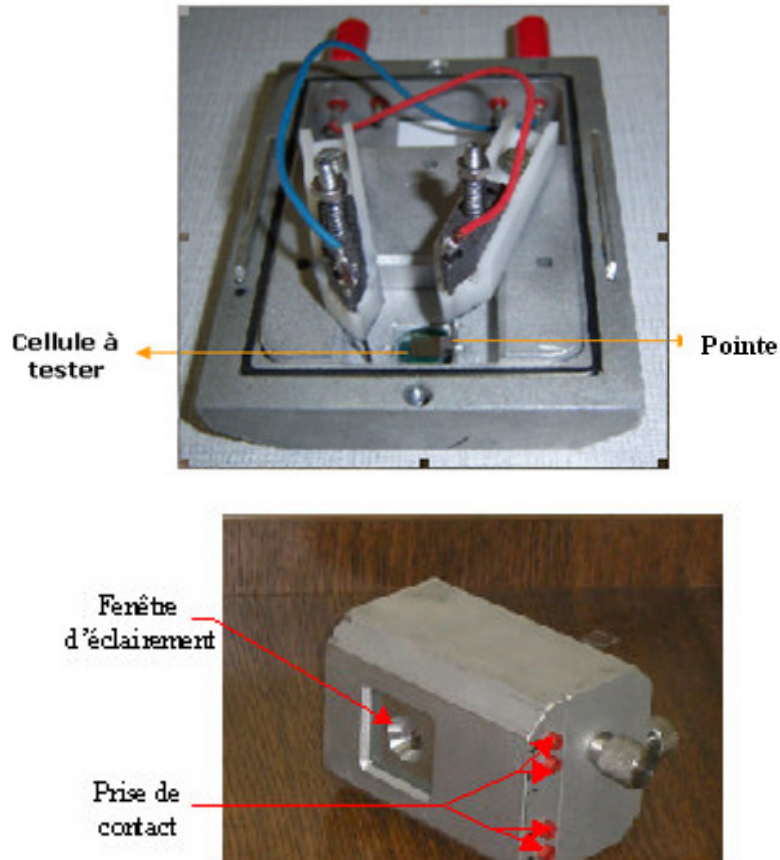


Figure 9 : dispositif étanche de caractérisation des cellules photovoltaïques

Les caractéristiques courant–tension  $I(V)$  ont été réalisées en mesurant le courant généré par la cellule PV en fonction de la tension appliquée entre ses deux électrodes. La cellule est reliée à un appareil SMU 2400 Keithley piloté par ordinateur nous permettant de tracer la courbe  $I(V)$ . Une rampe de tension est programmée par le logiciel Keithley Labtracer, assurant aussi la mesure du courant associé. En règle générale nous définissons une rampe de tension par pas de 0,02 V dans un encadrement  $[-1, +1,5]$  V.

Dans un premier temps, nous laissons la cellule plongée dans le noir pour tracer la caractéristique  $I(V)$  dans l'obscurité. Ensuite, les cellules sont alors testées sous illumination AM1.5.

## IV.2 MESURE D'IPCE

Pour une cellule solaire le rendement quantique externe EQE (pour External Quantum Efficiency) est défini comme le rapport du nombre de porteurs de charges générés sur le nombre de photons incidents. On appelle souvent cette mesure IPCE, selon l'abréviation anglo-saxonne Incident Photon to Current Efficiency. La figure 10 représente le schéma du banc de mesure dans lequel une photodiode de référence est montée initialement à la place de la cellule photovoltaïque à tester. Le signal de la photodiode et de la cellule solaire à caractériser est enregistré 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.

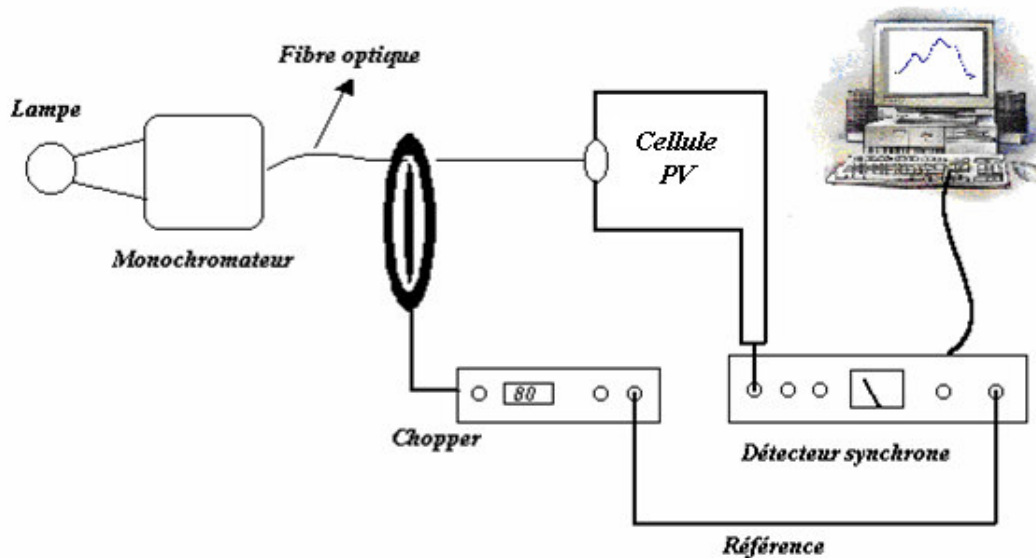


Figure 10 : Montage du banc de mesure

Le montage 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).

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; constituée uniquement d'onde de fréquence unique [25]. 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. Le faisceau monochromatique lumineux est acheminé de l'extérieur de la boîte à gants vers un montage fixe, afin d'obtenir la reproductibilité des conditions expérimentales [26], constitué d'un chopper optique et d'un support pour la cellule de référence et l'échantillon à l'intérieur de la boîte à gants, par une fibre optique raccordée à un connecteur étanche de type SMA.

La lumière monochromatique transmise par la fibre optique est modulée par un modulateur optique. Le modulateur est constitué d'un disque tournant et d'un moteur. La fréquence de modulation de l'intensité 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 carrée, ayant la fréquence de découpage  $f = 80\text{Hz}$  dans le cas de la plupart des bancs de mesure du spectre d'action de cellules solaires organiques. Cette fréquence 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. Les spectres sont pris à une puissance lumineuse de 200W et un temps d'acquisition de 500ms, sur un domaine de longueurs d'onde compris entre 300 et 800nm.

### **IV.3 SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION ET DE TRANSMISSION**

Les spectres d'absorption et de transmission sont réalisés au moyen d'un spectromètre 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. Ils sont effectués en plaçant sur la voie de référence une lame de verre identique à celle sur laquelle a été déposé le film mince organique, placé sur le faisceau d'analyse. Ces spectres sont utilisés pour déterminer la quantité de lumière absorbée par les couches actives, ou pour déterminer la transmission des différentes électrodes.

L'absorption (A), la transmission (T) et la réflexion (R) sont reliées par :

$$A+T+R=1$$

La densité optique ou absorbance (DO), mesurée par l'appareil, est définie par :

$$DO = \log \frac{I_0}{I}, \text{ et } I = I_0 \exp(-\alpha d) \text{ (loi de Beer-Lambert)}$$

où  $I_0$  est l'intensité lumineuse incidente,  $I$  l'intensité transmise par l'échantillon,  $\alpha$  le coefficient d'absorption [ $\text{cm}^{-1}$ ] du composé organique et  $d$  l'épaisseur traversée par le faisceau lumineux.

Dans l'hypothèse  $R = 0$  (si on néglige les pertes de Fresnel), on peut exprimer  $A$  par rapport à la DO du film ou le coefficient d'absorption du matériau par :

$$A = 1 - 10^{-DO} = 1 - e^{-\alpha d}$$

En combinant les équations précédentes et en connaissant  $d$ , on peut déterminer le coefficient d'absorption du matériau  $\alpha$ :

$$DO = \log \frac{I_0}{I} = \frac{\alpha d}{2.3}, \text{ et } \alpha = \frac{2.3 DO}{d}$$

## **V. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)**

Un des buts de notre étude a été l'inclusion de nanotubes de carbones dans une matrice de P3HT afin de pouvoir réaliser des cellules solaires organiques présentant de meilleures propriétés de transport de charges que celles utilisant le PCBM comme matériau donneur. Pour cela une orientation des nanotubes de carbone perpendiculairement aux électrodes s'avère nécessaire afin d'obtenir une morphologie de couche active idéale, comme celle décrite figure 15 du premier chapitre. Cette orientation peut être réalisée par l'application d'un champ électrique aux électrodes, polarisant les nanotubes de carbone. Nous avons réalisé cette orientation sur des échantillons présentant des électrodes interdigitées planaires afin d'observer l'orientation des nanotubes dans une matrice P3HT par microscopie électronique à balayage. Cette technique n'offre évidemment pas une résolution suffisante pour observer des nanotubes isolés, mais elle s'avère suffisante pour l'observation des agrégats de nanotubes, souvent appelés fagots. En effet, les nanotubes de carbones présentent une conductivité beaucoup plus élevée que celle du P3HT. Comme la microscopie électronique à balayage est avant tout sensible à la détection des électrons émis par la cible, un grand contraste existe entre le signal émis par le P3HT et celui des nanotubes de carbone.

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des

interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon. Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétro diffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon (figure 11) sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.

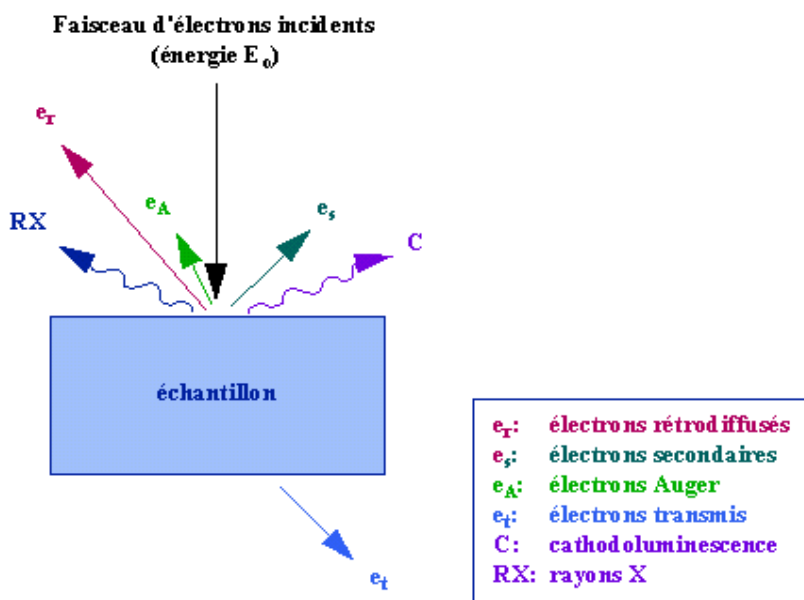


Figure 11 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.

En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction (poire de diffusion) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements. (Figure 12)



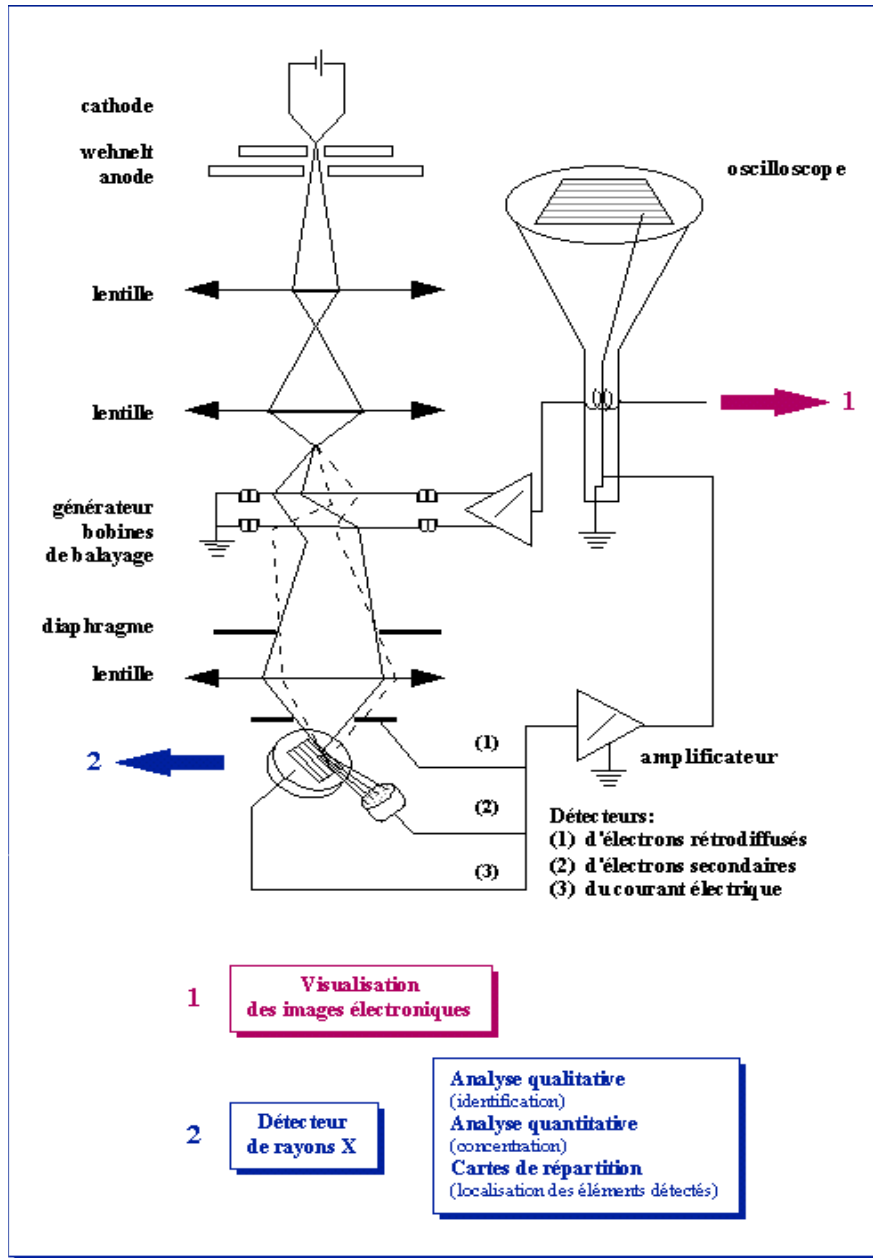


Figure 12 : Schéma d'un microscope électronique à balayage équipé d'un système de microanalyse de rayons X.

La pénétration du faisceau d'électrons dans un cristal est fonction de son incidence par rapport à une famille de plans interréticulaires. Le contraste des images en électrons rétrodiffusés donnera des renseignements sur la structure cristalline du produit.

## **VI. MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE (AFM)**

Le microscope à force atomique ou AFM (Atomic Force Microscope) est un instrument permettant d'analyser le relief d'une surface à l'échelle atomique. Le principe se base sur les forces d'interactions entre l'échantillon et une pointe montée sur un microlevier. La pointe balaie (scanne) la surface à représenter, et l'on agit sur sa hauteur selon un paramètre de rétroaction. Un ordinateur enregistre cette hauteur et peut ainsi reconstituer une image de la surface (figure13). Cette technique nous permet de caractériser les surfaces des polymères ou des composites réalisés lors de ces travaux.

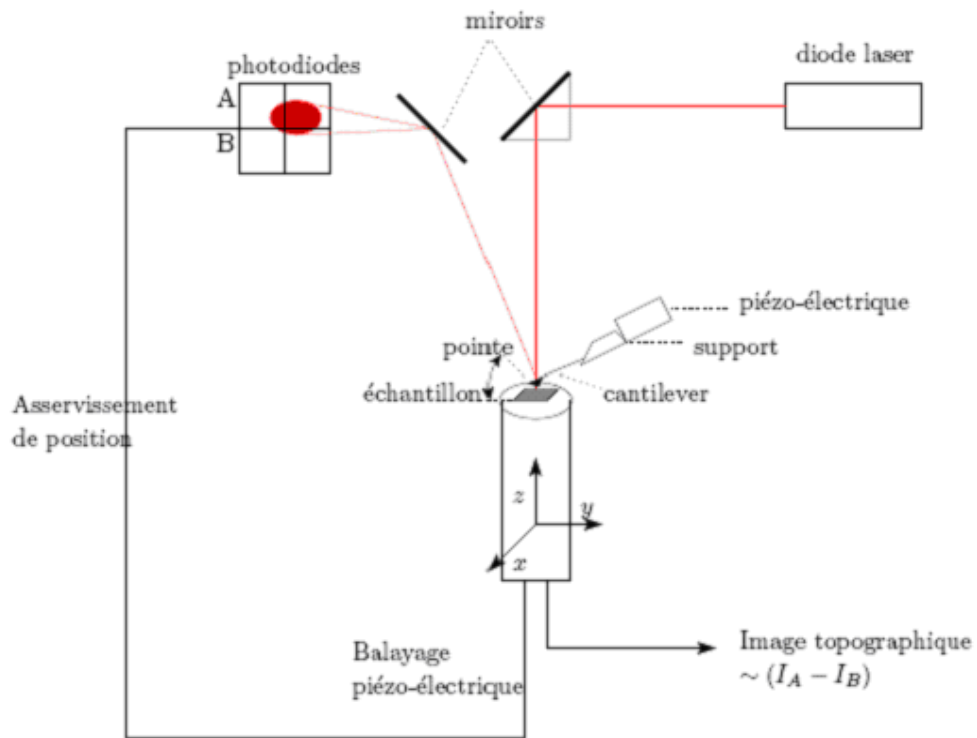


Figure 13 : Principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique

## CHAPITRE 3

### *Orientation des nanotubes de carbone par application d'un champ électrique*

#### **I. INTRODUCTION**

L'introduction des nanotubes de carbone dans les dispositifs organiques a d'abord été envisagée au niveau des électrodes, essentiellement du fait de leur conductivité intrinsèque élevée. Du Pasquier et al. ont par exemple montré que les nanotubes de carbone monoparois peuvent être utilisés à bon escient en tant qu' électrode transparente collectrice de trous(anode) dans les cellules solaires organiques polymères/ fullerène (P3HT-PCBM) qui présentaient un rendement de 1 % [1]. Plus récemment, sur ce même type de cellules P3HT-PCBM, des films de nanotubes de carbone monoparois imprimés par une technique de transfert sur des substrats souples de PET ont permis d'améliorer les résultats précédents : les cellules à électrode de NTC ne montrent qu'une diminution du rendement de 3 % à 2,5 % comparées aux cellules à anode d'ITO, cette chute de rendement étant essentiellement due à la résistance série du dispositif [2]. En contrepartie les cellules à électrodes NTC s'avèrent beaucoup plus souples et ne perdent pas leur performance lors de leur torsion.

Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé les nanotubes de carbone au niveau de la couche active, avec pour objectif de réaliser des hétérojonctions polymère-nanotubes de carbone susceptibles d'assurer la séparation des charges photogénérées et de renforcer le

transport de ces charges, comme cela a tout d'abord été observé par Kymakis et al [3,4,5] qui ont réalisé les premières cellules à partir du composite P3HT-NTC.

La morphologie optimale souhaitée pour la couche active des cellules photovoltaïques, comme nous l'avons exposé au chapitre 1, figure 15, serait un réseau d'objets unidimensionnels assurant le transport des charges vers les électrodes, avec une orientation du transport qui serait donc perpendiculaire à celles-ci. En ce qui concerne le matériau transporteur de trous, la nature fibrillaire du P3HT en mélange avec le PCBM après les étapes de recuit ou avec l'utilisation de « mauvais solvants » a permis l'obtention de très bonnes performances jusqu'à 5.2 % de rendement de conversion photovoltaïque. Il serait intéressant de pouvoir bénéficier du même type de morphologie fibrillaire pour améliorer les performances avec le matériau transporteur d'électron. Dans cet objectif, l'utilisation de nanotubes de carbone (NTC) à la place du PCBM dans les cellules photovoltaïques (selon le schéma de la figure 1a) est un sujet actuellement exploré par quelques équipes de recherche. Les nanotubes de carbone ont ainsi été utilisés comme matériau accepteur d'électrons [6,3,5] au sein des couches actives, donnant pour le moment de faibles rendements de conversion, aux alentours de 0,2 % et avec des densités de courant en court-circuit ne dépassant que rarement le mA/cm<sup>2</sup> [5]. Les faibles résultats obtenus sont souvent attribués au fait que le composite P3HT-NTC ne présente pas un mélange de phase suffisamment intime, du fait de la faible solubilité des nanotubes de carbone, et qu'en conséquence l'interface donneur-accepteur reste très réduit dans les dispositifs réalisés. D'autre part les NTC, comme par ailleurs le PCBM, montrent une absorption relativement décalée vers les courtes longueurs d'ondes par rapport au spectre d'émission solaire.

Une autre approche a ainsi été réalisée par Kymakis et al. [7] qui consiste à sensibiliser le composite par l'adjonction d'une troisième molécule, la Na-phthlocyanine NaPc dans le cas de cette étude, qui absorbe fortement dans le spectre visible. Le dispositif fonctionne alors comme une cellule de type Grätzel [8] suivant le schéma de la figure 1b: Les photons excitent la NaPc, qui transfère l'électron excité sur le NTC. La NaPc ainsi ionisée est alors ramenée à son état normal par le P3OT qui draine un trou jusqu'à l'anode d'ITO. Dans ce cas le polymère joue le rôle d'un électrolyte solide. Toutefois, si le concept de cellule sensibilisée polymère/colorant/NTC a été validé avec une excitation de la cellule avec des rayons UV, l'éclairage par la lumière solaire de la cellule conduit à de très faibles résultats ; les auteurs

pensent que les phthalocyanines ionisés engendrent des pièges dans le polymère qui seraient en fait des sites de recombinaison bimoléculaire.

Une dernière approche récente [9] a été d'utiliser le composite P3HT-NTC dans sa globalité comme le matériau donneur d'électrons, dans lequel les NTC jouent le rôle de drainage des charges positives vers l'anode, alors que le matériau accepteur est une couche de C<sub>60</sub> (figure 1c). Avec cette configuration de dispositif, qui est dans ce cas là une jonction pn planaire, des rendements de l'ordre de 1 % ont pu être obtenus. Cette approche a également été conduite dans le cas de dispositifs faisant intervenir des phthalocyanines à la place du P3HT, le résultat final étant un doublement du rendement de conversion en énergie par rapport à une cellule TsCuPc/C60 [10 ]

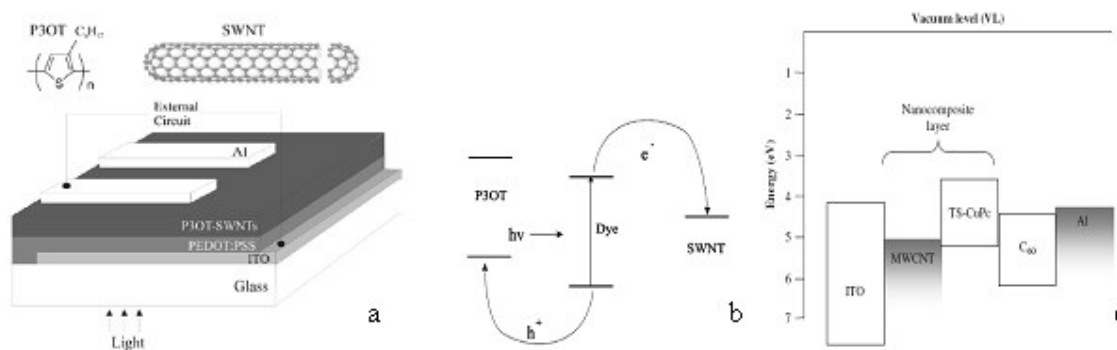


Figure 1 : diverses structures de couche active employées dans les cellules solaires organiques incluant des NTC dans la couche active: a) composite polymère-NTC; b) cellule sensibilisée polymère/colorant/NTC; c) jonction p/n [NTC/polymère]/C<sub>60</sub>

Ces dispositifs présentent toutefois l'inconvénient de ne fournir qu'une faible interface entre la zone donneur et la zone accepteur de la cellule. Le pas qu'il restait à franchir pour résoudre ce problème a été d'utiliser le PCBM à la place du C<sub>60</sub> afin d'obtenir une solution composite polymère-NTC-PCBM pour former une hétérojonction de volume. Ainsi Berson et Al [11] ont élaboré des composites P3HT-CNT-PCBM conduisant à des cellules solaires avec un rendement de 2 %.

Dans aucune des études précédentes il n'est cependant fait allusion à une tentative d'orientation des nanotubes de carbone.

Notre approche, dans ce travail est d'améliorer les cellules solaires basées sur P3HT-nanotube de carbone (NTC) par l'orientation perpendiculaire aux électrodes des nanotubes afin d'améliorer l'acheminement des charges vers les électrodes. (Figure 2)

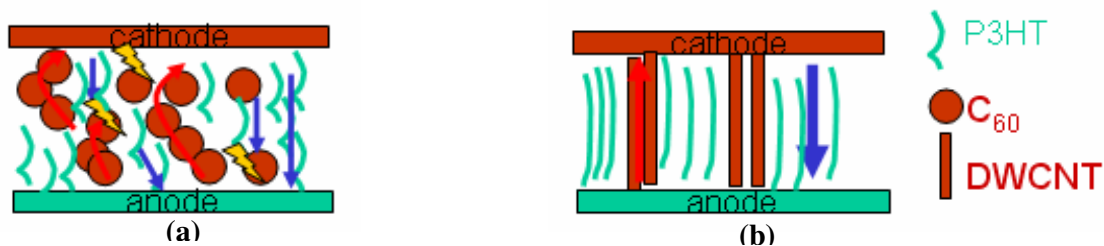


Figure 2 : a) P3HT-C60: percolation dépendante de la nanostructure (traitement thermique)  
b) P3HT-CNTs orientés : une meilleure percolation des charges photogénérées est attendue

Pour cela nous allons effectuer cette orientation à l'aide d'un champ électrique, par polarisation des charges électroniques portées intrinsèquement par les NTCs, et qui devrait conduire à l'alignement des nanotubes dans la direction de ce champ appliqué [12]. Cet effet favorisera la percolation dont on sait déjà qu'elle peut conduire à une conductivité s'étendant sur 8 ordres de grandeurs en fonction du dopage lorsque celui-ci varie de 0 à 10% en poids de nanotubes [13].

Afin de pouvoir observer directement les effets d'un champ électrique sur l'orientation des nanotubes, la structure sandwich d'une cellule solaire organique s'avère inadaptée. Elle ne permet pas en particulier une observation microscopique de cette orientation. Afin de pouvoir faire ce type d'observation, nous devons réaliser des structures planaires dans lesquelles le composite polymère-nanotubes sera placé entre deux électrodes. La réalisation de ces dispositifs ainsi que les observations par microscopie électronique à balayage des composites après application d'un champ électrique font l'objet de ce chapitre.

Dans un premier temps nous allons effectuer une brève revue bibliographique concernant l'orientation des nanotubes de carbone. Ensuite sera abordée la réalisation des dispositifs planaires, nécessitant deux étapes principales : la réalisation d'électrodes interdigitées en salle blanche et la réalisation de la solution polymère-nanotubes. Les observations des dispositifs orientés seront discutées en fonctions des divers paramètres du champ électrique appliqué : amplitude et forme du signal, fréquence, et tension d'offset.

## **II. ORIENTATION DES NANOTUBES DE CARBONE DANS LES COMPOSITES P3HT-CNT PAR APPLICATION D'UN CHAMP ELECTRIQUE**

Parce que leur aspect de conducteur unidimensionnel peut représenter des propriétés singulières pour des applications dans le cadre de l'électronique moléculaire, telles que les transistors à effet de champ [14,15] il est intéressant de pouvoir orienter les nanotubes de carbone.

Bien que les nanotubes de carbone puissent être manipulés à l'aide de la pointe d'un microscope à force atomique (AFM) [16], le résultat reste peu convaincant, la pointe de l'AFM pouvant causer beaucoup de dommages à la structure des nanotubes. Les méthodes d'orientation à l'aide d'un champ électrique restent les plus utilisées et peuvent être regroupées en deux types d'études: orientation des nanotubes lors de leurs croissance, par procédé CVD [17] par exemple, ou, cas que nous exposerons plus précisément, par application du champ lorsqu'ils sont en suspension dans une solution placée entre deux électrodes.

L'effet d'orientation tire son origine de la forte anisotropie de la polarisabilité des nanotubes. L'interaction des ondes électromagnétiques avec les molécules tubulaires conductrices a été étudiée depuis longtemps car l'introduction de ces matériaux dans des matrices diélectriques permet notamment d'obtenir des permittivités diélectriques très élevées [18]. De manière générale, l'application d'un champ tend à orienter les nanotubes parallèlement à celui-ci: en effet, il a été montré [19] qu'en présence de ce champ électrique il s'établit deux polarisabilités selon les directions parallèles et perpendiculaires à l'axe des nanotubes; leurs valeurs relatives sont telles que le moment dipolaire résultant soit essentiellement dirigé selon l'axe du tube, avec une valeur de dipôle inversement proportionnelle au carré de la largeur minimum du gap associé à la transition de bande directe. L'orientation par couplage dipôle – champ électrique est menée sous champ continu ou champ alternatif. Selon la littérature [20], l'effet d'un champ alternatif renforce cet alignement car l'agitation induite permet dans un premier temps de générer une sorte d'espace libre autour des nanotubes, qui doit favoriser ensuite leur orientation. De plus, l'application d'une seule polarisation continue ou de basse fréquence (quelques centaines de Hz) aboutit à

une agrégation des nanotubes vers une des électrode, cathode ou anode, selon le signe respectivement positif ou négatif des défauts présents dans les nanotubes [21,22].

Les dispositifs expérimentaux dépendent de la longueur du gap entre les électrodes. Si ce gap est de dimension millimétrique, des générateurs délivrant des signaux de forte amplitude tels que ceux employés pour l'électrophorèse sont nécessaires; Yamamoto, Akita, et Nakayama [23,24] ont ainsi orienté des nanotubes de carbone multiparois. On peut noter que dans ce cas l'alignement s'accompagne d'une migration des nanotubes vers les électrodes et le procédé est plutôt envisagé pour effectuer une purification des nanotubes, les impuretés ayant tendance à rester au milieu du gap des électrodes. Pour des applications de type électronique moléculaire, les électrodes sont séparées par un gap beaucoup plus réduit, de l'ordre d'une vingtaine de  $\mu\text{m}$ , et sont élaborées par procédé de lithographie. Pour un champ électrique équivalent aux cas précédents, les amplitudes des tensions de polarisation ne dépassent pas la dizaine de volt. Bubke et al.[25] ont aligné les nanotubes de carbone avec ce type d'expérimentation, Bubke ayant quant à lui vérifié l'alignement des nanotubes par la mesure de l'anisotropie optique des échantillons.

On peut noter que l'utilisation de champs magnétiques intenses (de l'ordre d'une vingtaine de Tesla) a aussi permis à Smith et Al. [26] de produire des films épais alignés de nanotubes de carbone monoparoi ainsi que des fagots de nanotubes en suspension dans un solvant. L'orientation semble toutefois beaucoup moins efficace que dans le cas de l'utilisation d'un champ électrique. D'autre part, il semblerait que l'on puisse aussi obtenir une orientation non négligeable des fagots de NTC sous illumination [27]. Bien que les mécanismes ne soient pas encore bien compris, il semblerait que cette orientation soit un effet de couplage entre les propriétés optiques, thermoélectriques et mécaniques des NTC.

Dans l'ensemble des expériences d'orientation des nanotubes sous champ électrique que nous venons de décrire, l'application du champ se fait sur une suspension de NTC dans un solvant, un alcool ou du DMF(Diméthylformamide) le plus souvent, suivant la configuration représentée figure 3.



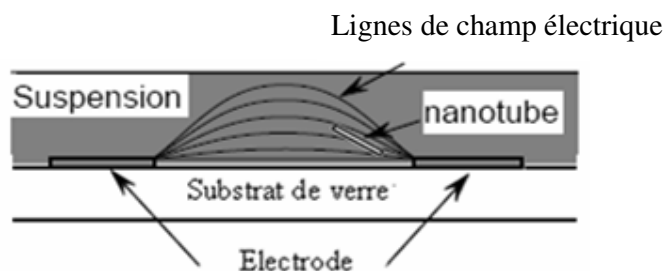


Figure 3 : Une illustration des lignes de champ électrique entre les deux électrodes avec la suspension.

Dans le cadre de notre travail, il s'agit d'effectuer l'orientation des NTC dans une matrice polymère (P3HT). L'orientation sera toutefois similaire, puisque l'application du champ aura lieu lors du dépôt du composite dans sa phase liquide.

## **II.1 CHOIX DE NANOTUBES DOUBLE PAROIS (DWCNTS)**

L'étude que nous présentons dans ce mémoire est intégrée dans un programme (ANR CONAPOSOL) ayant pour but l'inclusion des nanotubes de carbone dans les cellules solaires organiques. Pour pouvoir mener à bien cette étude et avoir des échantillons comparables entre eux, il est nécessaire d'avoir un approvisionnement en NTC suivi, avec une pureté contrôlée. Nous avons utilisée les nanotubes de carbone double parois (DWNTC pour double wall carbon nanotubes) synthétisés par l'équipe NNC du CIRIMAT (Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux) par Dépôt Chimique Catalytique en Phase Vapeur (CCVD pour Catalytic Chemical Vapour Deposition) de longueur de 1-10  $\mu\text{m}$  et de diamètre de 1-3 nm [28]. Ce choix s'est opéré en partie parce que ce sont les nanotubes qui peuvent être le plus facilement triés, ce qui permet d'obtenir une bonne homogénéité des lots livrés.

