

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Science – Technologie – Santé

FACULTE des Sciences et Techniques

XLIM UMR CNRS 6172

Thèse N° 76 - 2009

Thèse
pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Limoges

Spécialité : Electronique des Hautes Fréquences, Photonique et Systèmes

présentée et soutenue par

Emilien PARBAILE

le 14 décembre 2009

**Contribution à l'optimisation des techniques de
dépôts sous vide de cellules solaires organiques**

Thèse dirigée par M. Bernard RATIER

JURY :

Mme Agnès RIVATON	Directeur de recherche, Aubière	Présidente
M. Pietrick HUDHOMME	Professeur, Angers	Rapporteur
M. Alain PAULY	Professeur, Aubière	Rapporteur
M. Jean Michel NUNZI	Professeur, Limoges	Examineur
M. André MOLITON	Professeur émérite, Limoges	Examineur
M. Bernard RATIER	Professeur, Limoges	Examineur
Mme Rose-Marie CAPELLA	Docteur, DGA, Bagnaux	Invitée

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Science – Technologie – Santé

FACULTE des Sciences et Techniques

XLIM UMR CNRS 6172

Thèse N° 76 - 2009

Thèse

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Limoges

Spécialité : Electronique des Hautes Fréquences, Photonique et Systèmes

présentée et soutenue par

Emilien PARBAILE

le 14 décembre 2009

Contribution à l'optimisation des techniques de dépôts sous vide de cellules solaires organiques

Thèse dirigée par M. Bernard RATIER

JURY :

Mme Agnès RIVATON	Directeur de recherche, Aubière	Présidente
M. Pietrick HUDHOMME	Professeur, Angers	Rapporteur
M. Alain PAULY	Professeur, Aubière	Rapporteur
M. Jean Michel NUNZI	Professeur, Limoges	Examineur
M. André MOLITON	Professeur émérite, Limoges	Examineur
M. Bernard RATIER	Professeur, Limoges	Examineur
Mme Rose-Marie CAPELLA	Docteur, DGA, Bagnaux	Invitée

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué dans le département MINACOM (Micro et Nanotechnologies pour Composants Optoélectroniques et Microondes) de l'institut de recherche XLIM. Il a été financé par le CNRS et la DGA que je remercie.

J'exprime mes remerciements à M. Bernard RATIER, Professeur à l'Université de Limoges, pour avoir dirigé ce travail ainsi qu'à M. André MOLITON, Professeur Emérite à l'Université de Limoges, pour m'avoir confié le travail du contrat DGA qui s'est déroulé sur une durée de 18 mois à partir du début de ma thèse.

Je remercie M. Pietrick HUDHOMME, Professeur à l'Université d'Angers et M. Alain PAULY, Professeur à l'Université Blaise Pascal, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse.

Je remercie aussi Mme Agnès RIVATON, M. Jean Michel NUNZI et M. André MOLITON d'avoir accepté d'être les examinateurs de ma thèse.

Je tiens également à remercier Mme Rose-Marie CAPELLA, responsable DGA de ma thèse, d'avoir suivi mon travail et accepté mon invitation.

Je remercie M. Johann BOUCLE, M. Thierry TRIGAUD, M. Rémi ANTONY, M. Bruno LUCAS, Mme Cathy Di Bin, M. Aimé LEBLANC, M. Armand PASSELERGUE, M. Michel CLAMADIEU et M. Jean-François CAPERAN pour leurs aides.

Enfin, mes remerciements vont aussi aux doctorants et à tous ceux et celles qui ont collaborés avec moi pendant mes années de thèse.

Table des matières

Liste des figures	11
Liste des tableaux	16
Introduction	19
Chapitre I. Généralités.....	23
1. Introduction.....	23
2. Le soleil.....	23
3. Les conditions standards d'illumination des cellules photovoltaïques	28
4. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.....	30
5. Mécanismes généraux dans les cellules photovoltaïques organiques	32
5.1. Structure de bandes des matériaux organiques utilisés.....	32
5.2. Les polarons.....	32
5.3. Les excitons	33
5.4. Mécanismes conduisant à la production de courant dans une cellule solaire organique	34
6. Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque	37
7. Caractéristiques des cellules photovoltaïques.....	39
7.1. Mesures du courant en fonction de la tension : caractéristiques I(V).....	39
7.2. Paramètres photovoltaïques	40
7.2.1. Tension de circuit ouvert (V_{co})	41
7.2.2. Courant de court-circuit (I_{cc})	42
7.2.3. Facteur de remplissage (FF)	43
7.2.4. Rendement (η)	43
7.2.5. Autres rendements.....	44
8. Structures de cellules photovoltaïques organiques	46
8.1. Jonction de type Schottky	46
8.2. Hétérojonction.....	47
8.3. Hétérojonction de volume.....	49
9. Etat de l'art.....	50

9.1.	Travaux réalisés sur la couche active	51
9.1.1.	Traitement thermique de la couche active	51
9.1.1.1.	Couche active à base de polymères	51
9.1.1.2.	Couche active à base de petites molécules	52
9.1.2.	Couche active non traitée thermiquement.....	53
9.1.2.1.	Couche active à base de polymères	53
9.1.2.2.	Couche active à base de petites molécules	53
9.1.3.	Structure mixte.....	53
9.1.4.	Domaine d'absorption	54
9.2.	Travaux réalisés sur les interfaces métal/couche active	55
9.2.1.	Couches interfaciales.....	55
9.2.2.	Traitement de l'anode en ITO	56
9.3.	Estimation du rendement maximum	57
9.4.	Technique permettant de réaliser de grandes surfaces.....	58
9.5.	Travaux réalisés sur la durée de vie	58
Chapitre II. Techniques de réalisation et de caractérisation.....		63
1.	Dispositifs de réalisation.....	63
1.1.	Système de boîte à gants.....	64
1.2.	Enceinte.....	65
2.	Etapes de réalisation des cellules	70
2.1.	Anode.....	70
2.1.1.	Matériau	70
2.1.2.	Résistance par carré	71
2.1.3.	Géométrie des anodes.....	73
2.1.4.	Réalisation de la géométrie des anodes	74
2.1.4.1.	ITO commercial	74
2.1.4.2.	ITO du laboratoire	75
2.1.5.	Préparation des anodes (nettoyage)	75
2.2.	Couche de PEDOT:PSS.....	76
2.3.	Dépôt des couches organiques et réalisation de la cathode	78
2.3.1.	Couches organiques.....	78
2.3.2.	Cathode	79
2.4.	Calibrage des quartz.....	80
3.	Appareils de caractérisation	81
3.1.	Profilomètre	81
3.2.	Spectromètre UV-visible.....	82

3.3.	Simulateur solaire	83
3.4.	Appareil d'acquisition des caractéristiques I(V).....	84
3.5.	Système avec détecteur synchrone pour les mesures de spectres d'IPCE	86
3.5.1.	Détecteur synchrone	86
3.5.2.	Monochromateur	88
3.5.3.	Méthode d'acquisition des spectres d'IPCE	89

Chapitre III. Résultats obtenus avec les cellules photovoltaïques organiques réalisées...91

1.	Matériaux utilisés	91
1.1.	Anode.....	91
1.2.	Couches d'interface	91
1.3.	Couche active.....	92
1.4.	Cathode.....	93
1.5.	Niveaux énergétiques.....	93
2.	Etude de structures de cellules photovoltaïques	94
2.1.	Introduction.....	94
2.2.	Hétérojonction bicouche.....	96
2.3.	Hétérojonction multicouche.....	98
2.4.	Hétérojonction mixte : hétérojonction de volume entre deux couches	101
2.4.1.	Influence du rapport volumique.....	101
2.4.2.	Influence des épaisseurs des couches	104
2.5.	Comparaison des différentes structures	108
3.	Etude sur la reproductibilité	113
3.1.	Contrôle du dépôt de la cathode	113
3.2.	Topographies des films de CuPc et de C ₆₀	115
3.3.	Traitement thermique.....	122
3.4.	Effet d'une courte exposition à l'air avant la métallisation	125
3.5.	Etude du vieillissement intrinsèque des cellules à l'abri de l'oxygène et de la lumière	128
4.	Cellules avec des matériaux purifiés	130
4.1.	Four à gradient de température	130
4.2.	Résultats.....	132
5.	Cellules réalisées sur des substrats souples	136
6.	Conclusion	144

Chapitre IV. Considérations sur les mesures des spectres d'IPCE des cellules solaires organiques147

1.1. Rappels.....	147
1.2. Spectres d'IPCE en fonction des puissances reçues par la cellule	148
1.2.1. Introduction.....	148
1.2.2. Puissances de mesures des spectres d'IPCE	150
1.2.3. Spectres d'IPCE des cellules à base de P3HT et de PCBM en fonction des puissances	152
1.2.4. Spectres d'IPCE des cellules à base de CuPc et de C ₆₀ en fonction des puissances.....	157
1.2.5. Explication du phénomène des pics d'IPCE	162
1.2.6. Evolution de l'IPCE en fonction de la puissance autour de 2,5 eV	170
1.2.7. Evolution de l'IPCE en fonction de la puissance dans le domaine inférieur à 2,2 eV	170
1.3. Spectres d'IPCE en fonction de la fréquence de la puissance hachée	171
<i>Annexe - Radiométrie : caractérisation et étalonnage du simulateur solaire</i>	183
1. Introduction.....	183
2. Répartition de la puissance en sortie du simulateur	184
3. Détermination de l'éclairement et étalonnage du simulateur	187
3.1. Détermination de l'éclairement avec la photodiode	187
3.1.1. Calcul de l'éclairement	189
3.1.2. Autre méthode de calcul.....	192
3.2. Détermination de l'éclairement avec le calorimètre	194
3.3. Etalonnage.....	195
4. Facteur de décalage (Mismatch factor).....	196
4.1. Méthode pour calculer M.....	198
4.2. Exemple de résultat	201
4.3. Comparaison des performances des cellules obtenues avec les deux méthodes d'étalonnage.	204
<i>Conclusion.....</i>	207
<i>Références bibliographiques.....</i>	211
<i>Résumé</i>	218

Liste des figures

Figure 1.1 : Diagramme de Hertzsprung-Russel.	24
Figure 1.2 : Vue en écorchée de l'intérieur solaire.	26
Figure 1.3 : Conditions de mesures de quelques rayonnements AM.	29
Figure 1.4 : Rayonnements AM 0, AM 1.5 et AM 1.5 G.	30
Figure 1.5 : Principe de fonctionnement d'une cellule solaire.	31
Figure 1.6 : Bandes polaroniques dans le schéma de bandes.	33
Figure 1.7 : Mécanismes conduisant à la production de courant.	35
Figure 1.8 : Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque.	38
Figure 1.9 : Caractéristique I(V) d'une cellule solaire.	39
Figure 1.10 : Les différents régimes de V_{co} selon l'éclairement.	42
Figure 1.11 : Vue en coupe d'une jonction de type Schottky.	46
Figure 1.12 : Vue en coupe d'une hétérojonction.	48
Figure 1.13 : Vue en coupe d'une hétérojonction de volume.	50
Figure 1.14 : Estimation du rendement maximum en fonction des niveaux d'énergie.	58
Figure 2.1 : Système de boîtes à gants.	65
Figure 2.2 : Système de régulation en température.	66
Figure 2.3 : Nacelle d'évaporation.	67
Figure 2.4 : Eléments principaux de l'intérieur de l'enceinte.	68
Figure 2.5 : Vue d'ensemble de l'intérieur de l'enceinte.	69
Figure 2.6 : Dispositif de la technique IBS.	71
Figure 2.7 : Définition géométrique de la résistance de couche.	72
Figure 2.8 : Principe de la mesure de la conductivité.	73
Figure 2.9 : Design de l'anode et de la bande en ITO.	74
Figure 2.10 : Vue de dessus (a) et vue en coupe (b) de l'échantillon avant le dépôt de la couche active.	77
Figure 2.11 : Vue en coupe d'une cellule photovoltaïque organique.	79
Figure 2.12 : Vue en perspective d'une cellule photovoltaïque organique.	80
Figure 2.13 : Profilomètre Dektak II A.	82
Figure 2.14 : Spectres du simulateur et AM1.5G.	83

Figure 2.15 : Schéma de configuration de l'appareil d'acquisition des caractéristiques I(V).	84
Figure 2.16 : Cellule de mesures	85
Figure 2.17 : Principe de fonctionnement d'un détecteur synchrone.	87
Figure 2.18 : Spectre du bruit pouvant perturber les appareils selon leurs gammes de mesures.	87
Figure 2.19 : Système de mesures des spectres d'IPCE.	88
Figure 2.20 : Schéma du monochromateur SpectraPro 2150i.	89
Figure 2.21 : Schéma du montage du hacheur et du support de mesures d'IPCE.	90
Figure 3.1 : Diagramme de bandes d'une structure à hétérojonction bicouche.	94
Figure 3.2 : Caractéristiques J(V) de la cellule photovoltaïque possédant la structure ITO(100 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(25 nm)/C ₆₀ (40 nm)/BCP(2,5 nm)/Al.	97
Figure 3.3 : Caractéristiques J(V) de la cellule à hétérojonction multicouche.	100
Figure 3.4 : Caractéristiques J(V) des cellules ITO(100 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(10 nm)/CuPc:C ₆₀ (1:x)(45 nm)/C ₆₀ (10 nm)/BCP(2,5 nm)/Al.	102
Figure 3.5 : Caractéristiques J(V) des cellules ITO(150 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(10 nm)/CuPc:C ₆₀ (1:x)(45 nm)/C ₆₀ (10 nm)/BCP(2,5 nm)/Al.	103
Figure 3.6 : Caractéristiques J(V) des cellules avec les couches CuPc(10 nm)/CuPc:C ₆₀ (1:2)(45 nm)/C ₆₀ (10 nm) et CuPc(15 nm)/CuPc:C ₆₀ (1:2)(35 nm)/C ₆₀ (15 nm).	105
Figure 3.7 : Caractéristiques J(V) des cellules avec les couches CuPc(15 nm)/CuPc:C ₆₀ (1:2)(35 nm)/C ₆₀ (15 nm) et CuPc(20 nm)/CuPc:C ₆₀ (1:2)(25 nm)/C ₆₀ (20 nm).	105
Figure 3.8 : Caractéristiques J(V) de la cellule ITO(100 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(15 nm)/CuPc:C ₆₀ (1:1)(10 nm)/C ₆₀ (35 nm)/BCP(3 nm)/Al.	108
Figure 3.9 : Rendements obtenus par le centre de recherche IMEC avec des cellules à hétérojonction bicouche à base de CuPc et de C ₆₀ [66].	110
Figure 3.10 : Performances obtenues par l'Imperial College London avec des cellules à hétérojonction bicouche [64].	111
Figure 3.11 : Paramètres photovoltaïques obtenus par l'Imperial College London [64].	112
Figure 3.12 : Caractéristiques J(V) de cellules réalisées sans et avec microbalance.	114
Figure 3.13 : Répartition des particules évaporées avec une source ponctuelle (loi de Hertz-Knüdsen).	116
Figure 3.14 : Géométrie des cellules réalisées côte à côte.	118

Figure 3.15 : Rendements des cellules réalisées côte à côte (1, 2, 3, 4) sur différents substrats.	118
Figure 3.16 : Topographie du dépôt de CuPc réalisé sur silicium (le cadre blanc représente la zone de réalisation des cellules).	120
Figure 3.17 : Topographie du dépôt de C ₆₀ réalisé sur silicium (le cadre blanc représente la zone de réalisation des cellules).	120
Figure 3.18 : Rendements obtenus par le centre de recherche IMEC en fonction des épaisseurs de CuPc et de C ₆₀ [66].	121
Figure 3.19 : Paramètres photovoltaïques avant et après un recuit à 100 °C pendant 10 min.	123
Figure 3.20 : Caractéristiques J(V) sans éclairage avant et après recuit à 100 °C pendant 10 min de la cellule 2.	124
Figure 3.21 : Paramètres des cellules, ayant été exposées à l'air, avant et après recuit.	126
Figure 3.22 : Paramètres des cellules après réalisation et après 22 heures en boîte à gants...	129
Figure 3.23 : Schéma du four à gradient de température.	131
Figure 3.24 : Caractéristique T(x) du four à gradient de température.	132
Figure 3.25 : Caractéristiques J(V) de cellules réalisées avec et sans CuPc et C ₆₀ purifiés. ...	133
Figure 3.26 : Tubes de purification de la CuPc et du C ₆₀	134
Figure 3.27 : Caractéristiques J(V) de cellules sans et avec CuPc et C ₆₀ purifiés à faibles températures.	135
Figure 3.28 : Schéma de bandes illustrant l'hypothèse sur l'origine de l'augmentation de la tension de circuit ouvert avec la purification de la CuPc et du C ₆₀	136
Figure 3.29 : Transmittances des substrats de PPC et de PET.	138
Figure 3.30 : Transmittance des supports en verre des cellules réalisées sur des substrats souples.	139
Figure 3.31 : Caractéristiques J(V) des cellules réalisées sur PET.	140
Figure 3.32 : Caractéristiques J(V) de cellules réalisées sur PET et PPC.	141
Figure 3.33 : Caractéristiques J(V) de cellules réalisées sur PET et PPC avec du PEDOT:PSS.	141
Figure 3.34 : Transmittances des substrats de PET et de PPC avec les films d'ITO.	143
Figure 3.35 : Caractéristiques J(V) des cellules sur PPC et sur verre.	144
Figure 4.1 : Puissances reçues par la cellule pour obtenir les spectres d'IPCE et puissances que recevrait la cellule dans la norme AM1.5G.	151

Figure 4.2 : Sensibilité de la photodiode Centronic OSD15-5T.	151
Figure 4.3 : IPCE de la cellule 1 en fonction de la longueur d'onde et de la puissance lumineuse (a. représentation 2 D, b. c. d. représentations en lignes de niveaux avec différentes échelles de puissance).....	154
Figure 4.4 : IPCE de la cellule 2 en fonction de la longueur d'onde et de la puissance lumineuse (a. représentation 2 D, b. c. d. représentations en lignes de niveaux avec différentes échelles de puissance).....	156
Figure 4.5 : IPCE de la cellule 3 en fonction de la longueur d'onde et de la puissance lumineuse (a. représentation 2 D, b. c. d. représentations en lignes de niveaux avec différentes échelles de puissance).....	159
Figure 4.6 : IPCE de la cellule 4 en fonction de la longueur d'onde et de la puissance lumineuse (a. représentation 2 D, b. c. d. représentations en lignes de niveaux avec différentes échelles de puissance).....	161
Figure 4.7 : Partie imaginaire de la permittivité d'une molécule de C ₆₀ . L'insert présente le spectre d'absorption d'un film de C ₆₀ réalisé sur quartz par Krätshmer et al. [79].	162
Figure 4.8 : Densités d'états d'une molécule de C ₆₀ . La ligne en pointillé représente le niveau de Fermi.	163
Figure 4.9 : IPCE de la cellule 1 en fonction de l'énergie et de la puissance.	164
Figure 4.10 : IPCE de la cellule 2 en fonction de l'énergie et de la puissance.	164
Figure 4.11 : IPCE de la cellule 3 en fonction de l'énergie et de la puissance.	165
Figure 4.12 : IPCE de la cellule 4 en fonction de l'énergie et de la puissance.	165
Figure 4.13 : Croisement inter-système conduisant à la phosphorescence du C ₆₀ [80].	167
Figure 4.14 : Schéma de bandes d'une molécule de C ₆₀	168
Figure 4.15 : Puissances de mesures des spectres d'IPCE.	171
Figure 4.16 : IPCE de la cellule ITO/CuPc(30 nm)/C ₆₀ (50 nm)/Al en fonction de la longueur d'onde et de la fréquence du hacheur.	172
Figure 4.17 : IPCE de la cellule ITO/CuPc(30 nm)/C ₆₀ (50 nm)/Al en fonction de l'énergie et de la fréquence du hacheur.	172
Figure 4.18 : Mécanisme conduisant à la diminution de l'IPCE lorsque la fréquence du hacheur augmente.....	174
Figure 4.19 : Mécanismes conduisant à une augmentation ou à une stagnation de l'IPCE. ..	175
Figure 4.20 : Mécanisme conduisant à une augmentation de l'IPCE dans la gamme 300 nm - 550 nm.	176

Figure 4.21 : IPCE de la cellule ITO/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(30 nm)/C ₆₀ (50 nm)/Al en fonction de la longueur d'onde et de la fréquence du hacheur.	177
Figure 4.22 : IPCE de la cellule ITO/CuPc(30 nm)/C ₆₀ (50 nm)/Al.	179
Figure 4.23 : Condition à partir de laquelle l'IPCE décroît.	180
Figure A.1 : Principe de mesure de la répartition de la puissance.	184
Figure A.2 : Répartition de la puissance à la sortie du simulateur.	186
Figure A.3 : Spectre normalisé utilisé pour calculer l'éclairement.	188
Figure A.4 : Schémas du support de la photodiode et de la cellule de mesure.	189
Figure A.5 : Sensibilité de la photodiode Osram BPW21 et spectre normalisé du simulateur.	191
Figure A.6 : Schémas du support du capteur du calorimètre et de la cellule de mesure.	194
Figure A.7 : Spectres du simulateur solaire et AM 1.5 G.	196
Figure A.8 : Fonction de correction pour le spectromètre BW.	200
Figure A.9 : Sensibilités normalisées de la cellule Oriel et de la cellule organique.	202
Figure A.10 : Produits intervenant dans l'expression du facteur de décalage.	202
Figure A.11 : Rendements de cellules ITO(150 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(25 nm)/C ₆₀ (40 nm)/BCP(2,5 nm)/Al (surface active : 1 mm ²) mesurés sous 100 mW/cm ² (méthode classique) et convertis suivant la norme AM1.5G.	204
Figure A.12 : Caractéristiques J(V) de cellules ITO(150 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(25 nm)/C ₆₀ (40 nm)/BCP(2,5 nm)/Al sous éclairagements déterminés par les différentes méthodes.	205

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Caractéristiques de cellules photovoltaïques organiques réalisées en laboratoire.	61
Tableau 2.1 : Paramètres de la tournette pour réaliser les films de PEDOT:PSS.	76
Tableau 3.1 : Caractéristiques de la bathocuproïne.....	92
Tableau 3.2 : Caractéristiques des matériaux de la couche active.	93
Tableau 3.3 : Paramètres de la cellule photovoltaïque possédant la structure ITO(100 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(25 nm)/C ₆₀ (40 nm)/BCP(2,5 nm)/Al.....	96
Tableau 3.4 : Paramètres photovoltaïques obtenus par W. Hojeij avec la structure ITO(100 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(25 nm)/C ₆₀ (40 nm)/BCP(2,5 nm)/Al [55].	98
Tableau 3.5 : Paramètres photovoltaïques de la cellule à hétérojonction multicouche.	99
Tableau 3.6 : Paramètres photovoltaïques des cellules ITO(100 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(10 nm)/CuPc:C ₆₀ (1:x)(45 nm)/C ₆₀ (10 nm)/BCP(2,5 nm)/Al.....	102
Tableau 3.7 : Paramètres photovoltaïques des cellules ITO(150 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(10 nm)/CuPc:C ₆₀ (1:x)(45 nm)/C ₆₀ (10 nm)/BCP(2,5 nm)/Al.....	103
Tableau 3.8 : Paramètres photovoltaïques des cellules avec une structure ITO/PEDOT:PSS/CuPc(x nm)/CuPc:C ₆₀ (65-2x nm)/C ₆₀ (x nm)/BCP/Al.....	106
Tableau 3.9 : Paramètres photovoltaïques d'une cellule (ITO(100 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(15 nm)/CuPc:C ₆₀ (1:1)(10 nm)/C ₆₀ (35 nm)/BCP(3 nm)/Al) similaire à celle présentant le meilleur rendement (5 %) [18].	107
Tableau 3.10 : Paramètres photovoltaïques de cellules possédant la structure ITO(100 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(25 nm)/C ₆₀ (40 nm)/BCP(2,5 nm)/Al et une surface active de 1 mm ²	109
Tableau 3.11 : Paramètres photovoltaïques de cellules possédant la structure ITO(100 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(25 nm)/C ₆₀ (40 nm)/BCP(2,5 nm)/Al réalisées sans et avec microbalance.	115
Tableau 3.12 : Paramètres photovoltaïques des cellules avec et sans CuPc et C ₆₀ purifiés (ITO(100 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(25 nm)/C ₆₀ (40 nm)/BCP(2,5 nm)/Al).	133
Tableau 3.13 : Paramètres de purification de la CuPc et du C ₆₀	134

Tableau 3.14 : Paramètres photovoltaïques de cellules sans et avec CuPc et C ₆₀ purifiés à faibles températures (ITO(150 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(25 nm)/C ₆₀ (40 nm)/BCP(2,5 nm)/Al).	135
Tableau 3.15 : Caractéristiques des substrats souples.	138
Tableau 3.16 : Paramètres de dépôt des films d'ITO.	138
Tableau 3.17 : Caractéristiques des films d'ITO.....	139
Tableau 3.18 : Paramètres photovoltaïques des cellules réalisées sur des substrats souples (substrat/ITO/PEDOT:PSS(optionnel)/CuPc(25 nm)/C ₆₀ (40 nm)/BCP(2,5 nm)/Al).	140
Tableau 3.19 : Paramètres photovoltaïques des cellules sur PPC et sur verre (substrat/ITO(100 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(25 nm)/C ₆₀ (40 nm)/BCP(2,5 nm)/Al).....	143
Tableau 4.1 : Valeurs maximum des IPCE des cellules et les énergies correspondantes.	166
Tableau A.1 : Paramètres photovoltaïques de cellules ITO(150 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(25 nm)/C ₆₀ (40 nm)/BCP(2,5 nm)/Al sous éclairagements déterminés par les différentes méthodes.....	205

Introduction

La quantité des énergies fossiles diminue, leur utilisation est de plus en plus coûteuse et est notamment responsable de l'augmentation de l'effet de serre sur la planète. La recherche de nouvelles sources d'énergie est donc indispensable pour remplacer ces énergies fossiles. De plus, une nouvelle demande en source d'énergie concerne les appareils électroniques nomades diffusés beaucoup plus fréquemment qu'auparavant (téléphones portables, ordinateur portables,...). Une technologie permettrait de répondre en partie à ces besoins, il s'agit de la technologie des cellules photovoltaïques.

Il existe deux catégories de cellules solaires : les cellules à base de semi-conducteurs inorganiques (cellules inorganiques) et les cellules à base de semi-conducteurs organiques (cellules organiques). Les cellules inorganiques possèdent de bons rendements de conversion en énergie mais elles sont coûteuses à cause des procédés employés pour leurs réalisations. Les cellules organiques possèdent de nombreux avantages tels que la possibilité de réaliser des cellules semi-transparentes et le poids (matière plastique en couche mince). En contre partie, elles présentent de faibles rendements.

On trouve les semi-conducteurs organiques également dans les OLED (technologie qui remplacera sûrement un jour la technologie classique des téléviseurs) et dans les transistors organiques. Les semi-conducteurs organiques, de part leurs propriétés (électroluminescence, poids,...) permettront sûrement de voir apparaître une électronique ultralégère de forte autonomie : ordinateur portable avec écran OLED, panneau solaire organique et batterie en polymères !

Les cellules organiques pourraient alimenter les appareils nomades tels que les téléphones et les ordinateurs portables comme évoqué dans le précédent paragraphe ainsi que remplacer la traditionnelle technologie des cellules photovoltaïques inorganiques onéreuse pour la fabrication des panneaux solaires destinés aux habitations notamment. Actuellement, le marché des cellules photovoltaïques propose uniquement des cellules photovoltaïques

inorganiques, les rendements sont de 10 % pour les cellules photovoltaïques à silicium amorphe et de 16 % pour les cellules à base de silicium cristallin notamment.

Aujourd'hui, de nombreux laboratoires tentent d'améliorer les performances des cellules photovoltaïques organiques. Ces dispositifs devraient permettre à brève échéance d'obtenir des cellules solaires à faibles coûts du fait que les procédés utilisés sont à basses températures. Parmi les améliorations à apporter à celles-ci, on peut citer l'augmentation de leurs durées de vie et de leurs rendements.

Cette thèse a été réalisée dans le but d'étudier la faisabilité de la fabrication de cellule solaire organique de rendement élevé pour une utilisation militaire. En effet, l'armée possède de nombreux équipements électroniques (terminaux de systèmes d'information, équipements optoélectroniques de vision nocturne, GPS,...). De plus, de nouveaux systèmes nécessitant de l'énergie électrique vont compléter les équipements électroniques de l'armée (drones miniaturisés, robots, capteurs abandonnés,...). L'approvisionnement en énergie électrique est un des programmes de la délégation générale pour l'armement (DGA) qui est responsable de la conception, de l'acquisition et de l'évaluation des systèmes qui équipent les forces armées françaises. Le financement de cette thèse provient en partie de cette organisation, l'autre partie provient du CNRS.

Plus particulièrement, les objectifs scientifiques et techniques de nos travaux ont été de réaliser une cellule solaire de type tout organique, si possible élaborée sur un substrat souple, avec un rendement de conversion en énergie de l'ordre de 5 %. Comme nous l'exposerons par la suite, les cellules solaires organiques ne peuvent être efficaces qu'avec une structure de jonction pn. Deux types de jonctions sont envisageables, les hétérojonctions planaires et les hétérojonctions de volume. Deux approches sont possibles : l'emploi de la co-sublimation sous vide (PVD) de petites molécules organiques de types n et p ou l'étalement par centrifugation de mélanges de polymères de types n et p en solution. Nos travaux portent essentiellement sur la première voie.

Le développement de ce manuscrit est composé de quatre chapitres et d'une annexe. Le premier chapitre commence par les généralités sur les cellules solaires avant d'introduire le

fonctionnement des cellules solaires organiques. Il se termine sur un état de l'art dans ce domaine.

Le deuxième chapitre concerne les techniques de réalisation des cellules à base de deux sortes de petites molécules : la phthalocyanine de cuivre (CuPc) (molécule donneuse d'électron) et le buckminsterfullerene (C_{60}) (molécule accepteuse d'électron) (la thèse a été consacrée quasiment à ce type de cellules solaires). Une grande partie technique de cette thèse a été l'intégration dans une infrastructure à atmosphère inerte (boîte à gants) et le perfectionnement du bâti de co-évaporation déjà disponible au laboratoire. Les techniques de caractérisation utilisées dans le cadre de la thèse sont également présentées.

Le troisième chapitre est dédié aux résultats expérimentaux obtenus avec les cellules à base de CuPc et de C_{60} . Une partie de ce travail a consisté à optimiser l'architecture de ces cellules solaires, l'autre à étudier la reproductibilité de leur élaboration et à évaluer des voies d'amélioration des performances.

Le quatrième chapitre traite plus particulièrement de la mesure des rendements quantiques externes des cellules solaires organiques (Incident Photon to Current Efficiency, IPCE). Des propriétés non relatées jusqu'alors dans la bibliographie (augmentation de l'IPCE aux faibles puissances d'illumination, effet de la fréquence de hachage du signal lumineux) ont pu être mises en évidence à partir des spectres d'IPCE. Même si tous les phénomènes observés n'ont pas pu être tous rationnellement expliqués, cette étude montre les précautions à prendre pour faire une mesure fiable du rendement quantique externe des cellules solaires.

Finalement, l'annexe présente les caractérisations et les méthodes d'étalonnage du simulateur solaire. Il est important de préciser ici qu'un étalonnage de simulateur solaire est indispensable pour annoncer des rendements. La connaissance hasardeuse de l'éclairement ne peut pas permettre de comparer les performances des cellules à celles d'autres laboratoires.

Chapitre I. Généralités

1. Introduction

Une cellule photovoltaïque convertit une partie de l'énergie solaire en énergie électrique. Une cellule photovoltaïque est donc un transducteur qui, dans la majorité des cas, utilise le rayonnement solaire. Il semble par conséquent intéressant de s'intéresser tout d'abord au générateur de ce rayonnement : le Soleil. Les normes utilisées par l'industrie photovoltaïque seront ensuite introduites et seront suivies par la présentation du fonctionnement des dispositifs. Nous détaillerons ensuite les mécanismes conduisant à la génération d'un courant par une cellule photovoltaïque organique. Le circuit équivalent couramment utilisé pour modéliser ce type de cellule sera présenté ainsi que les paramètres utilisés pour caractériser une cellule solaire. Il existe différentes structures de ces composants organiques. Les structures les plus remarquables seront présentées avant d'aborder un état de l'art sur ce type de cellules solaires.

2. Le soleil

Le Soleil est une étoile, c'est-à-dire un astre qui produit sa propre énergie. Cette étoile est particulièrement importante car elle fournit l'essentiel de l'énergie que les planètes du système solaire reçoivent. Néanmoins, elle reste relativement banale comparée à l'ensemble des autres étoiles. Il s'agit d'une étoile de classe G (figure 1.1), située sur la séquence principale, donc dans la phase principale de sa vie [1]. Malgré son rayon de 7×10^5 km et sa masse de 2×10^{26} tonnes, le soleil est d'une taille modeste (Bételgeuse dans la constellation d'Orion a un rayon qui lui est 1100 fois supérieur).