L'équipe NNC du CIRIMAT a synthétisé plusieurs lots de nanotubes en utilisant sa méthode de synthèse par CCVD, dans laquelle des nanoparticules (NP) sont générées *in-situ* à haute température à partir d'un substrat oxyde solide par réduction sélective de cet oxyde (solution solide MgO – CoO) : les NP de Co catalysent ensuite la décomposition de  $\text{CH}_4$  (par exemple) et des NTC germent alors à partir des NP. L'addition de l'élément Mo ainsi qu'une optimisation pointue du matériau catalytique a permis d'orienter la sélectivité du procédé vers les NTC bi-parois. Dans les échantillons obtenus, environ 80% des NTC sont bi-parois; la surface spécifique des NTC est très élevée (600-800  $\text{m}^2/\text{g}$ ) [29], et les NTC double paroi sont

propres, d'un diamètre de 1 à 3 nm ; certains sont individuels, d'autres sont regroupés en faisceaux de diamètre inférieur à 20 nm.

Le tube interne des nanotubes bi-parois est protégé par le tube extérieur et les réactions de dopage pourraient a priori uniquement affecter le tube externe. Ils sont très souvent conducteurs et par conséquent ouvrent la voie à de nombreuses applications, en micro-électronique en particulier où le coût final est acceptable et la fabrication intégrant une étape avec nanotubes possible.

Les nanotubes de carbone double parois présentent le double intérêt d'être à la fois un système modèle pour l'étude des effets du couplage inter parois dans les nanotubes multi-parois et un candidat à fort potentiel pour l'interconnexion en nano-électronique. Des calculs récents de structures électroniques et de conductivité mettent en évidence les effets de commensurabilité et d'interaction inter parois dans les DWCNTs [30,31,32,33,34]. Du point de vue de notre approche dans le projet CONAPOSOL, et afin d'exploiter au mieux les propriétés des nanotubes double-parois, ceux-ci devraient être fonctionnalisés sur la paroi extérieure pour permettre leur meilleure dispersion et pour améliorer leur absorption dans le domaine du spectre solaire. Du fait de leur surface spécifique très élevée (environ 700 m<sup>2</sup>/g pour des tubes non agglomérés en faisceaux et fermés), un greffage covalent sur leur paroi externe n'endommage pas le tube interne qui conserve, en grande partie, ses propriétés intrinsèques pour le transport de charges. Une autre voie consistera à privilégier des interactions entre les systèmes  $\pi$  respectifs des NTCs, en particulier SWNTCs, et des molécules à structures particulières (des sensibilisateurs), voie qui sera également exploitée pour optimiser la solubilité des nanotubes de carbone et leur miscibilité dans les polymères conjugués.

Une autre difficulté à contourner est d'assurer une excellente dispersion des NTCs dans la matrice polymère, en évitant la présence d'amas de NTCs enchevêtrés pour obtenir un seuil de percolation optimisé et un bon transfert de charge. Cela passera par le contrôle de la répartition des NTCs au sein de la matrice polymère afin que ces nano-objets soient le plus intimement liés au polymère tout en assurant un transfert efficace des porteurs aux électrodes. L'approche originale sera basée sur un effet d'encapsulation des NTCs au sein d'un polymère, réalisée grâce à des interactions  $\pi$  entre le NTC et le dit polymère. Ce type d'interaction devrait permettre d'assurer une bonne percolation NTC/polymère tout en conservant les

propriétés électriques des NTCs contrairement au greffage de type covalent, qui ne sera envisagé qu'avec les DWNTCs. En outre, par rapport aux travaux de la littérature où la dispersion des NTCs au sein du polymère est mal maîtrisée, l'encapsulation par des interactions  $\pi$  devrait permettre de mieux contrôler (i) la répartition des NTCs dans cette matrice polymère et (ii) la ségrégation de phase au sein du matériau hybride.

Ces objectifs doivent être réalisés à court terme dans un programme d'une durée de trois ans. Toutefois, les travaux que nous décrivons ici se situent au début de ce projet et nous avons effectué toutes nos expériences sur des nanotubes non-fonctionnalisés.

## II.2 REALISATION DES DISPOSITIFS INTERDIGITES

Comme nous l'avons exposé précédemment, des dispositifs de structure planaire à électrodes interdigitées ont été utilisés pour pouvoir effectuer l'orientation des nanotubes par le champ électrique et pour permettre leur observation par microscopie.

Dans un premier temps les électrodes ont été réalisées par lithographie en salle blanche et déposées sous vide sur des substrats de verre. La solution composite P3HT-NTC est ensuite déposée sur les électrodes et le champ électrique est appliqué avant évaporation du solvant (chloroforme ou chlorobenzène) pour aider à l'orientation des nanotube de carbone (Figure 4).

Nous décrivons dans les paragraphes suivants les différentes étapes de l'élaboration de ces dispositifs.

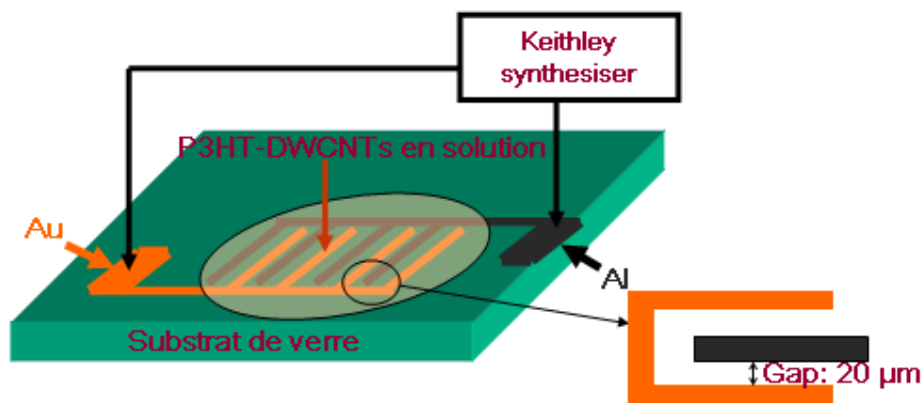


Figure 4 : Schéma du dispositif d'orientation des nanotube de carbone double parois sous champ électrique

### II.2.1 Dessin du masque

Nous avons réalisé deux masques avec pour chacun le motif d'une électrode. La nécessité de faire une réalisation avec deux niveaux de masquage et une étape d'alignement, bien que plus délicate que l'élaboration des deux électrodes simultanément avec un seul niveau de masque, nous est apparue pour deux raisons :

- la première est qu'avec ce processus de fabrication par lithographie on peut réaliser une structure interdigitée avec 2 métaux avec des travaux de sortie différents, or et aluminium, susceptible de former avec un dépôt de composite polymère-nanotube une cellule photovoltaïque. L'électrode d'or est dans ce cas l'anode, celle d'aluminium la cathode.
- la deuxième raison nous a été imposée lors de la réalisation en salle blanche, en tenant compte de la résolution de la lithographie, comme nous allons le voir.

Le premier dessin de masque, tenant compte d'un processus à un seul niveau de masque, comportait les caractéristiques suivantes :

- Largeur de doigt: 20  $\mu\text{m}$ ;
- Espacement entre doigts: 20  $\mu\text{m}$ ;
- Surface active totale 5mm\* 5mm,
- Masque avec 60 doigts

L'espacement entre deux doigts de 20  $\mu\text{m}$  est celui que l'on rencontre dans les travaux de Chen et all. [14] dans le cas de l'orientation des nanotubes en suspension dans un solvant. Le nombre relativement élevé de doigts devait permettre finalement d'obtenir une surface de dispositif significative (25 mm<sup>2</sup>) pour, d'une part permettre l'observation par microscopie dans plusieurs zones, d'autre part, dans le cas de la réalisation de cellules solaires, avoir une surface de couche active raisonnable.

Cette première géométrie a conduit à l'élaboration d'un masque comportant de nombreux défauts et à réaliser une nouvelle géométrie avec 30 doigts, et 25  $\mu\text{m}$  d'espace entre deux doigts, pour une même surface active.

La figure 5 montre la vue de ce masque utilisé pour la structure interdigitée et les paramètres géométriques des électrodes.

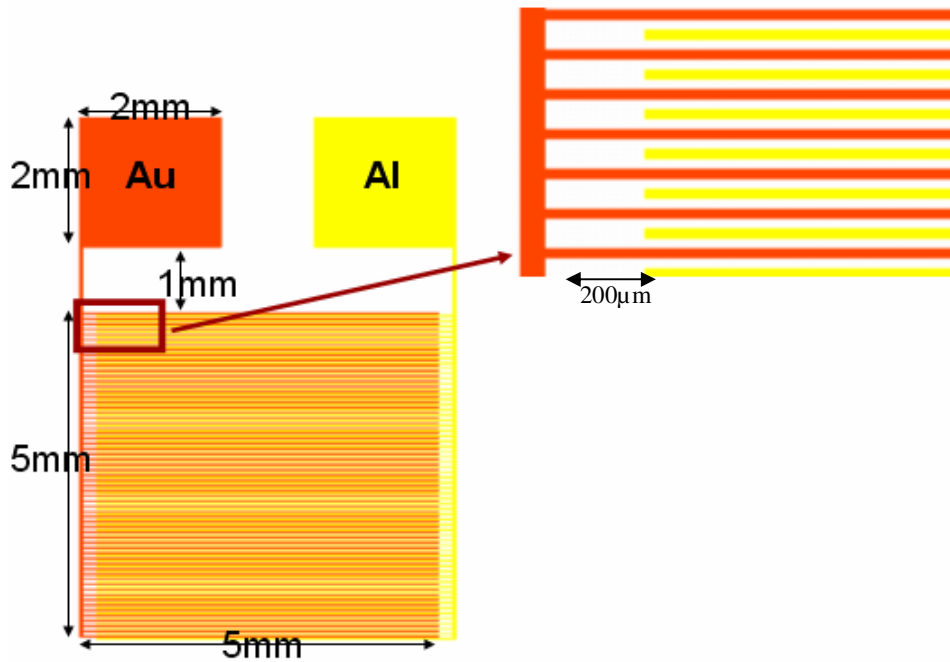


Figure 5 : Schéma du masque

### II.2.2 Lithographie des structures interdigitées

L'infrastructure de lithographie en salle blanche d'XLIM offre une résolution de 10  $\mu\text{m}$ . Les difficultés technologiques ne résident donc pas dans la résolution des motifs du masque puisque la différence entre doigts est de 25  $\mu\text{m}$ . C'est l'étape de gravure des métallisations qui s'avère plus délicate.

Elle dépend notamment du rapport de forme du gap entre deux doigts  $W/L$ ,  $W$  étant la largeur du gap et  $L$  la longueur des doigts. Pour un rapport  $W/L$  très faible, ce qui est le cas de notre géométrie, l'évacuation des produits attaqués par les acides devient très difficile. C'est souvent l'origine des défauts de masque qui peuvent engendrer par la suite la formation de courts circuits entre les électrodes (Figure 6).

La solution que nous avons employée est donc celle de réaliser 2 structures digitées consécutives et complémentaires, avec deux niveaux de masque. Pour des motifs présentant une largeur de doigt et une valeur de l'espace entre doigts égales, le rapport  $W/L$  précédent est multiplié par 3. L'élaboration successive de chacune des électrodes nécessite que l'étape de gravure de la seconde ne vienne pas détériorer la première. Aussi devons nous les élaborer avec deux métaux différents subissant une attaque chimique différente. On peut aussi de cette

façon obtenir la structure avec les deux métaux à travaux de sortie différents pour réaliser des cellules solaires planaires.

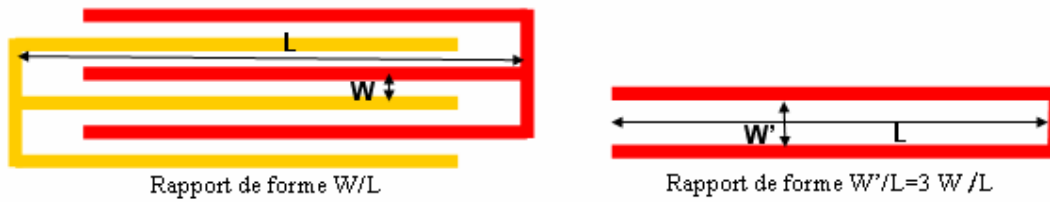


Figure 6 : Schéma du masque indiquant l'avantage d'effectuer la structure interdigitée en deux étapes

### II.2.2.a Croix d'alignement

L'étape la plus délicate dans la réalisation des motifs interdigités est l'alignement du deuxième masque sur la première électrode réalisée. Dans le cas de notre expérimentation, une difficulté supplémentaire est apparue du fait que notre masque comporte 9 motifs interdigités qui sont réalisés sur des lames de microscopes. Si l'alignement est en général correct pour les motifs centraux, elle devient beaucoup plus approximative pour les motifs périphériques. Il s'est avéré que sur ces neuf motifs, on ne pouvait obtenir au plus que 3 ou 4 structures interdigitées sans défaut d'alignement, les autres étant en général court-circuitées.

Pour réaliser l'alignement, on définit sur le dessin du masque une matrice de  $n(n-1)$  croix d'alignement (figure 7) pour prévoir tous les changements d'ordre de masque possibles ( $n$  étant le nombre de masques).

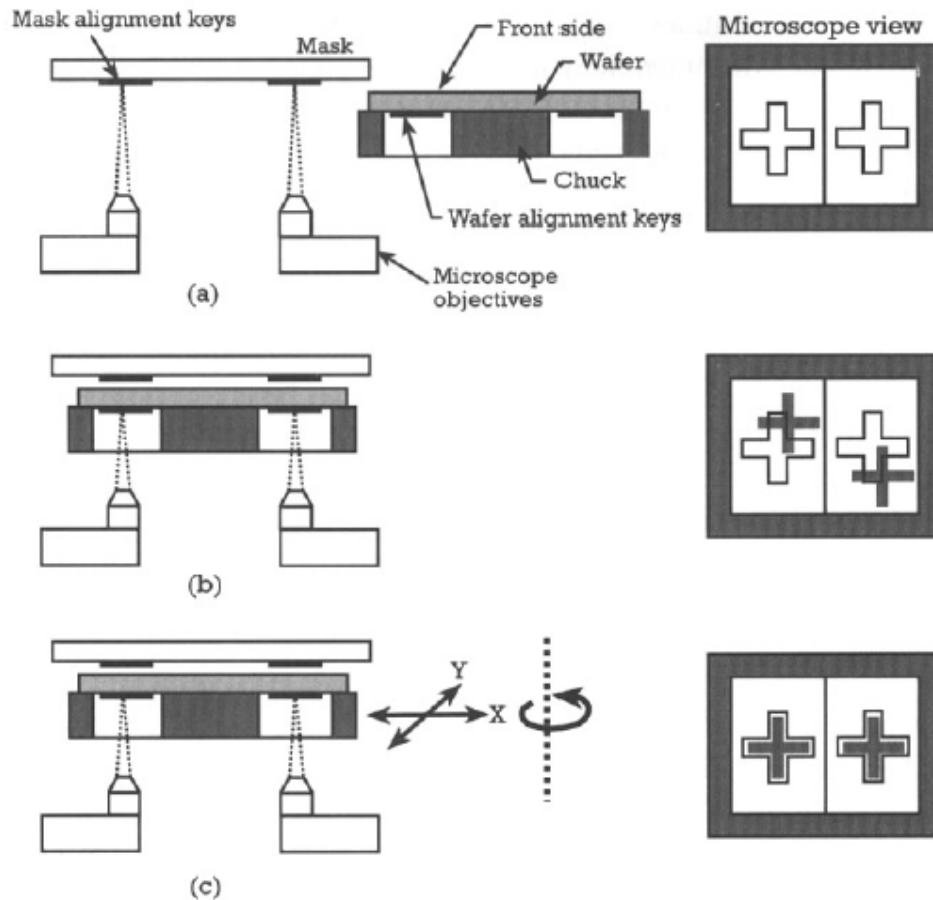


Figure 7 : Exemple de croix d'alignement entre deux masques.

Les différentes tailles de croix sont réalisées en fonction de la précision de la machine de lithographie.

### II.2.2.b Etapes technologiques et fabrication des composants

Les étapes technologiques mises en oeuvre pour réaliser une structure interdigitée sont de manière simple et selon l'ordre chronologique :

#### 1. Nettoyage des échantillons et élimination de la résine

Tous les échantillons doivent être nettoyés dès le début du processus technologique. Le nettoyage des échantillons se fait en ces étapes :

On plonge les échantillons dans l'acétone dans un bac à ultrason pendant 5 minutes.

On répète la même procédure dans un deuxième flacon d'acétone.

- Les échantillons sont plongés pendant 1 minute dans le propanol.
- Séchage par la soufflette d'azote.

## **2. Dépôt (par pulvérisation cathodique) Cr/Au (10nm/120nm)**

La pulvérisation cathodique magnétron continu est largement utilisée industriellement pour déposer des couches minces conductrices par pulvérisation d'une cible. Elle présente les avantages d'autoriser des dépôts de couches minces en grande surface, à basse température, à des vitesses de dépôt élevées et avec une bonne adhérence. Toutefois, pour améliorer l'adhérence de l'or sur le substrat de verre, une première couche d'accrochage en chrome est nécessaire.

Le matériau à déposer appelé matériau cible (Au) est introduit dans une enceinte à vide, sous forme d'une plaque circulaire de quelques millimètres d'épaisseur et de dimension sensiblement égale à celle de la pièce à recouvrir. Cette cible est fixée sur une électrode refroidie (la cathode) que l'on portera à une tension négative. Cette électrode crée de plus un champ magnétique continu parallèle à la cible. Une deuxième électrode (l'anode) est placée à quelques centimètre sous la cible (6 cm). Dans notre cas l'anode sert de porte substrat, elle est maintenue à la masse. Il est possible de réguler sa température.

Après avoir assuré un vide secondaire de l'ordre de  $10^{-4}$  Pascal dans l'enceinte, introduit une pression résiduelle de gaz argon. Quand la pression dans l'enceinte est voisine de 0,4 Pa (3 m Torr) et que la différence de potentiel entre les électrodes est supérieure à quelques centaines de volts (400V), le champ électrique créé entre les deux électrodes provoque l'ionisation du gaz résiduel et l'établissement d'un plasma dans lequel les électrons sont attirés par l'anode et les ions par la cible (établissement d'un courant). L'ionisation est particulièrement intense dans la zone où règne le champ magnétique. Dans cette zone la trajectoire des ions (Argon) est cycloïdale et la quantité de molécules du gaz résiduel ionisée par collision est importante. La conséquence est une augmentation locale de la densité de courant ionique sur la cathode. De grands taux de pulvérisation peuvent être ainsi obtenus, par bombardement ionique de la cible Au. Comme en général il n'est pas possible d'intervenir sur le champ magnétique, le taux de pulvérisation dépendra du courant électrique entre les deux électrodes et par conséquence de la tension appliquée.



La procédure est la même pour la couche d'accrochage préalable de chrome, cette cible étant également placée dans l'enceinte de dépôt.

### 3. Lithographie UV standard

La lithographie nécessite 3 étapes : (figure 8)

- Dépôt d'une résine photosensible (tournette)
- Insolation (nécessite un alignement)
- Immersion dans une solution afin de dissoudre la résine insolée ou non (positive ou négative)

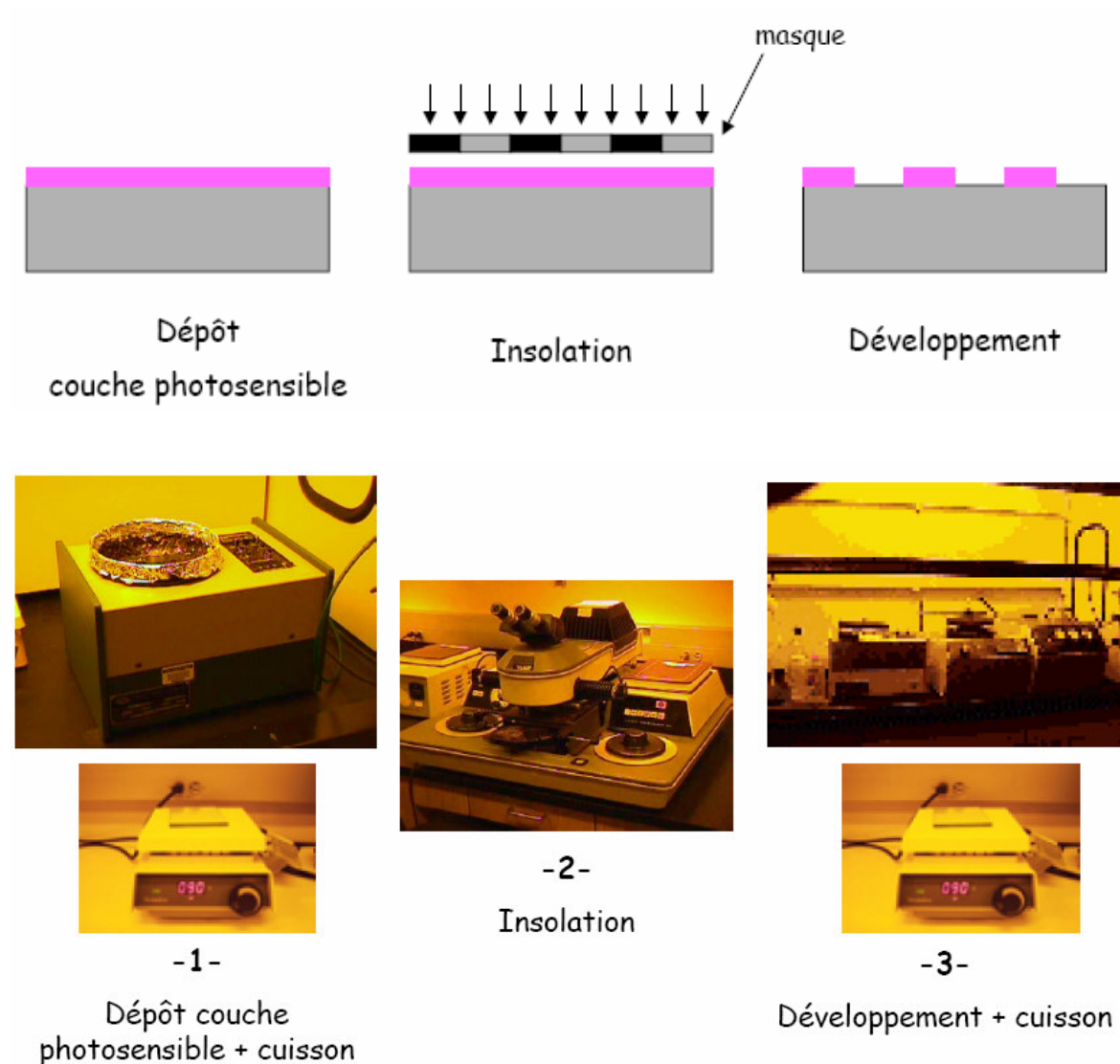


Figure 8 : Les étapes nécessaires pour la lithographie

Pour la lithographie, nous utilisons la résine positive 1813 étalée par tournette à 6000 tours/min pendant 60 secondes. Le dépôt de la résine et la lithographie sont effectués dans l'ordre suivant :

- Dépôt de la résine positive 1813 à la tournette et recuit à 110°C à l'air pendant une minute.
- Exposition (avec la machine lithographie MJB-3) sous la lumière ultra-violette ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ) à un flux de 15 mW/cm<sup>2</sup> avec le masque correspondant, pendant 16 secondes.
- Rinçage dans l'eau désionisée pendant 5 minutes.
- Recuit à 110° C à l'air pendant une minute.

#### **4. Gravure chimique Au par Iodure de potassium (KI<sub>2</sub>)**

#### **5. Gravure chimique Cr ou Cr etch**

La gravure du chrome (première couche d'accrochage) est effectuée par voie humide avec le liquide "Chrome etch 18". La gravure est rapide, simple à mettre en oeuvre et elle a une très bonne sélectivité. Par contre, elle est isotrope et donc on ne peut pas éviter le problème de sous gravure. Le contrôle de la gravure du chrome est possible directement de manière visuelle. Le temps de gravure est de l'ordre d'une minute pour 2000 Å.

#### **6. Dépôt (pulvérisation) Al 150nm**

#### **7. Lithographie UV standard**

#### **8. Gravure chimique Al à l'acide Phosphorique tiède**

#### **9. Recuit**

La couche est exposée à plusieurs espèces chimiques pendant le procédé de fabrication. Le recuit peut être réalisé à l'air à 110°C. Ce recuit permet d'évaporer tous les résidus qui sont piégés dans les électrodes ainsi gravées.

### **II.3 MISE EN SOLUTION DES COMPOSITES P3HT/NTC**

L'efficacité des nanotubes de carbone dans les composites dépend fortement de l'homogénéité de leur dispersion au sein des matrices afin d'optimiser les interfaces de transfert de charges. La dispersion des nanotubes requiert généralement une étape de

sonification intense [3,13] Cependant cette méthode reste peu compatible avec l'utilisation de polymères; en effet cette sonification peut conduire à la cassure des chaînes polymères et ainsi à une diminution de la conjugaison et des propriétés électroniques du matériau. Le P3HT y est d'autant plus sensible que les groupements alkyl latéraux, nécessaires pour sa solubilité et l'ordonnement de sa nanostructure, sont susceptibles d'être détruits au cours de cette étape.

Une autre technique a été mise au point au laboratoire, qui consiste à élaborer au préalable deux solutions préparées à partir d'un même solvant, l'une assurant la dispersion des nanotubes, l'autre la dissolution du polymère, qui sont ensuite mélangées.

Nous reportons ici l'exemple de l'élaboration d'une solution dans le chlorobenzène ayant une concentration massique de NTC de 1 % dans le P3HT.

Deux solutions ont été préparées : (figure 9)

- une solution diluée à 0.1 mg/ 10mL de nanotubes de carbone double parois dispersés dans le chlorobenzène: cette solution a été soumise au bain à ultrasons pendant 6 heures afin d'obtenir une bonne dispersion.
- une solution de 10 mg P3HT dans 10mL de chlorobenzène, chauffée à 80 °C pendant 30 mn sous agitation magnétique.

Le mélange des deux solutions, effectué immédiatement après l'étape de dispersion par ultrasons des nanotubes dans la première solution, permet d'obtenir un mélange composite NTC (1% en masse)-P3HT dans le chlorobenzène. Cette solution est homogénéisée par agitation magnétique pendant 30 mn, avant d'être exploitée (caractérisation optique ou étalement de la solution sur les substrats).

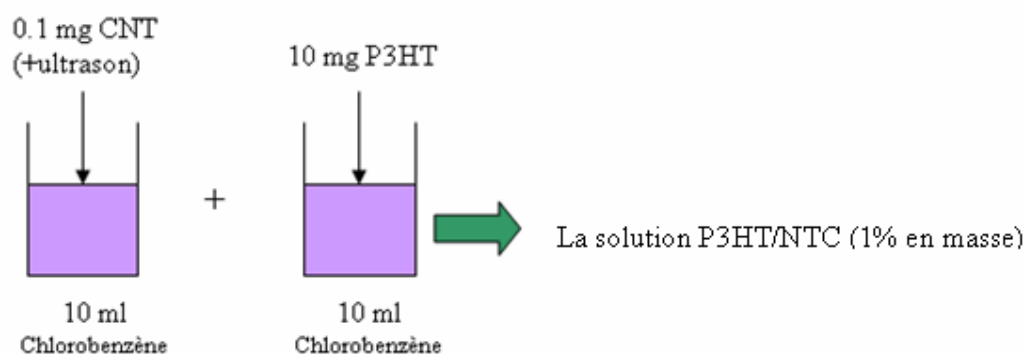


Figure 9 : La solution P3HT/NTC

Plusieurs séries de solutions ont été préparées selon le procédé décrit précédemment :

- Plusieurs concentrations en masse ont été testées (0,4 %; 0,7 % ; 1%; 1.5 %)
- 2 solvants ont été utilisés: le chloroforme et le chlorobenzène, qui sont tous les deux des solvants employés pour obtenir le P3HT en solution.

Toutefois c'est avec le chlorobenzène que les solutions exploitables pour notre étude ont été obtenues. En effet le chloroforme présente de nombreux inconvénients :

- une forte agrégation des nanotubes a été observée avec ce solvant, diminuant ainsi les propriétés de l'interface P3HT-CNT,
- Une évaporation rapide de ce solvant empêche une application prolongée du champ électrique après étalement des solutions composites sur les structures à électrodes interdigitées.

Dans le cas du chlorobenzène nous avons observé une évaporation du solvant beaucoup plus lente et moins d'agrégation des nanotubes.

#### **II.4 CARACTERISATION OPTIQUE DES MELANGES P3HT/NTC**

Un des points cruciaux conditionnant la qualité du mélange composite polymère-NTC est d'obtenir une bonne dispersion des nanotubes dans la matrice polymère. Ainsi qu'il a été établi dans le premier chapitre, pour avoir une efficacité maximale du transfert des charges, il est nécessaire que les excitons photogénérés dans le polymère puissent rencontrer une zone d'interface avec le matériau accepteur dans les limites de leur longueur de diffusion. Cette condition passe par un mélange intime des nanotubes dans la matrice. Un des moyens de contrôler l'efficacité du transfert de charge et la qualité de la dispersion des nanotubes est l'observation de la photoluminescence du composite : celle-ci présente une intensité d'autant plus faible que le transfert de charge entre le matériau donneur et le matériau accepteur est efficace, du fait que ce transfert se produit avant la recombinaison radiative de l'exciton.

L'étude de la photoluminescence du composite P3HT-NTC a été menée en faisant varier la concentration de la solution de NTC lors de la réalisation du mélange, selon le protocole décrit au paragraphe précédent. Le mélange est passé au bain ultrason avant d'être immédiatement testé en photoluminescence, les NTC ayant tendance à s'agréger avec le

temps. La figure 10 montre les spectres d'émission de solutions de P3HT/DWCN avec différents pourcentages de DWCN dans le chlorobenzène. Les spectres relevés sont caractéristiques de la photoluminescence du P3HT (figure 10a), avec une intensité qui diminue (figure 10b) lorsque l'on augmente la concentration de NTC jusqu'à 0,7 % en masse dans le mélange, avec une extinction totale pour cette dernière concentration. Cette décroissance de photoluminescence est attribuée au transfert de charge des excitons photogénérés dans le P3HT lorsque ceux-ci migrent à proximité des NTC. Aux plus fortes concentrations (1 % et 1,5 %) la photoluminescence réapparaît, ce phénomène étant attribuable à l'agrégation des nanotubes dans la solution, laissant un espace libre plus important autour des chaînes de P3HT en solution et favorisant ainsi la fluorescence de ce dernier. Comme le montre la figure 10b, il semble que la photoluminescence semble présenter un plateau pour les hautes concentrations. Cela pourrait indiquer un mécanisme possible de l'agrégation : dans une première phase (concentration autour de 0,7 %) les nanotubes dispersés à peu près uniformément assurent le transfert de charge des excitons générés dans le P3HT. Quand la concentration augmente, l'espace entre les nanotubes devient suffisamment petit pour que les forces d'interaction entre nanotubes entrent en jeu (forces de Van der Waals) et ces nanotubes s'agrègent en îlots. L'espace libre augmentant dans la solution polymère, du fait de l'agrégation, une augmentation de la photoluminescence est observée. L'étape suivante, aux concentrations plus élevées, ne consisterait pas en un regroupement de ces îlots, ce qui permettrait d'augmenter encore l'espace libre dans la matrice polymère et d'augmenter encore la luminescence de celle-ci. L'existence d'un plateau pour l'intensité de la photoluminescence permet donc de penser que les nanotubes encore dispersés dans la solution s'agrègent à partir des îlots déjà formés, sans déplacement ni regroupement macroscopique de ces derniers.

Nous avons pu ainsi mettre en évidence un seuil de concentration en nanotubes de carbone à ne pas dépasser (0,7 %) si l'on veut éviter ce phénomène d'agrégation nuisible à la qualité du composite pour une application en cellules photovoltaïques. On peut noter que ce seuil est voisin de celui trouvé par le laboratoire SPRAM (CEA/Université Joseph Fourier de Grenoble) lors d'une étude de solubilité de ces mêmes nanotubes (0,4 % dans leur cas) [35]. Bien que cette solubilité reste particulièrement faible, elle n'est pas rédhibitoire pour une utilisation des composites en cellules photovoltaïques. Il faut en effet veiller à ce que le seuil de percolation des nanotubes dans la matrice ne soit pas atteint afin de ne pas obtenir un dispositif court-circuité. Dans le cas de nanotubes monoparoi inclus dans une matrice de

polyéthylène haute densité, il a été montré que ce seuil de percolation est situé autour de 4 % de concentration en masse de nanotubes, assorti d'une augmentation de la conductivité de six ordres de grandeur [36].

Il a été remarqué toutefois que même si à une concentration de 0,7 % en masse de NTC on obtient une extinction totale de la luminescence, l'intensité de la fluorescence du P3HT tend à réapparaître au bout d'un certain temps, ce qui signifie que les nanotubes tendent à s'agréger au cours du temps. Ces expériences montrent l'intérêt de réaliser une fonctionnalisation des nanotubes afin d'augmenter leur solubilité.

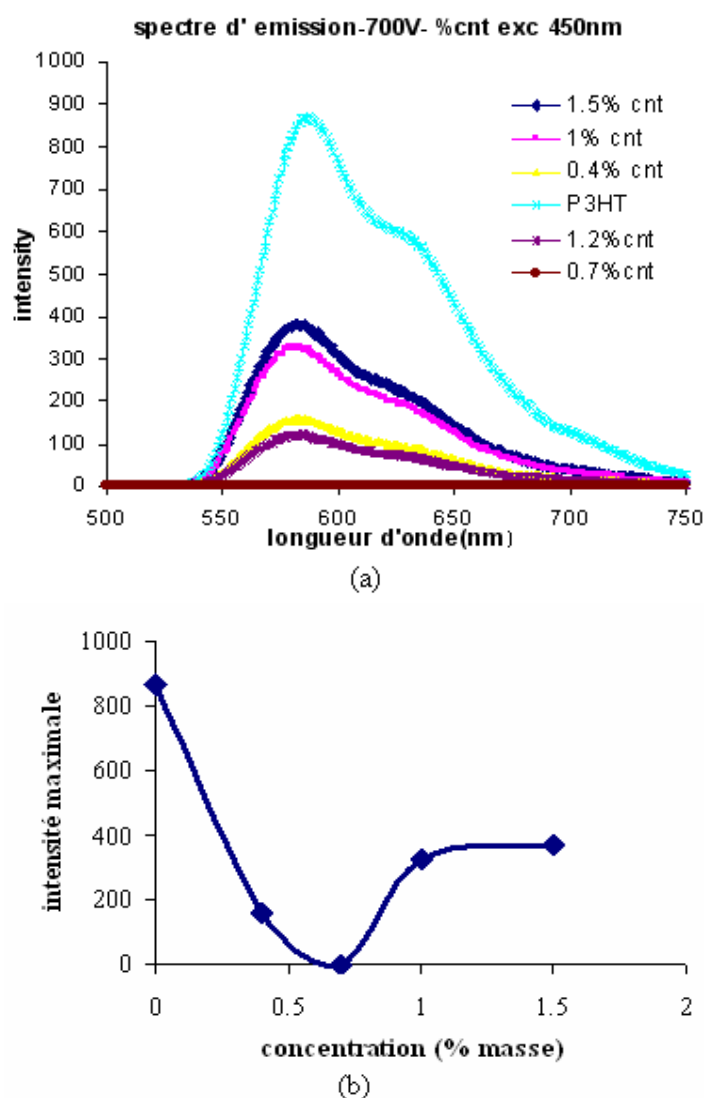


Figure 10 : a) Spectres d'émission des solutions de P3HT/DWCN dans le chlorobenzène avec différent pourcentage de DWCN ; b) Evolution du pic de photoluminescence du P3HT en fonction de la concentration de nanotubes dans la solution.

## **II.5 OBSERVATION PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE DE L'ORIENTATION SOUS CHAMP ELECTRIQUE DES COMPOSITES P3HT/NTC**

### II.5.1 Conditions expérimentales et notes sur l'observation des clichés obtenus par MEB (cas d'un composite issu d'une solution dans le chloroforme)

Dans cette étude nous avons utilisé un champ électrique périodique pour l'alignement des NTCs. Le signal est produit par un générateur multifonction KEITHLEY 4030 permettant d'appliquer aux bornes de notre dispositif une tension dont on peut faire varier les paramètres électriques: fréquence, amplitude, tension d'offset et forme du signal (triangulaire, sinusoïdal...). Cette tension est appliquée immédiatement après le dépôt d'une goutte de la solution P3HT-NTC dans un solvant. L'orientation a donc lieu lorsque le composite est dans une phase liquide. Selon le solvant utilisé le signal a été appliqué jusqu'à évaporation totale de celui-ci (cas du chloroforme) ou pendant un temps de 10 minutes (cas du chlorobenzène).

La figure 11 montre l'image par microscopie électronique à balayage (MEB) du composite P3HT-CNT ayant été déposé à partir d'une solution dans le chloroforme et ayant subi l'opération d'alignement en appliquant un champ électrique alternatif de forme triangulaire (montée lente, descente rapide), avec une fréquence de 10 MHz et d'une amplitude de 10 V crête à crête. Il peut être observé que les DWCNTs sont parfaitement alignés le long de la direction des lignes de champ électrique. Les paramètres du champ électrique utilisés lors de cette orientation sont ceux qui ont été optimisés dans le cas du chlorobenzène et relatés dans les paragraphes suivants. Nous présentons ici ce cliché car il décrit assez nettement l'image électronique issue de l'observation par MEB et permet d'interpréter les images suivantes. Comme cela a été rappelé au chapitre II, l'image fournie par le MEB est une cartographie des électrons secondaires réémis par le matériau observé : les images sont donc souvent non directement interprétables en tant que morphologie de la surface des échantillons mais reflètent plutôt les propriétés électroniques des matériaux exposés au faisceau d'électrons. Les tons de gris apparaissant sont interprétables suivant l'expérience acquise au laboratoire depuis de nombreuses années. Les électrodes apparaissent plus foncées que les matériaux relativement isolants tels que les polymères. Ainsi,

l'aluminium est plutôt gris foncé, l'or apparaît en gris clair et le polymère est presque blanc. Par contraste, les faisceaux de nanotubes qui sont beaucoup plus conducteurs que le polymère apparaissent en gris foncé. Il faut noter qu'étant donné la résolution des images, ce sont seulement les gros faisceaux de nanotubes agrégés qui sont visibles, avec des diamètres avoisinant le micromètre et des longueurs de l'ordre de la dizaine de micromètres.

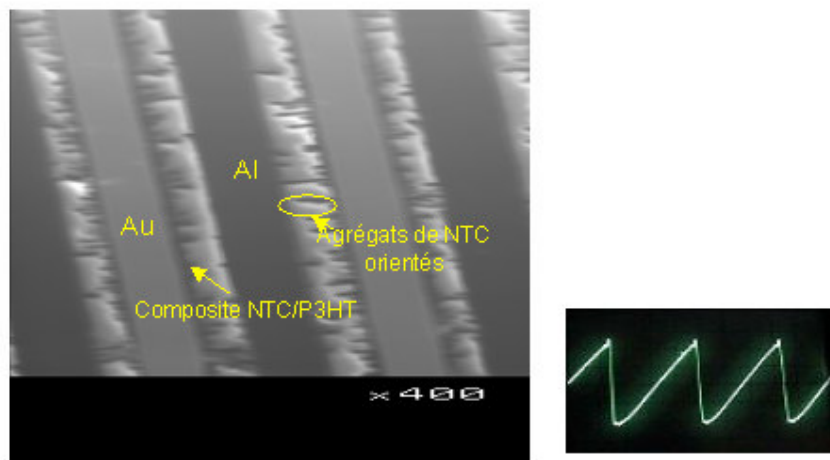


Figure 11 : a) Observation MEB (Au: gris clair, Al: noir, P3HT:gris brillant, nanotubes: noir)  
b) Forme du signal appliqué

L'image de la figure 11 montre que les DWCNTs sont parfaitement alignés perpendiculairement aux électrodes. On peut aussi remarquer qu'ils sont fortement agrégés et agglomérés préférentiellement ux électrodes d'or. Etant donné la forme du signal triangulaire de la tension appliquée lors de l'orientation, variant de 0 à + 10 V, l'électrode d'or apparaît ici comme une anode et cette agrégation semblerait indiquer que les nanotubes possèdent une charge globalement négative comme cela a par ailleurs été remarqué dans la bibliographie [22,23].

Au paragraphe suivant nous allons exposer l'influence des paramètres du champ électrique appliqué sur l'orientation des nanotubes. Comme nous pouvons le constater sur la figure 11, l'emploi du chloroforme conduit à une forte agrégation des nanotubes de carbone. La suite de l'étude est effectuée avec des solutions composites dans le chlorobenzène, avec l'avantage que ce solvant est beaucoup moins volatil que le chloroforme. De ce fait l'étape d'orientation ne sera plus limitée au temps d'évaporation du solvant mais sera fixée à un



temps de 10 minutes pour toutes les expériences suivantes afin que les échantillons soient comparables.

## II.5.2 Effets liés aux paramètres du champ électrique

### II.5.2.a Observations des composites non orientés

La figure 12 montre une image MEB du composite P3HT-NTC observé sans application préalable du champ électrique sur l'échantillon. On peut remarquer que le composite apparaît d'une couleur très claire et uniforme, sauf à l'interface avec les électrodes où l'on observe probablement des effets de replis de cette couche. La résolution du microscope ne permettra la visualisation de nanotubes isolés et de ce fait on peut penser que le mélange doit être constitué du P3HT avec des nanotubes relativement bien dispersés. Nous n'avons donc pas a priori d'indication sur l'état d'orientation des nanotubes dans ce cas.

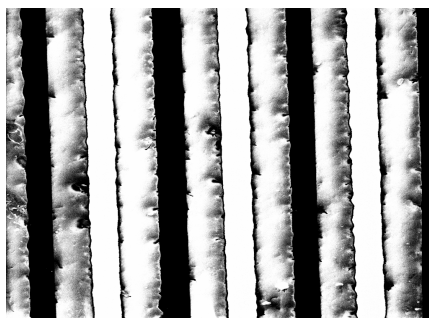


Figure 12 : image d'un dispositif interdigité avec une couche composite P3HT-NTC n'ayant pas subi l'application du champ électrique

### II.5.2.b Application d'un champ électrique périodique en fonction de la fréquence et de la forme du signal

La figure 13 montre les images MEB des échantillons ayant subi l'application d'un champ électrique aux électrodes à deux fréquences différentes, (5 MHz et 10 MHz), et avec deux formes du signal appliqué (triangle et sinusoïdal). L'amplitude de la tension appliquée était de 10 V pour la tension continue, comprise entre -5 V et +5 V pour le signal sinusoïdal et entre 0 et 10 V pour le signal triangulaire.

Comme dans le cas des échantillons élaborés à partir d'une solution dans le chloroforme (fig. 11), on observe pour les composites issus d'une solution dans le chlorobenzène une agrégation des nanotubes, les fagots étant bien visibles sur les photographies MEB. L'orientation des nanotubes suivant les lignes de champ électrique est fortement dépendante de la fréquence du champ électrique appliqué. Elle est d'autant plus marquée que cette fréquence est élevée. Pour la fréquence de 5 MHz, on peut remarquer que les agrégats de nanotubes sont majoritairement formés à proximité des électrodes, sans pour autant être regroupés préférentiellement du côté de l'anode dans le cas du signal triangulaire, comme cela était visible sur la figure 11a. Dans le cas de la fréquence de 10 MHz cette orientation est effective sur tout l'espace entre les électrodes. Des essais en polarisation continue n'ont pas abouti à une orientation significative des nanotubes.

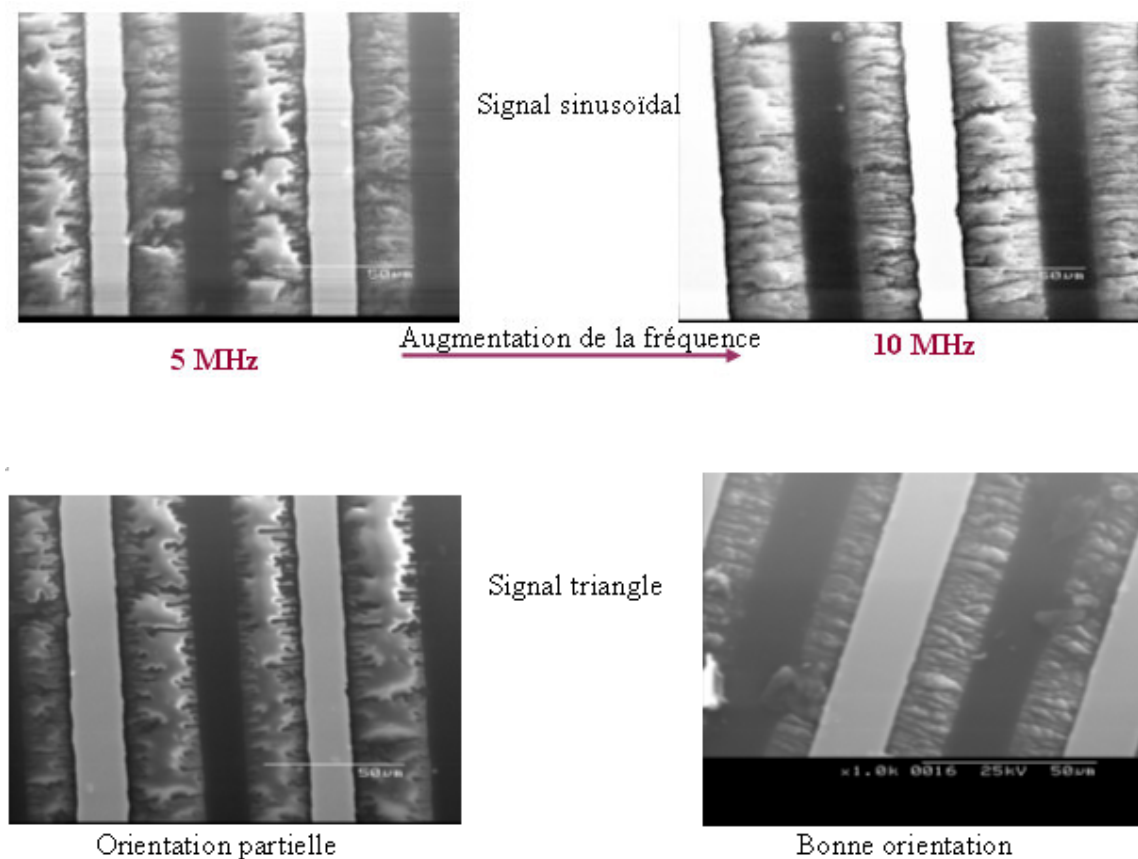


Figure 13 : Observation de l'influence de la fréquence et de la forme du champ électrique sur l'orientation des NTC avec un amplitude de champs électrique constant (10 V)

Bien que sur les clichés il n'apparaisse pas de différence notable de l'orientation des nanotubes en fonction de la forme du signal, il a été remarqué que celle-ci est beaucoup plus homogène sur les divers points observés dans les structures interdigitées ayant été polarisées avec un signal triangulaire. Par la suite, deux types de signaux triangulaires ont été utilisés: croissance lente du signal et décroissance rapide ou croissance rapide et décroissance lente (figure 14). La modification du signal triangulaire ne semble pas apporter une différence significative sur l'orientation des NTC.

Finalement l'optimisation du champ électrique appliqué peut être résumée ainsi:

- Fréquence = 10 MHz; amplitude = 10 V, signal triangulaire ou sinusoïdal.
- La durée d'application de champ électrique = 10 min.
- Une meilleure reproductibilité avec un signal triangulaire.

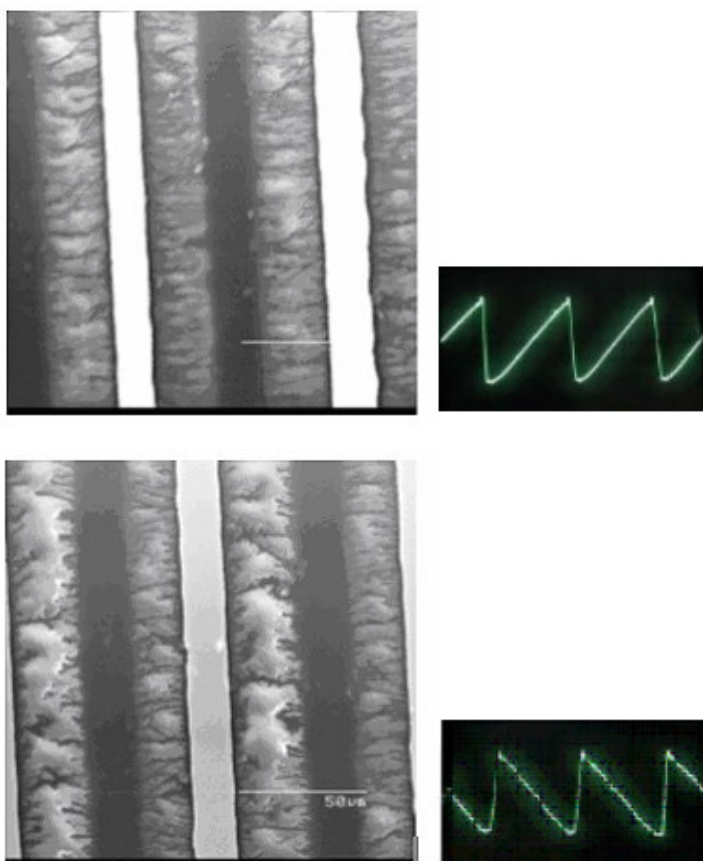


Figure 14 : images MEB des structures interdigitées orientées par deux types de signaux triangulaires différents

Comme nous l'avons exposé au début du paragraphe II, l'orientation des nanotubes peut être expliquée par l'existence d'une polarisabilité très anisotrope des nanotubes, créant

un moment dipolaire dans l'axe de ceux-ci. Comme la polarisabilité électronique a un temps de réponse beaucoup plus rapide que la période du signal électrique appliqué, ces dipôles doivent donc s'orienter dans la direction du champ électrique appliqué. Dans la plupart des modélisations de l'orientation il est fait état de nanotubes ayant une extrémité fixe (hypothèse tout à fait justifiée dans le cas de l'orientation pendant la croissance des nanotubes). Dans le cas de l'orientation dans une solution, on pourrait utiliser un modèle avec les deux extrémités du nanotube libres, si bien que l'application du champ électrique revient à exercer un couple de forces de moment  $\vec{\mu} \times \vec{E}$ . Dans le cas du signal triangulaire, le travail de ce couple de force tend à orienter le dipôle dans la direction des lignes de champ, le champ étant toujours dirigé dans le même sens. Toutefois, dans le cas du signal sinusoïdal sans offset, l'application du champ électrique devrait faire changer 2 fois le signe du moment dipolaire par période, si bien qu'il ne devrait pas apporter a priori d'effet d'orientation. On peut supposer que l'effet d'orientation tire plutôt son origine de la vibration de ces dipôles qu'entraîne la périodicité du signal, permettant ainsi leur arrangement dans la matrice polymère.

#### *II.5.2.c Effet de l'offset*

Dans un premier temps nous avons pensé que la meilleure reproductibilité de l'orientation sous champ électrique avec un signal triangulaire était en partie due au fait que ce signal est toujours positif. Aussi, pour l'optimisation du champ électrique avec un signal sinusoïdal, nous avons superposé à ce signal (fixé à 10 min, à la fréquence de 10 MHz, tension comprise entre -5 V et +5 V soit une amplitude de 10V crête à crête, une tension d'offset continue (figure15).

De manière inattendue, la meilleure orientation des nanotubes est obtenue pour le signal sans offset. D'autre part, avec un offset de +5 V, les nanotubes sont préférentiellement agrégés du côté de l'électrode d'aluminium (la cathode suivant l'application de notre champ électrique), ou du côté de l'anode d'or pour l'offset de -5V. Cela tend à nous indiquer que les nanotubes possèderaient une charge globalement positive, contrairement à ce qui a été observé dans le cas des composites obtenus à partir d'une solution dans le chloroforme. Nous ne pouvons attribuer cette différence qu'au mode de préparation de la solution et donc attribuer cette charge globale des NTC comme dépendante du type de solvant.

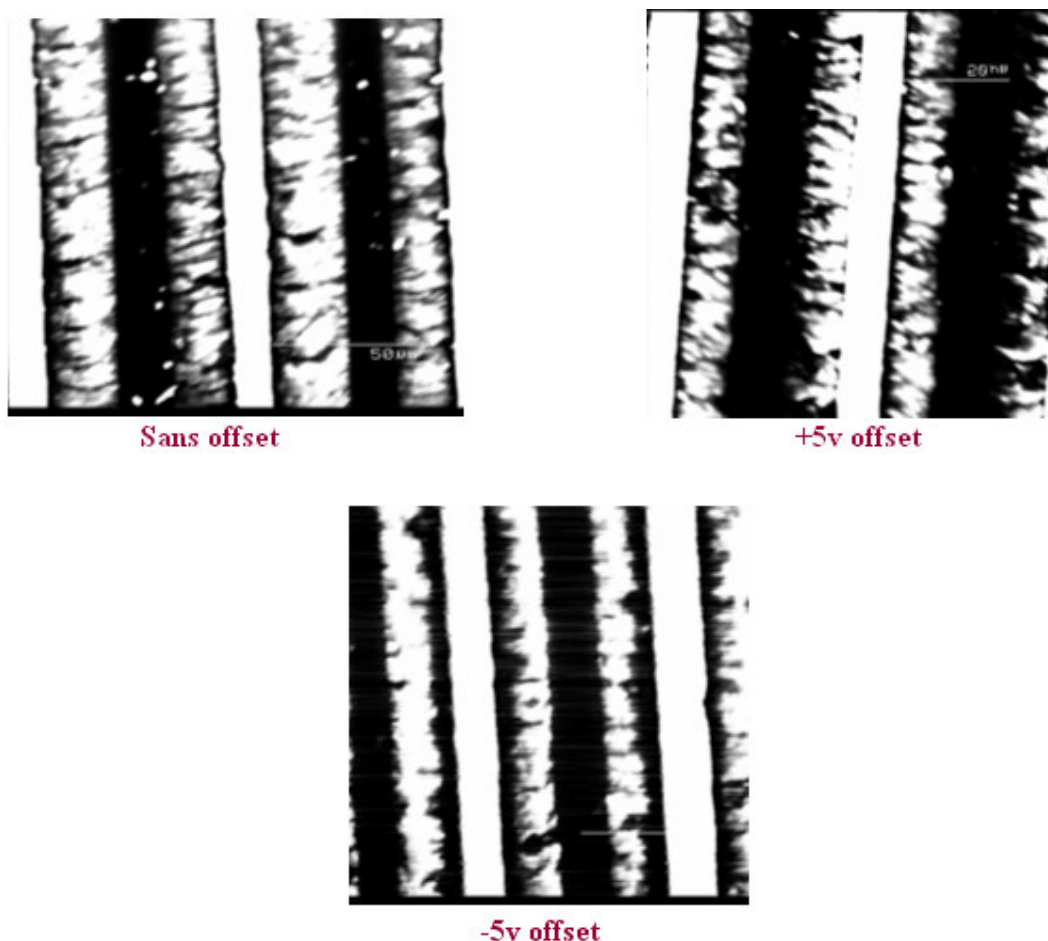
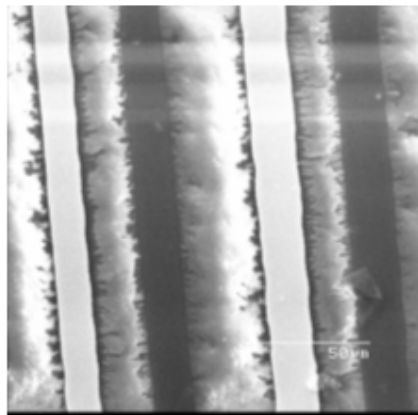


Figure 15 : Observation de l'influence de l'offset sur l'orientation des CNT avec une fréquence et un amplitude de champ électrique constant (10 MHz, 10V)

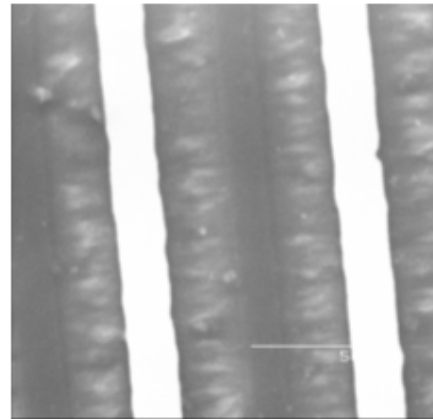
#### II.5.2.d Effet de l'amplitude

Le dernier paramètre que nous avons étudié est l'amplitude du signal, dans le cas d'une tension sinusoïdale que nous avons faite varier de 5 à 20 V crête à crête, à la fréquence de 10 MHz, sans offset (figure 16). L'amplitude du champ électrique a peu d'influence sur l'orientation des CNT, qui restent orientés suivant les lignes de champ. Toutefois nous avons pu remarquer que les agrégats alignés ne sont pas uniformément répartis dans l'espace entre les électrodes. Pour une faible amplitude de la tension appliquée (5 V crête à crête), ces agrégats sont majoritairement concentrés à proximité des électrodes, alors qu'ils sont d'autant mieux répartis dans la zone active que cette amplitude augmente. Nous pouvons penser qu'il pourrait s'agir d'un effet d'interface entre le composite et les électrodes, sans pouvoir en donner l'origine (présence de vide par différence de mouillabilité de la solution composite

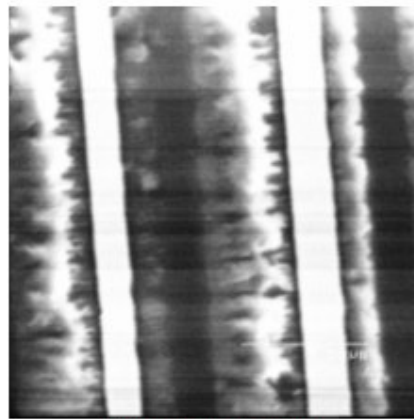
entre le substrat de verre et les électrodes, couche dipolaire...), qui intensifierait le champ à proximité des électrodes. Pour des amplitudes plus grandes du signal appliqué, cet effet pourrait être limité par l'apparition d'une charge d'espace qui limiterait l'interaction (forces de vander waals ou autres) à proximité des électrodes.



**5 v crête à crête**



**10v crête à crête**



**20 v crête à crête**

*Figure 16 : Observation L'influence de l'amplitude sur l'orientation de CNT avec une fréquence de champs électrique constant (10 MHz)*

### **III. CARACTERISATION ELECTRIQUE DES DISPOSITIFS A STRUCTURE INTERDIGITEE SOUS ILLUMINATION**

Les structures interdigitées ont été réalisées avec deux électrodes asymétriques possédant des travaux de sortie différents : or et aluminium. Une des possibilités que nous avons envisagées était de réaliser des cellules solaires de structure planaire. Dans le cas des cellules solaires organiques à structure sandwich, on ne peut guère espérer utiliser des couches actives plus épaisses que quelques centaines de nanomètres : du fait des faibles mobilités dans les matériaux organiques, il y a en effet peu de chance que les porteurs puissent être collectés aux électrodes pour des épaisseurs plus importantes. A plus forte raison une structure planaire, avec un espace entre les électrodes d'une vingtaine de micromètres a peu de chance d'être efficace si l'on emploie de telles couches actives. Toutefois nous avons testé la réponse électrique sous illumination UV (de longueur d'onde  $\lambda = 365$  nm) d'un des dispositifs précédemment étudiés, qui présentait par observation MEB une bonne orientation des agrégats de nanotubes sur tout l'espace entre les électrodes (orientation avec une tension appliquée triangulaire, à une fréquence de 10 MHz et une amplitude de 10 V crête à crête). La caractéristique I(V) mesurée dans l'obscurité et sous illumination est reportée figure 17a, ainsi que la réponse dynamique à l'illumination (figure 17b). Pour se retrouver dans les conditions d'une « cellule photovoltaïque », la polarisation est telle que pour un signal positif le + est sur l'électrode d'or, qui fait office d'anode, et l'électrode d'aluminium est placée à la masse.

La caractéristique I(V) dans l'obscurité ne montre pas les caractéristiques d'une diode. Sous illumination nous avons pu noter une nette augmentation du courant, mais pas de caractéristique photovoltaïque. La réponse en dynamique quant à elle présente une montée très rapide du photocourant au début de l'illumination, comparée à la réponse observée dans le cas de phototransistors réalisés avec des molécules de pentacène [37] ou du P3HT pur. Compte tenu de la faible concentration en masse (1% de la masse de P3HT) des nanotubes, bien au-dessous du seuil de percolation dans le composite, ce résultat est encourageant et permettrait d'envisager une étude de ce mélange P3HT-CNT dans des dispositifs de type photodétecteur.

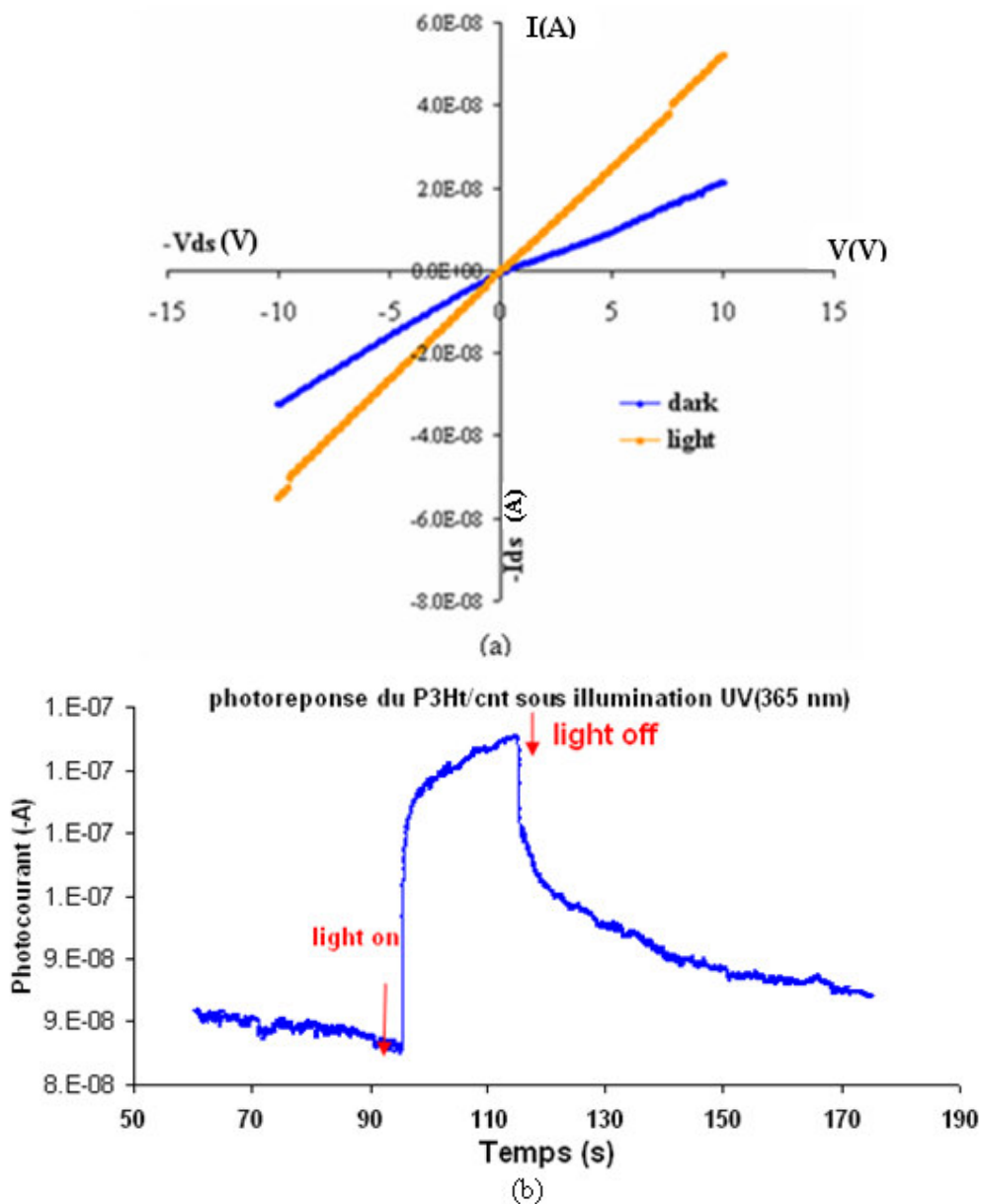


Figure 17 : a) Réponse sous illumination UV du composite P3HT/DWNT dans une structure interdigitée: caractéristiques  $I(V)$  dans l'obscurité et sous illumination  
 b) réponse dynamique sous illumination

#### **IV.CONCLUSION :**

Bien que cette étude présente des résultats limités, essentiellement à cause de la lourdeur d'élaboration des dispositifs interdigités (le processus d'élaboration des dispositifs s'étalant sur plus d'une semaine), nous avons pu montrer que l'orientation par un champ électrique des nanotubes dans un mélange composite polymère–NTC est réalisable avec une



bonne reproductibilité. Cet alignement est a priori fortement dépendant de la fréquence et de la tension appliquée aux borne des dispositifs interdigités, les meilleurs résultats ayant été obtenus à une fréquence de 10 MHz. L'amplitude du champ électrique influence cette orientation dans une moindre mesure, mais elle doit être toutefois suffisante pour s'affranchir des effets d'accumulation des nanotubes à proximité des électrodes, ce phénomène étant probablement lié à la mauvaise qualité des contacts entre les électrodes et la couche composite. Toutefois de nombreux problèmes restent encore à résoudre:

- Il semble notamment que la superposition d'une composante continue au signal périodique n'apporte pas toujours une migration des nanotubes dans le même sens, la charge résiduelle qu'ils comportent dépendant probablement de la nature du solvant de la solution composite,
- L'application d'un champ électrique tend à favoriser l'agrégation des nanotubes, ce qui est très fortement préjudiciable à l'élaboration d'un composite efficace dans les cellules solaires. Il sera donc nécessaire de fonctionnaliser les nanotubes pour avoir une bonne dispersion dans le polymère.
- L'utilisation de la microscopie électronique à balayage reste un outil qui n'est pas forcément bien adapté à l'observation de nos composites. D'une part la résolution du microscope n'est pas suffisante pour permettre l'observation de nanotubes dispersés. D'autre part l'observation de composites à base de polymères nécessite une très faible énergie du faisceau d'électrons pour ne pas détériorer le matériau; aussi avons nous toujours travaillé à la limite inférieure pour laquelle les images sont réalisables, au détriment de la netteté des clichés.
- Finalement la transposition de la technique d'orientation au cas des cellules en structure sandwich doit être envisagée, les dispositifs planaires ne montrant pas d'effet photovoltaïque. C'est l'objet du chapitre suivant.



# CHAPITRE 4

## *Elaboration et caractérisation de cellules photovoltaïques organiques a couche active incluant des nanotubes de carbone*

### **I. INTRODUCTION**

Dans ce chapitre nous relatons l'inclusion des composites P3HT-CNT précédemment étudiés dans des cellules solaires de structure sandwich. Jusqu'alors, au laboratoire seules les cellules obtenues par dépôts physiques en phase vapeur de petites molécules organiques étaient étudiées. Afin de nous familiariser à l'élaboration des cellules solaires organiques à partir de mélanges en solution, nous avons dans un premier temps effectué une étude avec le mélange de référence P3HT:PCBM. C'est à partir de cette étude que nous avons mis au point notre processus d'élaboration des mélanges en solution ainsi que l'optimisation de l'étape de recuit nécessaire à l'organisation des domaines donneurs et accepteurs dans la couche active.