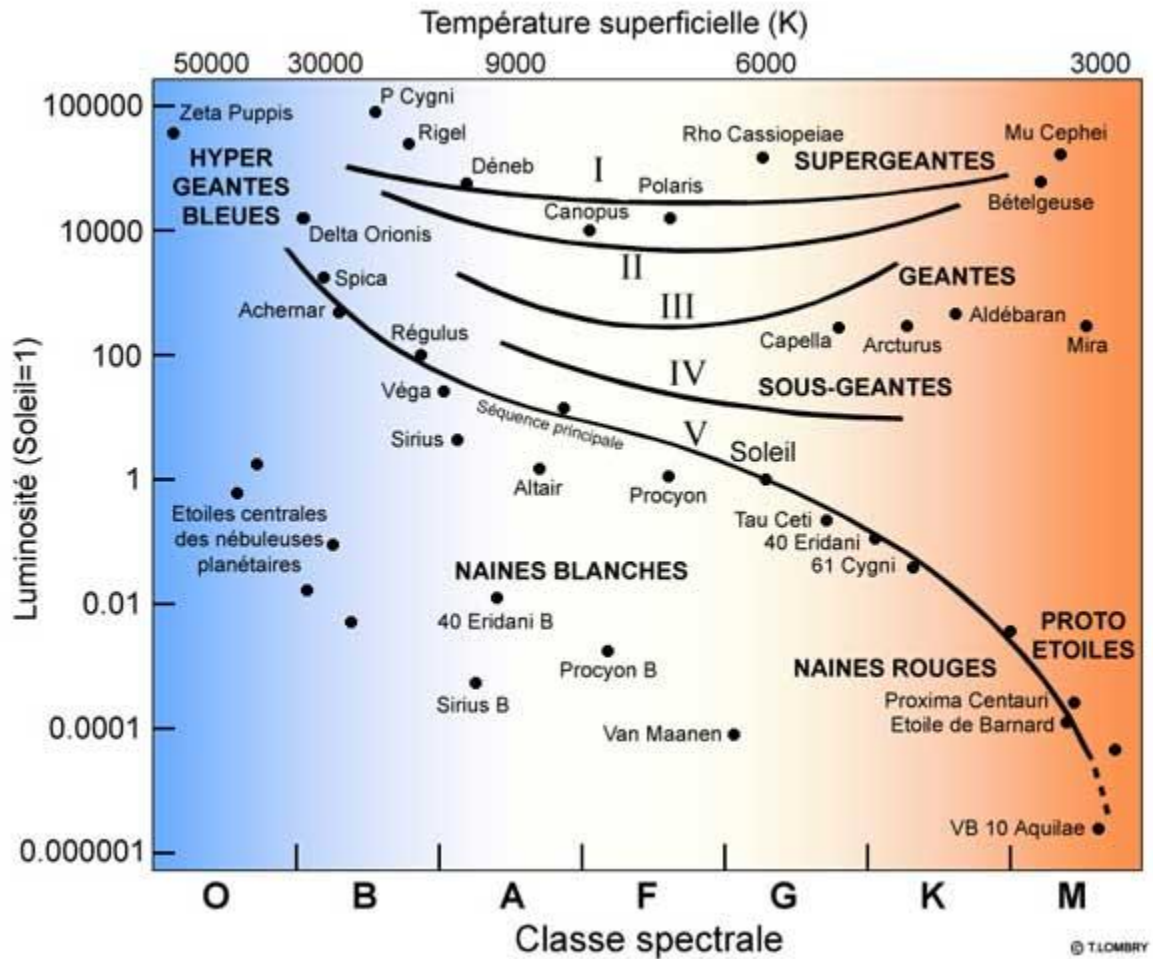


Figure 1.1 : Diagramme de Hertzsprung-Russell.

Quelques caractéristiques du Soleil :

- Age : $4,5 \times 10^9$ ans
- Durée de vie estimée : 10^{10} ans
- Distance à la Terre : 150×10^6 km
- Diamètre : $1,4 \times 10^6$ km (Terre = 12 600 km)
- Masse : 2×10^{30} kg (Terre = 6×10^{24} kg)
- Masse volumique : $1,41 \text{ g/cm}^3$ (Terre = $5,5 \text{ g/cm}^3$)
- Puissance rayonnée : 4×10^{26} W
- Energie reçue par la Terre : 1353 W.m^{-2}
- Température au centre : 15×10^6 K
- Température de surface : 5800 K
- Champ magnétique global 1 à 2 Gauss

Bien que la notion de surface n'ait pas grand sens dans le cas d'une sphère de gaz, on distingue toutefois deux grandes zones : l'intérieur et l'atmosphère du Soleil. Schématiquement, l'intérieur du soleil est toute la région inaccessible par des moyens optiques (quels qu'ils soient).

La « surface » solaire (qui définit aussi son rayon) est définie par l'altitude à partir de laquelle les photons à 500 nm se propagent librement.

L'intérieur solaire est composé de trois régions :

- le noyau
- la zone radiative
- la zone de convection

L'atmosphère est elle aussi composée de trois zones :

- la photosphère
- la chromosphère
- la couronne

Le noyau

Le noyau est la région la plus centrale du Soleil. C'est de là que provient toute l'énergie solaire, traversant toutes les couches jusqu'à la surface, puis l'espace interplanétaire. Le noyau est une zone particulièrement importante puisqu'il est le siège des réactions thermonucléaires donnant lieu à l'énergie dégagée par le Soleil sous forme de rayonnement.

La zone radiative

La zone radiative entoure le noyau de 0,3 à 0,8 rayon solaire. Comme son nom l'indique, l'énergie émise par le noyau est transférée vers la surface sous forme de radiations électromagnétiques, c'est à dire sous forme de photons. Ces photons rentrent en collision avec les particules (atomes ionisés) du milieu. Ces collisions successives ont deux effets :

- ralentir la sortie des photons (au lieu de 2,5 secondes, les photons mettent plus d'un million d'années pour atteindre la surface du Soleil)

- changer l'énergie des photons (ils perdent peu à peu de l'énergie)

La zone convective

La zone de convection est la dernière couche de ce que l'on appelle l'intérieur du Soleil. La température décroît suffisamment (de 2×10^6 à 6×10^3 Kelvin) pour que des atomes se forment. La densité aussi décroît considérablement. L'énergie n'est plus transportée par rayonnement mais par convection vers la surface : le rayonnement chauffe la matière qui monte, se refroidit à proximité de la surface et se renforce alors. Cette convection est visible au niveau de la photosphère sous la forme de granulation.

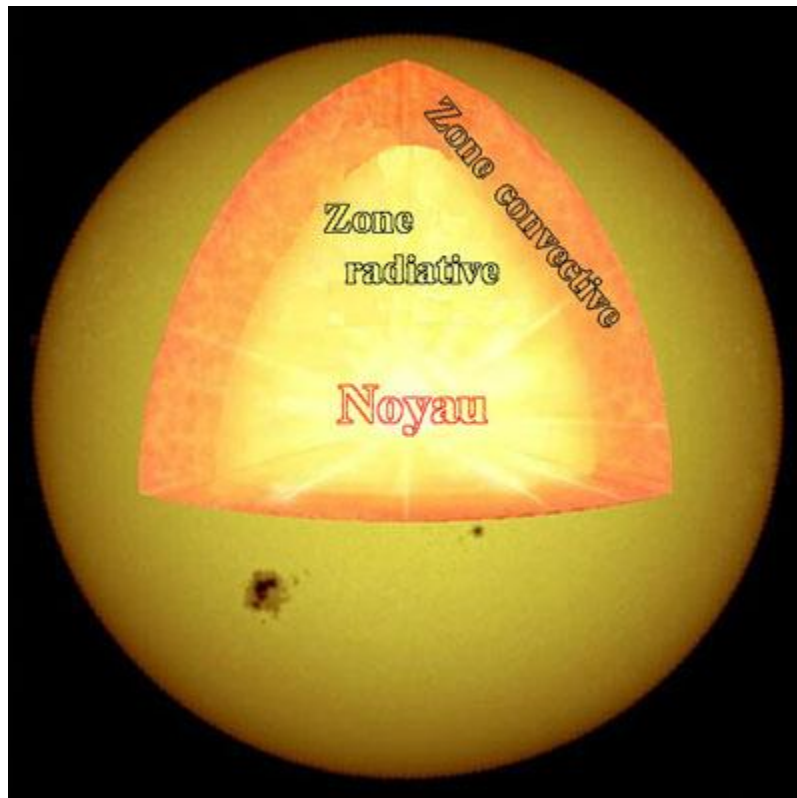


Figure 1.2 : Vue en écorchée de l'intérieur solaire.

La photosphère

La photosphère est la première couche de l'atmosphère solaire. C'est la partie "visible à l'œil nu" du Soleil. C'est une zone d'environ 500 km d'épaisseur où la température décroît avec l'altitude de 5800K à 4200K. 99% de la lumière émise par le Soleil provient de la photosphère.

La chromosphère

La chromosphère s'étend de 500 à 200km d'altitude. Visible comme un fin liseré rougeâtre autour du Soleil lors des éclipses totales de Soleil, la chromosphère peut être observée au-dessus du disque solaire grâce à des filtres spéciaux qui coupent l'intense lumière de la photosphère.

La zone de transition

C'est dans cette région que commencent à être visibles les trous coronaux. Il s'agit de régions, parfois de très grande taille (avoisinant 50% de la surface solaire pour les plus grands), où les lignes de champ magnétique, au lieu de se refermer sur le Soleil, s'ouvrent vers l'espace, favorisant l'émission rapide de particules dans le milieu interplanétaire. La densité et la température y étant plus faibles, ces régions paraissent sombres.

La couronne

La couronne est le nom que l'on donne à l'ensemble de l'atmosphère extérieure du Soleil qui s'étend jusque dans le milieu interplanétaire. Du fait de sa très faible densité, la couronne solaire n'est observable en longueur d'onde visible qu'au cours d'une éclipse naturelle (le disque solaire est caché par la lune) ou artificielle (le disque solaire est caché par un masque mis devant un télescope).

Selon la loi de Wien, un corps noir d'une température d'environ 5770 K émet un rayonnement dont la distribution spectrale est semblable à celle du rayonnement solaire extraterrestre (par approximation, on peut assimiler l'atmosphère solaire à un corps noir). Le

rayonnement solaire extraterrestre apparaît comme un rayonnement de corps noir dont le spectre est saccadé (figure 1.4). Ces saccades sont dues à l'absorption par la photosphère et aux couches supérieures. Nous allons voir dans la partie suivante que le spectre du rayonnement solaire extraterrestre diffère de celui du rayonnement solaire utilisé sur notre planète.

3. Les conditions standards d'illumination des cellules photovoltaïques

L'industrie photovoltaïque a développé deux, et seulement deux, distributions spectrales solaires standards avec l'organisation américaine American Society for Testing and Materials (ASTM), la recherche gouvernementale et différents laboratoires [2].

Ces deux distributions définissent un spectre du rayonnement incident de façon normale au capteur et un spectre du rayonnement provenant de l'hémisphère situé devant le capteur. Ces deux définitions sont référencées dans le document ASTM G-173-03. Les mesures qui ont permis d'établir ces normes ont été réalisées aux Etats-Unis, l'angle entre le rayonnement et la normale à la Terre était de $48,19^\circ$.

Le rayonnement incident parcourt une certaine distance dans l'atmosphère conduisant à des pertes plus ou moins importantes suivant l'angle d'incidence. Une appellation a été introduite afin de distinguer les rayonnements selon leur incidence. Cette appellation est notée AM m (AM signifie Air Mass) et m vaut 1,5 dans le cas des normes citées ci-dessus. On parle alors de rayonnements AM 1.5 et AM 1.5G (G pour global) quand on veut caractériser les cellules dans les conditions standards de l'industrie. Le rayonnement AM1.5 est le rayonnement incident de façon normale au capteur, il est mesuré en utilisant un cylindre. Le rayonnement AM1.5G est le rayonnement provenant de l'hémisphère situé devant le capteur.

De manière générale, m est obtenu avec la relation : $m \approx \frac{1}{\sin(\Theta)}$, Θ est l'angle entre le rayonnement et la tangente à la Terre. Sur la figure 1.3, on peut distinguer trois rayonnements AM. Le rayonnement AM0 est le rayonnement solaire avant la traversée de l'atmosphère, le rayonnement AM1 correspond à la lumière ayant traversée l'atmosphère en incidence normale et le rayonnement AM 1.5 est le rayonnement possédant l'incidence de la norme industrielle.

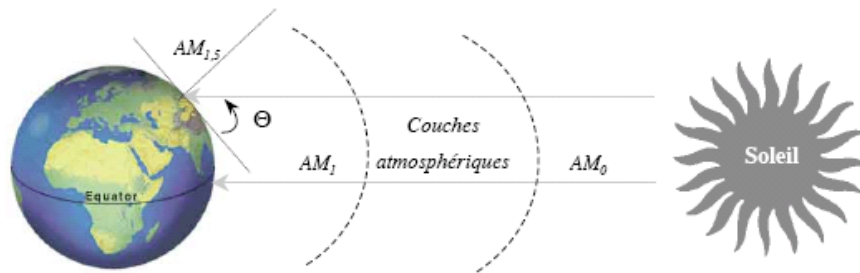


Figure 1.3 : Conditions de mesures de quelques rayonnements AM.

La figure 1.4 présente les spectres des rayonnements AM 1.5 et AM 1.5 G ainsi que celui du rayonnement AM 0.

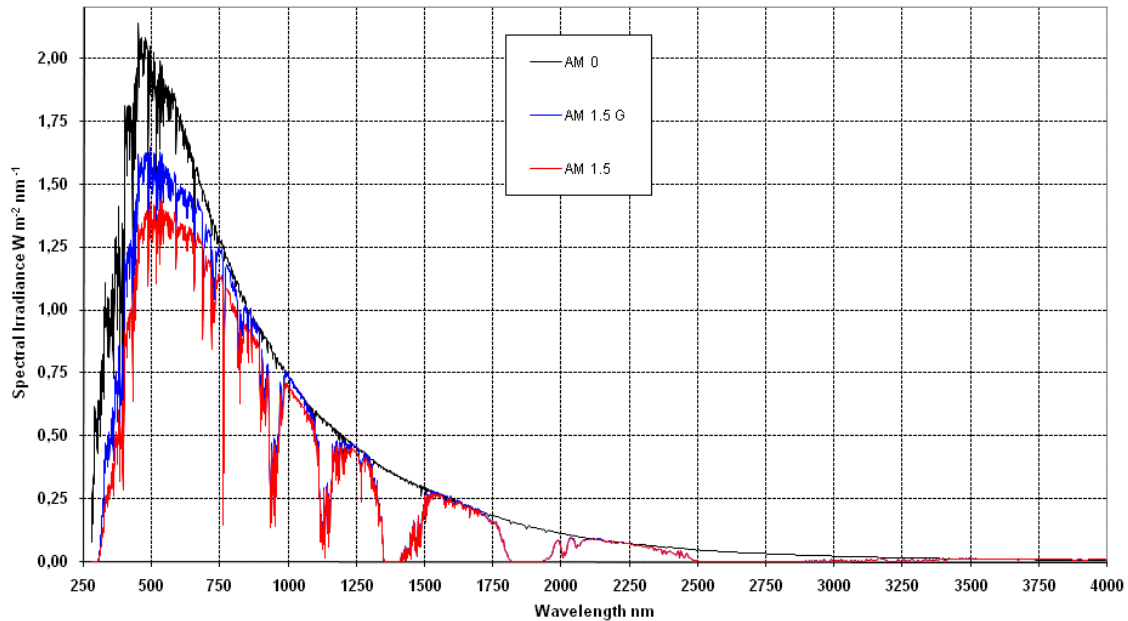
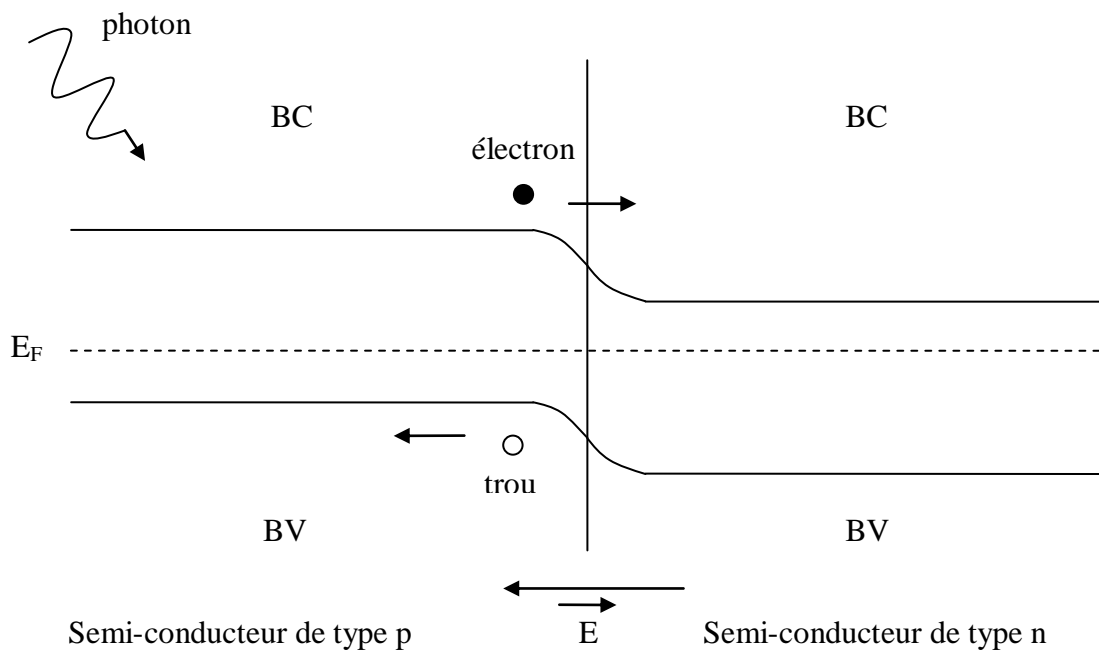


Figure 1.4 : Rayonnements AM 0, AM 1.5 et AM 1.5 G.

4. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

Une cellule photovoltaïque convertit une énergie radiative en énergie électrique. Actuellement, la majorité des cellules photovoltaïques industrielles est basé sur la structure de la jonction pn (jonction entre des semi-conducteurs de type p et de type n). La figure 1.5 représente schématiquement le principe de fonctionnement de ces cellules. Celui-ci est constitué de différents processus :

1. Absorption de photons par les semi-conducteurs.
2. Séparation des électrons et des trous dans les semi-conducteurs par agitation thermique.
3. Circulation des électrons dans un sens et des trous dans l'autre par le champ électrique à l'interface.



BV : bande de valence

BC : bande de conduction

E_F : niveau de Fermi

Figure 1.5 : Principe de fonctionnement d'une cellule solaire.

La partie suivante détaille les mécanismes généraux dans les cellules photovoltaïques organiques.

5. Mécanismes généraux dans les cellules photovoltaïques organiques

5.1. Structure de bandes des matériaux organiques utilisés

Les molécules des matériaux organiques utilisés possèdent des liaisons π - π^* [3]. Les états des électrons situés dans ces liaisons constituent une structure de bandes (la structure de bandes qui caractérise les semi-conducteurs inorganiques est constituée des états des électrons des atomes). La structure de bandes est caractérisée par le niveau d'énergie de l'HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et le niveau d'énergie de la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Ces niveaux d'énergies correspondent au niveau maximum de la bande de valence et au niveau minimum de la bande de conduction respectivement. Les électrons possédant des états dans la bande π^* (bande de conduction) sont à l'origine de la conductibilité de ces matériaux.

5.2. Les polarons

Contrairement au cas des semi-conducteurs inorganiques, il existe de fortes interactions entre les électrons et les atomes du réseau dans les semi-conducteurs organiques [4]. Ces interactions conduisant à l'attraction ou à la répulsion d'atomes résultent en la formation de quasi-particules appelées polarons. Un polaron est une charge mobile (électron ou trou) qui a déformé le réseau localement. La déformation résultante conduit à la création de niveaux d'énergie dans la bande interdite du semi-conducteur. Ces niveaux d'énergies

résultent du rapprochement des niveaux HOMO et LUMO des molécules suite à leur déformation. Les bandes polaroniques dans le schéma de bandes sont présentées en figure 1.6.

On peut créer des états polaroniques par plusieurs procédés :

- injection des charges par des électrodes, c'est le cas des OLEDs,
- injection de charges par effet de champ, comme dans le cas des transistors organiques,
- en dopant le matériau. Le dopage peut s'effectuer soit en ajoutant des atomes accepteurs (iode,...) ou donneurs (césium,...) d'électrons comme dans le cas du dopage des semi-conducteurs inorganiques, comme cela a été réalisé au laboratoire [5], soit en ajoutant des molécules [6]. Les électrons ou les trous apportés par le dopage interagissent avec le réseau conduisant à la création de polarons.

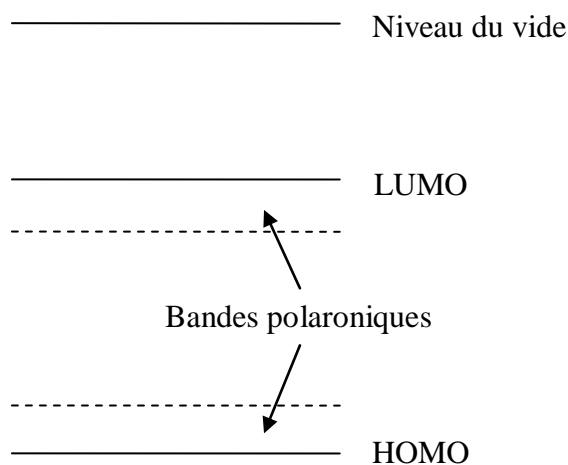


Figure 1.6 : Bandes polaroniques dans le schéma de bandes.

5.3. Les excitons

Lorsqu'un photon absorbé par un matériau organique possède une énergie supérieure ou égale au gap ($E_{LUMO} - E_{HOMO}$), une paire électron-trou appelée exciton est créée. Contrairement au cas des cellules solaires inorganiques dans lesquelles l'énergie thermique

suffit pour dissocier ces charges, les excitons sont fortement liés dans les matériaux organiques (l'énergie thermique ne suffit pas pour les dissocier) [7]. Cette propriété provient du fait que les matériaux organiques possèdent des constantes diélectriques faibles (≈ 2 ou 3) par rapport aux matériaux inorganiques (≈ 10). Les énergies nécessaires pour séparer les paires électrons-trous conditionnent les structures des cellules photovoltaïques organiques.

Les états des excitons se trouvent dans la bande interdite comme ceux des polarons. L'énergie de liaison d'un exciton varie de $0,2$ eV à 1 eV dans le cas des semi-conducteurs organiques [8].

Le champ électrique nécessaire pour séparer les excitons est estimé à 10^6 V/cm [8]. Pour des valeurs inférieures, la probabilité de dissociation des excitons est faible. Le champ électrique n'atteint pas cette valeur loin des interfaces. C'est pourquoi les rendements sont faibles lorsqu'on utilise une structure avec une seule couche d'un matériau organique entre deux électrodes de natures différentes ($\eta \approx 0,01$ %). Une autre structure a été développée en 1986 [9] et est couramment utilisée, il s'agit d'une jonction de deux matériaux organiques différents. A l'interface formée par ces deux matériaux règne un champ électrique élevé conduisant à une probabilité de dissociation des excitons importante. A cette époque, ce nouveau genre de structure a permis d'obtenir un rendement de $0,95$ %.

5.4.Mécanismes conduisant à la production de courant dans une cellule solaire organique

Après avoir brièvement exposé les particularités des matériaux organiques, nous allons voir les différents mécanismes conduisant à la production de courant par une cellule photovoltaïque organique. La présentation des différents mécanismes est basée sur la structure à hétérojonction planaire (il existe différents types de structures, les principales seront présentées dans la partie 7 de ce chapitre), cette structure est largement utilisée dans le cas de la technologie à base de petites molécules. Comme nous le verrons dans la partie dédiée, cette structure possède une couche donneuse (CuPc,...) d'électrons appelée donneur et une couche accepteuse d'électrons (C_{60}, \dots) appelée accepteur. Un matériau n'est pas intrinsèquement

donneur ou accepteur, cette qualité dépend de l'autre matériau organique de la jonction. Les bandes de la structure sont présentées plates dans la figure 1.7 pour une question de commodité, dans la réalité les bandes sont courbées aux interfaces.

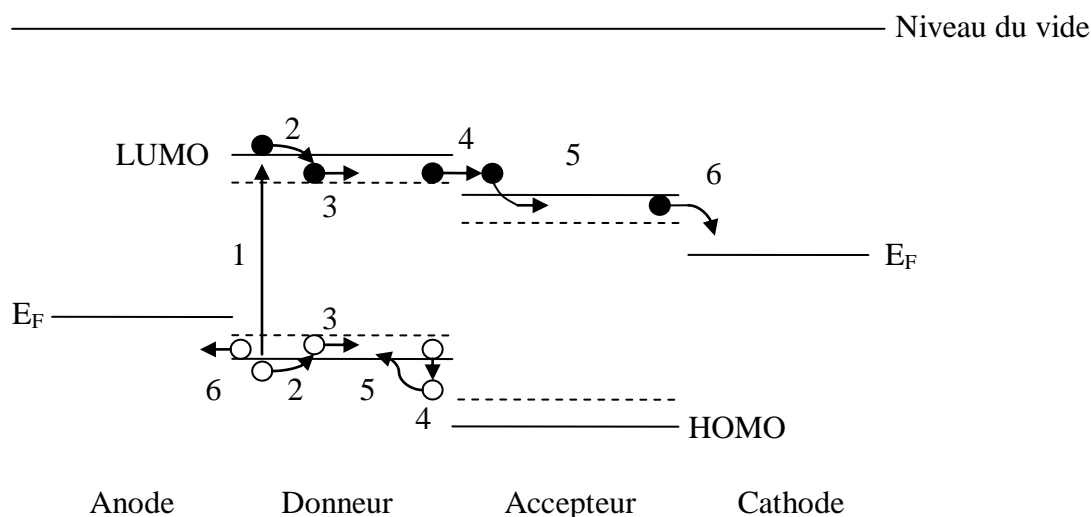


Figure 1.7 : Mécanismes conduisant à la production de courant.

Les différents mécanismes sont (le numéro de chaque mécanisme est reporté sur la figure 1.7) :

1. Absorption des photons par les couches organiques. Le mécanisme est représenté seulement dans la couche donneuse sur la figure pour plus de clarté. Le même phénomène se produit aussi dans la couche accepteuse. Toutefois, le matériau accepteuse est souvent du C_{60} , qui se révèle être un assez mauvais absorbant. L'absorption d'un photon par un électron de la bande de valence conduit au passage de celui-ci à la bande de conduction, pourvu que l'énergie du photon soit supérieure à l'énergie du gap du matériau. Il reste finalement un trou dans la bande de valence, le bilan étant la création d'une paire électron-trou.

2. Création de niveaux d'énergie dans le gap. Comme il a été dit plus haut, les paires électron-trou (excitons) sont fortement liées (leur dissociation ne peut avoir lieu au sein du matériau).

Ces charges fortement liés déforment les molécules et conduisent à la création de niveaux d'énergie dans le gap. Ces niveaux d'énergies sont alors occupés par ces paires électron-trou. L'énergie d'un exciton après la thermalisation est inférieure à son énergie avant ce processus (environ égale à l'énergie du gap) d'une quantité sensiblement égale à l'énergie d'interaction coulombienne des deux particules.

3. Diffusion des excitons. Les excitons diffusent dans le matériau et une partie de ceux-ci se recombinent. Cette recombinaison conduit à introduire une longueur de diffusion des excitons ($L_d = \mu \cdot \tau \cdot E$ [10], μ est la mobilité, τ est le temps de recombinaison et E est le champ électrique), elle dépend du matériau et est de l'ordre d'une dizaine de nanomètres. Cette longueur de diffusion correspond à une certaine diminution de la concentration en excitons.

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

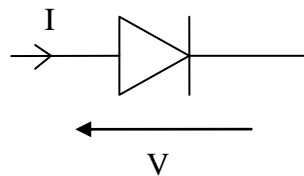
5. Transport des charges vers les électrodes. Ce transport de charges s'effectue via les niveaux HOMO du donneur et les niveaux LUMO de l'accepteur vers les électrodes (les niveaux d'énergies dans les bandes polaroniques sont des niveaux HOMO et LUMO obtenus avec la déformation des molécules comme il a été dit plus haut). Le courant est alors de deux natures différentes suivant la polarisation de la cellule ; en régime de court-circuit, c'est un courant de conduction qui est généré par le champ résultant de la mise en court-circuit des électrodes et en régime de bande plate, c'est le courant de diffusion qui domine.

6. Collection des charges aux électrodes respectives. Pour qu'une collecte efficace s'opère, il faut que $(E_F)_{\text{cathode}} < (E_{\text{LUMO}})_{\text{Accepteur}}$ et que $(E_F)_{\text{anode}} > (E_{\text{HOMO}})_{\text{Donneur}}$. Toutefois cette condition implique une diminution de la tension en circuit ouvert des cellules par rapport à la condition $(E_F)_{\text{cathode}} = (E_{\text{LUMO}})_{\text{Accepteur}}$ et $(E_F)_{\text{anode}} = (E_{\text{HOMO}})_{\text{Donneur}}$ à cause de l'apparition de barrières de potentiels aux interfaces (les pseudos niveaux de Fermi sont proches des bandes), qui peut résulter en une baisse du rendement.

6. Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque

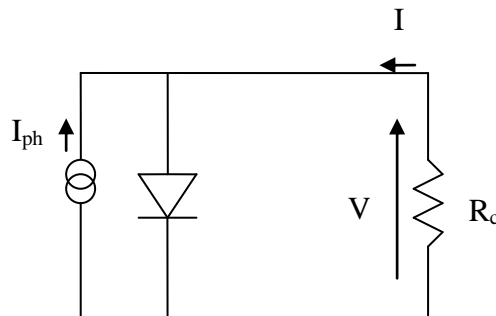
Une cellule photovoltaïque dans l'obscurité est une diode. Dans le cas idéal, le courant circulant dans une cellule est donc donné par la relation de Shockley [3] :

$$I = I_s \cdot \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right]$$



Lorsque la cellule est éclairée, le courant circulant dans celle-ci devient :

$$I = I_s \cdot \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] - I_{ph}$$



R_c : résistance de la charge connectée à la cellule

Dans la réalité, on doit ajouter une résistance série R_s pour tenir compte des résistances des électrodes et de celles induites par les interfaces électrode-semi conducteur. On doit également ajouter une résistance parallèle R_p (résistance shunt en anglais) qui prend en compte les courts-circuits dans la cellule (figure 1.8). Ces courts-circuits dans la cellule sont dus à l'organisation des matériaux (dans un mélange de matériaux, il existe des chemins

favorables à la recombinaison des charges), à la présence d'aluminium dans la couche active (diffusion d'aluminium lors de la réalisation de l'électrode ou d'un recuit) et aux charges au voisinage des interfaces de séparation des excitons qui ont tendances à recombinaison des charges séparées. Le courant est alors donné par la relation :

$$I = \frac{R_p}{R_s + R_p} \left[I_s \cdot \left[\exp\left(\frac{q(V - IR_s)}{nkT}\right) - 1 \right] + \frac{V}{R_p} - I_{ph} \right] \quad (1)$$

n : facteur d'idéalité de la diode

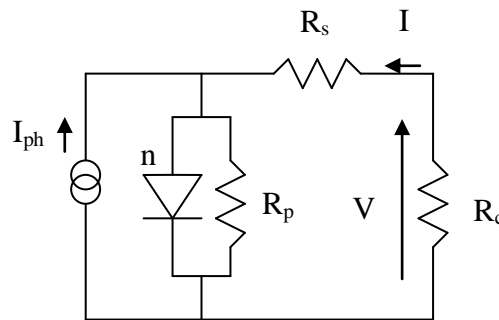
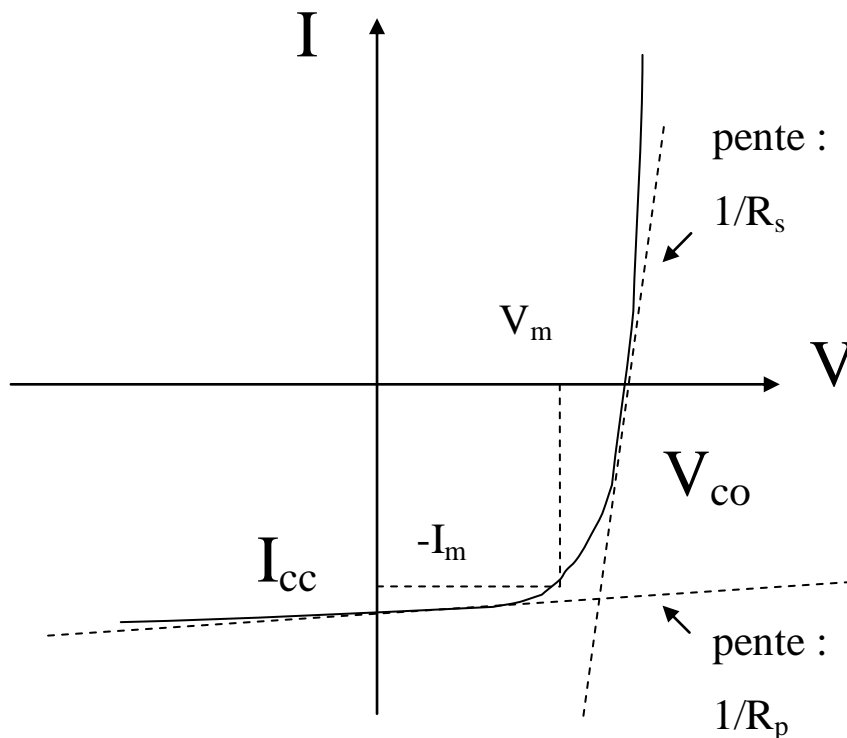


Figure 1.8 : Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque.

7. Caractéristiques des cellules photovoltaïques

7.1. Mesures du courant en fonction de la tension : caractéristiques I(V)

Les caractéristiques I(V) des cellules photovoltaïques sont obtenus en mesurant le courant en fonction de la tension appliquée à l'aide d'un générateur. L'allure d'une caractéristique I(V) est présentée sur la figure 1.9.



V_{co} : tension de circuit ouvert

I_{cc} : courant de court-circuit

V_m : tension correspondant au maximum de la puissance délivrée par la cellule

I_m : courant correspondant au maximum de la puissance délivrée par la cellule

R_s : résistance série

R_p : résistance parallèle

Figure 1.9 : Caractéristique I(V) d'une cellule solaire.

On peut remarquer l'influence des résistances R_s et R_p sur les pentes. En effet, nous pouvons estimer les valeurs de R_s et de R_p en calculant la dérivée de l'expression du courant (1).

Calcul de R_s :

Quand le courant I est nul, la tension V est égale à V_{co} . V_{co} est très supérieure à kT/q , on a donc en simplifiant l'expression de la dérivée en tenant compte de cette condition :

$$r_s^{-1} = \left[\frac{dI}{dV} \right]_{I=0}$$

Calcul de R_p :

Lorsque la cellule est en court-circuit, la tension à ces bornes est nulle. Lorsque la résistance R_s est faible et si $R_s \ll R_p$, la dérivée se simplifie et on obtient :

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

Finalement, les pentes de la caractéristique $I(V)$ sous illumination, calculées en $I=0$ (circuit ouvert) et $V=0$ (court-circuit) donnent respectivement les valeurs inverses des résistances série et shunt (figure 1.10). Lorsque R_s augmente, la pente de la caractéristique décroît dans le premier quadrant et lorsque R_p décroît, la pente augmente dans le 4^{ème} quadrant.

7.2. Paramètres photovoltaïques

Il existe de nombreux paramètres qui permettent de caractériser une cellule solaire. Ces paramètres sont appelés paramètres photovoltaïques et sont déduits de la caractéristique $I(V)$.