Nous présentons ensuite la réalisation de cellules solaires incluant des nanotubes dans la couche active. Deux types de dispositifs ont été envisagés : l'un fait intervenir un composite P3HT-NTC où les NTC doivent jouer le rôle d'accepteur d'électrons, l'autre utilise une couche active composite P3HT:PCBM-NTC, les nanotubes de carbone devant plutôt jouer dans ce dernier cas un rôle de drainages des charges vers les électrodes, le système donneur-accepteur étant assuré par le P3HT et le PCBM.

Ces dispositifs ont tout d'abord été étudiés en optimisant le mélange en solution et l'étape de recuit. Finalement, l'effet d'orientation des nanotubes par un champ électrique a été envisagé.

## **II. OPTIMISATION DE CELLULES SOLAIRES A COUCHE ACTIVE P3HT-PCBM**

Actuellement, les cellules photovoltaïques organiques les plus prometteuses sont conçues sur l'association des fullerènes et des polymères donneurs d'électrons dans des réseaux interpénétrés. Par exemple, des cellules photovoltaïques dont la couche active est formée de l'association d'un polymère conjugué soluble donneur d'électrons, le poly-(3-hexylthiophène) (P3HT) et d'un dérivé soluble du Buckminster fullerène (1-[3-(méthoxycarbonyl)propyl]-1-phényl-[6,6]C61, PCBM) accepteur d'électrons ont des rendements de conversion qui atteignent près de 5%. Leur efficacité est non seulement due aux propriétés intrinsèques des matériaux mais également à l'ordre moléculaire et à l'organisation spatiale de la couche active. Le P3HT s'organise en une matrice de structures nanocristallines qui assurent de bonnes propriétés de conduction des trous. Le second matériau, le PCBM est intégré à la matrice et assure une bonne conduction des électrons.

Récemment, Yang et al ont montré que l'ordre moléculaire de couches actives comprenant un mélange de P3HT/PCBM est dépendant des conditions de fabrication [1]. En effet, les couches actives P3HT/PCBM présentent une structure différente selon que le mélange P3HT/PCBM ait été soumis ou non à un recuit après son dépôt sur un substrat. Après recuit, le mélange devient hétérogène avec des zones riches en PCBM et des zones riches en polymère dans lesquelles les chaînes de polymères forment des structures fibrillaires. En revanche, des structures fibrillaires courtes, qui sont non connectées entre elles, apparaissent en absence de recuit. Yang et al ont établi le paradigme qu'une étape de recuit est essentielle à l'élaboration d'une organisation permettant d'obtenir des cellules photovoltaïques ayant un haut rendement. En effet, le recuit permet de contrôler la forme et l'organisation des chaînes de polymères en nano fibrilles créant alors un réseau interpénétré avec le matériau accepteur.

Par « recuit », on entend un traitement thermique comportant un chauffage et un maintien à une température appropriée suivi d'un refroidissement lent conduisant à une constitution structurale proche de l'équilibre [2].

Nous présentons dans cette section l'élaboration et la caractérisation des cellules photovoltaïques réalisées au cours de notre étude. Pour obtenir une efficacité élevée des cellules solaires à base du mélange P3HT/PCBM, nous avons essayé de trouver les conditions optimales de préparation :

- au niveau de la préparation de la solution : nous avons optimisé le rapport massique P3HT/PCBM de la couche active et l'effet de la concentration massique dans la solution
- en étudiant les effets du traitement thermique de recuit sur les performances du dispositif.

## **II.1 SPECTRES D'ABSORPTIONS**

L'observation de l'absorption des films de P3HT-PCBM sur substrat de verre par spectroscopie UV-visible permet de donner des renseignements sur la structuration du film composite, et plus particulièrement de la partie polymère de ces films. La figure 1 montre les spectres d'absorption de deux films du composite P3HT-PCBM avec un rapport massique 1:0,8, obtenu en solution dans le chlorobenzène et déposés à la tournette sur substrat de verre. L'un de ces films est observé directement après son dépôt, alors que le second a subi une étape de recuit (100° C pendant 10 minutes). Le domaine d'absorption du PCBM comporte un pic dans l'ultraviolet autour de 340 nm alors que celui du P3HT, beaucoup plus large, est situé entre 450 et 650 nm. Etant donné la localisation de ces domaines d'absorption, et en les comparant au spectre d'émission du soleil (figure 1, chapitre I), il est facile de déduire que c'est essentiellement le P3HT qui tient lieu d'absorbeur dans le composite. Il faut donc tout particulièrement veiller à ce que son arrangement structurel dans le composite favorise au mieux cette absorption. Le spectre obtenu à partir du film ayant subi une étape de recuit présente un meilleur niveau d'absorption que le film non recuit et comporte des bandes vibroniques à 518, 551 et 610 nm caractéristiques d'une structure fine et d'une bonne structuration du polymère même en présence de PCBM. En comparaison, le spectre d'absorption obtenu pour le film non recuit est décalé vers les plus hautes énergies et comporte une structure fine nettement moins marquée.

Cette expérience montre la nécessité d'effectuer un traitement thermique sur ces films afin que les chaînes polymères se structurent en nanodomains cristallins. L'apparition de bandes vibroniques indique que les chaînes de polymères s'arrangent de telle sorte qu'apparaissent des surchappements des orbitales  $\pi$ , avec pour conséquence une meilleure absorption du matériau. Cette structuration s'accompagne d'autre part d'une diminution du gap bénéfique pour étendre l'absorption vers les grandes longueurs d'ondes. De plus la mobilité des charges positives dans ce matériau mieux structuré devrait être améliorée.

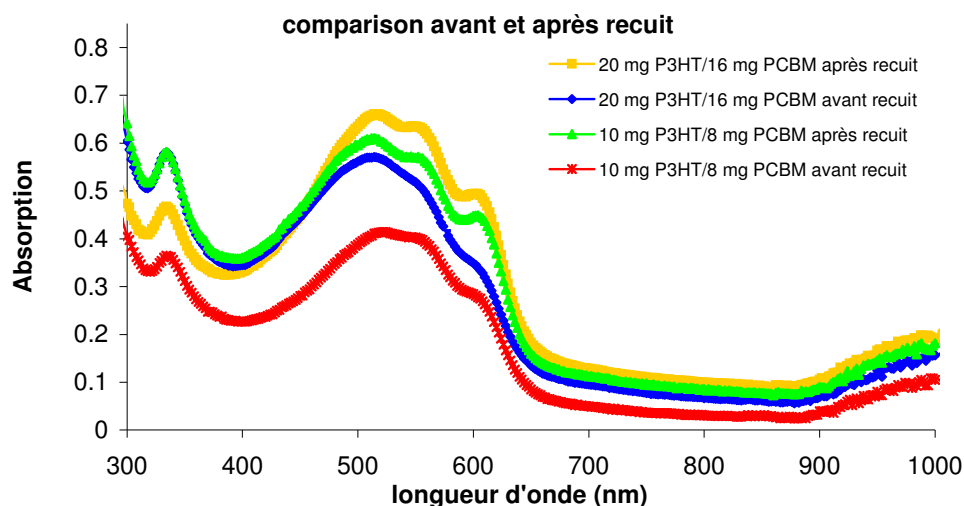


Figure 1: Effet d'un recuit sur les spectres d'absorption des films de P3HT: PCBM

Nous avons étudié le cas de dans le but d'optimiser l'absorption du composite pour différents rapports massiques P3HT : PCBM. Les spectres d'absorptions ont été pris avant et après recuit (100° C, pendant 10 minutes). Pour chaque rapport massique, les paramètres de tournette ont été ajustés pour obtenir une épaisseur des films constante de 100 nm. La figure 2 montre la variation des spectres d'absorption avant (figure 2a) et après (figure 2b) recuit pour les rapports massiques P3HT : PCBM égal à : 1:0,6 ; 1:0,8 et 1:1.

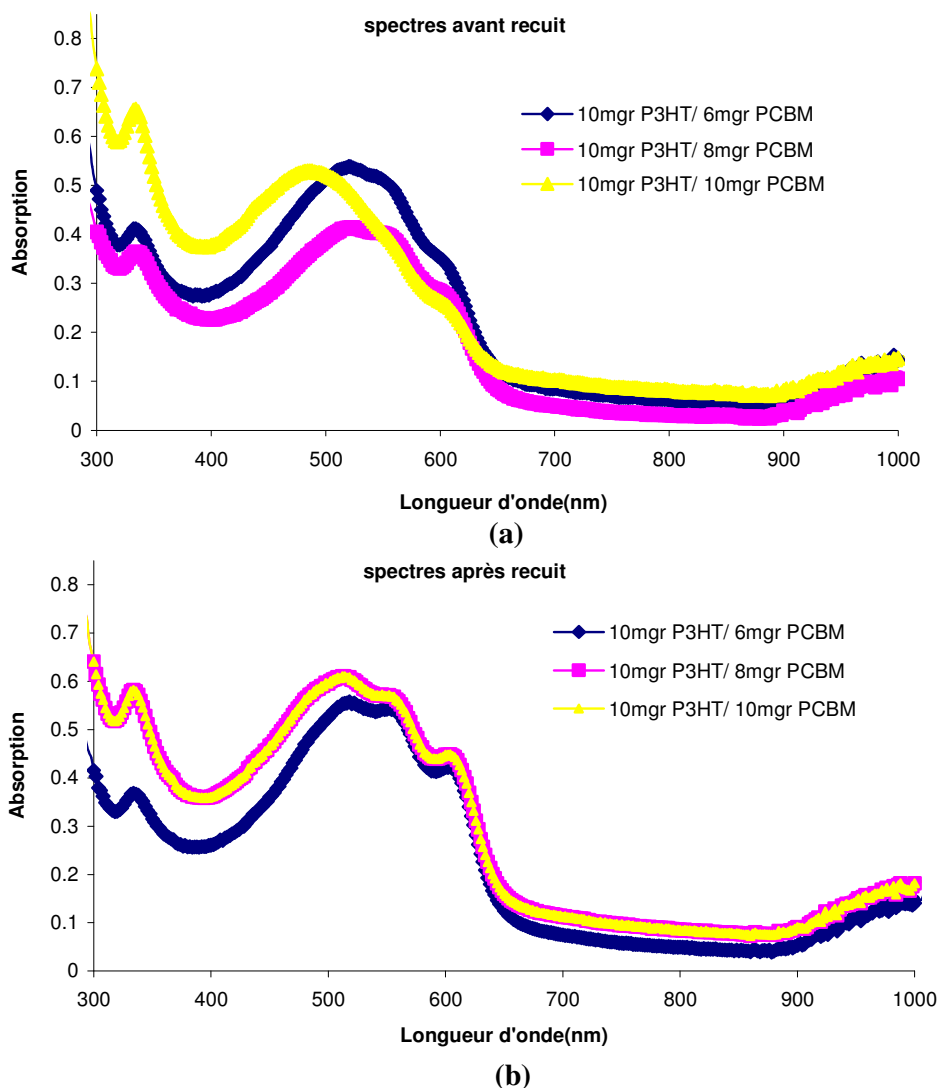


Figure 2 : Spectres d'absorption des films P3HT: PCBM avec différents ratios a) avant et b) après recuit

Si l'on compare les spectres de la figure 2a, on peut constater que le meilleur rapport massique semble être celui qui comporte la plus faible concentration massique en PCBM. Toutefois, après l'étape de recuit, et cela pour les trois rapports massiques étudiés, le niveau d'absorption du P3HT est nettement augmenté, avec une absorption globale du composite contenant 1:0.8 de PCBM légèrement supérieure aux autres mélanges. C'est aussi pour ce mélange à 1:0.8 en masse de PCBM que les effets de recuit ont été les plus évidents. Dans la suite de notre étude, c'est aussi avec ce rapport massique que nous avons effectué la plupart des expérimentations. Le rôle du recuit thermique est essentiel comme cela a déjà été discuté dans la littérature [3] et les changements dans les propriétés optiques des films P3HT/PCBM sont évidents.

## **II.2 CARACTERISATIONS PHOTOVOLTAÏQUES DES CELLULES P3HT:PCBM**

Les solutions de P3HT obtenues dans le chlorobenzène ont été testées en cellules photovoltaïques organiques de type réseaux interpénétrés en mélange avec le PCBM. Les cellules sont préparées sur substrats de verre recouverts d'ITO. Les cellules, présentant une couche active de 20 nm<sup>2</sup> (voir chapitre II paragraphe III-2), ont la structure suivante: ITO/PEDOT:PSS/P3HT :PCBM/Al et sont testées en boîte à gants sous illumination AM 1,5 à 100 mW.cm<sup>-2</sup>.

Différentes cellules ont été réalisées en faisant varier les paramètres de solution de la couche composite, concentration dans le solvant du mélange P3HT : PCBM, et les méthodes de recuit thermique, température, temps d'application et ordre dans le processus de fabrication (avant ou après métallisation de la cathode).

### **II.2.1 Etude préliminaire en fonction des paramètres de dépôt et du placement de l'étape de recuit dans le processus de fabrication**

Dans cette étude préliminaire nous avons choisi un rapport massique P3HT : PCBM de 1 :0.8, qui est le rapport optimisé reporté dans la plupart des références bibliographiques faisant état de rendements autour de 5 %. C'est aussi dans notre cas le rapport massique qui conduit à la meilleure absorption du composite selon l'étude d'absorption précédente.

Les paramètres de dépôt à la tournette sont cruciaux car ils conditionnent dans un premier temps l'épaisseur de la couche active. Comme nous l'avons exposé au chapitre II, § III-4, ils sont de plus à l'origine de l'évolution du mélange au cours de la phase d'évaporation du solvant, et conditionnent ainsi la cristallinité du P3HT. L'épaisseur de la couche active a une grande importance en termes de performances des cellules photovoltaïques. Cette épaisseur doit être assez importante pour permettre une bonne absorption du spectre solaire tout en conservant de bons paramètres optiques (champ optique) et électriques. Elle doit également être suffisamment faible pour limiter les recombinaisons des charges. Il existe donc un optimum d'épaisseur pour chaque matériau, du fait que chaque polymère possède une mobilité de charge différente et une longueur de diffusion de charge avant recombinaison différente. L'épaisseur de la couche active doit ainsi être ajustée pour chaque matériau afin de limiter les pertes tout en gardant une densité optique appropriée [4].



Pour des concentrations de 10 mg/ml de P3HT et 8 mg/ml de PCBM dans le chlorobenzène, plusieurs vitesses de tournette ont été utilisées (donc différentes épaisseurs de couches). De plus une étape de recuit à 150° C (température optimisée dans la littérature) a été effectuée soit avant ou soit après la métallisation de la cathode. Les résultats issus des caractéristiques I (V) des cellules sous illumination sont portés dans le tableau 1 et la figure 3. Nous n'avons pas pu mesurer les épaisseurs des couches actives pour ces dispositifs a posteriori, notre profilomètre présentant une pression trop forte pour mesurer ce type de mélange trop « mou ». On peut toutefois déduire des épaisseurs relatives entre échantillons par l'observation des paramètres de tournette, mais cette mesure d'épaisseur restera à être déterminée de manière systématique. On peut toutefois dégager quelques tendances même si cette étude préliminaire manque de systématique.

Vitesse (rpm)	Accélération (rpm/s)	Temps (s)	recuit	Rendement (%)	FF	Voc (V)	Jcc (mA/cm <sup>2</sup> )	remarque
500	500	50	150°/30mn après mét.	2.07	0.33	0.46	12.9	Fort Rs
700	700	20	150°/30mn après mét.	1.554	0.384	0.53	7.5	Fort Rs
idem	idem	idem	idem	1.517	0.468	0.64	4.9	
700	700	20	150°/30mn avant mét.	0.354	0.3	0.34	3	Meilleur Rs mais faible Rp
1000	1000	50	150°/30mn après mét.	1.7	0.5	0.65	5	
1500	1500	50	150°/30mn après mét	0.72	0.334	0.31	6	Fort Rs
2000	2000	50	150°/30mn après mét.	0.284	0.33	0.24	3.5	Fort Rs et faible Rp

*Table1 : Caractéristiques des cellules photovoltaïques de concentrations dans le chlorobenzène 10 mg/ml P3HT-8 mg/ml PCBM avec plusieurs vitesses de tournette et différents modes de recuit*

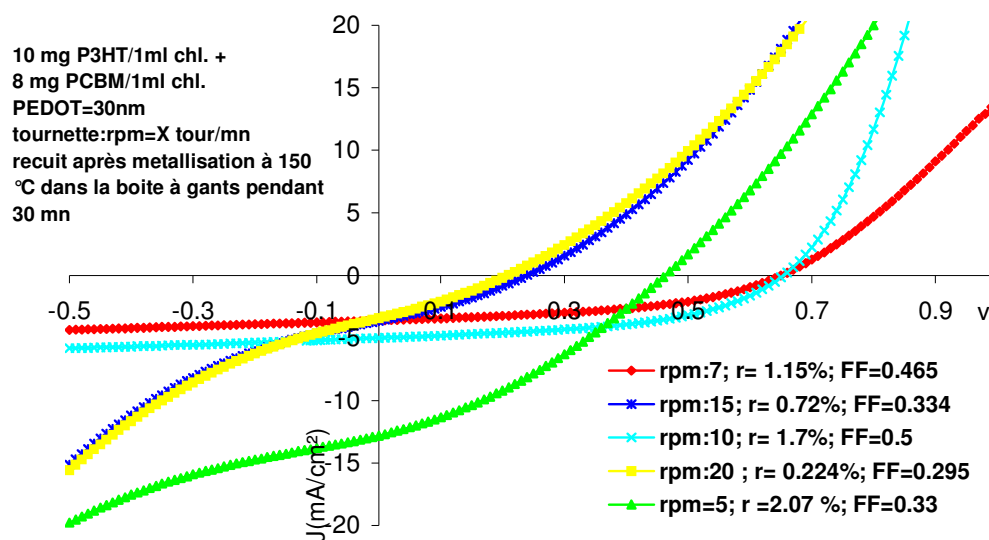


Figure 3 : Evolution du rendement de conversion  $\eta$ , et de l'épaisseur de la couche active pour un ratio P3HT:PCBM de 1:0.8, mesuré dans les conditions AM 1,5,  $100 \text{ mW.cm}^{-2}$ .

Les cellules sont répertoriées dans le tableau 1 par épaisseurs décroissantes de la couche active: en effet, plus la rotation de la tournette est importante, plus l'épaisseur finale du film est faible. En considérant ce fait, nous pouvons en conclure que le rendement de conversion photovoltaïque des cellules est d'autant plus important, autour de 2 %, que la couche active est épaisse. Toutefois cette épaisseur augmente sensiblement la résistance série des cellules, avec une diminution du facteur de remplissage, ce phénomène étant nettement visible sur la figure 3 entre les échantillons dont la couche active est étalée à 700 ou 1000 tours /min. Pour les échantillons dont la couche active est étalée à des vitesses supérieures à 1500 tours/min, l'épaisseur trop fine de la couche active entraîne probablement des chemins de court-circuit entre électrodes, comme le suggère la diminution de la résistance shunt. De plus ces échantillons ne sont pas très absorbants, d'où une chute importante du rendement.

Un bon compromis pourrait être obtenu lorsque la couche active est étalée à 1000 tours par minute, avec un rendement de l'ordre de 1,7 %, et surtout de meilleurs Voc et FF.

Si l'on compare deux échantillons dont la couche active est étalée à 700 tours/min, mais dont l'un a subi l'étape de recuit avant métallisation de la cathode et l'autre après, on constate que cette dernière cellule présente un rendement nettement amélioré. Aussi avons nous jugé utile de faire une étude plus spécifique de ce recuit thermique.

## II.2.2 Etude du recuit

Une technique de contrôle de la morphologie de la couche active est l'application d'un traitement thermique sur l'ensemble du dispositif. Cela permet d'effectuer une réorganisation de la couche active entre les deux électrodes. Dans le cas du mélange P3HT:PCBM, des rendements de 5 % sont atteints seulement après recuit de la couche active entre 100 et 150 °C pendant un temps plus ou moins important [5,2,6].

Dans ce paragraphe, dédié à l'optimisation des recuits, les concentrations en matériaux organiques dans le chlorobenzène ont été doublées et sont respectivement de 20 mg/mL et 16 mg/mL pour le P3HT et le PCBM (avec un rapport massique 1 :0,8). Avec cette concentration une seule vitesse de rotation de la tournette de 1000 tours/min, pendant 30 secondes a été utilisée.

Nous avons tout d'abord effectué un recuit à une température de 150° C, supérieure à la transition vitreuse du composé, pendant 30 mn. Quatre cellules identiques ont été réalisées, l'une sans recuit, les autres avec un recuit avant ou après le dépôt de la cathode, et finalement une cellule ayant subi un recuit avant et après la métallisation. Les caractérisations I(V) des cellules obtenues sont reportées figure 4. L'observation que nous avons faite lors de l'étude préliminaire précédente n'a pas été vérifiée: nous n'avons pas obtenu une amélioration du rendement des cellules solaires, quelle que soit la place de cette étape de recuit au cours de l'élaboration du dispositif, et cela en opposition avec les résultats reportés dans la littérature. Une observation de la cathode des dispositifs après traitement thermique a montré que celle-ci devenait plus terne. Une observation plus fine par microscopie nous a permis de constater l'apparition d'une granulosité de cette cathode.

Par la suite nous avons décidé d'effectuer l'opération de recuit après la métallisation. Effectivement dans la plupart des références bibliographiques déjà citées [2], il est fait état de cette étape de recuit après métallisation. A la température relativement faible du recuit (150° C) et pour un temps relativement faible (30 mn), on peut penser qu'aucun phénomène de diffusion à grande échelle de l'aluminium dans la couche active n'est à craindre.

Cependant, on a remarqué par observation à l'œil nu que la métallisation de cathode est altérée (apparition d'une granulosité).

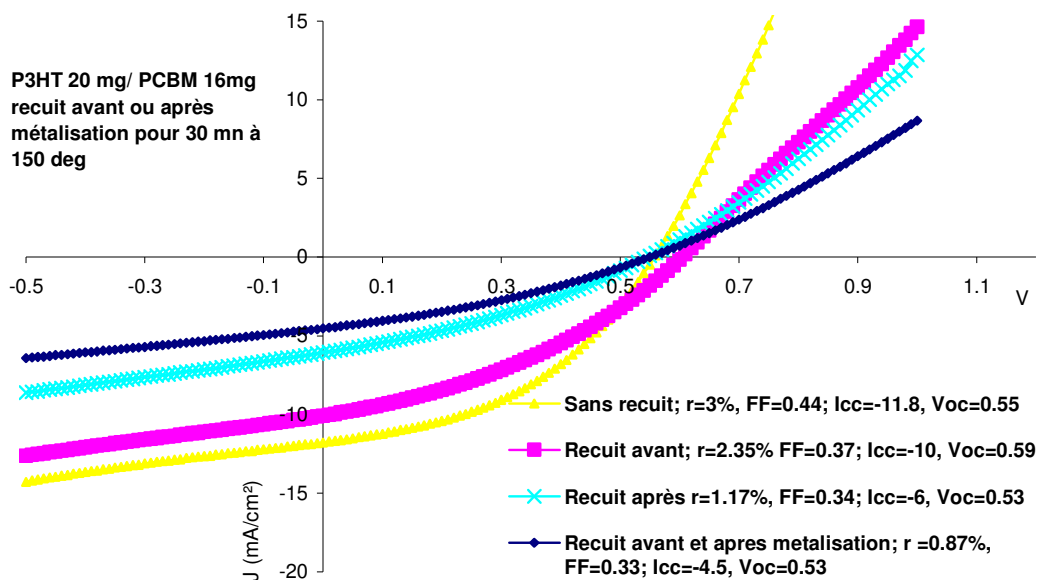


Figure 4 : Courbes J-V pour des cellules obtenues avant et après recuit à 150 °C pendant 30 minutes avec des mélanges P3HT + PCBM avec un ratio P3HT:PCBM de 1:0.8 dans le chlorobenzène, mesurées dans les conditions AM 1,5, 100 mW.cm<sup>-2</sup>.

C'est pourquoi une nouvelle série de cellules a été réalisée avec les mêmes caractéristiques de couche active pour expérimenter d'autres températures de recuit, à 80°C, 100 °C, 120° C et 150°C, pendant 10 minutes seulement. Les caractéristiques J(V) sous illumination de ces cellules sont présentées figure 5.

On peut noter que pour l'échantillon non recuit on retombe sensiblement sur les caractéristiques précédentes (2.77 % au lieu de 3 %, figure 4). Le recuit à 100°C paraît le bon compromis avec un rendement de conversion substantiellement augmenté à 4.92 %. D'autre part on voit que ce recuit permet d'abaisser la résistance série par rapport à la cellule non recuite. On observe toutefois une diminution du FF avec la température de recuit : 80°C FF= 0.5 ; 100°C FF= 0.46, 120°C FF=0.47, 150°C FF =0.39. (Figure 5). Nous pouvons penser que cette baisse du facteur de forme provient de la détérioration du contact couche active cathode, cette métallisation étant d'autant plus détériorée que la température de recuit est importante, ce qui explique les contre-performances obtenues avec des recuits de 150° C.

Par la suite nous avons considéré ce recuit comme optimisé lorsqu'il est appliqué après l'étape de métallisation, à une température pas trop élevée (100°C) et pendant un temps réduit (10 mn).

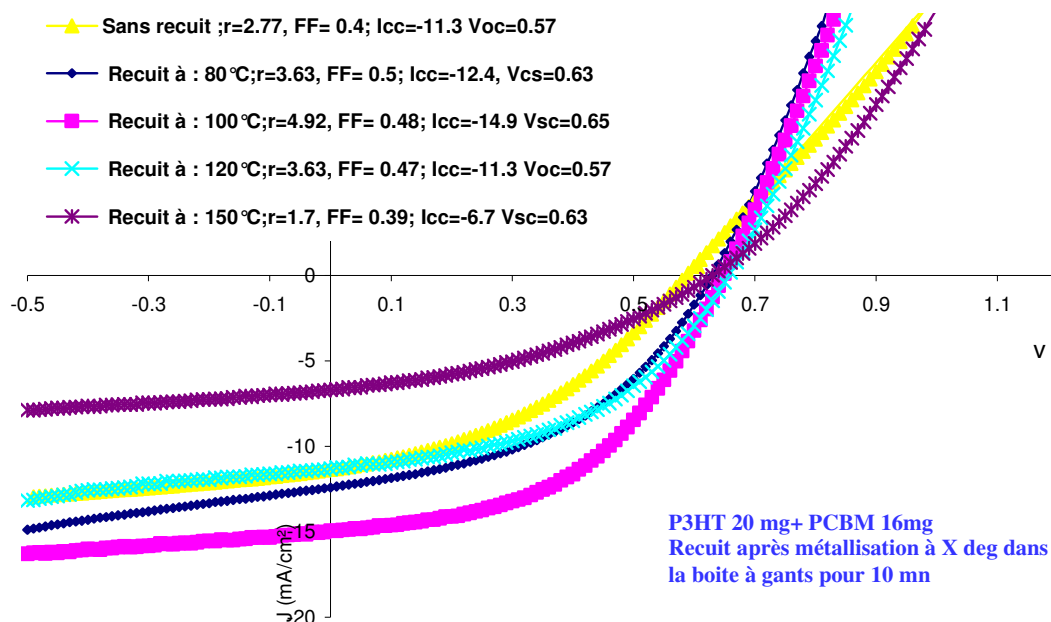


Figure 5 : Courbes J-V pour des cellules obtenues recuit à 80°C, 100°C, 120°C, 150°C pendant 10 minutes avec des mélanges P3HT + PCBM avec un ratio P3HT:PCBM de 1:0.8 dans le chlorobenzène, mesurées dans les conditions AM 1,5, 100 mW.cm<sup>-2</sup>.

Nous avons essayé de comprendre pourquoi cette température de recuit de 100° C est plus efficace dans notre expérimentation, en désaccord avec les résultats de la bibliographie. En effet dans la littérature, il est connu que quand un polythiophène est recuit à une température supérieure à la température de transition vitreuse, un renforcement de la cristallisation du polymère a lieu [7]. Avec ce renforcement de la cristallisation des polymères, la conductivité des trous dans le polythiophène augmente considérablement [8]. Pendant le traitement thermique au-dessus de la température de transition vitreuse du polymère, les chaînes de polymères sont plus mobiles.

Si l'on observe les spectres d'IPCE des cellules précédentes (figure 6), on voit que l'effet de recuit permet surtout d'augmenter le photocourant dans le domaine d'absorption du PCBM (350-450 nm) alors que le rendement reste pratiquement constant dans le domaine d'absorption du P3HT. Ce comportement est tout à fait différent de celui relaté dans les publications de Carroll et Heeger. Nous pouvons donc penser que le recuit à faible température doit avoir essentiellement pour effet d'améliorer la structuration des domaines riches en PCBM dans le mélange composite, mais n'a pas d'effet sensible sur le P3HT. On peut noter seulement pour le recuit à 150° C un petit gain en absorption vers les grandes longueurs d'ondes (autours de 650 nm) qui est significatif d'un meilleur arrangement du P3HT.

Toutefois cette amélioration côté P3HT serait pénalisée par la détérioration en contre-partie de la cathode à cette haute température de recuit.

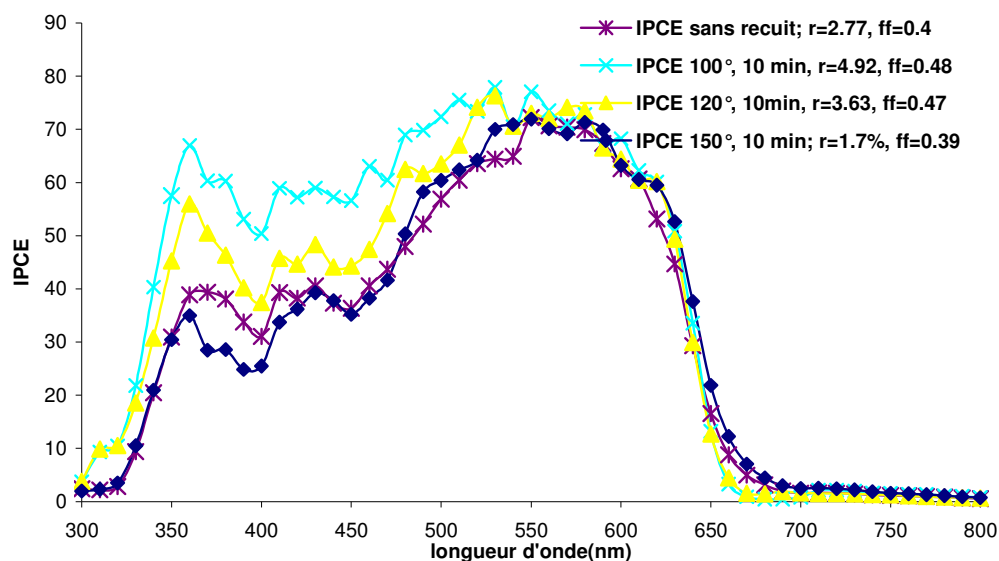


Figure 6 : Spectres d'IPCE pour des cellules obtenues par recuit à 100°C, 120°C, 150°C pendant 10 minutes, et sans recuit avec des mélanges P3HT + PCBM avec un ratio P3HT:PCBM de 1:0.8 dans le chlorobenzène, mesurées dans les conditions AM 1,5, 100  $mW.cm^{-2}$ .

### II.2.3 Effet de la concentration

Une différence importante entre les conditions expérimentales peut être notée lors des expérimentations précédentes (paragraphe II.2.1 et II.2.2) : l'étude préliminaire (paragraphe II.2.1) a été effectuée avec des concentrations en matériaux organiques en solution dans le chlorobenzène de 10 mg/mL et 8 mg/mL respectivement pour le P3HT et le PCBM, alors que ces concentrations ont été doublées dans l'étude du recuit (paragraphe II.2.2). Nous pouvons remarquer que les rendements de conversion photovoltaïque obtenus lors de cette étude de recuit sont dans tous les cas plus élevés. On pourrait a priori attribuer cette propriété à la seule augmentation de l'épaisseur des couches actives, du fait que la solution est plus visqueuse, ce qui augmenterait l'absorption de la cellule. Toutefois, nous n'avons pas remarqué d'augmentation significative de la résistance série des cellules, qui devrait alors être associée à une seule augmentation de l'épaisseur de couche active. Cela nous a amené à supposer que les propriétés de transport des charges dans les cellules sont aussi singulièrement améliorées par l'augmentation de concentration de la solution.

Aussi avons nous décidé d'étudier l'influence de la concentration massique du mélange P3HT-PCBM, puisque jusqu'alors les références bibliographiques ne font état que de concentrations massiques de 10 à 20 mg/ml de polymère dans le chlorobenzène. Nous reportons figure 7 les caractéristiques J(V) sous illumination de cellules pour lesquelles nous avons fait varier la concentration du P3HT de 10 à 40 mg/mL dans le chlorobenzène, en gardant le même rapport massique P3HT :PCBM de 1 :0,8. Nous pouvons observer une augmentation de rendement des cellules lorsque l'on augmente la concentration en P3HT de 10 à 30 mg/mL et nous avons obtenu un rendement de conversion en énergie optimum, autour de 5,2 %, avec des concentrations massique de 30mg/ml et de 24 mg/ml respectivement pour le P3HT et le PCBM dans les conditions d'illumination de 100 mW/cm<sup>2</sup> sur notre simulateur.