7.2.1. Tension de circuit ouvert (V_{co})

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

$$V_{co} = \frac{nkT}{q} \cdot \ln \left[\frac{I_{ph}}{I_s} + 1 - \frac{V_{co}}{I_s R_p} \right]$$

En considérant que $I_s R_p \gg V_{co}$ (valable en général), deux régimes peuvent être observés suivant l'éclairement (figure 1.10) :

- Régime linéaire (dans le cas des faibles éclaircements) :

$$I_{ph} \ll I_s$$

$$\ln \left(1 + \frac{I_{ph}}{I_s} \right) \approx \frac{I_{ph}}{I_s}$$

D'où

$$V_{co} \approx \frac{kT}{q} \cdot \frac{I_{ph}}{I_s}$$

- Régime logarithmique (dans le cas des éclaircements élevés) :

$$I_{ph} \gg I_s$$

$$\frac{I_{ph}}{I_s} \gg 1$$

D'où

$$V_{co} = \frac{kT}{q} \cdot \ln \frac{I_{ph}}{I_s}$$

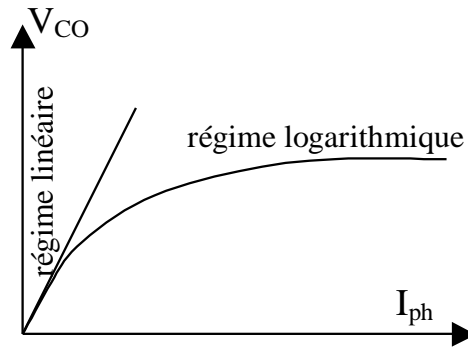


Figure 1.10 : Les différents régimes de V_{co} selon l'éclairement.

La tension de circuit ouvert est maximale lorsque les quasi niveaux de Fermi du donneur et de l'accepteur sont proches de leurs maxima [11]. En tenant compte des excitons, la tension de circuit ouvert intrinsèque qui correspond à la tension de circuit ouvert maximale ($V_{co_{max}}$) de la cellule est obtenue par la relation :

$$qV_{co_{max}} = E_{HOMO,D} - E_{LUMO,A} - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_{DA}}$$

ϵ_0 : permittivité du vide

ϵ_r : permittivité relative

r_{DA} : distance entre un électron et un trou immédiatement après le processus de séparation de ces deux charges qui formait un exciton.

Le troisième terme de la relation ci-dessus correspond à l'énergie de liaison entre un électron et un trou immédiatement après le processus de séparation de ces deux charges qui formait un exciton.

7.2.2. Courant de court-circuit (I_{cc})

Le courant de court-circuit est le courant fourni par la cellule solaire à un circuit de résistance nulle (fil métallique par exemple). A partir de l'expression générale du courant (1), le courant de court circuit s'écrit ($V = 0$) :

$$I_{cc} = \frac{R_p}{R_s + R_p} \left[I_s \cdot \left[\exp\left(-\frac{qIR_s}{nkT}\right) - 1 \right] - I_{ph} \right]$$

7.2.3. Facteur de remplissage (FF)

La notation FF vient de fill factor (facteur de remplissage en anglais). Le facteur de remplissage est défini par la relation :

$$FF = \frac{P_{\max}}{V_{co} \cdot I_{cc}} \text{ avec } P_{\max} = V_m \cdot I_m$$

P_{\max} : puissance maximum délivrée par la cellule (W).

V_m : tension correspondant au maximum de la puissance (V) (cf. caractéristique I(V)).

I_m : courant correspondant au maximum de la puissance (A) (cf. caractéristique I(V)).

Il représente donc l'écart entre la cellule réelle et une cellule pour laquelle $R_s = 0$ et $R_p = \infty$ (cellule idéale) et tient lieu de facteur de mérite. Plus il est proche de 1, plus la cellule est proche de l'idéal.

7.2.4. Rendement (η)

Le paramètre principal des cellules photovoltaïques est le rendement définis de la manière suivante :

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{inc}}$$

P_{\max} : puissance maximum délivrée par la cellule (W).

P_{inc} : puissance incidente (puissance de la lumière reçue par la cellule) (W).

En introduisant les paramètres photovoltaïques dans cette relation, on obtient :

$$\eta = \frac{FF \cdot V_{co} \cdot I_{cc}}{P_{inc}}$$

Cette expression montre que les valeurs du facteur de remplissage (FF), de la tension de circuit ouvert (V_{co}) et du courant de court-circuit (I_{cc}) déterminent le rendement.

7.2.5. Autres rendements

D'autres rendements sont définis afin de caractériser de manière plus approfondie les cellules. On trouve le rendement quantique externe (EQE) (appelé aussi Incident Photon to Current Efficiency (IPCE)). Ce rendement est le rapport entre le nombre d'électrons traversant une section du circuit par unité de temps et le nombre de photons reçus par la cellule par unité de temps. Il s'établit de la manière suivante :

Nombre d'électrons traversant une section du circuit par unité de temps :

$$\varphi_e = \frac{I_{cc}}{e}$$

I_{cc} : courant de court-circuit

e : charge de l'électron

Nombre de photons reçus par la cellule par unité de temps :

$$\varphi_{ph} = \frac{E \cdot S}{\frac{hc}{\lambda}}$$

E : éclairement

S : surface de la zone active de la cellule

h : constante de Planck

c : vitesse de la lumière

λ : longueur d'onde

Finalement

$$IPCE = \frac{\varphi_e}{\varphi_{ph}} = \frac{I_{cc}}{e} \cdot \frac{hc}{E \cdot S \cdot \lambda} = \frac{hc}{e} \cdot \frac{J_{cc}}{E \cdot \lambda}$$

Numériquement, avec la longueur d'onde exprimée en nm, on a :

$$IPCE = 1240 \cdot \frac{J_{cc}}{E \cdot \lambda}$$

Le rendement quantique externe s'écrit aussi sous la forme [11] :

$$\eta_{EQE} = \eta_A \cdot \eta_{ED} \cdot \eta_{CT} \cdot \eta_{CC}$$

η_A : rendement qui tient compte de la formation des excitons sous un flux de photons incident.

η_{ED} : rapport entre le nombre d'excitons qui atteignent la zone de séparation de l'interface et le nombre d'excitons créés.

η_{CT} : rendement de dissociation des excitons. C'est le nombre d'excitons dissociés par l'interface par rapport aux nombres d'excitons qui ont atteint la zone de séparation des excitons de cette interface.

η_{CC} : nombre d'électrons qui traversent l'interface couche organique/cathode et donc qui vont circuler dans le circuit par rapport aux nombre d'électrons obtenus après séparation des excitons.

On trouve aussi le rendement quantique interne défini tel que :

$$EQE = \eta_A \times IQE$$

IQE : rendement quantique interne (internal quantum efficiency)

L'EQE est le produit de toutes les efficacités mises en jeu dans le mécanisme photovoltaïque.

8. Structures de cellules photovoltaïques organiques

8.1. Jonction de type Schottky

Un matériau organique se trouve entre deux électrodes, l'une conduit à un contact ohmique et l'autre forme un contact Schottky pour donner une diode avec le matériau organique (figure 1.11) [3]. La zone de séparation des excitons se situe à l'interface de la diode. La zone active, caractérisée par la longueur de diffusion des excitons (L_D), est faible car il y a un seul matériau organique.

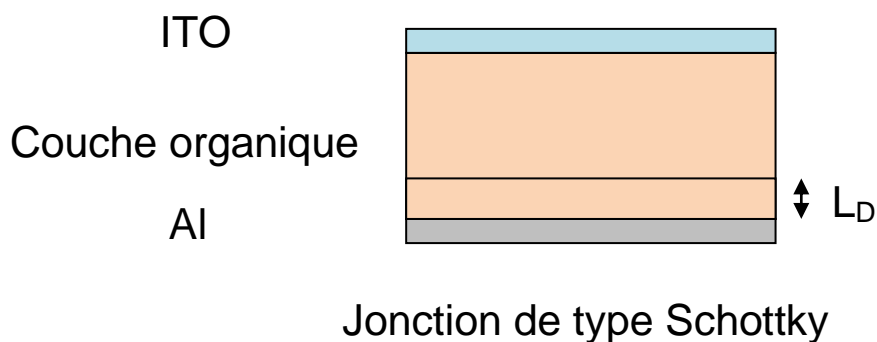


Figure 1.11 : Vue en coupe d'une jonction de type Schottky.

La première génération de dispositifs photovoltaïques à base de matériaux organiques utilisait ce type de structure. En 1978, A. K. Ghosh et al ont présenté une cellule photovoltaïque organique ayant un rendement de 0,7% sous le spectre AM1 [12,13].

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 [13]. 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 une lumière monochromatique de faible énergie) ont été reportées [14]. 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 [15,16].

Les rendements publiés pour ces structures sont inférieurs à 0,1% sauf celui de la cellule obtenue par K. Ghosh et al [13]. L'introduction de la structure à hétérojonction a permis d'améliorer significativement les rendements des cellules organiques. Cette structure est présentée dans la partie suivante.

8.2.Hétérojonction

Il s'agit de la jonction de deux matériaux organiques différents (figure 1.12). L'un est appelé donneur (donneur d'électrons) parce que les électrons après séparation des excitons se retrouvent dans l'autre matériau appelé accepteur (accepteur d'électrons).

Cette structure possède une zone active plus importante avec l'interface Donneur/Accepteur par rapport à la structure Schottky. De plus, si les deux matériaux absorbent dans des domaines complémentaires, l'absorption est améliorée [3].

Une grande quantité d'excitons générés n'atteint pas la zone de séparation des charges (interface donneur/accepteur). En effet, les longueurs de diffusion des excitons sont inférieures aux épaisseurs des couches respectives. C'est pourquoi une autre structure (cf.

partie suivante) a été introduite [17] mais celle ci possède en contre partie une conductivité moins élevée [18].

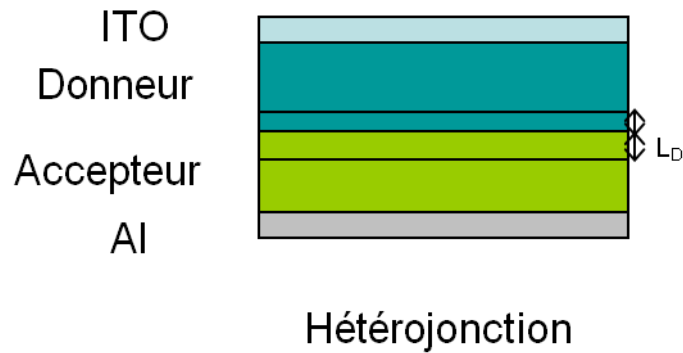


Figure 1.12 : Vue en coupe d'une hétérojonction.

Les cellules photovoltaïques organiques de type bicouche évaporées ont été étudiées depuis près de trois décennies [19,20,9].

L'introduction 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 [21] ou/et à la différence entre le potentiel d'ionisation du donneur et 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 en métal comme l'aluminium ou l'argent qui permet d'obtenir un contact ohmique avec certains matériaux de type n [22,23].

Au début des années 80, les efforts se sont multipliés pour produire des cellules organiques de bons rendements. Y. Harima et al. [22] ont étudié une cellule bicouche en utilisant les matériaux ZnPc et TPyP 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 une lumière monochromatique (430 nm) de faible énergie ($10 \mu\text{W}/\text{cm}^2$).

La plupart des premières études a 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 [9] à base de phthalocyanine de cuivre (CuPc) et de dérivé de pérylène (PTCBI) pris en sandwich entre des électrodes d'ITO et d'argent possédait un rendement de conversion de 1% sous $75\text{mW}/\text{cm}^2$ (AM2) et un facteur de remplissage de 0,65. Il est montré que les deux matériaux organiques contribuent à la génération du photocourant.

8.3.Hétérojonction de volume

Afin d'augmenter la zone de séparation des excitons et donc augmenter le courant, les matériaux donneur et accepteur sont mélangés (figure 1.13). Les excitons générés dans ce mélange sont quasiment tous séparés car les tailles des grains des matériaux sont inférieures aux longueurs de diffusion des excitons. Cependant, ce mélange conduit à de faibles mobilités des électrons et des trous obtenus après la séparation des excitons [18]. En effet, ils doivent franchir des barrières de potentiels à l'interface des grains donneur et accepteur pour atteindre les électrodes.

La première cellule de ce type a été reportée par Hiramoto et al. en 1991 [24].

Pour réaliser une telle structure, on peut utiliser des polymères [25,26] ou des petites molécules en les co-déposant [27,28,29,30]. Les rendements les plus élevés ont été obtenus avec du P3HT et du PCBM dans le cas des polymères [31,32,33] et avec de la CuPc et du C_{60} dans le cas des petites molécules [34].

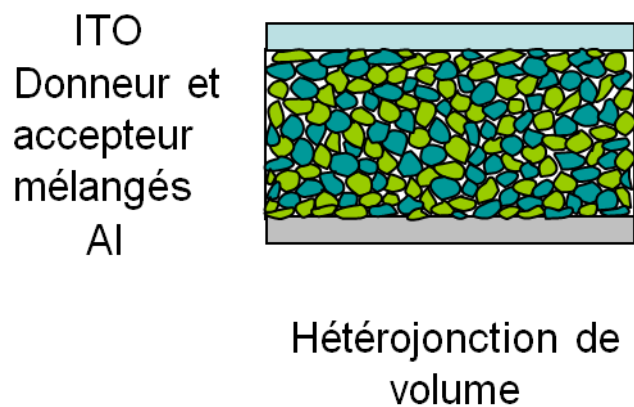


Figure 1.13 : Vue en coupe d'une hétérojonction de volume.

9. Etat de l'art

De nombreux laboratoires dans le monde tentent d'améliorer les performances des cellules photovoltaïques organiques. Les rendements obtenus en utilisant différentes techniques de réalisation (matériaux, structures,...) sont généralement inférieurs à 4 %. Seulement quelques laboratoires présentent des rendements d'environ 5 %.

Les domaines de recherche sont variés. Parmi ceux-ci, il y a l'amélioration de la couche active avec notamment le chauffage ou non de celle-ci. L'amélioration des interfaces métal/couche active (couches interfaciales,...) permet aussi d'augmenter les performances des cellules photovoltaïques. Les paragraphes suivants présentent donc divers travaux ayant pour but d'améliorer les cellules photovoltaïques organiques.

9.1. Travaux réalisés sur la couche active

9.1.1. Traitement thermique de la couche active

9.1.1.1. Couche active à base de polymères

Une équipe (Institute for Polymers and Organic Solids, University of California at Santa Barbara, Etats-Unis) a réalisée des cellules photovoltaïques organiques dont la structure est ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al [31]. Les cellules photovoltaïques présentant cette structure ont été chauffées à différentes températures et pendant différentes durées. Le meilleur rendement (5 %) est obtenu pour les cellules photovoltaïques ayant été chauffées à 150 °C pendant 30 min. Ce chauffage permet de modifier la morphologie nanométrique permettant une génération de charges plus efficace, d'augmenter la cristallinité et d'améliorer le transport à travers l'interface P3HT:PCBM/Al conduisant à une meilleure collection de charges aux électrodes (résistance série réduite). De plus, le chauffage augmente la stabilité thermique.

Une autre équipe (The Center for Nanotechnology and Molecular Materials, Department of Physics, Wake Forest University, Etats-Unis) a utilisé une structure semblable : ITO/PEDOT:PSS/RR-P3HT:PCBM/LiF/Al [32]. Le ratio PCBM:P3HT a été optimisé avant d'étudier le chauffage des cellules photovoltaïques. Il est de 0,8:1. Le chauffage à 155 °C pendant 5 min d'une cellule photovoltaïque a permis d'obtenir un rendement d'environ 5 %. Le chauffage augmente la cristallinité du P3HT permettant d'obtenir une mobilité de trous plus élevée. Par contre, le chauffage augmente la taille des agrégats de PCBM qui pourrait être la cause de la diminution de V_{co} .

Le recuit de la structure ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM(1:0,6)/LiF/Al pendant 8 min à 158 °C a permis d'obtenir un rendement de 6,1 % [33]. Le recuit permet la formation de nanodomains de PCBM conduisant à une meilleure mobilité des charges. De plus, le film de P3HT:PCBM possède une meilleure cristallinité permettant d'augmenter l'absorption.

9.1.1.2. Couche active à base de petites molécules

Une étude à consister à faire des recuits de cellules (ITO/CuPc(30 nm)/C₆₀(40 nm)/BCP(10 nm)/LiF(0,5 nm)/Al) [35]. Une température de 100 °C pendant 30 min permet d'obtenir un rendement de 1,3 %. Sans recuit, celui-ci est de 0,9 %. Le chauffage permet d'augmenter la cristallinité du CuPc et donc la mobilité. Ils ont montré que le film de C₆₀ contrairement au cas du CuPc est très peu cristallin voire amorphe. Outre le fait d'une meilleure mobilité du CuPc, les auteurs indiquent que le mécanisme prédominant conduisant à de meilleures performances est une diffusion de Li vers la couche de BCP. Les atomes de Li dopent la bathocuproïne et donc permettent une meilleure conductivité de la couche interfaciale.

Une équipe a obtenu des nanofils de CuPc sur des films de CuPc avec un évaporateur classique en chauffant le substrat à 100 °C [36]. Cette réalisation est très intéressante afin de se rapprocher de la cellule idéale. Les nanofils peuvent être horizontaux ou verticaux, cela dépend de la nature du film sur lequel est déposé le CuPc. On obtient des nanofils horizontaux lorsque le film possède une énergie de surface élevée (ex : ITO) et des nanofils verticaux lorsque l'énergie de surface est faible (ex : Au). Dans le cas de la croissance de nanofils sur du PEDOT:PSS, on trouve les deux types. En effet, il a été observé que le film de PEDOT:PSS possède des domaines riches en PEDOT (faible énergie de surface) favorables à la croissance de nanofils verticaux et des domaines riches en PSS (énergie de surface élevée) favorables à l'obtention de nanofils horizontaux. Le meilleur rendement (0,509 %) a été obtenue avec le film possédant des nanofils horizontaux et verticaux (ITO/PEDOT:PSS/CuPc/CuPc:C₆₀(1:1)/C₆₀/BCP/Al). On aurait pu s'attendre à de meilleures performances avec les nanofils verticaux (structure qui se rapproche de la structure idéale), la présence de défauts à l'interface CuPc/CuPc:C₆₀ pourrait expliquer ce résultat.

9.1.2. Couche active non traitée thermiquement

9.1.2.1. Couche active à base de polymères

Une étude a comparé deux méthodes de traitement des couches ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM d'une structure ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al [37]. Le séchage à température ambiante de ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM dans une boîte de Pétri toute une nuit permet d'obtenir un meilleur rendement (3,7 %) que le chauffage de ces couches à 110 °C pendant quatre minutes (3,1 %). Les meilleures performances obtenues dans le cas du séchage à température ambiante sont dues à une meilleure mobilité des trous.

9.1.2.2. Couche active à base de petites molécules

Une nouvelle molécule (alpha-sexithiophène (6T)) permet d'obtenir des performances encourageantes dans le domaine des cellules photovoltaïques à base de petites molécules [38]. Le meilleur rendement est de 2 % avec la structure ITO/PEDOT:PSS(30 nm)/6T:C₆₀(1:5)(50 nm)/C₆₀(20 nm)/BCP(6 nm)/Ag:Mg(100 nm). La couche de C₆₀ permet de bloquer les trous et de diminuer la résistance d'interface.

9.1.3. Structure mixte

Une équipe (Department of Electrical Engineering and Princeton Institute for the Science and Technology of Materials, Princeton University, Etats-Unis) a obtenu un rendement de 5 % avec une cellule photovoltaïque organique à hétérojonction de volume entre deux couches D et A dont la structure est ITO/CuPc/CuPc:C₆₀/C₆₀/BCP/Ag [39]. Ce type de cellule photovoltaïque organique présente la haute dissociation des excitons d'une structure à hétérojonction de volume et la faible résistance d'une hétérojonction planaire.

9.1.4. Domaine d'absorption

La réalisation (Linz Institute for Organic Solar Cells, Johannes Kepler University, Autriche) en une seule cellule photovoltaïque organique de deux cellules photovoltaïques de domaines d'absorption différents permet d'obtenir un domaine d'absorption de 400 nm – 800 nm [40]. La structure de la cellule photovoltaïque tandem est ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/C₆₀/Au/ZnPc/ZnPc:C₆₀/C₆₀/Al. Cette cellule photovoltaïque est obtenue à partir des structures ITO/P3HT:PCBM/Al (polymères) et ITO/ZnPc/ZnPc:C₆₀/C₆₀/Cr/Al (petites molécules). La tension de circuit ouvert de la cellule photovoltaïque tandem est élevée ($V_{co} = 1020$ mV) et elle possède un rendement de 2,3 %. L'optimisation des épaisseurs pourrait permettre d'obtenir des cellules photovoltaïques à haut rendement.

Le soleil émet plus de photons dans l'IR. Par conséquent, si l'on veut utiliser cette propriété, il est nécessaire d'utiliser des polymères à bande interdite faible pour que les cellules photovoltaïques absorbent dans l'IR. Les cellules photovoltaïques qui ont été réalisées (Biomolecular and Organic Electronics, Department of Physics, Chemistry and Biology, Linköping University, Suède) possèdent la structure ITO/PEDOT:PSS/APFO-Green5:PCBM/LiF/Al ; elles sont utilisables jusque dans le proche infrarouge (800 nm) [41]. Le rendement de 2,20 % obtenu est le meilleur rendement des cellules photovoltaïques à polymères à faible gap.

Une autre équipe a réalisé une cellule tandem dont les deux sous cellules sont à base de matériaux identiques : ITO/CuPc(7,5 nm)/CuPc:C₆₀(12,5 nm)/C₆₀(8 nm)/PTCBI(5 nm)/Ag(0,5 nm)/m-MTDATA(5 nm)/CuPc(6 nm)/CuPc:C₆₀(13 nm)/C₆₀(16 nm)/BCP(7,5 nm)/Ag [42]. Le rendement de cette structure est de 5,7 %. La modélisation de l'intensité du champ montre que celui-ci est plus intense dans la sous cellule du côté de l'ITO pour les longueurs d'ondes élevées que dans l'autre cellule. Pour les longueurs d'ondes faibles, c'est le contraire. Ce système permet d'améliorer l'absorption de la lumière solaire. Afin d'augmenter encore cette absorption, une cellule à 3 sous cellules pourrait être réalisée avec deux sous cellules absorbant dans le bleu jusqu'au rouge et la troisième dans le proche infrarouge. Avec un traitement antireflet du substrat de verre de la cellule tandem, un rendement de 7 % pourrait être atteint.

Le meilleur rendement obtenu avec une cellule tandem est de 6,5 % [43]. Cette cellule est à base de polymères et possède la structure : ITO/PEDOT:PSS/PCPDTBT:PCBM/TiO_x/PEDOT:PSS/P3HT:PC₇₀BM/TiO_x/Al. Les deux sous cellules possèdent des domaines d'absorption différents permettant une meilleure absorption de la lumière solaire. Les paramètres photovoltaïques de la cellule tandem sont : $V_{co} = 1,24$ V, $J_{cc} = 7,8$ mA/cm² et FF = 0,67.

9.2.Travaux réalisés sur les interfaces métal/couche active

9.2.1. Couches interfaciales

Des cellules photovoltaïques organiques ont été réalisées (Department of Materials Science and Engineering, University of California at Los Angeles, Etats-Unis) en utilisant différentes couches interfaciales (PEDOT:PSS, Cs₂CO₃,...) [44]. Il a été montré que la polarité des cellules photovoltaïques dépend des positions des deux couches interfaciales (Cs₂CO₃ et V₂O₅) et ne dépend pas des électrodes. Pour réaliser des cellules photovoltaïques transparentes, la configuration inversée (la couche interfaciale dans la configuration classique se trouve à l'autre électrode donnant une polarité inverse) convient le mieux car la couche de 10 nm de V₂O₅ protège la couche de polymères et l'électrode en aluminium est remplacée par une électrode en or de 12 nm d'épaisseur. La réalisation de cellules solaires en tandem en remplaçant les couches d'or par de l'ITO pour diminuer les pertes optiques dues aux premières cellules photovoltaïques des tandems permettrait d'augmenter le rendement.

Le traitement de la couche de PEDOT:PSS à l'Ar permet d'obtenir de meilleures performances que sans traitement [34]. Cette couche est utilisée pour diminuer les courts-circuits dus à la rugosité de l'ITO. De plus, le niveau HOMO du PEDOT:PSS est davantage proche du niveau HOMO de la CuPc permettant d'obtenir une barrière de potentiels plus faible favorable à une meilleur résistance série. De plus, il a été montré que la conduction dans la couche de BCP utilisée pour empêcher la recombinaison des excitons à l'interface

matériau organique/aluminium est due à des défauts dans celle-ci dus aux atomes d'aluminium. L'équipe qui a obtenu ces résultats a obtenu le meilleur rendement dans le cas de la cellule à hétérojonction planaire à base de CuPc et de C₆₀ (3,6 %).

Une étude à consister à comparer différentes couches bloqueuses d'excitons (EBL en anglais) : couches de TPBI, de BCP, de CuPc et de BPhen [45]. L'utilisation de BCP est très courante dans le domaine des cellules photovoltaïques à base de petites molécules. La structure utilisée est ITO/PEDOT:PSS/CuPc(20 nm)/C₆₀(40 nm)/EBL/Al. Le meilleur rendement a été obtenu avec la couche de TPBI (0,25 %), les couches de BCP et de CuPc ont permis d'obtenir un rendement plus faible (0,07 %). Le rendement est beaucoup trop faible avec la couche de BPhen.

9.2.2. Traitement de l'anode en ITO

Une étude de traitements des surfaces d'ITO des cellules photovoltaïques organiques possédant la structure ITO/ZnPc/C₆₀/Bathocuproïne/Al a été réalisée (Hahn-Meitner-Institut Berlin, Allemagne) [46]. Les traitements à H₃PO₄ et à HIO₄ ainsi que le dépôt d'une couche monomoléculaire de 8-HQ permettent d'obtenir de meilleurs rendements que sans traitement de l'ITO. Par contre, l'utilisation d'une couche de PEDOT:PSS permet d'obtenir un meilleur rendement que ceux obtenus avec les traitements aux acides et avec la couche monomoléculaire de 8-HQ.

Des cellules photovoltaïques organiques à anode en ITO commercial et à anode en ITO réalisé par ion beam sputtering (IBS) ont été comparées (XLIM/MINACOM, Université de Limoges, France) [47]. Une couche d'ITO réalisé par IBS d'épaisseur identique à celle d'une couche d'ITO commercial possède une transmittance plus élevée notamment que cette dernière. L'utilisation de cette couche d'ITO réalisé par IBS permet d'obtenir un meilleur rendement (0,47 % avec l'ITO commercial et 0,7 % avec l'ITO réalisé par IBS) avec la structure ITO/PEDOT:PSS/CuPc/C₆₀/Al. De plus, l'ITO réalisé par IBS est moins rugueux que l'ITO commercial. Ceci permet de réaliser des films de PEDOT:PSS moins épais car la fonction première de ces couches avec les couches d'ITO commercial est d'éviter les courts-circuits.

Une équipe a montré qu'un dépôt de 0,5 nm d'or (la couche est discontinue) sur l'ITO permet d'augmenter le rendement de cellules à base de CuPc et de C₆₀ (ITO(100 nm)/Au(0,5 nm)/CuPc(40 nm)/C₆₀(40 nm)/Alq₃(9 nm)/Al(80 nm) [48]. Le rendement est de 2,25 % avec la couche d'or et de 1,86 % sans couche d'or. Le travail de sortie d'un film d'ITO est difficilement reproductible à cause d'espèces chimiques présentes à la surface formées après exposition à l'air. La couche d'or permet de diminuer la barrière de potentiel conduisant à une meilleure extraction des trous. De plus, ils ont montré que les rendements des cellules varient de manière significative d'un lot de substrats recouvert d'ITO à un autre (2,25 % avec un lot, 1,86 % avec un autre).

Une étude a consisté à comparer différentes techniques de traitement de l'anode en ITO : traitement par e-beam, traitement par plasma O₂ et traitement par plasma N₂ [49]. Ce dernier a permis d'obtenir les meilleures performances. Ce traitement permet de diminuer la rugosité de l'ITO et de réduire le travail de sortie (réaction de l'azote avec l'indium). Les cellules solaires qui ont été réalisées sont à base de CuPc et de C₆₀. Le meilleur rendement (1 %) a été obtenu avec la structure : ITO/PEDOT:PSS(20 nm)/CuPc(66 nm)/C₆₀(25 nm)/BCP/Al.

9.3. Estimation du rendement maximum

Une relation entre V_{co} et les niveaux d'énergie de l'HOMO du donneur et de la LUMO de l'accepteur ($V_{co} = (1/e) (|E^{\text{donneur}}_{\text{HOMO}}| - |E^{\text{PCBM}}_{\text{LUMO}}|) - 0,3 \text{ V}$) a été établie (Konarka, Autriche) [50]. Cette relation, déduite de l'expérimentation, a été utilisée pour estimer le rendement maximum des cellules photovoltaïques à hétérojonction de volume. Le rendement maximum estimé est de 10 % (figure 1.14). D'après les auteurs, ce rendement peut être atteint bien que le matériau donneur possédant les propriétés adéquates n'ait probablement pas encore été préparé.

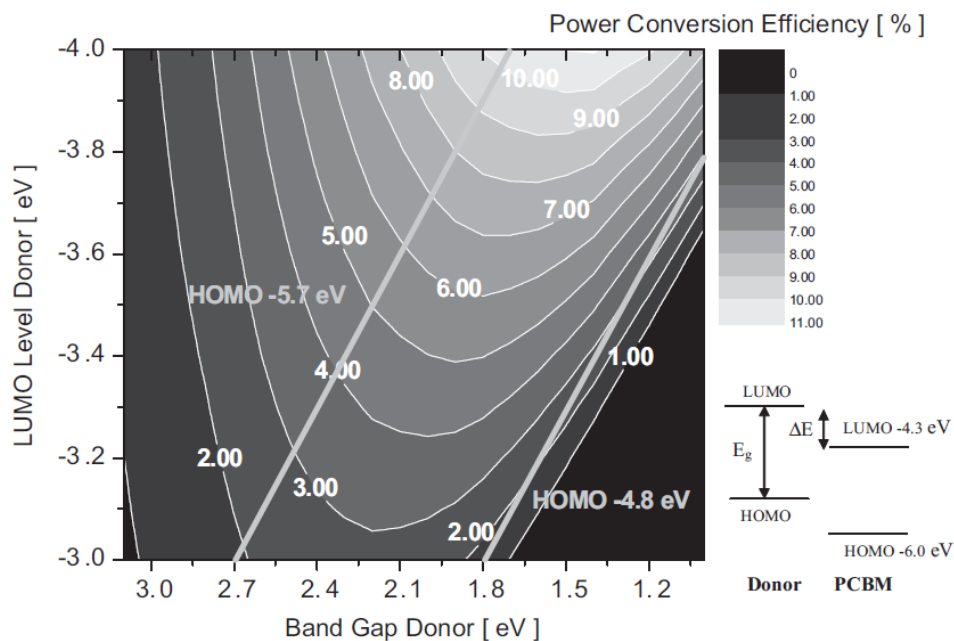


Figure 2. Contour plot showing the calculated energy-conversion efficiency (contour lines and colors) versus the bandgap and the LUMO level of the donor polymer according to the model described above. Straight lines starting at 2.7 eV and 1.8 eV indicate HOMO levels of -5.7 eV and -4.8 eV, respectively. A schematic energy diagram of a donor PCBM system with the bandgap energy (E_g) and the energy difference (ΔE) is also shown.

Figure 1.14 : Estimation du rendement maximum en fonction des niveaux d'énergie.

9.4. Technique permettant de réaliser de grandes surfaces

Une technique est utilisable pour réaliser de grandes surfaces de dépôts. Il s'agit de la technique doctor blading [51]. De plus, elle permet d'obtenir une valeur de V_{co} plus élevée par rapport à la technique de « spin-coating » (Konarka Technologies, Autriche).

9.5. Travaux réalisés sur la durée de vie

Des encapsulations de cellules photovoltaïques organiques dont la structure est ITO/PEDOT:PSS/RR-P3HT:PCBM/Al ont été étudiées (Nanotech Institute, University of Texas at Dallas, Etats-Unis) [52]. Les durées de vie des cellules photovoltaïques en les

encapsulant par des couches de parylène C de différentes épaisseurs (1 μm , 5 μm et 10 μm) restent pratiquement inchangées. La couche de parylène C est utilisée car elle possède une très faible perméabilité à l'humidité et à des gaz corrosifs mais elle est perméable à l'oxygène. Une autre couche est nécessaire pour protéger de l'oxygène. L'encapsulation par une couche de parylène (5 μm) et une couche d'alumine (350 Å) de chaque cellule photovoltaïque augmente significativement les durées de vie. V_{co} et FF ne changent quasiment pas. Par contre, le courant de court-circuit diminue significativement. L'encapsulation par parylène (2 μm)/ Al_2O_3 (120 Å)/parylène (0,6 μm)/ Al_2O_3 (200 Å) permet d'obtenir une durée de vie supérieure à celles obtenues avec la méthode d'encapsulation bicouche (parylène (5 μm)/alumine (350 Å)). La protection multicouche de parylène et d'alumine est prometteuse pour l'entière protection d'une cellule photovoltaïque organique même sous une lumière AM 1.5 intense. La protection multicouche nécessite une optimisation des épaisseurs des couches et du nombre de couches.

Un film composé d'un substrat en poly(éthylène naphthalate) (PEN) sur lequel est déposé une multicouche réalisée par PECVD permet d'augmenter la durée de vie des cellules photovoltaïques organiques (Linz Institute for Organic Solar Cells, Physical Chemistry, Johannes Kepler University, Autriche) [53]. La multicouche est constituée de couches de SiO_x et de couches organiques alternativement déposées. Deux cellules photovoltaïques ont été réalisées sur un film de composition décrite ci-dessus (PEN/multicouche) de dimension 75*42 mm^2 . Ces deux cellules photovoltaïques possèdent la structure ITO/PEDOT:PSS/MDMO-PPV:PCBM/Al. Elles sont recouvertes par un film de même composition que celle du substrat, ce film est collé par de la résine époxy. Deux autres cellules photovoltaïques ont été réalisées de la même façon mais encapsulées par du PET afin de comparer ce matériau disponible dans le commerce au film PEN/multicouche. Après 3000 h, dans le cas de l'encapsulation par du PEN/multicouche, le rendement possède 54 % de sa valeur initiale. Dans le cas de l'encapsulation par du PET, le rendement a diminué de 50 % après 6 h. Le résultat obtenu avec du PEN/multicouche est comparable à celui obtenu avec des cellules photovoltaïques de même type encapsulées entre deux films en verre.