Pour ces concentrations de 30mg/ml de P3HT et 24mg/ml de PCBM, deux vitesses de rotation de la tournette ont été utilisées, 1000 et 1500 tours par minute, sans obtenir de différence notable de caractéristiques pour les cellules réalisées : dans les deux cas les rendements sont autour de 5 %. Pour des concentration encore plus élevées, 35 et 40 mg/mL de P3HT en solution, les rendements chutent avec, notamment pour la plus forte concentration, une baisse notable du facteur de remplissage de la caractéristique J(V), attribuable à l'épaisseur très importante de la cellule qui présente ainsi une résistance série accrue. Comme nous l'avions supposé au départ, nous avons mis en évidence le rôle primordial de la concentration de la solution composite. Notamment, nous pouvons constater une forte augmentation du courant de court circuit des cellules lorsque la concentration passe de 10 à 30 mg/mL de P3HT dans le chlorobenzène. Cette densité de courant est certainement accrue par l'épaisseur de l'échantillon, qui augmente le nombre de paires électron-trou photogénérées dans la couche active, mais aussi probablement par une meilleure morphologie de la nanostructure de la couche active, qui peut causer un accroissement de la mobilité des porteurs drainés dans les domaines donneurs et accepteurs jusqu'aux électrodes. On peut par ailleurs noter que les densités de courant que nous avons obtenues sont bien supérieures à la plupart de celles relatées dans la littérature pour les cellules P3HT-PCBM à l'état de l'art (densités de courant autour de 12 mA/cm<sup>2</sup>), nous laissant penser que nous avons obtenu une morphologie très spécifique de la couche active.

Pour confirmer cette hypothèse, une étude de la morphologie de la nanostructure s'avère nécessaire.

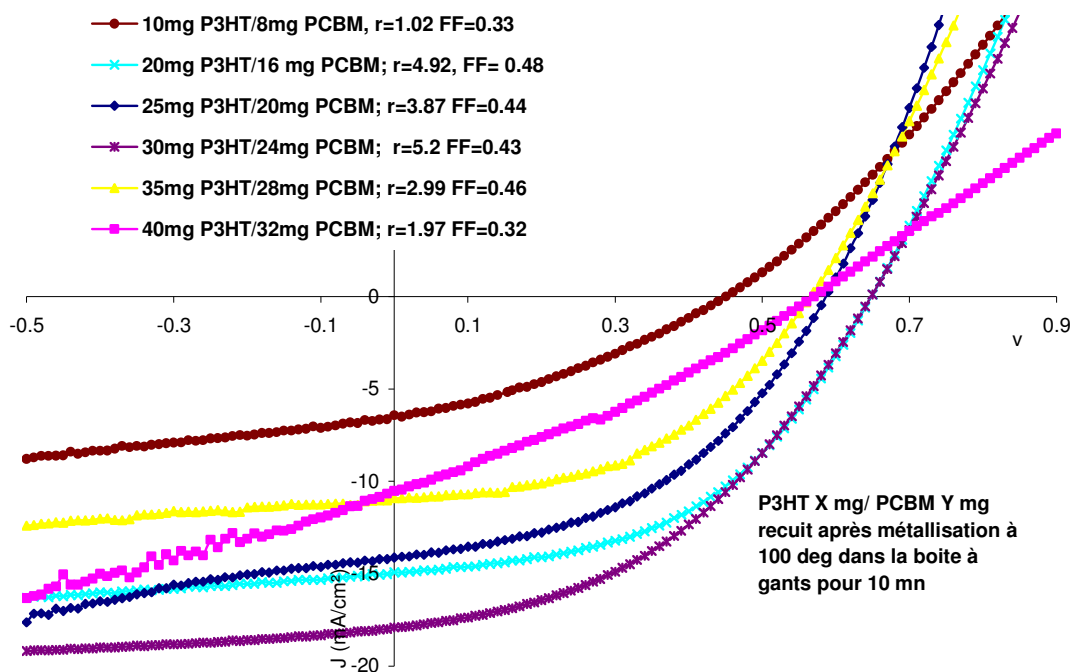


Figure 7 : Courbes J-V pour des cellules avec différentes concentrations du mélange P3HT – PCBM, avec un rapport massique P3HT:PCBM de 1:0.8 dans le chlorobenzène, mesurées dans les conditions AM 1,5,  $100 \text{ mW.cm}^{-2}$  (recuit à  $100^\circ \text{C}$  pendant 10 minutes)

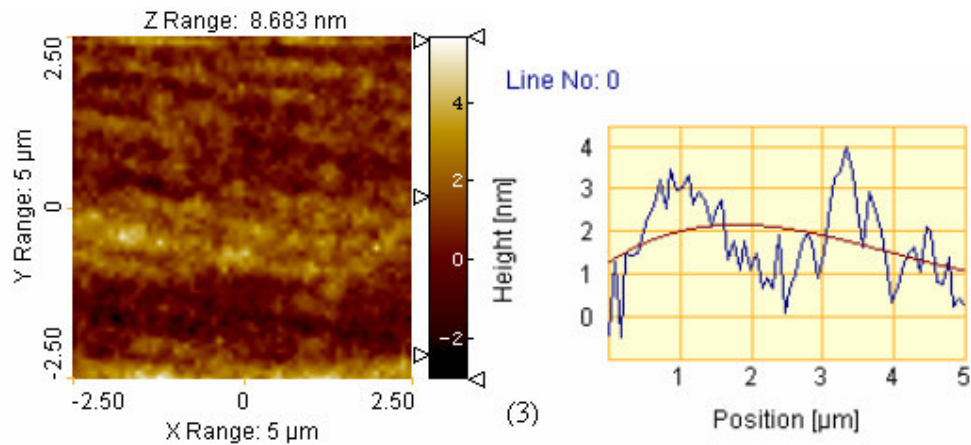
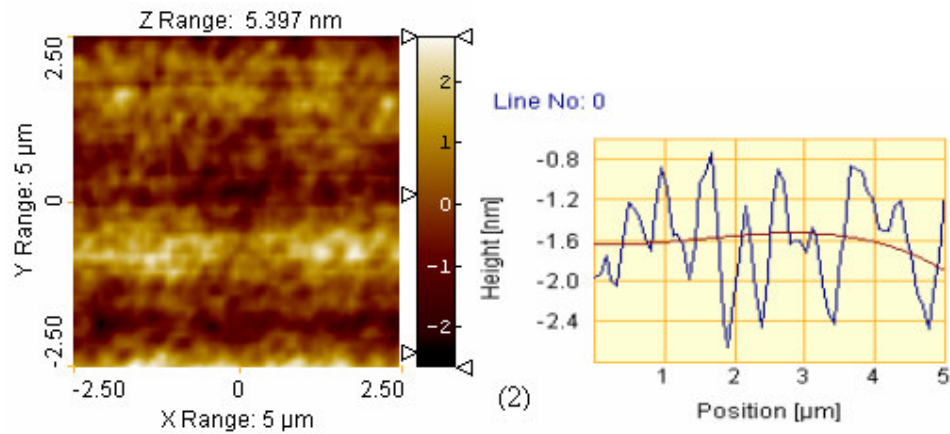
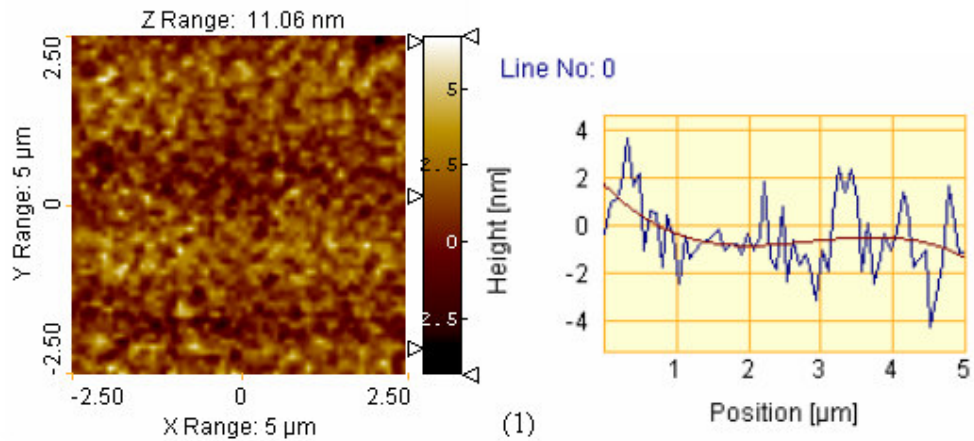
#### II.2.4 Caractérisation par microscopie AFM des cellules P3HT-PCBM

L'A.F.M permet d'obtenir des images qui représentent la topographie d'une surface. La morphologie de certaines cellules obtenues précédemment a été examinée par Microscopie à Force Atomique (AFM). L'observation a été effectuée sur la surface non recouverte par la cathode des cellules qui ont été préalablement testées sous illumination. Les clichés de ces cellules sont présentés figure 8, pour lesquelles nous portons le rendement obtenu en caractérisation sous illumination, la concentration en matériaux organiques dans la solution de départ, ainsi que la rugosité moyenne obtenue par l'observation AFM :

1. 20mg P3HT/ 16mg PCBM ; recuit à  $100^\circ$  pendant 10min, rpm =1000 ; r=3.88, FF=0.45 Rugosité moyenne de la surface : 1.3 nm
2. 25mg P3HT/ 20mg PCBM ; recuit à  $100^\circ$  pendant 10min, rpm =1000 ; r=3.44, FF=0.35 Rugosité moyenne de la surface : 0.75 nm
3. 30mg P3HT/ 24mg PCBM ; recuit à  $100^\circ$  pendant 10min, rpm =1000 ; r=5.53, FF=0.46 Rugosité moyenne de la surface : 0.7 nm
4. 30mg P3HT/ 24mg PCBM ; recuit à  $100^\circ$  pendant 10min, rpm =1000 ; r=5.2, FF=0.43 Rugosité moyenne de la surface : 0.8 nm



5. 40mg P3HT/ 32mg PCBM ; recuit à 100° pendant 10min, rpm =1000 ;  $r=1.97$ ,  
FF=0.32 Rugosité moyenne de la surface : 1.23 nm
6. 20mg P3HT/ 16mg PCBM; recuit à 140° pendant 10min, rpm =1000 ;  $r=3.33$ ,  
FF=0.54 Rugosité moyenne de la surface : 0.9 nm



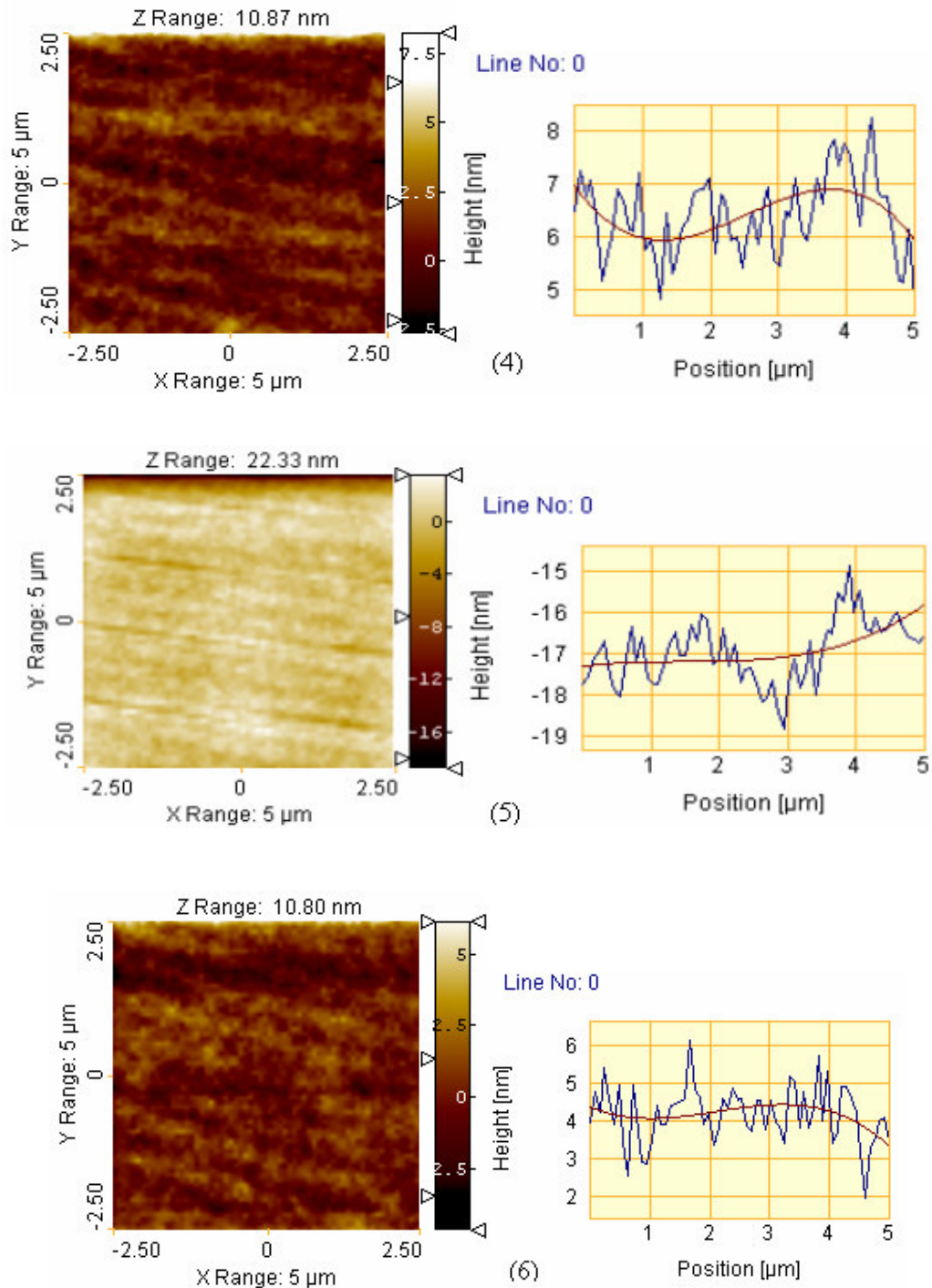


Figure 8: images AFM de cellule après recuit avec des mélanges P3HT + PCBM avec un ratio P3HT:PCBM de 1:0.8 dans le chlorobenzène

Bien que les observations soient assez difficiles à interpréter pour ces échantillons qui ont été testés en mode « tapping », on peut déceler quelques tendances sur l'évolution de la morphologie de la couche active à partir des images de la figure 8:

- si l'on compare la rugosité des échantillons, on s'aperçoit que celle-ci diminue lorsque l'on augmente la concentration de la solution composite de 20 mg/mL à 30 mg/mL, puis devient plus importante dans le cas de l'échantillon à 40 mg/mL de P3HT.
- la morphologie des échantillons présente une grande disparité, mais il semblerait que l'on puisse déterminer des « domaines » dont la taille diminue avec l'augmentation de la concentration
- si l'on augmente la température du recuit (comparaison entre l'échantillon 1 et 6 de même concentration de 20 mg/mL de P3HT mais avec une température de recuit respective de 100° C et 140° C), la taille des domaine tend à augmenter. Cette observation pour le recuit de 140° C est en accord avec l'augmentation de la rugosité et de la taille des grains observée par Reyes-Reyes [9] pour un recuit à une température similaire.

Compte tenu de ces remarques, et en corrélation avec les résultats obtenus lors des caractérisations photovoltaïques de nos cellules, nous pouvons en tirer deux conclusions.

- Tout d'abord il est indéniable que la concentration de la solution P3HT-PCBM joue un rôle important, qui ne se limite pas à régler l'épaisseur de la couche active par ajustement de la viscosité. Cette variation de concentration influence de manière déterminante la morphologie de la couche active finalement obtenue.
- En second lieu il semble que l'obtention d'une nanostructure plus fine favorise dans notre cas le fonctionnement de nos cellules solaires, avec un optimum pour la concentration de 30 mg/mL de P3HT et un rapport massique P3HT-PCBM de 1;0,8.

Nous avons déjà beaucoup fait état de l'importance de la morphologie des domaines donneurs et accepteurs dans un réseau interpénétré (chapitre 2, § III-4, chapitre 1, § VI-2). Il s'en dégage une tendance générale qui dit que la cristallinité des domaines et leurs interconnexions sont des pré-requis pour l'obtention de cellules efficaces. Nos résultats font

état également de la grande disparité des morphologies suivant les protocoles de fabrication, l'arrangement des domaines s'effectuant en partie dans la phase où il reste un peu de solvant dans le mélange pour permettre une certaine mobilité des molécules. En fait, peu d'auteurs font état des propriétés thermodynamiques des mélanges organiques, ni de l'effet que peuvent avoir les concentrations. On peut noter toutefois que dans le cas de mélanges de polyfluorènes, l'équipe du Cavendish Laboratory [10] a clairement montré que cela pouvait s'appliquer à bon nombre de composites organiques, et que ces mélanges sont: spontanément soumis à une décomposition spinodale; ce processus de décomposition spinodale est décrit avec précision dans les traités sur les matériaux [11] et peut être résumé comme suit et illustré par la figure 9. Le mélange, très intime au départ, tend à trouver un équilibre thermodynamique qui finalement tend à séparer les deux matériaux initialement mélangés en deux phases bien distinctes (structure de domaines équiaxes); dans cet état final, le mélange correspond à des îlots non connectés d'un des matériaux dans l'autre. Ce cas de figure est très néfaste pour obtenir un fonctionnement correct des cellules solaires, puisque la percolation d'un des types de domaines n'est plus assurée. En revanche, aux premiers temps de l'évolution de cette décomposition spinodale, les deux matériaux forment des domaines parfaitement interpénétrés et interconnectés entre eux, cas de figure très favorable pour le fonctionnement des cellules. Nous pouvons penser que dans le cas de réseaux interpénétrés de type P3HT-PCBM, cette décomposition spinodale est arrêtée à un certain état, la mobilité des chaînes polymères étant « gelée » par exemple lors de l'étape de recuit thermique, ou dès que le solvant est totalement évaporé. Il en résulte que la structure finalement obtenue pour une cellule traduit cet état « à l'instant t » de l'étape de décomposition. Comme cette décomposition nécessite une certaine mobilité des molécules, nous pouvons penser que cette mobilité (et donc la décomposition) sera d'autant plus réduite que les concentrations de polymères seront élevées. Ainsi, dans notre cas, où la procédure de fabrication reste identique pour chaque cellule, la diminution des domaines observés par AFM en fonction de l'augmentation de la concentration reflète donc un état de décomposition moins avancé dans le cas des fortes concentrations. La concentration optimale trouvée serait alors un compromis entre la dimension de l'interface et la taille des domaines, ces derniers étant sans doute trop petits pour avoir un bon arrangement cristallin des domaines dans le cas de la concentration à 40 mg/mL de P3HT.

En tout état de cause, l'étude de la morphologie des couches actives de nos cellules solaires doit être encore bien approfondie. Une observation de la seule topologie par AFM s'avère insuffisante. Des études plus complètes sont projetées (chapitre II, § VI) qui porteront sur l'observation en AFM des grandeurs électriques des nano-domaines (cartographie des courants sous illumination et cartographie des charges superficielles).

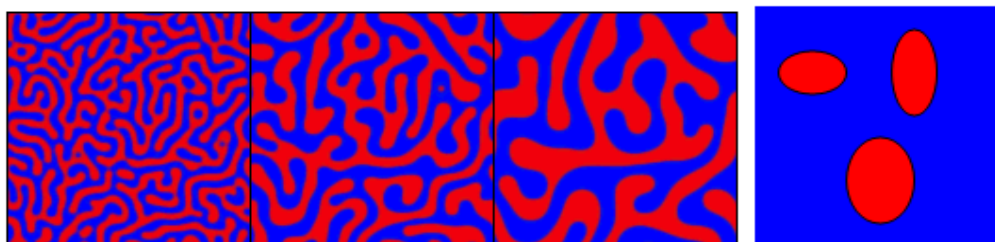


Figure 9: évolution de la morphologie d'un mélange suite à une décomposition spinodale (à droite, structure finale à domaines équiaxes)

### II.2.5 Amélioration de la cathode

La réalisation de la cathode avec une vitesse de dépôt de l'aluminium plus lente (vitesse de dépôt = 15 nm/min) améliore considérablement les caractéristiques de la cellule solaire (Figure 10). En utilisant cette technique, nous avons pu obtenir, pour une cellule élaborée avec les paramètres optimisés précédemment (concentration de 30 mg/mL de P3HT dans le chlorobenzène, recuit à 100° C après métallisation), un rendement de 6.6%.

Cette augmentation du rendement est dû en partie à la diminution de la résistance série de la cellule et à une nette augmentation du courant de court-circuit.

L'assistance à l'aide d'un faisceau d'ions du dépôt de la cathode (Ion Beam Assisted Deposition) permet également d'obtenir une augmentation des performances des cellules solaires [12].

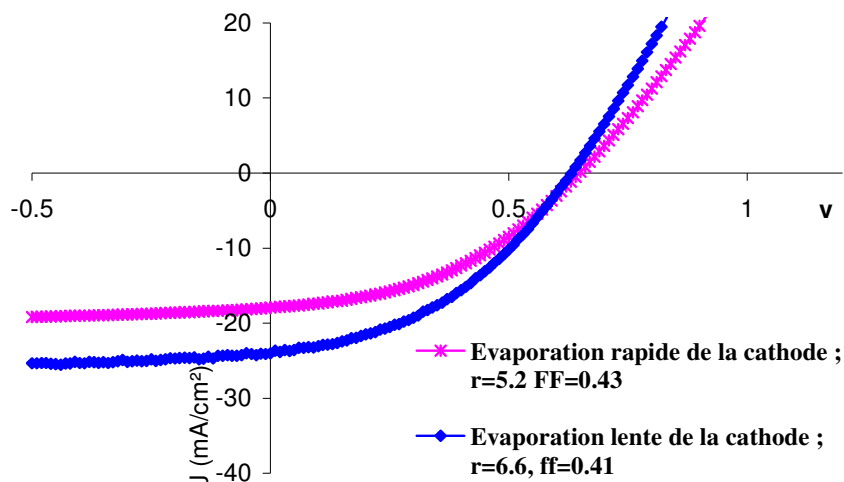


Figure 10: Courbes J-V pour des cellules recuites à 100°C pendant 10 minutes avec deux différentes méthodes de dépôt de cathode des mélanges P3HT + PCBM avec un ratio P3HT:PCBM de 1:0,8 dans le chlorobenzène, mesurées dans les conditions AM 1,5, 100 mW.cm<sup>-2</sup>

### II.3 CONCLUSION

Nous avons optimisé l'élaboration de cellules solaires à couche active formée d'un mélange composite P3HT-PCBM. Cette partie expérimentale avait pour but à l'origine de nous munir d'une cellule modèle à titre de comparaison pour effectuer nos travaux sur les composites P3HT-NTC. Suite à l'obtention de résultats très encourageants nous avons poussé plus loin cette optimisation et avons pu ainsi obtenir des résultats significatifs et originaux non encore exposés dans la littérature. Ces résultats proviennent en grande partie de la méthode spécifique d'élaboration de nos cellules :

- une formulation originale du mélange en solution (voir chapitre II, § III-4), qui doit induire une parfaite dispersion du PCBM dans le P3HT dans la phase liquide, grâce à une étape de traitement en bain à ultrason de la solution de PCBM,
- un emploi de concentrations élevées des matériaux en solution, l'effet de la concentration jouant finalement un rôle primordial dans l'évolution de la morphologie de la couche active,
- l'utilisation de recuits bien en dessous de la température de transition vitreuse du P3HT, qui apportent un effet de structuration favorable des domaines de PCBM.

### **III. ELABORATION ET CARACTERISATION DE CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES A COUCHE ACTIVE INCLUANT DES NANOTUBES DE CARBONE**

Une première série d'expérimentations a été développée en utilisant le mélange P3HT-NTC dans des dispositifs de type sandwich. Le but était de transposer l'étude sur l'orientation des nanotubes de carbone effectuée sur des structures planaires (chapitre III) dans la configuration de cellules de structure classique, avec pour objectif ultime d'améliorer les performances photovoltaïques modestes de ces dispositifs.

Les solutions composites P3HT:NTC obtenues dans le chlorobenzène selon la méthode exposée au chapitre III (§ II-3), ont donc été testées en cellules photovoltaïques préparées sur substrats de verre recouverts d'ITO. Les cellules de 12\*12 mm<sup>2</sup>, ont la structure suivante: ITO/PEDOT:PSS/P3HT:NTC/Al et sont testées en boîte à gants sous illumination AM 1,5 à 100 mW.cm<sup>-2</sup>. L'épaisseur des films composites est de 100 nm, celle du PEDOT:PSS est de 30 nm. Ces cellules ont été réalisées avec différents types de NTC :

- des nanotubes double-parois synthétisés au CIRIMAT (DWNTC) par Dépôt Chimique Catalytique en Phase Vapeur, d'une longueur de 1 à 10 µm, de diamètre de 1 à 3 nm,
- des nanotubes monoparoi (SWNTC) qui contiennent entre 80 et 90 % en masse de nanotubes (avec pour impuretés du fer issu du catalyseur de la synthèse des NTC) de longueur de 200 à 500 nm, synthétisés par la technique de l'arc électrique, (origine : carbon solutions, USA)
- des nanotubes double-parois (DWNTC) coupés Hipco, de longueur de 300 nm, préparés par mélanges de DWNTC avec la cyclodextrine (à sec ou en solution), plus broyage et traitement par ultrasons haute énergie de la poudre composite DWCNT-CoMo-MgO.

Dans le cas de couches actives P3HT-CNT avec les nanotubes non coupés, une fine couche de bathocuproïne (BCP) d'environ 3 nm d'épaisseur a également été introduite dans la structure de la cellule entre la couche active et la cathode d'aluminium, afin d'éviter des

problèmes de courts-circuits récurrents. Cette couche tampon est souvent utilisée dans le cas de cellules solaires à couche active à base de petites molécules (CuPc-C<sub>60</sub>) et favorise en général la qualité du contact de cathode [13] : elle évite la recombinaison des excitons à l'interface organique/métal et agit aussi comme un espaceur optique entre la cathode et la couche organique, promouvant l'absorption dans la couche active. Une autre fonction de cette couche, avancée par les mêmes auteurs, est de favoriser la collecte des électrons à l'interface C<sub>60</sub>/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.

### **III.1 UTILISATION DE NTC DE TYPE DWCNT (CIRIMAT)**

#### **III.1.1 Couches actives P3HT-CNT, avec les nanotubes non coupés**

Tous les essais ont été jusqu'alors infructueux, quelles que soient les concentrations massiques de P3HT utilisées. La Figure 11 représente les caractéristiques d'une cellule de P3HT en présence de NTC. En fait, pour la couche active contenant 0,1 wt% de NTC, les structures suivantes ont été testées :

1. P3HT+ 0,1 wt% DWCNT ; (30 mg P3HT + 0,03 mg DWCNT)/1ml chlorobenzène,
2. P3HT+ 0,1 wt% DWCNT ; (30 mg P3HT + 0,03 mg DWCNT)/1ml chlorobenzène, avec un dépôt de 2.5 nm BCP avant le dépôt d'Al.
3. P3HT+ SWNT 0.1 wt% ; (30 mg P3HT + 0,03 mg SWCNT)/1ml chlorobenzène

Compte tenu de la longueur importante des nanotubes, des concentrations très élevées de P3HT en solution ont dû être utilisées (jusqu'à 40 mg/ml de chlorobenzène) afin d'obtenir des couches actives épaisses pour la mise en dispositif de ces composites: idéalement cette couche active devrait être d'une épaisseur supérieure à la longueur maximale des nanotubes pour éviter tout court-circuit statistiquement possible, sans pour autant résoudre le problème. Aussi, comme l'atteste l'allure des caractéristiques J(V) mesurées sur ces dispositifs et suggérant des cellules court-circuitées (figure 11), aucune concentration élevée de P3HT, ni aucun ajout de couche tampon à la cathode (BCP) n'ont pu résoudre le problème. L'utilisation de nanotubes mono-paroi commerciaux courts (200 à 500 nm) obtenus par la technique d'arc électrique (Carbon Solutions, USA) n'a pas apporté de meilleurs résultats dans cette configuration de cellule photovoltaïque sandwich.



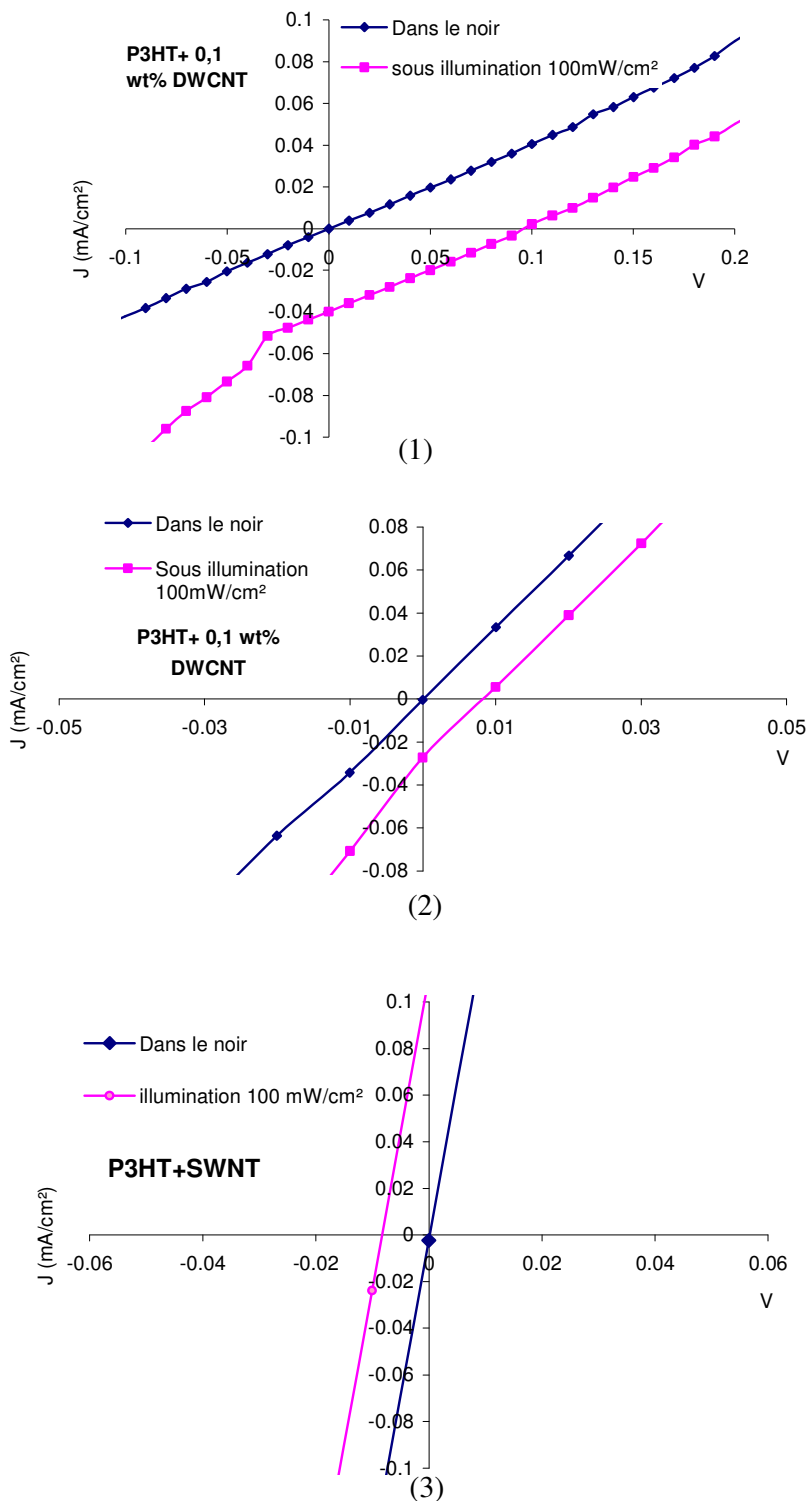


Figure 11 : Courbes J-V pour des cellules obtenues après recuit à 100 °C pendant 10 minutes avec des mélanges P3HT + 0,1wt% de NTC, avec différentes sortes de NTC, mesurées dans les conditions AM 1,5, 100 mW.cm<sup>-2</sup>.

### III.1.2 Premiers résultats avec le lot de nanotubes bi-parois synthétisés au CIRIMAT et coupés par la méthode des billes

Compte tenu des résultats précédents, il s'avère indispensable de réaliser le mélange composite avec des nanotubes plus courts. Ceux-ci ont été fournis par le CIRIMAT. Il s'agit des mêmes nanotubes qui ont subi une étape de broyage par la méthode dite des billes. Ce broyage par impact à sec consiste à mettre en mouvement, dans une enceinte contenant les nanotubes, des billes sphériques (7 petites sphères et 6 plus grosses) qui vont, grâce à des chocs successifs pendant une durée de 8 heures, réduire la taille des nanotubes. Ceux-ci sont ensuite extraits de la poudre broyée. Ils ont été caractérisés au CIRIMAT par spectroscopie Raman, afin de vérifier qu'ils ne soient pas endommagés par cette étape de coupure. La répartition statistique des longueurs des NTC est présentée figure 12 [14] : ceux-ci ont une longueur moyenne de 175 nm, bien inférieure à la longueur des nanotubes « courts » d'origine commerciale employés précédemment.