	Structure	Surface active	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
[30]	ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al	14,8 mm ²	0,63	9,5	0,68	5
[31]	ITO/PEDOT:PSS/RR-P3HT:PCBM/LiF/Al	0,19 cm ²	0,6	11,1	0,54	4,9
[38]	ITO/CuPc/CuPc:C ₆₀ /C ₆₀ /BCP/Ag	-	0,54	18	0,61	5
[21]	ITO/RR-P3HT:PCBM/Al	-	0,22	4,75	0,285	0,23
[43]	ITO/PEDOT:PSS/RR-P3HT:PCBM/Al	-	0,42	7,44	0,518	1,25
[43]	ITO/PEDOT:PSS/RR-P3HT:PCBM/Cs ₂ CO ₃ /Al	-	0,52	5,95	0,656	1,55
[43]	ITO/RR-P3HT:PCBM/V ₂ O ₅ /Al	-	0,30	6,97	0,412	0,66
[43]	ITO/Cs ₂ CO ₃ /RR-P3HT:PCBM/V ₂ O ₅ /Al (Cs ₂ CO ₃ évaporé thermiquement)	-	0,56	8,42	0,621	2,25
[43]	ITO/Cs ₂ CO ₃ /RR-P3HT:PCBM/V ₂ O ₅ /Al (Cs ₂ CO ₃ déposé à la tournette)	-	0,55	8,78	0,563	2,10
[43]	ITO/LiF/RR-P3HT:PCBM/V ₂ O ₅ /Al	-	0,39	-	0,407	0,99
[46]	ITO/PEDOT:PSS/CuPc/C ₆₀ /LiF/Al	0,25 cm ²	0,49	7,48	0,43	1,86
[39]	ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/C ₆₀ /Au/ZnPc/ZnPc:C ₆₀ /C ₆₀ /Al	-	1,020	4,8	0,45	2,3
[39]	ITO/P3HT:PCBM/Al	-	0,550	8,5	0,55	2,6
[39]	ITO/ZnPc/ZnPc:C ₆₀ /C ₆₀ /Cr/Al	-	0,470	9,3	0,50	2,2
[50]	ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca/Ag	4*4 mm ²	0,615	11,5	0,58	4
[45]	ITO/ZnPc/C ₆₀ /Bathocuproine/Al (sans traitement de l'ITO)	-	-	-	-	1,2
[45]	ITO/ZnPc/C ₆₀ /Bathocuproine/Al (couche de 8-HQ)	-	-	-	-	1,2
[45]	ITO/ZnPc/C ₆₀ /Bathocuproine/Al (traitement à HIO ₄)	-	-	-	-	1,4

[45]	ITO/ZnPc/C ₆₀ /Bathocuproine/Al (traitement à H ₃ PO ₄)	-	-	-	-	1,5
[45]	ITO/ZnPc/C ₆₀ /Bathocuproine/Al (couche de PEDOT:PSS)	-	-	-	-	1,8
[47]	ITO/Au/CuPc/C ₆₀ /Alq ₃ /Al	-	-	-	-	2,25
[48]	ITO/PEDOT:PSS/CuPc/C ₆₀ /BCP/Al	-	-	-	-	1
[44]	ITO/PEDOT:PSS/CuPc/C ₆₀ /TPBI/Al	-	-	-	-	0,25
[44]	ITO/PEDOT:PSS/CuPc/C ₆₀ /BCP/Al	-	-	-	-	0,07
[44]	ITO/PEDOT:PSS/CuPc/C ₆₀ /CuPc/Al	-	-	-	-	0,07
[33]	ITO/PEDOT:PSS/CuPc/C ₆₀ /BCP/Al	0,8 mm ²	-	-	-	3,6
[42]	ITO/PEDOT:PSS/PCPDTBT:PCBM/ TiO _x /PEDOT:PSS/P3HT:PC ₇₀ BM/ TiO _x /Al	-	1,24	7,8	0,67	6,5
[41]	ITO/CuPc/CuPc:C ₆₀ /C ₆₀ /PTCBI/Ag/m -MTDATA/CuPc/CuPc:C ₆₀ /C ₆₀ / BCP/Ag	-	-	-	-	5,7
[32]	ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/ Al	-	-	-	-	6,1

Tableau 1.1 : Caractéristiques de cellules photovoltaïques organiques réalisées en laboratoire.

Chapitre II. Techniques de réalisation et de caractérisation

1. Dispositifs de réalisation

Ce travail a été effectué dans la continuité de deux thèses soutenues au laboratoire par B. Brousse [54] et W. Hojeij [55] sur l'élaboration de cellules solaires organiques à base de petites molécules organiques. Jusqu'alors les rendements obtenus avec ces cellules au cours de ces travaux restaient modestes, comparés à ceux à l'état de l'art relatés dans la bibliographie et atteignant 5 % [18]. Une des principales raisons invoquée a été le vieillissement prématuré des cellules qui étaient testées à l'air après réalisation. Les matériaux organiques conjugués constituant la couche active étant particulièrement sensibles à l'eau et à l'oxygène, la solution est d'intégrer les bancs de dépôts des couches ainsi que les bancs de caractérisation sous atmosphère inerte. La solution universellement retenue est celle de la boîte à gants.

Le premier objectif de mon travail a donc été dans le cadre du contrat avec la DGA d'inclure notre infrastructure d'élaboration et de caractérisation sous boîte à gants et fait l'objet de la première partie de ce chapitre. La deuxième partie est consacrée à la description des étapes de réalisation des cellules solaires, avec une description détaillée de leur architecture. Finalement les méthodes de caractérisations employées lors de notre travail sont décrites en troisième partie.

1.1.Système de boîte à gants

L'oxygène et l'eau présents dans l'air dégradent les cellules photovoltaïques. C'est à partir de ce constat qu'un système de boîte à gants a été installé. Le but de ce système est de réaliser et de caractériser les cellules sans passage à l'air. Ce système est constitué de trois boîtes à gants (figure 2.1). Une boîte est dédiée à la réalisation des cellules solaires dans laquelle on a inséré l'enceinte de dépôt (détaillée plus loin) qui était auparavant intégrée dans un châssis d'un système Edwards Auto 306. La boîte située à côté permet de réaliser des électrodes de dispositifs organiques (OLED, OPV,...) avec un évaporateur inséré à l'intérieur. La troisième boîte sert notamment à la caractérisation des cellules solaires.

Ce système de boîte à gants fonctionne sous une atmosphère d'azote qui circule en cycle fermé et en continu dans les trois boîtes. Les deux premières sont alimentées par ce flux d'azote en série, la troisième plus volumineuse est placée en parallèle. Deux unités de purification permettent d'obtenir des concentrations en oxygène et en eau inférieures à 10 ppm. Les entrées ou sorties d'objets se font par sas (5 au total). L'atmosphère dans le système est en légère surpression pour limiter l'entrée d'air par des trous (soudure, joints et gants). La boîte à gants où sont effectuées les caractérisations comporte également un bâti de centrifugation pour élaborer des cellules à base de polymères. Elle est donc équipée d'une unité de filtrage de solvants à charbon actif.

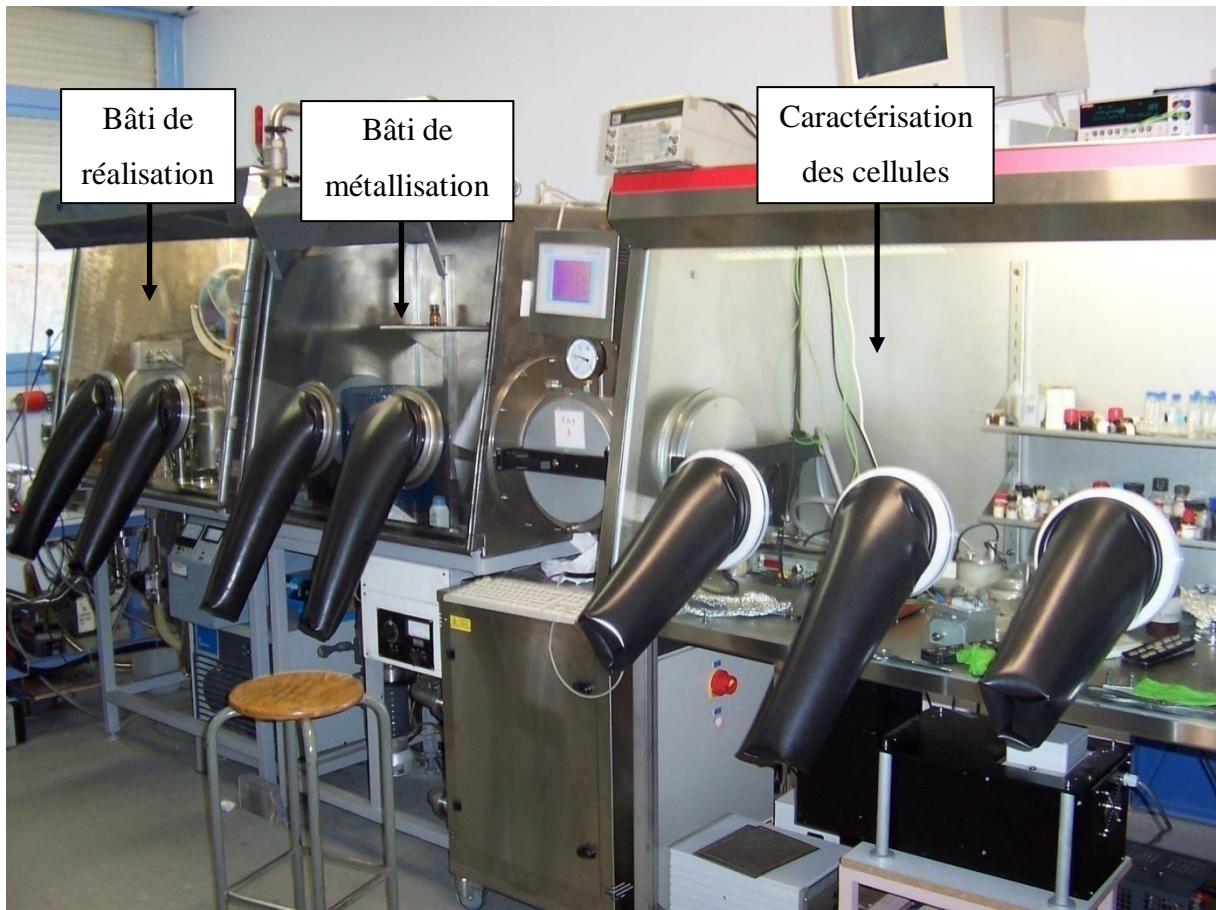


Figure 2.1 : Système de boîtes à gants.

1.2.Enceinte

L'enceinte de réalisation des cellules faisait partie du système Edwards Auto 306 de notre laboratoire. L'installation de cette enceinte dans une boîte à gants a nécessité de réaménager tous les dispositifs de celle-ci : banc de pompage, sources de sublimation, microbalances, obturateurs et porte-substrats.

Le vide pour réaliser les dépôts est obtenu à l'aide d'une pompe primaire (pompe à palettes) et d'une pompe secondaire cryogénique CTI-Cryogenics de Helix Technology Corporation. Cette dernière fonctionne seule après l'obtention du vide primaire, elle permet ainsi d'obtenir un vide sans pollution (pas de remontées d'huile comme avec une pompe à diffusion d'huile ou une pompe turbomoléculaire) de pression d'environ 10^{-6} mbar.

A l'intérieure de l'enceinte se trouvent 3 nacelles en tantale servant à évaporer les matériaux désirés. Elles sont raccordées à des transformateurs dont les puissances sont régulées par un système permettant de contrôler la température (figure 2.2) de chaque nacelle (figure 2.3). Ce système est constitué de sondes de température en platine insérées dans les nacelles (elles sont en contact avec les matériaux à évaporer), d'un régulateur de température Eurotherm 2704 agissant sur des thyristors et de transformateurs. En fonction de la température souhaitée et de la température réelle, le boîtier Eurotherm applique une tension plus ou moins importante à un thyristor branché au transformateur. Le thyristor applique une tension au transformateur selon la tension de commande qu'il reçoit du boîtier Eurotherm.

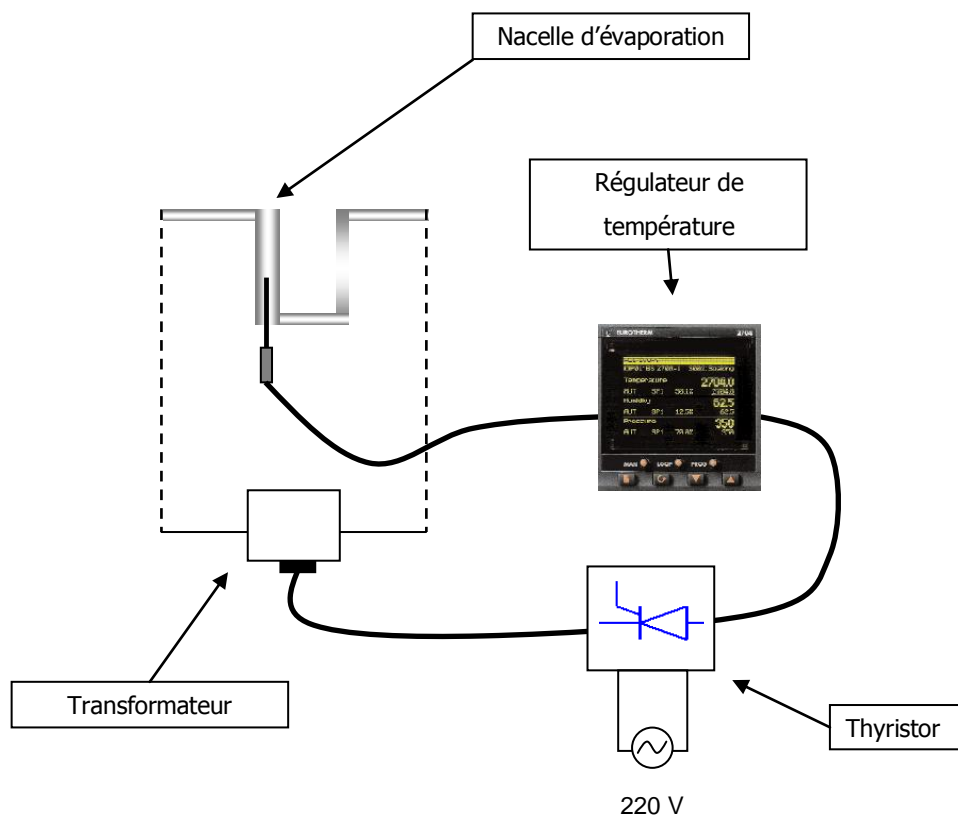


Figure 2.2 : Système de régulation en température.

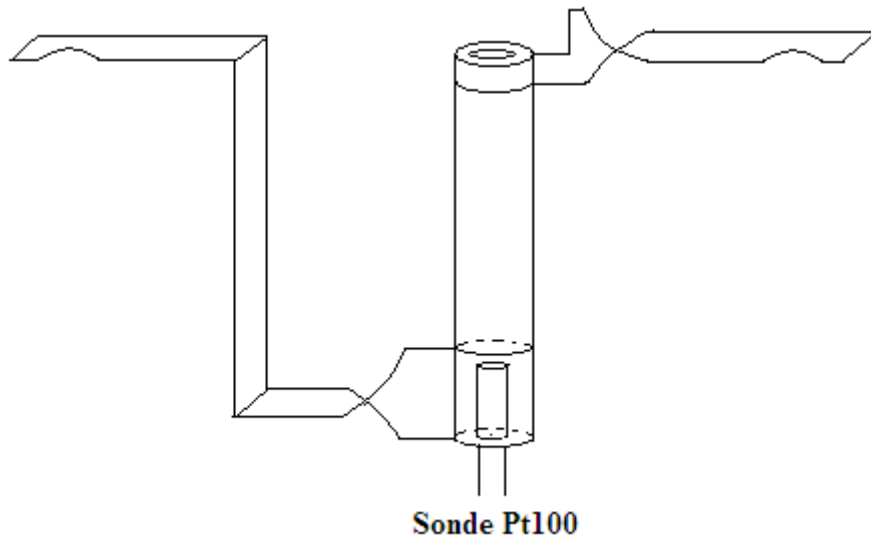


Figure 2.3 : Nacelle d'évaporation

Une nacelle de type bateau en tungstène (Umicore : $32*7*0,1 \text{ mm}^3$) permet de réaliser les cathodes en aluminium des cellules photovoltaïques. Elle est placée dans un tube en acier inoxydable pour ne pas polluer le système d'évaporation situé à côté et pour que celui-ci ne pollue pas le système de métallisation (figure 2.4). La nacelle de ce système est chauffée à l'aide d'un transformateur dont on règle la puissance (pas de régulation en température).

Dans le système Edwards Auto 306, une microbalance à quartz servait à mesurer les vitesses de dépôt des couches organiques ainsi que leurs épaisseurs et deux autres permettaient de mesurer la vitesse de dépôt de chaque matériau [54]. Sur les deux dernières, on s'est rendu compte qu'une seule fonctionnait après l'installation de l'enceinte dans la boîte à gants. Le quartz permettant de mesurer les vitesses et les épaisseurs des couches peut parfaitement remplacer le rôle de ces deux quartz, il suffit de sélectionner la source désirée en masquant l'autre.

Une amélioration majeure a été réalisée sur le système de dépôt en insérant le quartz, qui n'avait pas une grande utilité, dans la chambre de métallisation pour contrôler la vitesse de dépôt et l'épaisseur de la cathode en aluminium (amélioration obtenue sur les performances des cellules solaires détaillée dans le chapitre suivant).