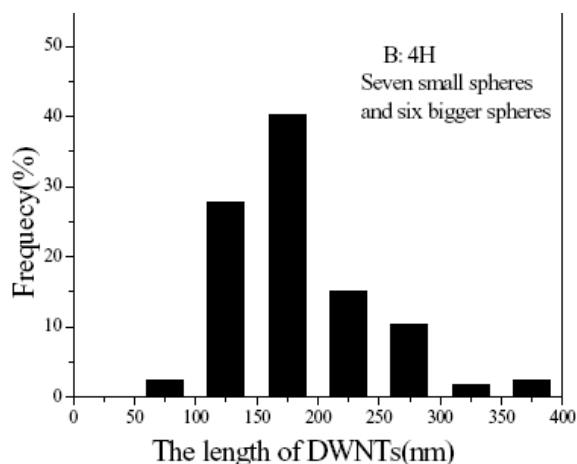


Figure 12 : Distribution de la longueur des NTC coupés par les méthodes des billes

Les premiers essais en cellules sandwich ont été menés et conduisent à des résultats encourageants pour de très faibles concentrations massiques de nanotubes (0,1 %) dans le P3HT très concentré (30 mg/ml de chlorobenzène). Un recuit de 100°C pendant 10 mn après métallisation de la cathode a été effectué. La meilleure cellule obtenue présente un rendement de conversion en énergie de 0,2 %, rendement limité par la faiblesse du facteur de remplissage  $FF = 0,3$  (figure 13). On peut aussi remarquer la très faible tension en circuit ouvert obtenue pour ce type de cellule, bien au-dessous des  $V_{co}$  relatés dans les publications (autour de 0,75

Volt pour les plus performantes [16]). Si l'on considère que cette tension en circuit ouvert est effectivement donnée par la différence entre le niveau LUMO des NTC et le niveau HOMO du P3HT, comme cela est supposé par Kymakis et al. [15] dans le cas des nanotubes simple paroi, on pourrait supposer que cette diminution de  $V_{co}$  est attribuable au caractère plus ou moins métallique de certains nanotubes présentant alors un gap très faible.

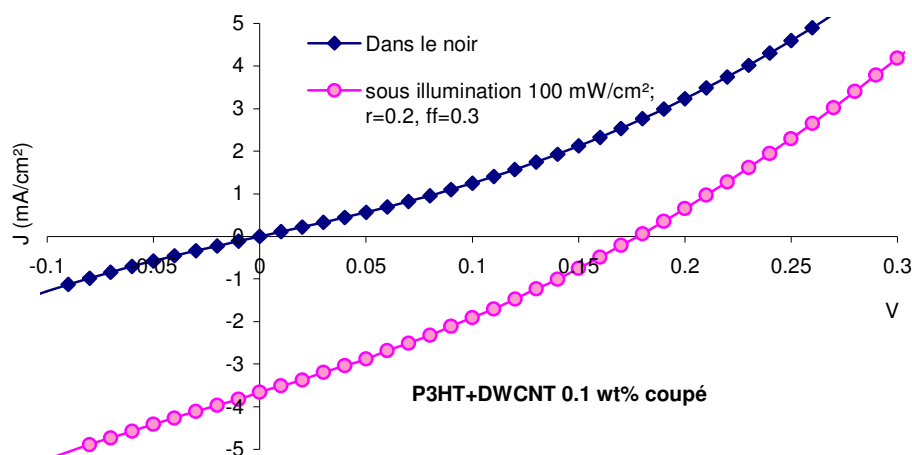


Figure 13: Caractéristiques  $J(V)$  dans le noir et sous illumination d'une cellule de structure ITO/PEDOT-PSS/P3HT-NTC coupés/Al obtenue avec des nanotubes bi-parois coupés

Nous avons pu ainsi, grâce à l'utilisation des nanotubes coupés, valider nos premiers résultats avec des cellules solaires à structure sandwich. Les résultats restent cependant très modestes, aussi avons nous décidé d'inclure les NTC dans un composite P3HT-NTC-PCBM, où les NTC sont supposés à notre sens structurer le mélange composite et aider à la percolation des domaines donneurs pour favoriser le transport des charges [16,17,18].

### **III.2 COUCHES ACTIVES A BASE DU MELANGE P3HT-NTC-PCBM**

#### **III.2.1 Elaboration des solutions composites P3HT-NTC-PCBM**

L'efficacité des nanotubes de carbone dans les composites dépend fortement de l'homogénéité de leur dispersion au sein des matrices afin d'optimiser les interfaces de transfert de charges. La dispersion des nanotubes requiert généralement une étape de passage

en bain ultrason intense [19,20,21,22]. Cependant cette méthode reste peu compatible avec l'utilisation des polymères (comme nous l'avons vue au chapitre 3); en effet l'usage de ultrason peut conduire à la rupture des chaînes polymères et induire ainsi une diminution de la conjugaison et des propriétés électroniques du matériau. Nous avons donc employé pour l'élaboration de la solution composite à trois matériaux différents la méthode de mélange de trois solutions distinctes :

- Une solution diluée à 0.15 et 0.03 mg/mL de chlorobenzène de nanotubes de carbone mono paroi (SWNTC) dispersés dans le chlorobenzène à 100 °C : cette solution a été placée dans un bain ultrasons pendant 30 minutes.
- Une solution de 30 mg/mL de P3HT dans le chlorobenzène, avec agitation magnétique à 80 °C sur la plaque chauffante.
- Une solution de 24 mg/mL de PCBM dans le chlorobenzène, placée dans un bain ultrasons pendant 30 minutes.

Les deux premières solutions (SWNT et P3HT) sont d'abord mélangées par agitation magnétique, puis la troisième solution de PCBM est finalement ajoutée en plaçant l'ensemble à 80 °C sur la plaque chauffante.

La concentration finale en CNT varie entre 0.5 % et 0.1 % de la masse totale des matériaux organiques dans la solution de chlorobenzène. Des solutions stables ont été obtenues, probablement du fait des interactions  $\pi$  entre les chaînes de P3HT et les nanotubes, ce qui limite l'agrégation de ces derniers.

### III.2.2 Caractérisation optique des mélanges P3HT/NTC/PCBM

Les mélanges ont également été étudiés sous forme de films obtenus à la tournette sur des substrats de verre à partir de différentes solutions contenant des mélanges P3HT+PCBM, P3HT+ x % SWNTC et P3HT+ x % SWNTC + PCBM, x étant la concentration massique des NTC dans le composite, et avec le rapport massique optimisé P3HT:PCBM de 1:0,8. Les échantillons ont subi un recuit optimisé à 100°C pendant 10 minutes en conformité avec les meilleurs résultats obtenus dans le cas des cellules à couche active P3HT:PCBM. La Figure 14 montre les spectres d'absorption de l'ensemble de ces films. La présence du P3HT est caractérisée par la bande d'absorption de 450 à 650 nm.

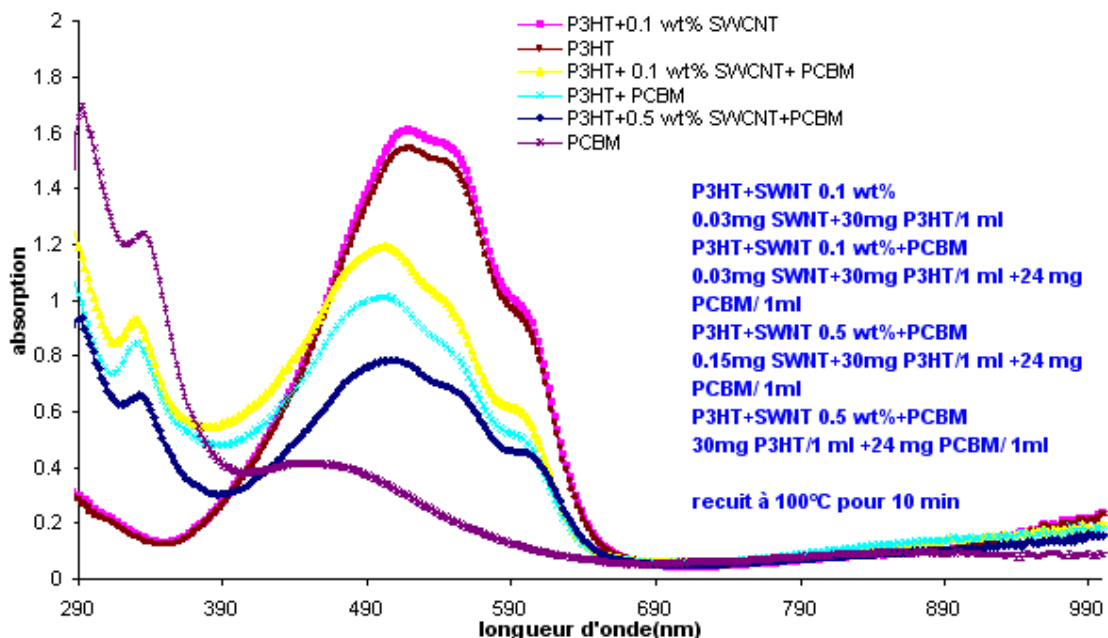


Figure 14: Spectres d'absorption de films recuits à 100°C obtenus à la tournette à partir de solutions contenant uniquement le PCBM, un mélange P3HT:PCBM ratio 1:0.8, un mélange P3HT + 0.1 wt% de SWNTC, et un mélange P3HT:PCBM (1:0.8 ratio) + 0.1 et 0.5 wt% de SWNT

Comme on peut le voir sur la figure 14, l'adjonction d'une faible concentration de nanotubes n'affecte pas l'absorption du P3HT, le spectre étant pratiquement identique à celui que l'on obtient dans le cas du P3HT pur.

Lorsque l'on inclut des NTC dans le composite P3HT-PCBM, deux effets opposés peuvent se produire suivant la concentration :

- l'ajout d'une faible concentration de NTC (0,1 % en masse) semble augmenter sensiblement l'absorption du P3HT, et dans une moindre mesure celle du PCBM,
- pour une concentration plus importante de NTC (0,5 %) on observe une chute de l'absorption du P3HT et du PCBM.

Cette propriété peut être probablement expliquée par un effet structurant des NTC sur la morphologie du mélange P3HT-PCBM à très faible concentration. A concentration plus élevée les NTC introduiraient plutôt un certain désordre dans ce composite.

Comme nous le verrons par la suite, il y a en effet de grandes différences de performances des cellules solaires utilisant le composite P3HT-NTC-PCBM suivant que la concentration en NTC est forte ou faible. Ce résultat de l'étude d'absorption peut d'autre part être mis en parallèle avec des études récentes concernant l'inclusion des NTC dans le composite P3HT-PCBM [23, 24]: lors du dépôt du P3HT seul, le polymère s'organise et se structure, ce qui se traduit par la présence de bandes vibroniques sur le spectre d'absorption. En ce qui concerne le mélange P3HT:PCBM, la présence du PCBM limite la structuration du polymère et le spectre d'absorption du P3HT ne présente plus alors de structure fine. Dans le cas du P3HT en présence de nanotubes de carbone, avec et sans PCBM, le polymère conserve une certaine structuration avec la présence de structure fine sur chacun des spectres d'absorption.

### III.2.3 Cellules solaires à couche active P3HT/NTC/PCBM. Effet de la concentration en NTC

Des essais d'inclusion de nanotubes dans la couche active composite P3HT-PCBM optimisée ont été menés lors de l'élaboration des cellules photovoltaïques. Il s'agit des nanotubes monoparoi HipCo courts commercialisés par Carbon Solutions (USA).

Plusieurs séries de cellules ont été réalisées en fonction le pourcentage de nanotubes de carbone utilisés. Toutes les cellules ont été élaborées, réalisées et testées en boîte à gants sous illumination AM 1,5 (flux lumineux de  $100 \text{ mW.cm}^{-2}$ ). L'ensemble des expériences qui suivent ont été réalisées avec un rapport massique P3HT:PCBM de 1:0.8.

Deux concentrations de NTC ont été utilisées : 0,1 % et 0,5 % la masse du composite.

Une première série de cellules a été réalisée, avec l'étape de recuit optimisée à  $100^\circ \text{ C}$  pendant 10 mn après métallisation de la cathode, avec une concentration massique de 0.5 % de SWNTC par rapport au mélange total P3HT-NTC-PCBM (figure 15), avec une couche active d'une épaisseur de 100 nm et une couche de PEDOT-PSS de 30 nm à l'anode.

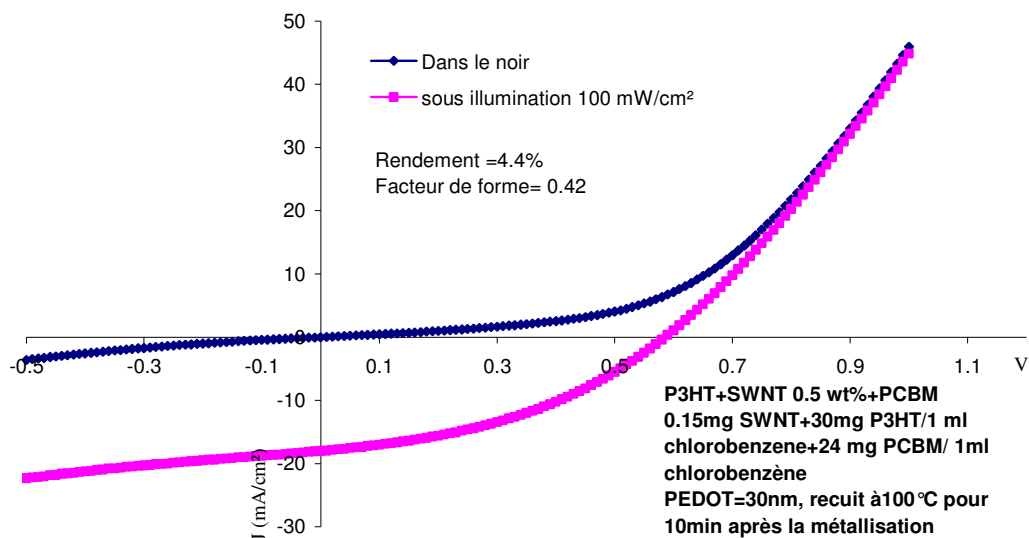


Figure 15: Courbes J-V pour la cellule ITO/PEDOT-PSS/P3HT-NTC-PCBM/Al avec une concentration massique de 0,5 % de SWNTC dans un mélange P3HT:PCBM 1:0.8

Dans le cas de la concentration à 0,5 %, la cellule finalement obtenue présente un rendement inférieur à celui de la cellule P3HT-PCBM correspondante, 4,4 % au lieu de 5,2 % (voir § II-2.3). Cette diminution de rendement provient essentiellement de la diminution de la tension en circuit ouvert qui passe de 0,65 V pour la cellule sans NTC à 0,56 V pour la cellule avec les NTC, sans perte de densité de courant ( $J_{cc}$  autour de 18 mA/cm<sup>2</sup>) ni de facteur de remplissage (0,42 avec les NTC, au lieu 0,43 sans NTC). Cette diminution de la tension en circuit ouvert peut être interprétée de la façon suivante: selon certains auteurs [17], elle pourrait être due à la création locale de chemins de courts-circuits directement entre les électrodes. Dans ce cas le circuit équivalent d'une cellule solaire comprend une deuxième résistance parallèle reliant directement les électrodes et induisant effectivement une baisse de la tension en circuit ouvert [25].

Une deuxième série de cellules a été réalisée avec une concentration massique de 0,1 % de SWNTC par rapport au mélange P3HT-NTC-PCBM. Cette série de cellule n'est pas strictement comparable à la précédente, car le dépôt de la cathode a été effectué à vitesse lente. Les caractéristiques J(V) d'une de ces cellules sont reportées figure 16, avant et après l'étape de recuit, ainsi que la caractéristique J(V) de la même cellule sans NTC pour comparaison (cellule de la figure 10 §II-2.5).

Dans le cas de la concentration de SWNTC à 0,1 %, on ne note plus la dégradation des paramètres photovoltaïques remarquée dans le cas de la concentration de 0,5 % de NTC. Les deux cellules, avec ou sans NTC, présentent sensiblement le même rendement de conversion autour de 6,5 %, avec toutefois un facteur de remplissage légèrement amélioré dans le cas de la cellule avec NTC. Cette amélioration provient d'une meilleure résistance série et nous pouvons penser dans une certaine mesure que cela peut provenir d'un meilleur transport des charges dans la couche active, associé à la présence des nanotubes. On peut aussi noter que la tension en circuit ouvert reste elle aussi inchangée. Cette propriété nous laisse penser que les NTC ne participent pas au transfert de charge dans le composite. Si cela était le cas, la tension en circuit ouvert serait certainement altérée, les niveaux HOMO et LUMO des SWNTC n'étant pas identiques à ceux du PCBM.

La différence de résultats entre faible et forte concentration de NTC doit être corrélée avec l'étude de l'absorption qui montre que 0,1 % de NTC dans le composite P3HT:PCBM ne diminue pas l'absorption du P3HT, qui présente un spectre caractéristique d'une couche bien cristalline, alors que la concentration de 0,5 % fait chuter l'absorption du P3HT, avec un spectre caractéristique d'une couche de P3HT beaucoup moins structurée.

Nous avons pu montrer ainsi que l'ajout de nanotubes de carbone dans la couche active, même à de très faibles pourcentages (0,5 %), peut avoir un effet fortement néfaste sur la couche active, conduisant à une forte diminution du rendement. Par contre, on peut noter d'autre part que cet ajout de NTC à plus faible concentration ne diminue pas la  $V_{co}$  et le facteur de remplissage de la cellule est légèrement augmenté.

Dans ces cellules photovoltaïques, il est cependant nécessaire de garder le PCBM dans la couche active afin d'obtenir une bonne dissociation des charges, une bonne rectification et ainsi de bonnes performances en cellules solaires. En fait, le débat reste ouvert quant au rôle des NTC dans le mélange P3HT-NTC-PCBM. Selon Berson et al [17], l'entité P3HT-NTC constitue le matériau de type p, transporteur de trous et le PCBM le matériau de type n, transporteur d'électrons. La présence des nanotubes de carbone aiderait principalement au transport des trous au sein de la couche active et ces NTC ne pourraient pas être considérés comme matériau accepteur en remplacement du PCBM. Toutefois une récente étude montre également la possibilité d'avoir un composite nanotube de carbone/ $C_{60}$  en mélange avec du P3HT [26]. Dans ce type de mélange, et par un traitement approprié, il a été montré que les SWNTC aidaient principalement au transport des électrons, permettant d'augmenter la densité



de courant délivrée par les cellules photovoltaïques. Dans ce cas les  $C_{60}$  sont liés aux nanotubes par le mode de préparation qui consiste à élaborer un mélange de NTC et de  $C_{60}$  en solution dans le toluène, dans un bain à ultrasons, et excité par un signal micro-onde. Ce composite est ensuite mélangé au P3HT en solution. Les auteurs expliquent que les  $C_{60}$  sont alors fortement liés à la périphérie des NTC et assurent le transfert de charge avec le P3HT. Les électrons sont ensuite transférés du  $C_{60}$  aux NTC qui drainent les charges aux électrodes.

En conclusion nous pouvons penser que les nanotubes exercent donc essentiellement un rôle de drainage des charges, qu'elles soient positives ou négatives, pourvu qu'elles proviennent de l'entité la plus intimement liée à ceux-ci. Dans notre mode d'élaboration, nous avons d'abord effectué le mélange P3HT-NTC, l'adjonction du PCBM venant a posteriori. Dans ce cas l'entité probablement la plus liée aux nanotubes, par échange entre orbitales  $\pi$  («  $\pi$  stacking »), devrait être le P3HT, et les nanotubes draineraient alors des charges positives vers l'anode.

Afin de tirer des bénéfices de l'inclusion des nanotubes dans la couche active, une orientation de ceux-ci perpendiculairement aux électrodes a été ensuite étudiée.

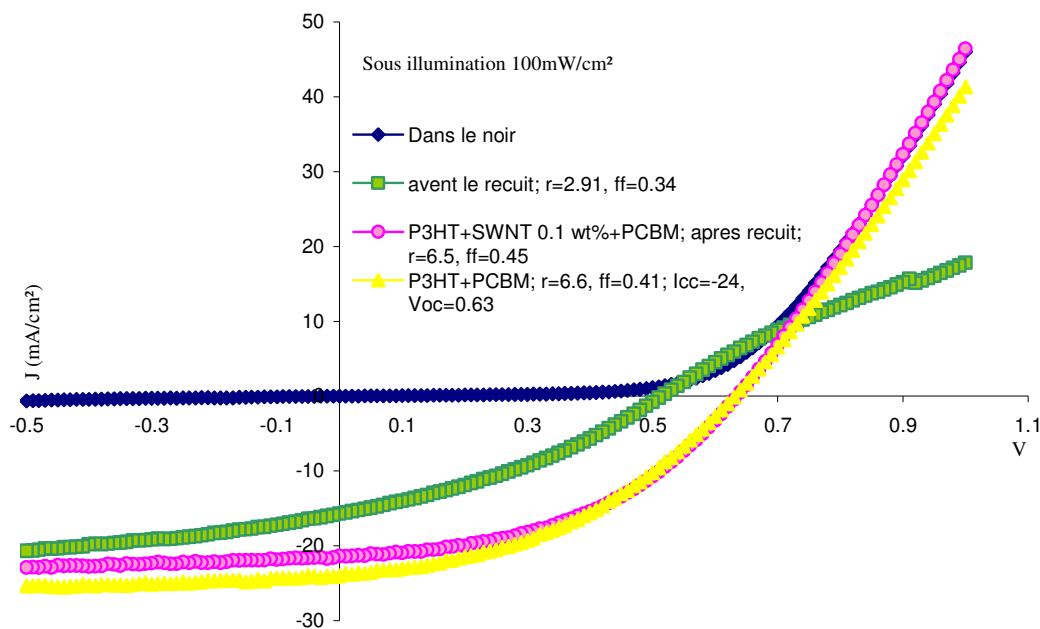


Figure 16: Courbes J-V pour la cellule ITO/PEDOT-PSS/P3HT-NTC-PCBM/Al avec une concentration massique de 0,1 % de SWNTC dans un mélange P3HT:PCBM 1:0.8. La cellule sans NTC élaborée dans les mêmes conditions est reportée pour comparaison

## **IV. EFFET D'UN CHAMP ELECTRIQUE SUR LES CELLULES A COUCHE ACTIVE P3HT-SWCNT-PCBM**

De nombreuses expériences sous champ électrique, décrites dans la littérature, ont montrés l'orientation de nanotubes de carbone [27,28] ou de molécules organiques [29,30,31] sous l'effet d'un champ électrique. Concernant le P3HT, le travail de Mas-Torrent et al.[32] montre la possible orientation de ces structures sous champ électrique alternatif.

Afin d'effectuer cette orientation, nous avons élaboré le dispositif dans sa totalité afin d'appliquer le champ électrique à partir des électrodes de la cellule. Les paramètres que nous avons étudiés sont la concentration des solutions déposées, la fréquence et la forme du champ électrique appliqué, ainsi que la position de cette étape d'orientation dans le protocole d'élaboration de la cellule : avant, pendant et après le recuit de la cellule.

Nous avons appliqué une différence de potentiel externe supérieure à la tension de circuit ouvert  $V_{OC}$  de la cellule. Le même type d'orientation a été observé dans le cas de polymères pour les diodes électroluminescentes (OLEDs) lorsqu'il est soumis à un champ électrique externe simultanément à un échauffement [33].

### **IV.1 EFFET D'UN CHAMP ELECTRIQUE AC**

Des séries de cellules avec le composite P3HT-PCBM-CNT mono-parois ont été réalisées avec les concentrations de 0,1 % et 0,5 % en masse de CNT. Un champ électrique de 2 Volt crête à crête, sans offset, à une fréquence de 10 MHz a été appliqué sur les électrodes de la cellules après l'étape de recuit à 100°C pendant une durée de 30 mn. La fréquence de 10 MHz est celle pour laquelle a été observée la meilleure orientation des nanotubes de carbone dans les composites P3HT-NTC dans le cas des cellules interdigitées (voir chapitre III). Les caractéristiques  $J(V)$  des cellules sous illumination correspondent aux Figures 17 et 18, respectivement pour les couches actives avec des concentrations massiques de NTC de 0,5 % et 0,1 % .

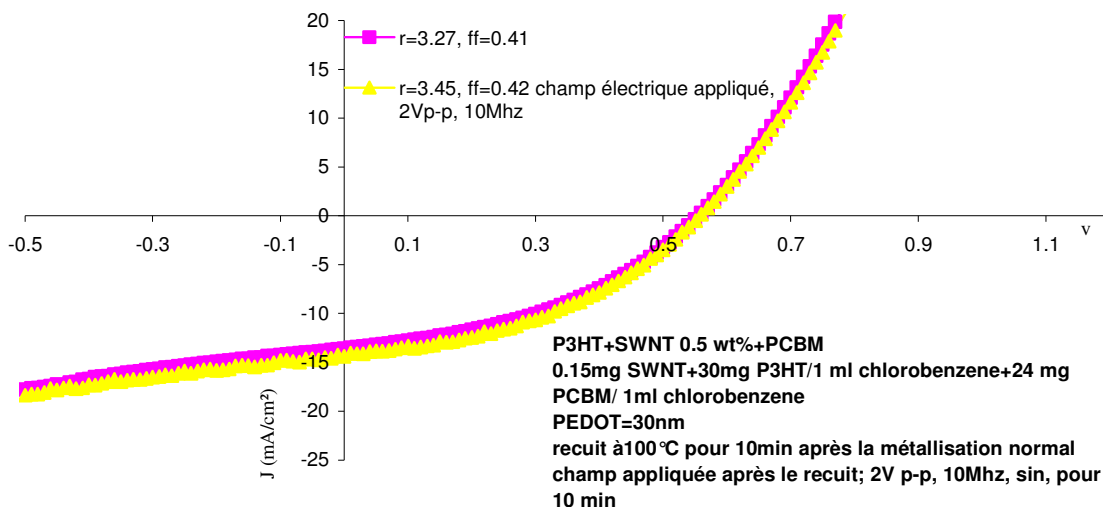


Figure 17: Courbes J-V pour la cellule avec une concentration massique de 0,5 % de SWNTC dans un mélange P3HT:PCBM 1:0.8 (P3HT + 0.5 % de SWNTC+ PCBM), avec un champ AC appliqué après le recuit, sinusoïdal, 2V p-p, 10MHz, pendant 10 min

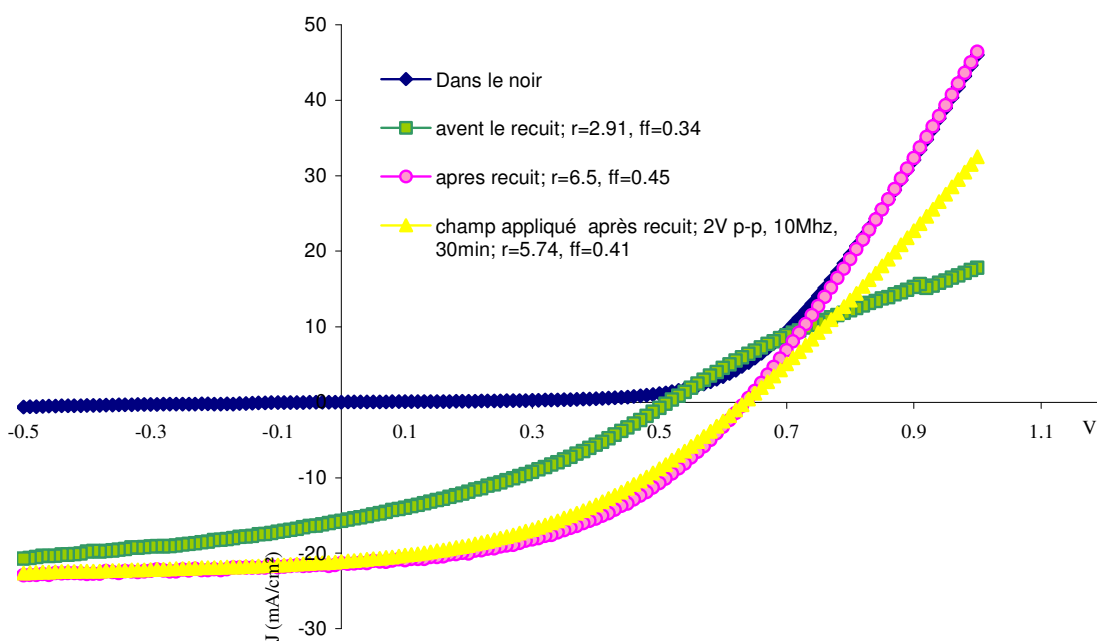


Figure 18: Courbes J-V pour la cellule avec une concentration massique de 0,1 % de SWNTC dans un mélange P3HT:PCBM 1:0.8 (P3HT + 0.1 % de SWNTC+ PCBM), avec un champ AC appliqué après le recuit, sinusoïdal, 2V p-p, 10MHz, pendant 10 min

Aucune amélioration significative des caractéristiques photovoltaïques des cellules n'a pu être observée à la suite de l'application de ce champ électrique après recuit, pour les deux

concentrations massiques de nanotubes de 0,1 et 0,5 %. Nous avons répété cette expérience avant l'étape de recuit de la cellule, en obtenant des résultats similaires.

Ce type d'expérience n'est pas tout à fait comparable à celles que nous avons menées dans le cas des structures interdigitées :

- l'orientation était faite alors que le composite était en phase liquide dans le solvant, avec des molécules présentant donc des degrés de libertés beaucoup plus importants,
- l'amplitude du champ électrique est toutefois beaucoup plus importante dans le cas des expériences en cellules sandwich.

Afin de pouvoir générer certains degrés de libertés pour les molécules lors de l'application du champ électrique, nous avons donc effectué celle-ci pendant l'étape de recuit après dépôt de la cathode. Comme notre recuit est optimisé à 100° C, température au-dessous de la transition vitreuse du P3HT, nous avons porté le temps d'application de champs électrique à 30 mn. Les caractéristiques du signal électrique restent les mêmes que précédemment: une tension crête à crête de 2V, une fréquence de 10 MHz.

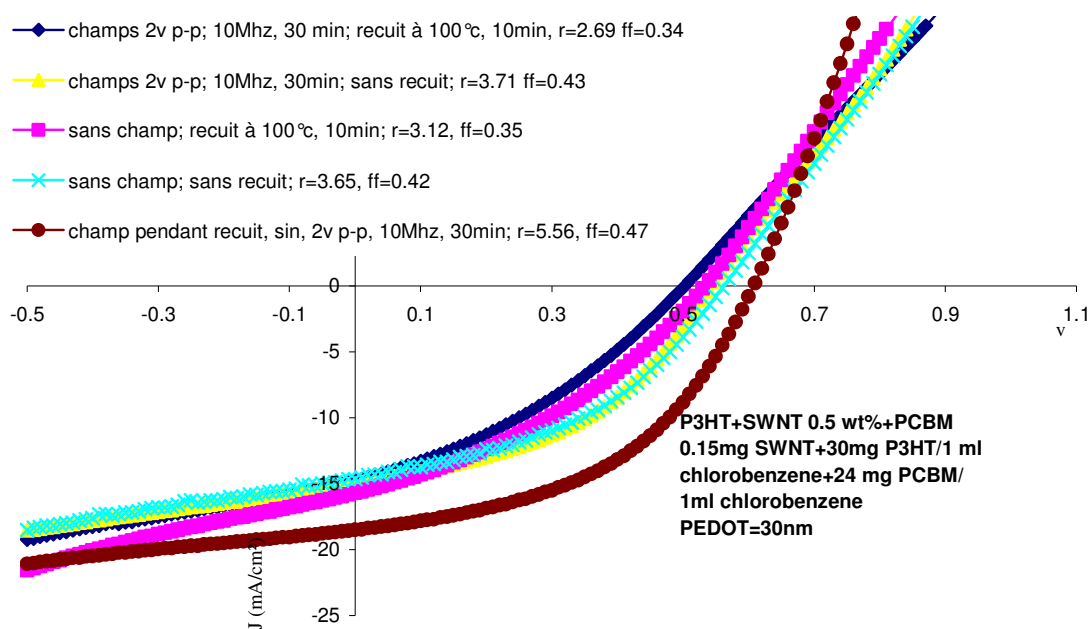


Figure 19 : Courbes J-V pour des cellules avec une concentration massique de 0,5 % de SWNTC dans un mélange P3HT:PCBM 1:0.8 (P3HT + 0.5 % de SWNTC + PCBM), avec un champ AC sinusoïdal, 2V p-p, 10MHz appliqué avant, pendant et après le recuit, pendant 30 min

Les caractéristiques I(V) sous illumination pour des cellules solaires ITO/PEDOT-PSS/P3HT-SWNTC 0,5 %-PCBM/Al sont présentées Figure 19 dans plusieurs cas de figure : cellule sans recuit et sans orientation électrique, avec recuit et sans orientation électrique, avec orientation électrique avant le recuit, avec orientation électrique pendant le recuit.

Nous pouvons constater sur cette figure que seule l'application du champ électrique pendant le recuit du composite donne des résultats significatifs.

L'application du champ électrique pendant l'étape de recuit n'a été menée que pour le composite avec la concentration de 0,5 % en masse de CNT. Une augmentation significative du rendement de 3 % à 5,5 % a pu être notée, accompagnée d'une augmentation de la densité de courant en court-circuit de 15 à 18,5 mA/cm<sup>2</sup>, du facteur de remplissage de 0,35 à 0,47 et d'une augmentation de la tension en circuit ouvert de 0,5 à 0,6 V. En l'absence de champ, les fibrilles sont réparties de façon isotrope et homogène. Bien qu'aucun contrôle direct de la morphologie de la couche active ne soit possible dans le cas d'un dispositif à structure sandwich, nous pouvons penser que sous l'effet du champ électrique alternatif, pendant le recuit, les NTC tendent à s'orienter perpendiculairement aux électrodes comme cela a pu être observé dans le cas des structures interdigitées. On peut d'autre part noter une réduction significative de la résistance parallèle de la cellule (inverse de la pente de la caractéristique J(V) à 0 V) : cela veut dire que les courants de fuites sont fortement éliminés dans cette cellule, et l'on peut supposer qu'à l'effet d'orientation doit se superposer une agrégation des NTC au voisinage d'une des électrodes, limitant considérablement les possibilités de chemins de court-circuit, même à la concentration massique de SWNTC élevée de 0,5 % dans le composite de la couche active.

## **IV.2 EFFET D'UN CHAMP ELECTRIQUE CONTINU**

Afin de vérifier l'hypothèse d'une possible accumulation des nanotubes vers l'une des électrodes, nous avons reproduit l'expérience précédente d'orientation pendant le recuit avec une tension appliquée continue de 2 V. Celle-ci a été appliquée en sens direct de la cellule, le pôle positif à l'anode en ITO et le pôle négatif à la cathode en aluminium.

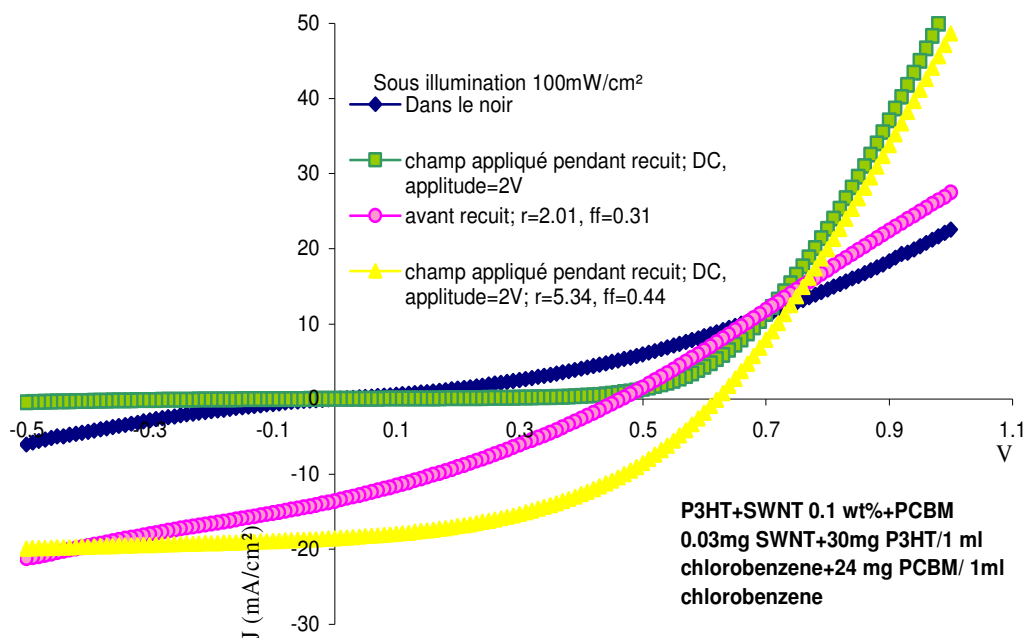


Figure 20: Courbes J-V pour la cellule à partir de solutions à 0,1 wt% de SWNTC dans un mélange P3HT:PCBM ratio 1:0.8(P3HT + 0.1 wt% de SWNTC+ PCBM), avec un champ DC appliqué pendant le recuit à 100° C pendant 30 minutes, 2V p-p

Les caractéristiques J(V) sous illumination de la cellule à couche active avec une concentration massique 0,1 % de SWNTC, ITO/PEDOT-PSS/P3HT-SWNTC 0,1 %-PCBM/Al, sont présentées figure 20. Les caractéristiques prises dans l'obscurité sont également portées dans cette figure. Elles montrent une caractéristique redresseuse clairement améliorée de la cellule solaire avec suppression notable des courants de fuite. D'autre part on observe sous illumination une augmentation spectaculaire du rendement qui passe de 2 % à plus de 5,3 %, avec une augmentation de la densité de courant en court-circuit de 13,7 à 18,5 mA/cm<sup>2</sup>. Comme il en est fait état dans la bibliographie, l'application d'une tension continue tend à faire migrer les dipôles vers l'une des électrodes. Nous pouvons également supposer que l'effet d'orientation doit être aussi assuré par l'application de cette tension. Compte tenu des observations effectuées dans le cas des structures interdigitées, nous avons remarqué que l'application d'une tension d'offset positive faisait migrer les nanotubes vers la cathode, dans le cas d'une solution composite dans le chlorobenzène. Si l'on extrapole ces observations au cas des cellules solaires de type sandwich, nous serions tenté d'en déduire que les nanotubes se sont agrégés du côté de la cathode. Ce résultat un peu surprenant tendrait donc à indiquer que les nanotubes drainent dans cette cellule les charges négatives. Afin de corroborer ces suppositions il faudrait effectuer la même expérience en appliquant la polarisation dans le sens opposé.

En conclusion nous avons montré que l'apport de nanotubes de carbone dans les cellules solaires à couche active composite P3HT-PCBM pouvait apporter d'importantes améliorations des performances photovoltaïques, pourvu que l'on observe les règles suivantes :

- les améliorations ne sont effectives que pour de très faibles concentrations de NTC.
- les NTC doivent être orientés par un champ électrique.
- Il faut effectuer l'orientation électrique des NTC pendant la recuit des échantillons pour que les NTC aient suffisamment de mobilité sous champ électrique.

Nous n'avons toutefois pas pu encore effectuer ces expérimentations avec des nanotubes courts bien calibrés tels que ceux en cours de livraison par le CIRIMAT. Ces derniers ont montré des résultats encourageants dans le cas de cellules P3HT-NTC.

## **V.CONCLUSION**

Pour le bon fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique, de nombreux paramètres doivent être pris en compte: les niveaux d'énergie de chacun des matériaux doivent être adaptés pour générer un maximum de porteurs de charge et pour qu'il y ait un bon transfert électronique entre les deux composés. La morphologie du mélange doit également être optimisée pour avoir un bon transfert électronique et un bon transport de charges jusqu'aux électrodes en limitant les recombinaisons.

Pour satisfaire ces conditions, le mélange des deux matériaux donneur et accepteur doit conduire à deux réseaux interpénétrés bicontinus avec une séparation de phase de l'ordre de 10 à 20 nm pour avoir un transfert de charge efficace. Chacun des matériaux doit également posséder une organisation qui favorise le transport des charges afin d'obtenir un haut rendement d'extraction et de collection des charges à chacune des électrodes.

Il existe différentes techniques, pendant le dépôt des films ou après le dépôt, qui favorisent la structuration de la couche active avec des domaines organisés de chacun des deux matériaux, le PCBM et le P3HT.

Pour notre part nous avons mis en évidence un protocole de fabrication des cellules solaires à couche active polymère- nanomatériaux carbonés qui tire ses spécificités de plusieurs points :

- de la formulation du mélange P3HT-PCBM en solution, avec l'utilisation de concentrations élevées qui probablement freinent la décomposition spinodale du mélange composite,
- de l'utilisation d'un recuit modéré (100°C, pendant 10 minute)

Avec ce protocole de fabrication, les meilleures cellules ont pu atteindre des rendements de conversion au-delà de 5 à 6 %.

D'autre part, le but de notre travail était de pouvoir apporter des améliorations significatives aux performances des cellules solaires organiques par inclusion de nanotubes de carbone dans la couche active. Notre stratégie a consisté en particulier à ordonner les nanotubes de carbones perpendiculairement aux électrodes afin d'améliorer significativement la collecte des charges photogénérées. Deux possibilités ont été envisagées :

- la première est de remplacer le PCBM par les NTC, ceux-ci devant assurer à la fois le transfert de charge dans le composite et acheminer les charges négatives à la cathode.
- la deuxième est d'utiliser les nanotubes seulement comme des éléments structurants de la couche composite, pouvant acheminer les charges aux électrodes.

De plus nous avons dû transposer les essais concluants d'orientation observés dans les structures interdigitées au cas des cellules solaires à structure sandwich.

La première possibilité n'a pas pour le moment donné de résultats probants, mais on peut noter toutefois que les expérimentations menées sur les nanotubes coupés n'en sont qu'à leur début.

La deuxième possibilité a ensuite été envisagée. Toutefois aucune amélioration vraiment significative des cellules solaires sans orientation des NTC n'a été obtenue. Les premiers essais d'orientation des NTC sous champ ont montré la possibilité d'ordonner ces nanostructures entre deux électrodes, pourvu que l'application du champ soit accompagnée



d'une élévation significative de la température afin que les NTC puissent avoir assez de degrés de liberté pour s'orienter. Dans les cellules photovoltaïques, l'intégration de SWNTs orientés dans la couche active P3HT-PCBM conduit à une augmentation de la densité de courant, de la tension en circuit ouvert et du facteur de forme. Ainsi l'apport de nanotubes de carbone dans ces cellules a permis de faire passer les rendements de 2 % à plus de 5 %. Le PCBM reste toutefois nécessaire dans la couche active pour permettre la dissociation des excitons.



# CONCLUSION GENERALE

## 1°) Conclusion

Le travail que nous avons présenté dans cette thèse est la réalisation, l'étude et la caractérisation optoélectronique de cellules photovoltaïques organiques à couche active à base d'un polymère semi-conducteur et de nanotubes de carbone. L'objectif principal était d'améliorer les rendements de conversion de ce type de cellules solaires par orientation des nanotubes de carbone.

Nous avons validé le concept d'orientation des nanotubes de carbone sous champ électrique dans le cas de structures planaires interdigitées (chapitre 3). Ces résultats pourront être utilisés pour appliquer la technique d'orientation moléculaire dans les cellules photovoltaïques organiques. L'orientation de molécules polaires dans une matrice en polymère a pour but d'améliorer le transport des charges générées vers les électrodes. Nous avons pu finalement (chapitre 4) transposer notre procédé d'orientation sous champ électrique à la mise en dispositifs des composites en structures sandwich afin d'évaluer les propriétés photovoltaïques.

Nous avons d'autre part étudié la morphologie des structures interpénétrées à base du couple P3HT:PCBM, obtenues à partir d'une formulation spécifique du mélange en solution et d'un recuit des cellules à température limitée. Nos mesures confirment le rôle bénéfique de l'augmentation de la concentration en matériaux organiques dans cette solution, dans le cas de traitement thermique modéré, sur le rendement de conversion en énergie des cellules. Jusqu'alors les références bibliographiques ne faisaient état que de concentrations massiques de 10 à 20 mg/ml de polymère dans le chlorobenzène. Nous avons obtenu un rendement optimum autour de 5,2 % avec des concentrations massiques de 30mg/ml et de 24 mg/ml

respectivement pour le P3HT et le PCBM dans les conditions d'illumination de 100 mW/cm<sup>2</sup> sur notre simulateur. L'origine physique de l'augmentation significative du rendement reste cependant mal comprise. Il est probable que la morphologie (répartition des domaines accepteurs et donneurs d'électrons) évolue favorablement au cours de ce procédé, par un ralentissement de la décomposition spinodale du mélange, du fait de la diminution d'espace libre entre molécules dans ces solutions concentrées.

Le traitement thermique peut également se traduire par une modification de l'interface métal/semi-conducteur organique. Le recuit doit se faire après la métallisation, à une température pas trop élevée (100°C) et pendant un temps réduit (10 min). Il peut en résulter une augmentation de la mobilité des charges et, en conséquence, une diminution de la résistance série.

Les composites P3HT-NTC n'ont donné que peu de résultats significatifs en cellules photovoltaïques, alors que les composites P3HT-NTC-PCBM s'avèrent très performants. Des essais d'inclusion de nanotubes dans la couche active composite P3HT-PCBM optimisée ont été menés lors de l'élaboration des cellules photovoltaïques. Il s'agit des nanotubes monoparoï HipCo courts commercialisés par Carbon Solutions (USA). Les cellules solaires à fort rendement avec une faible concentration de nanotubes orientées sont réalisées dans le composite P3HT-PCBM. L'application du champ électrique alternatif pendant l'étape de recuit a amené une augmentation significative du rendement de 3 % à 5,5 %, accompagnée d'une augmentation du facteur de remplissage de 0,35 à 0,47 et d'une augmentation de la tension en circuit ouvert de 0,5 à 0,6 V. Une autre approche a été menée, dans le cas du composite P3HT-PCBM-NTC avec l'application d'une tension continue, montrant un effet bénéfique lorsque cette tension est appliquée dans le sens direct de la diode (+ à l'anode, - à la cathode).

## 2°) Perspectives

Ces travaux n'en sont qu'au début, puisque l'utilisation de nanotubes coupés calibrés semblent donner des résultats significatifs au niveau des cellules P3HT-NTC. Il reste d'une part à explorer les possibilités d'utiliser ces nanotubes avec une fonctionnalisation de leur surface permettant d'améliorer leur solubilité. D'autre part, l'orientation des nanotubes dans une structure planaire peut nous ouvrir un vaste champ d'applications en perspectives, notamment au niveau de la réalisation de transistors à effet de champ. Ceux-ci, avec

l'utilisation d'un composite convenablement optimisé devraient montrer un comportement ambipolaire.

Ils permettront dans un premier temps de faire une étude sur l'optimisation des mélanges composites, afin de contrôler l'équilibre des composantes de courants de trous et d'électrons : cette optimisation devrait permettre de limiter les phénomènes de recombinaison dans les couches actives des cellules solaires organiques.

A plus long terme il sera aussi possible de développer une technologie de transistor de type CMOS afin de pouvoir viser des applications dans le domaine des circuits logiques bas coût.

Finalement des applications beaucoup plus générales sont également visées, où les nanotubes, orientés ou orientables dans une matrice diélectrique, devraient servir d'élément de base à des applications nécessitant des permittivités ou des indices fortement variables. Ainsi, pour des applications en optique, nous appliquerons ce principe à la synthèse de milieux d'indice variable basés sur des composites polymères-nanotubes ou en phase liquide à orientation contrôlable et reconfigurable, placés par exemple entre deux électrodes transparentes, et chauffés au voisinage de la transition vitreuse du composite. D'autres effets liés à l'obtention de milieu anisotrope hyperpolarisable pourront potentiellement être exploités pour des applications en optique non linéaire (effets électro-optiques, conversion de fréquence, etc.). Pour des applications en électronique, nous chercherons à synthétiser des matériaux diélectriques aux propriétés de conduction thermique remarquables, ou capables de drainer de fortes densités de charges injectées dans le matériau.



# Références bibliographiques des différents chapitres

---

## Chapitre 1 : Etat de l'art sur les cellules photovoltaïques organiques

<sup>1</sup> A. Jäger-Waldau, PV Status Report 2006, Office for Official Publication of the European Communities, 2006

<sup>2</sup> M.C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A.J. Heeger, C.J. Brabec, *Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells - towards 10 % energy-conversion efficiency*, Adv. Mater. 18, (2006), 789-794

<sup>3</sup> F.C. Krebs, H. Spanggaard, T. Kjær, M. Biancardo, J. Alstrup, *Large area plastic solar cell modules*, Materials Science and Engineering B, 138, (2007), 106–111

<sup>4</sup> T. Aernouts, T. Aleksandrov, C. Girotto, J. Genoe, J. Poortmans, *Polymer based organic solar cells using ink-jet printed active layers*, Appl. Phys. Lett. 92, (2008), 033306

<sup>5</sup> Seok-Soon Kim, Seok-In Na, Jang Jo, Giyoong Tae, Dong-Yu Kim, *Efficient polymer solar cells fabricated by simple brush painting*, Advanced Materials, 19, (2007), 4410

<sup>6</sup> [http://nte-serveur.univ-lyon1.fr/nte/geosciences/geodyn\\_ext/Exercices/ExosTT1Atmosphere.htm](http://nte-serveur.univ-lyon1.fr/nte/geosciences/geodyn_ext/Exercices/ExosTT1Atmosphere.htm)

<sup>7</sup> J.M. Nunzi, *C.R. Physique*, 3, (2002), 523

<sup>8</sup> P. Peumans, A. Yakimov, S.R. Forrest, *Small molecular weight organic thin - film photodetectors and solar cells*, Journal of Applied Physics, 93 (2003), 6393

<sup>9</sup> R.H. Friend et N.C. Greenham, *Electroluminescence in conjugated polymers*, Handbook of Conducting Polymers, Ed. R.Elsenbaumer, J.R.Reynolds et T.Stokeim, ch. 29 (1997)

<sup>10</sup> A.K. Ghosh, T. Feng, *Merocyanine organic solar cells*, J. Appl. Phys. 49(12), (1978), 5982

<sup>11</sup> K. Yamashita, Y. Harima, H. Iwashima, *Evaluation of exciton diffusion lengths and apparent barrier widths for metal/porphyrin Schottky barrier cells by using the optical filtering effect*, J. Phys. Chem. 91, (1987), 3055

<sup>12</sup> E.I. Rashba and M.D. Sturge, *Excitons*, North-Holland, Amsterdam, (1982); V.M. Agranovich, A.A. Maradudin, *Modern Problems in Condensed Matter Sciences*, Vol. 2

<sup>13</sup> F. Gutmann, L.E. Lyons, *Organic Semiconductors*, Wiley Series (1967), 39

- 
- <sup>14</sup> N.S. Sariciftci, *Primary photoexcitations in conjugated polymers: molecular excitation versus semiconductor band model*, World Scientific, Singapore (1997)
- <sup>15</sup> K.N.N. Unni, A.K. Pandey, J.M. Nunzi, *N-channel organic field-effect transistors using N,N'-ditridecylperylene-3, 4, 9, 10-tetracarboxylic diimide and a polymeric dielectric*, Chemical Physics Letters 407, (2005), 95
- <sup>16</sup> P.M. Borsenberger, D.S. Weiss, *Organic photoreceptors for imaging systems*, Marcel Dekker, New York, (1993), 80
- <sup>17</sup> C. Nasr, T. Taleb, R.M. Leblanc, S. Hotchandani, *Exciton diffusion length in microcrystalline chlorophylla*, Appl. Phys. Lett. 69(13), (1996), 1823
- <sup>18</sup> C.W. Tang, *Two-layer organic photovoltaic cell*, Appl. Phys. Lett. 48, (1986), 183-185
- <sup>19</sup> Y. Harima, K. Yamashita, H. Suzuki, *Spectral sensitization in an organic p-n junction photovoltaic cell*, Appl. Phys. Lett., 45 (10), (1984), 1114
- <sup>20</sup> I.T. Johansen, *Electrical conductivity in evaporated silicon oxide films*, J. Appl. Phys. 37, (1966), 499
- <sup>21</sup> J. Simon, J.J. André, *Molecular semiconductors-Photoelectrical properties and solar cells*, Springer Verlag (1985)
- <sup>22</sup> L. Sicot, C. Fiorini, A. Lorin, P. Raimond, C. Sentein, J-M. Nunzi, *Improvement of the photovoltaic properties of polythiophene-based cells*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 63, (2000) 49
- <sup>23</sup> J.Y. Kim, A.J. Bard, *Organic donor/acceptor heterojunction photovoltaic devices based on zinc phthalocyanine and a liquid crystalline perylene diimide*, Chem. Phys. Lett. 383, (2004), 11-15
- <sup>24</sup> V.D. Mihailetchi, J.K.J. van Duren, P.W.M. Blom, J.C. Hummelen, R.A.J. Janssen, J.M. Kroon, Rispens, W.J.H. Verhees, M.M. Weink, *Electron transport in a methanofullerene*, Adv. Funct. Mater. 13, (2003), 43
- <sup>25</sup> C. Waldauf, P. Schilinsky, M. Perisutti, J. Hauch, C.J. Brabec, *Solution-processed organic n-type thin-film transistors*, Adv. Mater. 15, (2003), 2084
- <sup>26</sup> R. Pacios, J. Nelson, D.D.C. Bradley, J.C. Brabec, *Composition dependence of electron and hole transport in polyfluorene:[6,6]-phenyl C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester blend films*, Appl. Phys. Lett. 83, (2003) 4764
- <sup>27</sup> D. L. Morel, A. K. Ghosh, T. J. Feng, E. L. Stogrin, P. E. Purwin, C. Fishman, *High-efficiency organic solar cells*, Appl. Phys. Lett. 32, (1978) 495
- <sup>28</sup> A. K. Ghosh, T. J. Feng, *Merocyanine organic solar cells*, J. Appl. Phys. 49, (1978) 5982



- 
- <sup>29</sup> R.O. Loutfy, J.H. Sharp, *Photovoltaic properties of metal-free phthalocyanines. I. Al/H<sub>2</sub>Pc Schottky barrier solar cells*, J. Chem. Phys. 71 (1979)
- <sup>30</sup> K. Murata, S. Ito, K. Takahashi, B.M. Hofman, *Photocurrent from photocorrosion of aluminum electrode in porphyrin/Al Schottky-barrier cells*, Appl. Phys. Lett. 71, (1997), 674
- <sup>31</sup> K. Takahashi, T. Terada, T. Yamaguchi, T. Komura, K. Murata, *Contribution of electric-field-induced metal-free porphyrin dication to photocurrent in mixed solid of metal-free porphyrin and o-chloranil/Al Schottky-Barrier cell*, J. Electrochem. Soc. 146, (1999), 1717
- <sup>32</sup> Meier H. *Organic Semiconductors*, Verlag-Chemie, Weinheim, 1974
- <sup>33</sup> C.M. Ramsdale, J.A. Barker, A.C. A rias, J.D. Mackenzie, R.H. Friend et N.C. Greenham, *The origin of the open-circuit voltage in polyfluorene-based photovoltaic devices*, J. Appl. Phys. 92, (2002), 4266-4270
- <sup>34</sup> Y. Harima, K. Yamashita, H. Suzuki, *Spectral sensitization in an organic p-n junction photovoltaic cell*, Appl. Phys. Lett., 45(10), (1984), 1114
- <sup>35</sup> K. Yamashita, Y. Matsumura, Y. Harima, S. Miura, H. Suzuki, *Chem. Lett.*, 489 (1984)
- <sup>36</sup> H.R. Kerp, H. Donker, R.B.M. Koehorst, T.J. Schaafsma, Van Faassen, *Exciton transport in organic dye layers for photovoltaic applications*, Chem. Phys. Lett. 298, (1998), 302
- <sup>37</sup> H.R. Kerp, E.E. van Faassen, *Effects of oxygen on exciton transport in zinc phthalocyanine layers*, Chem. Phys. Lett. 332, (2000), 5
- <sup>38</sup> a) N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A.J. Heeger, F. Wudl, *Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene*, Science, 258, (1992), 1474  
b) A.J. Mozer, N.S. Sariciftci, *Conjugated polymer photovoltaic devices and materials*, C.R. Chimie, 9, (2006), 568  
c) J. Nelson, *Organic photovoltaic films*, Materials Today, 5, (2002), 21
- <sup>39</sup> J. Gao, F. Hide and H. Wang, *Efficient photodetectors and photovoltaic cells from composites of fullerenes and conjugated polymers: Photoinduced electron transfer*, Synth. Met. 84, (1997), 979
- <sup>40</sup> P. Peumans, A. Yakimov, S.R. Forrest, *Small molecule weight organic thin-film photodetectors and solar cells*, J. Appl. Phys., 93(7), (2003), 3693
- <sup>41</sup> 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, (2004), 229-245
- <sup>42</sup> T. Toccoli et al., *Co-deposition of phthalocyanines and fullerene by SuMBE: characterization and prototype devices*, Synthetic Metals, 138, (2003), 3-7

- 
- <sup>43</sup> B. Brousse, B. Ratier, A. Moliton, *Vapor deposited solar cells on heterojunction or interpenetrating networks of zinc phthalocyanine and C<sub>60</sub>*, Thin Solid Films 451-452, (2004), 81-85
- <sup>44</sup> J. Xue, B.P. Rand, S. Uchida, S.R. Forrest, *A hybrid planar-mixed molecular heterojunction photovoltaic cell*, Advanced materials, 17(1), (2005), 66-71
- <sup>45</sup> S. Uchida, J. Xue, B.P. Rand and S.R. Forrest, *Organic small molecule solar cells with a homogeneously mixed copper phthalocyanine: C<sub>60</sub> active layer*, Appl. Phys. Lett, 84, (2004), 4218
- <sup>46</sup> M.Y. Chan, S.L. Lai, M.K. Fung, C.S. Lee and S.T. Lee, *Doping-induced efficiency enhancement in organic photovoltaic devices*, Appl. Phys. Lett. 90, (2007), 023504
- <sup>47</sup> A.Moliton, *Optoélectronique moléculaire et polymère : des concepts aux composants*, Springer, Paris, (2003)
- <sup>48</sup> S.E. Shaheen C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J.C. Hummelen, *Low band-gap polymeric photovoltaic devices*, Appl. phys. Lett. 78(6), (2001), 841
- <sup>49</sup> C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, S.C. Gau, A.J. MacDiarmid, *Electrical conductivity in doped polyacetylene*, Phys. Rev. Lett. 39, 1098 (1977)
- <sup>50</sup> a) H. Shirakawa, Angew, *The Discovery of polyacetylene film: the dawning of an era of conducting polymers*, Chem.Int.Ed. 40, (2001), 2574  
c) A.J. Heeger, Angew, *Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials*, Chem.Int.Ed. 40, (2001), 2591
- <sup>51</sup> H. Naarman, *High electrical conductivity in doped polyacetylene*, Nature, 327, (1987), 403
- <sup>52</sup> H. Naarman, N. Theophilou, *New process for the production of metal-like stable polyacetylene*, Synth. Met. 22, (1987),1
- <sup>53</sup> J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackey, R.H. Friend, P.L. Burn, A.B. Holmes, *Light-emitting diodes based on conjugated polymers*, Nature, 347, (1990), 539
- <sup>54</sup> S. Karg, W. Reiss, V. Dyakonov, M. Schwoerer, *Electrical and optical characterization of poly(phenylene-vinylene) light emitting diodes*, Synth. Met. 54, (1993), 427
- <sup>55</sup> H. Spanggaard, F.C. Krebs, *A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 83, (2004), 125
- <sup>56</sup> G. Montaudo, D. Vitalini, R.W. Lenz, *Mechanism of thermal generation of poly(p-phenylene vinylene) from poly(p-xylene- $\pi$ -dimethylsulphonium halides)*, Polymer, 28, (1987), 837
- <sup>57</sup> M.J. Cherry, S.C. Moratti, A.B. Holmes, P.L. Taylor, J. Gruner, R.H. Friend, *The Dispersion Polymerization of Poly(p-Phenylenevinylene)*, Synth. Met. 69, (1995), 493

- 
- <sup>58</sup> R.D. MacCullough, R.D. Lowe, Enhanced Electrical Conductivity in Regioselectively Synthesized Poly(3-alkylthiophenes), *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992), 70-72
- <sup>59</sup> T.A. Chen, R.D. Rieke, *Polyalkylthiophenes with the smallest bandgap and the highest intrinsic conductivity*, *Synth. Met.* 60, (1993), 175
- <sup>60</sup> W.A. Gazzotti, A.F. Nogueira, E.M. Giroto, L. Micaroni, M. Martini, S. das Neves; M.A. De Paoli, *Optical devices based on conductive polymers, Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, Editora: Academic Press, (2000), 53-98
- <sup>61</sup> S. Glenis, G. Tourillon and F. Garnier, *Influence of the doping on the photovoltaic properties of thin films of poly-3-methylthiophene*, *Thin Solid Films*, 139, (1986), 221
- <sup>62</sup> W. Rieß, S. Karg, V. Dyakonov, M. Meier, M. Schweorer, *Electroluminescence and photovoltaic effect in PPV Schottky diodes*, *J. Luminescence.* 906, (1994), 60-61
- <sup>63</sup> S. Glenis, G. Horowitz, G. Tourillon, F. Garnier, *Electrochemically grown polythiophene and poly(3-methylthiophene) organic photovoltaic cells*, *Thin Solid Films*, 111, (1984), 93
- <sup>64</sup> S. Glenis, G. Tourillon, F. Garnier, *Photoelectrochemical properties of thin films of polythiophene and derivatives: Doping level and structure effects*, *Thin Solid Films*, 122, (1984), 9
- <sup>65</sup> S. Glenis, G. Tourillon and F. Garnier, *Influence of the doping on the photovoltaic properties of thin films of poly-3-methylthiophene*, *Thin Solid Films*, 139, (1986), 221
- <sup>66</sup> N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene*, *Science*, 258, (1992), 1474
- <sup>67</sup> N. S. Sariciftci et al., *Semiconducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions: Diodes, photodiodes, and photovoltaic cells*, *Appl. Phys. Lett.* 62, (1993), 585
- <sup>68</sup> a) G. Yu, K. Pakbaz, A.J. Heeger, *Semiconducting polymer diodes: Large size, low cost photodetectors with excellent visible-ultraviolet sensitivity*, *Appl. Phys. Lett.* 64, (1994), 3422  
b) G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger, *Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions*, *Science*, 270, (1995), 1789
- <sup>69</sup> L. Smilowitz, N.S. Sariciftci, R. Wu, C. Gettinger, A.J. Heeger and F. Wudl, *Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions*, *Phys.Rev.B*, 47, (1993), 13835 - 13842
- <sup>70</sup> G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger, *Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of Internal donor-acceptor heterojunctions*, *Science*, 270, (1995), 1789

- 
- <sup>71</sup> S.E. Shaheen, C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, *2.5% efficient organic plastic solar cells*, Appl. Phys. Lett. 78, (2001), 841
- <sup>72</sup> X. Yang, J. Loos, S.C. Veenstra, W.J.H. Verhees, M.M. Wienk, J.M. Kroon, M.A.J. Michels, and R.A.J. Janssen, *Nanoscale Morphology of high-performance polymer solar cells*, Nano Lett. 5, (2005), 579
- <sup>73</sup> U. Zhokhavets, T. Erb, H. Hoppe, G. Gobsch, N.S. Sariciftci, *Effect of annealing of poly(3-hexylthiophene)/fullerene bulk heterojunction composites on structural and optical properties*, Thin Solid Films, 496, (2006), 679
- <sup>74</sup> H. Hoppe, N.S. Sariciftci, *Morphology of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells*, J. Mater. Chem. 16, (2006), 45
- <sup>75</sup> T.J. Savenije, J.E. Kroeze, X. Yang, J. Loos, *The formation of crystalline P3HT fibrils upon annealing of a PCBM : P3HT bulk heterojunction*, Thin Solid Films, 511-512, 2 (2006)
- <sup>76</sup> M. Reyes-Reyes, K. Kim, J. Dewald, R. López-Sandoval, A. Avadhanula, S. Curran, D.L. Carroll, *Meso-structure formation for enhanced organic photovoltaic cells*, Org. Lett. 7, (2005), 5749
- <sup>77</sup> M. Reyes-Reyes, K. Kim, and D. L. Carroll, *High-efficiency photovoltaic devices based on annealed poly(3-hexylthiophene) and 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl-(6,6)C<sub>61</sub> blends*, Appl. Phys. Lett. 87, (2005), 083506
- <sup>78</sup> W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger, *Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology*, Adv. Funct. Mater. 15, (2005), 1617
- <sup>79</sup> a) G. Yu, A.J. Heeger, *Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions*, J. Appl. Phys. 78, (1995), 4510  
b) J.J.M. Halls, C.A. Walsh, N.C. Greenham, E.A. Marseglia, R.H. Friend, S.C. Moratti, A.B. Holmes, *Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks*, Nature, 376, (1995), 498
- <sup>80</sup> R. Pacios, D.D.C. Bradley, *Charge separation in polyfluorene composites with internal donor/acceptor heterojunctions*, Synth. Met. 127, (2002), 261
- <sup>81</sup> Kyungkon Kim, Jiwen Liu, Manoj A.G. Namboothiry, and David L. Carroll, *Roles of donor and acceptor nanodomains in 6% efficient thermally annealed polymer photovoltaics*, Appl. Phys. Lett. 90, (2007), 163511
- <sup>82</sup> M. Reyes-Reyes, K. Kim, J. Dewald, R. Lopez-Sandoval, A. Avadhanula, S. Curran, D.L. Carroll, *Meso-structure formation for enhanced organic photovoltaic cells*, Org. Lett. 7(26), (2005), 5749-5752
- <sup>83</sup> H.O. Pierson, *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes: properties, processing and applications*, Noyes Publications, Park Ridge, (1993)

- 
- <sup>84</sup> B.I. Yakobson, R.E. Smalley, *Fullerene nanotubes: C1,000,000 and beyond*, American Scientist, 85, (1997), 324
- <sup>85</sup> R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physial properties of carbon nanotubes*. London: Imperial College Press, 1998
- <sup>86</sup> S. Iijima, *Helical microtubules of graphite carbon*, *Nature*, 354, (1991), 56
- <sup>87</sup> H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl et R.E. Smalley, *C60: Buckminsterfullerene*. *Nature*, 318, (1985), 162–163
- <sup>88</sup> R. Bacon, *Growth, structure, and properties of graphite whiskers*, *Journal of Applied Physics*, 31, (1960), 283–290
- <sup>89</sup> W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos et D. R. Huffman, *Solid C60: a new form of carbon*, *Nature*, 347, (1990), 354–358
- <sup>90</sup> S. Iijima et T. Ichihashi, *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*. *Nature*, 363, (1993), 603–605
- <sup>91</sup> D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez et R. Beyers, *Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls*. *Nature*, 388, (1993), 605–607
- <sup>92</sup> N. Hamada, S. Sawada et A. Oshiyama, *New one-dimentional conductors: graphitic microtubules*, *Physical Review Letter*, 68, (1992),1579
- <sup>93</sup> B.I. Dunlap, *Connecting carbon tubules*, *Physical Review B*, 46, (1992), 1933
- <sup>94</sup> R. Saito, G. Dresselhaus et M.S. Dresselhaus. *Physical properties of carbon nanotubes*, Imperial College Press (1998), ISBN N° 1-86094-093-5
- <sup>95</sup> S. Iijima, *Helical microtubules of graphite carbon*, *Nature*, 354, (1991), 56
- <sup>96</sup> B. Bourlon, C. Miko, L. Forró, C. D. Glatli et A. Bachtold, *Determination of the intershell conductance in multiwalled carbon nanotubes*, *Physical Review Letters*, 93, (2004), 176806
- <sup>97</sup> A. Thess et al., *Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes*, *Science*, 273, (1996), 483–487
- <sup>98</sup> A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. Hee Lee, S. Gon Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer et R.E. Smalley, *Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes*, *Science*, 273, (1996), 483
- <sup>99</sup> O. Jost et al. *Diameter grouping in bulk samples of single-walled carbon nanotubes from optical absorption spectroscopy*, *Appl. Phys. Lett.* 75, (1999), 2217
- <sup>100</sup> T.W. Ebbesen, P.M. Ajayan, *Large-scale synthesis of carbon nanotubes*, *Nature* 358 (1992), 220

- 
- <sup>101</sup> Y. Ando, X. Zhao, S. Inoue, T. Suzuki, T. Kadoya, *Mass production of high-quality single-wall carbon nanotubes by H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> arc discharge*, *Diamond and Related Materials*, 14, (2005), 729
- <sup>102</sup> C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee et J.E. Fischer. *Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique*, *Nature*, 388, (1997), 756
- <sup>103</sup> Catherine Journet, *La production de nanotubes de carbone*, Thèse de Doctorat, Université Montpellier II (1998)
- <sup>104</sup> [Http://www.nanoledge.com](http://www.nanoledge.com)
- <sup>105</sup> [Http://www.opus1.com/~mercorp](http://www.opus1.com/~mercorp)
- <sup>106</sup> M. Endo et al. *Pyrolytic carbon nanotubes from vapor-grown carbon fibers*, *Carbon*, 33, (1995), 873
- <sup>107</sup> S. Iijima, T. Ichihashi, *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*, *Nature* 363, (1993), 603–605
- <sup>108</sup> D. Bethune et al, *Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls*, *Nature* 363, (1993), 605-607
- <sup>109</sup> R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *physical properties of carbon nanotubes*, Imperial College Press, 1998
- <sup>110</sup> Y.Y. Wei et al, *Directed assembly of carbon nanotube electronic circuits*, *App. Phys. Lett.* 76, (2000), 3759
- <sup>111</sup> Y. Avigal et al. *Growth of aligned carbon nanotubes by biasing during growth*, *App. Phys. Lett.* 78, (2001), 2291
- <sup>112</sup> G.G. Tibbets, C.A. Bernardo, D.W. Gorkiewitz, R.L. Alig, *Role of sulfur in the production of carbon fibers in the vapor phase*, *Carbon*, 32, (1994), 569
- <sup>113</sup> G.G. Tibbets, D.W. Gorkiewitz, R.L. Alig, *A new reactor for growing carbon fibers from liquid- and vapor-phase hydrocarbons*, *Carbon*, 31, (1993), 809
- <sup>114</sup> B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, R. Sen, C.N.R. Rao, *Single-walled nanotubes by the pyrolysis of acetylene-organometallic mixtures*, *Chem. Phys. Lett.* 293, (1998), 47
- <sup>115</sup> P. Nikolaev, M.J. Bronikowski, R.K. Bradley, F. Rohmund, D.T. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley, *Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide*, *Chem. Phys. Lett.* 313, (1999), 91-97
- <sup>116</sup> B.I. Yakobson, R.E. Smalley, *Fullerene nanotubes: C<sub>1,000,000</sub> and beyond*, *Am. Sci.*, 85, (1997), 324

- 
- <sup>117</sup> P. Nikolaev, M.J. Bronikowski, R.K. Bradley, F. Rohmund, D.T. Colbert, K.A. Smith, R. E. Smalley, *Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide*, Chem. Phys. Lett., 313, (1999), 91-97.
- <sup>118</sup> H. Dai, A.G. Rinzler, P.Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide*, Chem. Phys. Lett., 260, (1996), 471-475
- <sup>119</sup> W.Z. Li, S.S. Xie, L.X. Qian, B.H. Chang, B.S. Zou, W.Y. Zhou, R.A. Zhao, G. Wang, *Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes*, Science, 274, (1996), 1701-1703
- <sup>120</sup> W.A. de Heer, W.S. Bacsá, A. Châtelain, T. Gerfin, R. Humphrey-Baker, L. Forró, D. Ugarte, *Aligned carbon nanotube films : production and optical and electronic properties*, Science, 268, (1995), 845-847
- <sup>121</sup> G.S. Duesberg, W. Blau, H.J. Byrne, J. Muster, M. Burghard, S. Roth, *Chromatography of carbon nanotubes*, Synth. Met. 103, (1999), 2484-2485
- <sup>122</sup> G.S. Duesberg, J.Muster, V.Krstic, M. Burghard, S. Roth, *Chromatographic size separation of single-wall carbon nanotubes*, Applied Physics A : Materials Science & Processing, A 67, (1998), 117-119
- <sup>123</sup> M. Takizawa, S. Bandow, M. Yudasaka, Y. Ando, H. Shimoyama, S. Iijima, *Change of tube diameter distribution of single-wall carbon nanotubes induced by changing the bimetallic ratio of Ni and Y catalysts*, Chem. Phys. Lett. 326, (2000), 351-357
- <sup>124</sup> M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, C. Journet, W. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, *Raman studies on single walled carbon nanotubes produced by the electric arc technique*, Carbon, 36, 1998, 705-708
- <sup>125</sup> R. Saito, T. Takeya, T. Kimura, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Raman intensity of single-wall carbon nanotubes*, Phys. Rev. B, 57, (1998), 4145-4153
- <sup>126</sup> A.M. Rao, A. Jorio, M. A. Pimenta, M.S.S. Dantas, R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Polarized Raman study of aligned multiwalled carbon nanotubes*, Phys. Rev. Lett., 84, (2000), 1820-1823
- <sup>127</sup> A. Jorio, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, M. Souza, M.S.S. Dantas, M. A. Pimenta, A. M. Rao, R. Saito, C. Liu, H. M. Cheng, *Polarized Raman study of single-wall semiconducting carbon nanotubes*, Phys. Rev. Lett., 85,( 2000), 2617-2620
- <sup>128</sup> P.J. Boul, E.T. Mickelson, C.B. Huffman, L.M. Ericson, I.W. Chiang, K.A. Smith, D.T. Colbert, R.H. Hauge, J.L. Margrave, R.E. Smalley, *Reversible sidewall functionalization of buckytubes*, Chem. Phys. Lett. 310, (1999), 367-372

---

<sup>129</sup> S. Kazaoui, N. Minami, H. Kataura, Y. Achiba, *Absorption spectroscopy of single-walled carbon nanotubes: effects of chemical and electrochemical doping*, Synth. Met.121, (2001), 1201-1202

<sup>130</sup> G. Overney, W. Zhong, and D. Tománek, *Structural rigidity and low frequency vibrational modes of long carbon tubules*, Zeitschrift für Physik D Atoms Molecules and Clusters 27, (1993), 93

<sup>131</sup> B.I. Yakobson, C.J. Brabec, J. Bernholc, *Nanomechanics of carbon tubes: instabilities beyond linear response*, Physical Review Letters, 76, (1996), 2511

<sup>132</sup> M.M. Treacy, T.W. Ebbesen, J.M. Gibson, *Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes*, Nature, 381 ,(1996), 678

<sup>133</sup> M.B. Nardelli, B.I. Yakobson, J. Bernholc, *Mechanism of strain release in carbon nanotubes*, Physical Review B, 57, (1998), 4277

<sup>134</sup> M.F. Yu, B.S. Files, S. Arepalli and R.S. Ruoff, *Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties*, Physical Review Letters, 84, (2000), 5552

<sup>135</sup> F. Ducastelle. Propriétés électroniques, Cours Ecole Nanotube Aussois (Mai 2003)

<sup>136</sup> J.C. Charlier, *Propriétés électroniques des nanotubes de carbone*, Cours Ecole Nanotube Aussois (Mai 2003)

<sup>137</sup> P.J.F. Harris, *Carbon nanotubes and related structures: new materials for the twentyfirst century*, Cambridge University Press, paperback édition (1999), ISBN N° 0-52100- 533-7

<sup>138</sup> M.S. Strano, C.A. Dyke, M.L. Usrey, P.W. Barone, M.J. Allen, H. Shan, C. Kittrell, R.H. Hauge, J.M. Tour et R.E. Smalley, *Electronic structure control of single-walled carbon nanotube functionalization*, Science, 301, (2003), 1519

<sup>139</sup> P.G. Collins, A. Zettl, H. Bando, A. Thess et R. Smalley, *Nanotube nanodevice, science*, 278, (1997), 100

<sup>140</sup> R. Martel, T. Schmidt, H.R. Shea, T. Hertel et Ph. Avouris, *Single and multi-wall nanotube field-effect transistors*, Applied Physics Letter, 73, (1998), 2447-2449

<sup>141</sup> J.A. Misewich, R. Martel, Ph. Avouris, J.C. Tsang, S. Heinze et J. Tersoff, *Electrically induced optical emission from carbon nanotube FET*, Science, 300, (2003), 783-786

## **Chapitre II : Réalisation et caractérisation des cellules solaires organiques : méthodes expérimentales**

<sup>1</sup> G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends*, Nature Materials 4, (2005), 864-868



- 
- <sup>2</sup> W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger, *Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology*, *Adv. Funct. Mater.*, 15(10), (2005), 1617-1622
- <sup>3</sup> M. Reyes-Reyes, K. Kim, J. Dewald, R. Lopez-Sandoval, A. Avadhanula, S. Curran, D. L. Carroll, *Meso-structure formation for enhanced organic cells*, *Organic Letters*, 7(26), (2005), 5749-5752
- <sup>4</sup> R.J. Kline, M.D. McGehee, M. F. Toney, *Highly oriented crystals at the buried interface in polythiophene thin-film transistors*. *Nature Materials* 5, (2006), 222-228
- <sup>5</sup> H. Sirringhaus, P.J. Brown, R.H. Friend, N.M. Nielsen, K. Bechgaard, B.M.W. Langeveld-Voss, A.J.H. Spiering, R.A.J. Janssen, E.W. Meijer, P. Herwig, D.M. de Leeuw, *Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers*, *Nature*, 401, (1999), 685-688
- <sup>6</sup> M. Surin, P. Leclère, R. Lazzaroni, J. D. Yuen, G. Wang, D. Moses, A. J. Heeger, S. Cho, K. Lee, *Relationship between the microscopic morphology and the charge transport properties in poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors*. *J. Appl. Phys.* 100, (2006), 033712
- <sup>7</sup> J.M. Verilhac, G. LeBlevenec, D. Djurado, F. Rieutord, M. Chouiki, J.P. Travers, A. Rron, *Effect of macromolecular parameters and processing conditions on supramolecular organisation, morphology and electrical transport properties in thin layers of regioregular poly(3-hexylthiophene)*, *Synthetic Metals*, 156(11-13), (2006), 815-823
- <sup>8</sup> R. Zhang, B. Li, M. C. Lovu, M. Jeffries-EL, G. Sauvé, J. Cooper, S. Jia, S. Tristram-Nagle, D. M. Smilgies, D. N. Lambeth, R. D. McCullough, T. Kowalewski, *Nanostructure Dependence of Field-Effect Mobility in Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Thin Film Effect Transistors*, *J. Am. Chem. Soc.* 128, (2006), 3480-3480
- <sup>9</sup> C. Zafera, C. Kacapipe, N.S. Sariciftci, S. Icli, *Characterisation of N,N'-bis-2-(1-hydroxy-4-methyl/pentyl) 3,4,9,10-perylene bis (dicarboximide) sensitized nano crystalline TiO<sub>2</sub> solar cells with polythiophene hole conductors*, *Solar Energy materials and solar cells*, 88, (2005), 11
- <sup>10</sup> R. J. Kline, M. D. McGehee, M. F. Toney, *Highly oriented crystals at the buried interface in polythiophene thin-film transistors*, *Nature Materials*, 5, (2006), 222-228
- <sup>11</sup> T. Erb, U. Zhokhavets, G. Gobsch, S. Raleva, B. Stühn, P. Schilinsky, C. Waldauf, C. Brabec, *Correlation Between Structural and Optical Properties of Composite Polymer/Fullerene Films for Organic Solar Cells*, *Adv. Funct. Mater.* 15, (2005), 1193-1196
- <sup>12</sup> J.C. Hummelen, B.W. Knight, F. LePeq, F. Wudl, *Preparation and Characterization of Fulleroid and Methanofullerene Derivatives*, *J. Org. Chem.* 60, (1995), 532-538
- <sup>13</sup> M.C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A.J. Heeger, C.J. Brabec, *Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells - Towards 10% energy-conversion efficiency*, *Adv. Mater.* 18, (2006), 789

- 
- <sup>14</sup> T.M. Brown, J.S. Kim, R.H. Friend, F. Cacialli, R. Daik and W.J. Feast, *Built-in field electroabsorption spectroscopy of polymer light-emitting diodes incorporating a doped poly(3,4-ethylene dioxythiophene) hole injection layer*, Appl. Phys. Lett. 75, (1999), 1679-1681
- <sup>15</sup> P. Peumans, V. Bulovic, S.R. Forrest, *Efficient Photon Harvesting at High Optical Intensities in Ultrathin Organic Double Heterostructure Photovoltaic Diodes*, Appl. Phys. Lett. 76, (2000), 2650
- <sup>16</sup> T. Kugler and W. R. Salaneck, *Chemical species at polymer/ITO interfaces: consequences for the band alignment in light-emitting devices*, C.R. Acad. Sci., Ser. IV: Phys., Astrophys. 1, 2000, 409-423
- <sup>17</sup> A. Cravino, P. Schilinsky, C.J. Brabec, *Characterization of organic solar cells: the importance of device layout*, Advanced functional Materials, 17, (2007), 3906
- <sup>18</sup> Myung-Su Kim, Myung-Gyu Kang, L. Jay. Guo, and Jinsang Kim, *Choice of electrode geometry for accurate measurement of organic photovoltaic cell performance*, Applied physics letters 92, (2008), 133301
- <sup>19</sup> F. Zhang, M. Johansson, M.R. Andersson, J.C. Hummelen, and O. Inganäs, *Polymer photovoltaic cells with conducting polymer anodes*, Adv. Mater. 14, (2002), 662-665
- <sup>20</sup> H. Frohne, S. Shaheen, C. Brabec, D. Müller, N.S. Sariciftci, K. Meerholz, *Influence of the Anodic Work Function on the Performance of Organic Solar Cells*, Chem. Phys. Chem, 9, (2002), 795
- <sup>21</sup> Tzung-Fang Guo, Ten-Chin Wen, Georgi L'vovich Pakhomov, Xing-Guo Chin, Siou-Hong Liou, Pei-Hong Yeh, Cheng-Hsien Yang, *Effects of film treatment on the performance of poly(3-hexylthiophene)/soluble fullerene-based organic solar cells*, Thin Solid Films, 516(10), (2008), 2823-2828
- <sup>22</sup> Gang Li, Yan Yao, Hoichang Yang, Vishal Shrotriya, Guanwen Yang, and Yang Yang, *"Solvent Annealing" Effect in polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene) and methanofullerenes*, Adv. Funct. Mater 17, (2007), 1636-1644
- <sup>23</sup> A.K. Pandey, J.M. Nunzi, B. Ratier, A. Moliton, *Size effect on organic optoelectronic devices: example of photovoltaic cell efficiency*, Physics Letters A 372, (2008), 1333-1336
- <sup>24</sup> F. Padinger, R.S. Rittberger, and N.S. Sariciftci, *Effects of postproduction treatment on plastic solar cells*, Adv. Funct. Mater. 13, (2003), 85-88
- <sup>25</sup> Optique : Fondements et applications par José-Philippe Pérez et Eric Anterrieu, Dunod (2004)
- <sup>26</sup> Rapport de stage de DEA de Wassim Hojeij, Limoges, 2003

---

### Chapitre III : Orientation des nanotubes de carbone par application d'un champ électrique

- <sup>1</sup> A.D. Pasquier, H.E. Unalan, A. Kanwal, S. Miller, M. Chhowalla, *Conducting and transparent single-wall carbon nanotube electrodes for polymer-fullerene solar cells*, Appl. Phys. Lett. 87, (2005), 203511
- <sup>2</sup> M.W. Rowell, M.A. Topinka, M.D. McGehee, H.J. Prall, G. Dennler, N.S. Sariciftci, L. Hu, G. Gruner, *Organic solar cells with carbon nanotube network electrodes*, Appl. Phys. Lett. 88, (2006), 233506
- <sup>3</sup> E. Kymakis, G.A.J. Amaratunga, *Single-wall carbon nanotube/conjugated polymer photovoltaic devices*, Appl. Phys. Lett. 80, (2002), 112-114
- <sup>4</sup> E. Kymakis, I. Alexandrou, G.A.J. Amaratunga, *High open-circuit voltage photovoltaic devices from carbon-nanotube-polymer composites*, J. Appl. Phys. 93, (2003), 1764
- <sup>5</sup> E. Kymakis, E. Koudoumas, I. Franghiadakis, G.A.J. Amaratunga, *Post-fabrication annealing effects in polymer-nanotube photovoltaic cells*, J. Phys. D: Appl. Phys. 39, (2006), 1058
- <sup>6</sup> S. Bhattacharyya, E. Kymakis, G.A.J. Amaratunga, *Photovoltaic properties of dye functionalized single-wall carbon nanotube/conjugated polymer devices*, Chem. Mater. 16(23), (2004), 4819
- <sup>7</sup> E. Kymakis, G.A.J. Amaratunga, *Photovoltaic cells based on dye-sensitisation of single-wall carbon nanotubes in a polymer matrix*, Solar Energy Materials & Solar Cells, 80, (2003), 465-472
- <sup>8</sup> Michael Grätzel, *Dye-sensitized solar cells*, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 4, (2003), 145-153
- <sup>9</sup> B. Pradhan, S.K. Batabyal, A.J. Pal, *Functionalized carbon nanotubes in donor/acceptor-type photovoltaic devices*, Appl. Phys. Lett. 88, (2006), 093106
- <sup>10</sup> R.A. Hatton, N.P. Blanchard, A.J. Miller, S.R.P. Silva, *A multi-wall carbon nanotube-molecular semiconductor composite for bi-layer organic solar cells*, Physica E, 37, (2007), 124-127
- <sup>11</sup> S. Berson, R. de Bettignies, S. Bailly, S. Guillerez, B. Jousset, *Elaboration of P3HT/CNT/PCBM composites for organic photovoltaic cells*, Adv. Funct. Mater., 17(16), (2007), 3363 – 3370
- <sup>12</sup> X.Q. Chen, T. Saito, H. Yamada, K. Matssushige, *Aligning single-wall nanotubes with an alternating-current electric field*, Appl. Phys. Lett. 78(23), (2001), 3714

- 
- <sup>13</sup> X. L. Xie, Y.W. Mai, X.P. Zhou, *Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: a review*. Mater. Sci. Eng. R 49, (2005), 89-112
- <sup>14</sup> S. J. Tans, M. H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R. E. Smalley, L. J. Geerligs, and C. Dekker, *Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires*, Nature, London 386, (1997), 474
- <sup>15</sup> M. Bockrath, D. H. Cobden, P. L. McEuen, N. G. Chopra, A. Zettl, A. Thess, and R. E. Smalley, *Single-electron transport in ropes of carbon nanotubes*, Science 275, (1997), 1922
- <sup>16</sup> T. Hertel, R. Martel, and Ph. Avouris, *The effect of structural distortions on the electronic structure of carbon nanotubes*, J. Phys. Chem. B, 102, (1998), 910
- <sup>17</sup> a) Y. Zhang et al., *Electric-field-directed growth of aligned single-walled carbon nanotubes*, Appl Phys Lett. 79(19), (2001), 3155-3157  
b) A Ural et Al, *Electric-field-aligned growth of single-walled carbon nanotubes*, Appl Phys Lett. 81(18), (2002), 3464-3466
- <sup>18</sup> F. Behroozi, M. Orman, R. Reese, W. Stockon, J. Calvert, F. Rachford, P. Schoen, *Interaction of metallized tubules with electromagnetic radiation*, J. Appl. Phys, 68(7), (1980), 3688
- <sup>19</sup> L.X. Benedict, S.G. Louie, M.L. Cohen, *Static polarizabilities of single-wall carbon nanotubes*, Phys. Rev. B, 52(11), (1995), 8541
- <sup>20</sup> X.Q. Chen, T. Saito, H. Yamada, K. Matssushige, *Aligning single-wall nanotubes with an alternating-current electric field*, Appl. Phys. Lett., 78(23), (2001), 3714
- <sup>21</sup> M.S. Kumar, S.H. Lee, T.Y. Kim et al., *DC electric field assisted alignment of carbon nanotubes on metal electrodes*, Solid States Electronics, 47, (2003), 2075-2080
- <sup>22</sup> M.S. Kumar, T.H. Kima, S.H. Lee et al., *Influence of electric field type on the assembly of single walled carbon nanotubes*, Chem Phys Lett. 383, (2004), 235-239
- <sup>23</sup> K. Yamamoto, S. Akita, and Y. Nakayama, *Orientation of carbon nanotubes using electrophoresis*, Jpn. J. Appl. Phys. 35, (1996), L917
- <sup>24</sup> K. Yamamoto, S. Akita, and Y. Nakayama, *Orientation and purification of carbon nanotubes using ac electrophoresis*, J. Phys. D 31, (1998), L34
- <sup>25</sup> K. Bubke, H. Gnewuch, M. Hempstead, J. Hammer, and L. H. Green, *Optical anisotropy of dispersed carbon nanotubes induced by an electric field*, Appl. Phys. Lett. 71, (1997), 1906
- <sup>26</sup> B. W. Smith, Z. Benes, D. E. Luzzi, J. E. Fischer, D. A. Walters, M. J. Casavant, J. Schmidt, and R. M. Smalley, *Structural anisotropy of magnetically aligned single wall carbon nanotube films*, Appl. Phys. Lett. 77, (2000), 663
- <sup>27</sup> Y. Zhang, S. Iijima, *Elastic response of carbon nanotube bundles to visible light*, Phys rev Lett. 82, (1999), 3472

- 
- <sup>28</sup> A. Peigney, Ch. Laurent, F. Dobigeon, A. Rousset, *Carbon nanotubes grown in-situ by a novel catalytic method*, J. Mater. Res. 12, (1997), 613-615
- <sup>29</sup> R.R. Bacsa, Ch. Laurent, A. Peigney, *High specific surface area carbon nanotubes from catalytic chemical vapor deposition process*, Chem Phys Lett, 323, (2000), 566-571
- <sup>30</sup> F. Triozon, S. Roche, A. Rubio and D. Mayou, *Electrical transport in carbon nanotubes: Role of disorder and helical symmetries*, Phys. Rev. B 69, (2004), 121410
- <sup>31</sup> Shi-Dong Liang, *Intrinsic properties of electronic structure in commensurate double-wall carbon nanotubes*, Physica B 352, (2004), 305
- <sup>32</sup> Seiji Uryu, *Electronic state and quantum transport in double-wall carbon nanotubes*, Phys. Rev. B 69, (2004), 075402
- <sup>33</sup> J. Chen and L. yang, *Unique effects of incommensurability on transport properties of incommensurate double-walled carbon nanotubes*, J. Phys.: Condens. Matter 17, (2005), 957
- <sup>34</sup> S. Wang and M. Grifoni, *Helicity and electron-correlation effects on transport properties of double-walled carbon nanotubes*, Phys. Rev. Lett. 95, (2005), 266802
- <sup>35</sup> Renaud Demadrille, Rapport d'avancement de l'ANR CONAPOSOL septembre 2007
- <sup>36</sup> Q. Zhang, D. Lippits, S. Rastogi, P.J. Lemstra, *Low percolation threshold in single-walled carbon nanotube/high density polyethylene composites prepared by melt processing technique*, Carbon 44(4), (2006), 778-785
- <sup>37</sup> Aumeur El Amrani, Bruno Lucas, Firas Hijazi, André Moliton, *Visible light effect on the performance of photocouplers/phototransistors based on pentacene*, Materials Science and Engineering: B, 147(2-3), ( 2008), ) 303-306

#### **Chapitre IV : Elaboration et caractérisation de cellules photovoltaïques organiques a couche active incluant des nanotubes de carbone**

- <sup>1</sup> Xiaoniu Yang, Joachim Loos, Sjoerd C. Veenstra, Wiljan J. H. Verhees, Martijn M. Wienk, Jan M. Kroon, Matthias A. J. Michels, and René A. J. Janssen, *Nanoscale morphology of high-performance polymer solar cells*, Nanoletters, 5, (2005), 579-583
- <sup>2</sup> W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger, *Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology*, Adv. Funct. Mater. 15, (2005), 1617-1622
- <sup>3</sup> F. Padinger, R.S. Rittberger, N.S. Sariciftci, *Effects of postproduction treatment on plastic solar cells*, Adv. Func. Mater. 13 (2003) 85–88
- <sup>4</sup> C. Brabec, V. Dyakonov, J. Parisi, N. S. Sariciftci, *Organic photovoltaics - concepts and realization*, Springer Series in Materials Science (2003)

- 
- <sup>5</sup> G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends*, Nature Materials, 4, (2005), 864-868
- <sup>6</sup> M. Reyes-Reyes, K. Kim, J. Dewald, R. Lopez-Sandoval, A. Avadhanula, S. Curran, D. L. Carroll, *Meso-structure formation for enhanced organic cells*, Organic Letters 7(26), (2005), 5749-5752
- <sup>7</sup> Y. Zhao, G.X. Yuan, P. Roche, M. Leclerc, *A calorimetric study of the phase transitions in poly(3-hexylthiophene)*, Polymer, 36, (1995), 2211
- <sup>8</sup> J.J. Dittmer, E.A. Marseglia, R.H. Friend, *Electron trapping in dye/polymer blend photovoltaic cells*, Adv. Mater.12, (2000), 1270
- <sup>9</sup> M. Reyes-Reyes, K. Kim, D.L. Carroll, *High efficiency photovoltaic devices based on annealed poly(3-hexylthiophene) and 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl-(6,6)C61 blends*, Appl. Phys. Lett. 87, (2005), 083506
- <sup>10</sup> A.C. Arias, J.D. MacKenzie, R. Stevenson, J.J. M. Halls, M. Inbasekaran, E.P. Woo, D. Richards, and R.H. Friend, *Photovoltaic performance and morphology of polyfluorene blends: a combined microscopic and photovoltaic investigation*, Macromolecules, 34, (2001), 6005-6013
- <sup>11</sup> H.H. Kausch, N. Heymans, C.J. Plummer, P. Decroly, *Traité des Matériaux, Vol. 14, Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Chapitre 5, (2001), 141-164
- <sup>12</sup> M. Chakaroun, R. Antony, P. Taillepiere, A. Moliton, *Life time obtained by ion beam assisted deposition*, Materials Science and Engineering: C, 27(5-8), (2007), 1043-1045
- <sup>13</sup> P. Peumans, S.R. Forrest, *Very-high-efficiency double-heterostructure copper Phthalocyanine/ C<sub>60</sub> photovoltaic cells*, Applied Physics Letters, 79(1), (2001), 126-128
- <sup>14</sup> A. Peigney, rapport semestriel d'activité du contrat ANR CONAPOSOL, juin 2008-10-08
- <sup>15</sup> E. Kymakis, I. Alexandrou, G.A.J. Amaratunga, *High open-circuit voltage photovoltaic devices based on polymer-nanotube composite*, Journal of Applied Physics, 93, (2003),1764-1768
- <sup>16</sup> B. Pradhan, S. K. Batabyal, A. J. Pal, *Functionalized carbon nanotubes in donor/acceptor-type photovoltaic devices*, Appl. Phys. Lett. 88, (2006), 093106
- <sup>17</sup> R.A. Hatton, N.P. Blanchard, A.J. Miller, S.R.P. Silva, *A multi-wall carbon nanotube-molecular semiconductor composite for bi-layer organic solar cells*, Physica E, 37, (2007), 124-127

- 
- <sup>18</sup> S. Berson, R. de Bettignies, S. Bailly, S. Guillerez, B. Joussetme, *Elaboration of P3HT/CNT/PCBM composites for organic photovoltaic cells*, Adv. Funct. Mater, 17(16), (2007), 3363-3370
- <sup>19</sup> E. Kymakis, G.A.J. Amaratunga, *Single-walled carbon nanotube/conjugated polymer photovoltaic devices*, Appl. Phys. Lett. 80(1), (2002), 112-114
- <sup>20</sup> E. Kymakis, G.A.J. Amaratunga, *Carbon nanotubes as electron acceptors in polymeric photovoltaics*, Rev. Adv. Mater. Sci. 10, (2005), 300-305
- <sup>21</sup> E. Kymakis, E. Koudoumas, I. Franghiadakis, G.A.J. Amaratunga, *Post-fabrication annealing effects in polymer-nanotube photovoltaic cells*, J. Phys. D: Appl. Phys. Lett. Sci. 39, (2006), 1058
- <sup>22</sup> X.L. Xie, Y.W. Mai, X.P. Zhou, *Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: a review*. Mater. Sci. Eng. R 49, (2005), 89-112
- <sup>23</sup> J. Geng, T. Zeng, *Influence of single-walled carbon nanotubes induced crystallinity enhancement and morphology change on polymer photovoltaic devices*. J. Am. Chem. Soc. 128, (2006), 16827-1683
- <sup>24</sup> A. Ikeda, K. Nobusawa, T. Hamano, J.I. Kikuchi, *Single-walled carbon nanotubes template the one-dimensional ordering of a polythiophene derivative*, Org. Lett. 8(24), (2006), 5489-5492
- <sup>25</sup> B. Brousse, *Réalisation et caractérisation de cellules photovoltaïques organiques obtenues par dépôts physiques*, Thèse de l'Université de Limoges n° 54-2004, p82
- <sup>26</sup> C. Li, Y. Chen, Y. Wang, Z. Iqbal, M. Chhowalla, S. Mitra, *A fullerene-single wall carbon nanotube complex for polymer bulk heterojunction photovoltaic cells*, J. Mater. Chem. 23, (2007), 2406-2411
- <sup>27</sup> R. Krupke, F. Hennrich, H. V. Löhneysen, M. M., Kappes, *Separation of Metallic from Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes*. Science, 301, (2003), 344-347
- <sup>28</sup> X. Liu, J. L. Spencer, A. B. Kaiser, W. M. Arnold, *Electric-field oriented carbon nanotubes in different dielectric solvents*. Current Applied Physics, 4, (2004), 125-128
- <sup>29</sup> M.V. Kakade, S. Givens, K. Gardner, K.H. Lee, D.B. Chase, J.F. Rabolt, *Electric field induced orientation of polymer chains in macroscopically aligned electrospun polymer nanofibers*. J. Am. Chem. Soc. 129, (2007), 2777-2782
- <sup>30</sup> T. Kim, M.T. Kao, E. F. Hasselbrink, E. Meyhöfer, *Active alignment of microtubules with electric fields*, Nano Letters 7(1), 2007, 211-217
- <sup>31</sup> L. Sardone, V. Palermo, E. Devaux, D. Credginton, M. de Loos, G. Marletta, F. Cacialli, J. van Esch, P. Samori, *Electric-field-assisted alignment of supramolecular fibers*. Adv. Mater. 18, (2006), 1276-1280

---

<sup>32</sup> M. Mas-Torrent, D. den Boer, M. Durkut, P. Hadley, A.P.H.J. Schenning, *Field effect transistors based on poly(3-hexylthiophene) at different length scales*. *Nanotechnology*, 15, (2004), S265-S269

<sup>33</sup> T. Lee, O.O. Park, *Effect of electrical annealing on the luminous efficiency of thermally annealed polymer light-emitting diodes*, *Appl. Phys. Lett.* **77**, (2000), 3334



## **Résumé**

L'objectif de ce travail est de remplacer, dans les composites polymères-fullerène actuellement étudiés en tant que couche active de cellules photovoltaïques organiques, les C<sub>60</sub> par des nanotubes de carbone (NTC): du fait de leur forme et de leurs propriétés électroniques, on peut les utiliser comme accepteur d'électrons, comme le C<sub>60</sub>, et assurer de plus un meilleur transport des charges photogénérées vers les électrodes. Afin d'optimiser ce transport, une orientation des NTC dans le composite polymère-NTC (P3HT-NTC) perpendiculairement aux électrodes, par application d'un champ électrique, a été développée dans des dispositifs à électrodes interdigitées. L'observation par microscopie électronique révèle que cette orientation dépend des caractéristiques électriques du champ: amplitude, fréquence et forme du signal. La technique d'orientation a été ensuite transposée dans le cas de structures sandwich typiques des cellules solaires organiques, par application du champ électrique pendant une étape de recuit à température voisine de la transition vitreuse de la matrice polymère. Une augmentation du rendement des cellules solaires organiques a pu être notée dans le cas de l'application d'un champ continu. Une formulation originale des solutions composites, P3HT-PCBM et P3HT-NTC-PCBM, nous a conduit à obtenir des rendements de conversion photovoltaïque à l'état de l'art.

**Mots clés:** Optoélectronique organique, cellules photovoltaïques organiques, nanotubes de carbones, optimisation, orientation

## **Abstract**

The objective of this work is to replace C<sub>60</sub> by carbon nanotubes in the fullerene-polymer composites which are currently studied as the active layer in organic solar cells. Considering the shape and the electronic properties of carbon nanotubes, they can be used as electron acceptor materials, such as C<sub>60</sub>, in solar cells in order to provide better transport of photogenerated charges into the electrodes. To optimize this transportation, nanotube orientation, in the composite, perpendicular to the electrodes was studied. The orientation of nanotubes in a polymer-nanotube (P3HT-NTC) composite was developed by applying an electric field on a planar structure device with interdigitated electrodes. The observation by electron microscopy reveals an actual nanotube direction perpendicular to the electrodes, in conditions which depend on electrical characteristics of the field: amplitude, frequency and shape of the signal. Then, the orientation method was transposed to the organic solar cells with sandwich structure by applying the electric field on the electrodes during an annealing temperature near the glass transition of the polymer matrix. A significant increase in the efficiency of organic solar cells can be noted by applying a continuous field. We have obtained an original formulation of the P3HT-PCBM and P3HT-NTC-PCBM composites that led us to obtain PV conversion efficiencies to the state of the art.

**Key word:** Optoelectronic organic, organic solar cells, Carbon nanotubes, optimization, alignment