Une autre amélioration a été réalisée sur le système de dépôt. Celle-ci a consisté à modifier l'ensemble porte-substrats, porte-masques et couvercle de la chambre de

métallisation afin de pouvoir réaliser deux cellules solaires sans couper le vide de l'enceinte. Cette amélioration permet de comparer deux cellules solaires possédant des caractéristiques différentes ou identiques (épaisseurs, géométrie de la cathode,...) et ayant subi les mêmes conditions expérimentales : qualité du vide et métallisation (les performances d'une cellule solaire peut varier en fonction de la métallisation (diffusion d'aluminium plus ou moins importante vers la couche active de la cellule)). De plus, l'installation du quartz dans la chambre de métallisation a permis d'améliorer considérablement la reproductibilité qui était faible à cause des métallisations faiblement contrôlées.

Les éléments principaux de l'intérieur de l'enceinte sont présentés en figure 2.4 et une vue d'ensemble de celle-ci est présentée en figure 2.5.

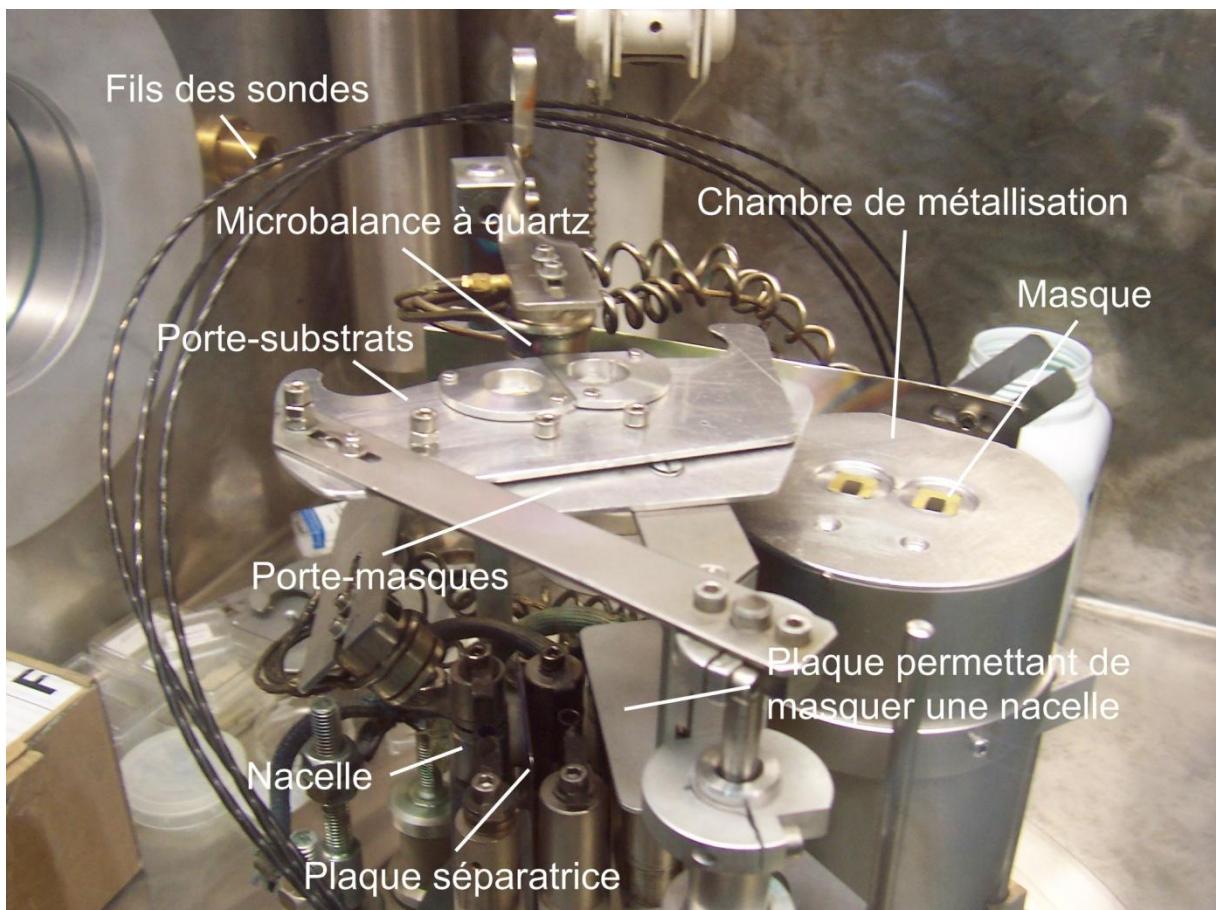


Figure 2.4 : Eléments principaux de l'intérieur de l'enceinte.



Figure 2.5 : Vue d'ensemble de l'intérieur de l'enceinte.

2. Etapes de réalisation des cellules

Afin d'obtenir des cellules photovoltaïques organiques, il est nécessaire d'effectuer différentes étapes. On peut en distinguer trois. La première consiste à obtenir l'anode, la deuxième est le dépôt de PEDOT:PSS (couche interfaciale) à l'aide d'une tournette et la troisième est la réalisation des autres couches par évaporation sous vide. Cette partie présente aussi la méthode utilisée pour calibrer les microbalances à quartz.

2.1. Anode

2.1.1. Matériau

Les anodes des cellules photovoltaïques organiques réalisées sont en ITO (Indium Tin Oxide, Oxyde d'Indium et d'Etain) commercial (Visiontek Systems Ltd) ou du laboratoire. Dans ce dernier cas, l'ITO est obtenu par la technique de pulvérisation par faisceau d'ions (IBS) d'une cible composée de SnO₂ (5 % en masse) et de In₂O₃ (95 % en masse) [56]. Les paramètres du faisceau d'ions (énergie des ions, densité de courant, nature des ions) sont contrôlables de façon indépendante et conditionnent la qualité des films obtenus. De plus, un flux d'oxygène dirigé vers le substrat permet d'ajuster la concentration en oxygène dans le film d'ITO. L'apport d'oxygène permet d'augmenter la transmittance de ces films. Cependant, un flux trop élevé conduit à des couches très oxydées de faible conductivité. Un compromis a été obtenu de manière à réaliser des couches d'ITO avec une transmittance élevée et une conductivité correcte. Ce procédé d'obtention de l'ITO est particulièrement recommandé lors de dépôts sur des substrats souples, la température du substrat ne dépassant pas 90°C. On utilise des anodes réalisées dans notre laboratoire lorsqu'on veut des épaisseurs différentes des épaisseurs commerciales ou lorsqu'on veut réaliser des anodes sur des

substrats souples. La figure 2.6 présente les différents éléments dans l'enceinte de dépôt par IBS.

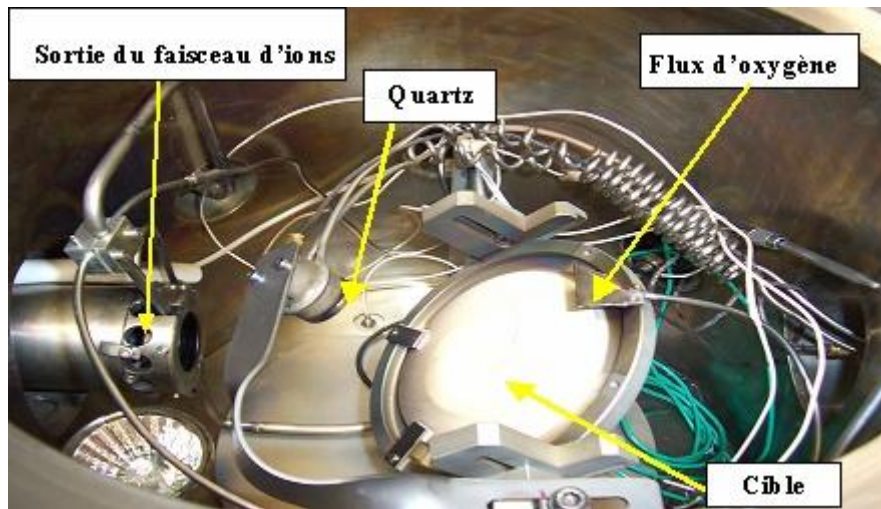


Figure 2.6 : Dispositif de la technique IBS.

2.1.2. Résistance par carré

Les films d'ITO sont caractérisés par leurs résistances par carré. Cette grandeur est en effet plus apte à rendre compte des résistances des électrodes dans les dispositifs réalisés que la conductivité. Elle prend en compte notamment l'épaisseur de l'électrode. La résistance du parallélépipède de la figure 2.7, avec les paramètres précisés sur la figure et un courant parallèle au côté de longueur L , est donnée par :

$$R = \frac{\rho \cdot L}{e \cdot l}$$

Avec $L = l$, la résistance devient la résistance par carré (aussi appelée résistance carrée) qui est donc telle que :

$$R_c = \frac{\rho}{e} \quad (1)$$

(R : résistance (Ω), ρ : résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$), L : longueur du matériau (cm), l : largeur du matériau (cm), e : épaisseur du matériau (cm), R_c : résistance par carré (Ω/\square))

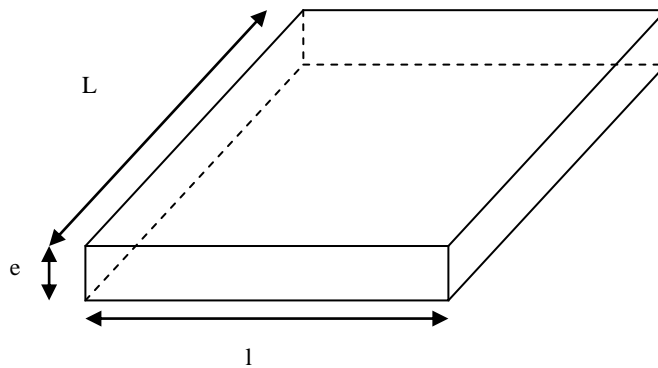


Figure 2.7 : Définition géométrique de la résistance de couche.

Dans notre laboratoire, la résistivité ou la conductivité est obtenue avec un appareil de la marque Jandel Engineering Ltd. qui est constitué de quatre pointes (méthode de Valdès [57]) dont deux sont reliées à un voltmètre Keithley de type 616 et les deux autres sont reliées à un générateur de courant Keithley de type 220. Celui-ci permet d'injecter un courant minimum de 10^{-9} A si la tension à ses bornes est inférieure ou égale à 105 V ; au delà de cette tension l'appareil indique que la tension limite a été dépassée et le courant programmé ne peut pas être imposé. Les pointes sont alignées et la distance entre deux pointes adjacentes est identique pour l'ensemble des pointes. La figure 2.8 présente le principe de la méthode.

La conductivité est obtenue à l'aide de la formule :

$$\sigma = 0,22 * I / (V * e) \quad (2)$$

σ : conductivité ($\Omega.m$)

I : courant (A)

V : tension (V)

e : épaisseur (m)

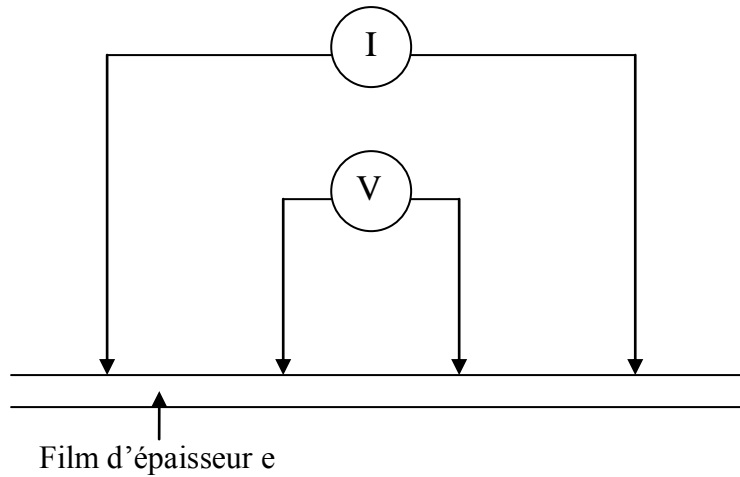


Figure 2.8 : Principe de la mesure de la conductivité.

Pour déterminer la résistance par carré, la valeur de l'épaisseur n'est pas utile avec la méthode des quatre pointes puisqu'en combinant les relations (1) et (2) on obtient :

$$R_c = \frac{V}{0,22 \cdot I}$$

2.1.3. Géométrie des anodes

Le film d'ITO utilisé pour réaliser les étapes suivantes (dépôt de PEDOT:PSS et des autres couches) est constitué de deux parties. La plus grande est l'anode, l'autre partie est une bande favorisant le contact avec la pointe de la cellule de mesures du côté de la cathode. Une représentation du dépôt d'ITO sur chaque substrat est donnée en figure 2.9. Les substrats utilisés sont des morceaux de verre de volume : $12 \cdot 12 \cdot 1,1 \text{ mm}^3$.

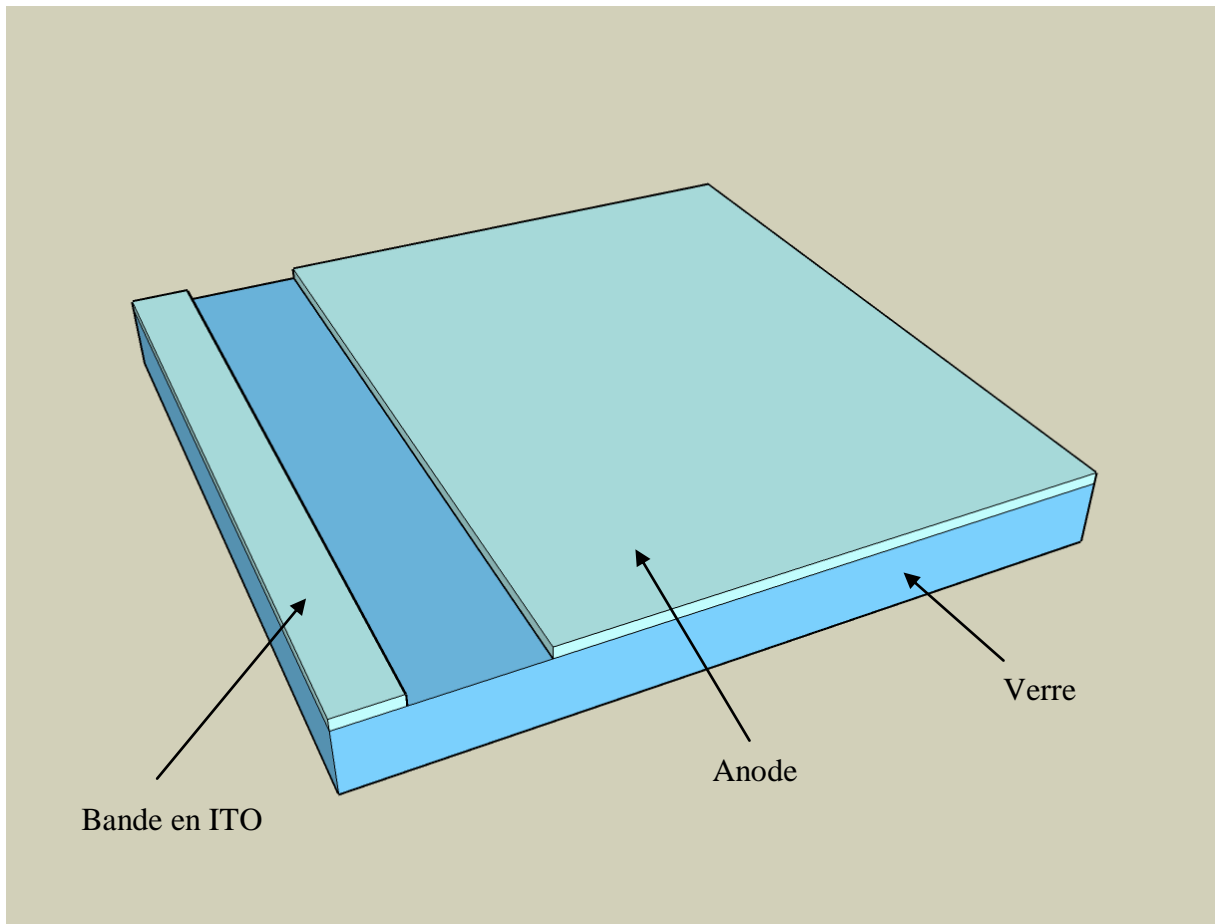


Figure 2.9 : Design de l'anode et de la bande en ITO.

2.1.4. Réalisation de la géométrie des anodes

2.1.4.1. ITO commercial

Les morceaux de verre sont entièrement recouverts d'ITO. Il faut donc procéder à une étape de gravure pour obtenir la géométrie présentée ci-dessus. Cette étape se déroule de la manière suivante :

- Application d'un vernis.
- Découpe du vernis et suppression de celui-ci dans la zone désirée (zone de séparation de la bande en ITO et de l'anode) par une action mécanique (objet pointu).

- Suppression de l'ITO dans la zone non recouverte de vernis par attaque chimique (bain d'HCl à 90°C pendant 3 min).

2.1.4.2. ITO du laboratoire

Le design souhaité est obtenu à l'aide d'une mince plaque métallique plaquée contre les substrats en verre lors du dépôt et usinée de manière à masquer les zones où on ne veut pas d'ITO.

2.1.5. Préparation des anodes (nettoyage)

Avant de procéder à l'étape suivante (dépôt de PEDOT:PSS), l'anode doit être nettoyée afin d'éliminer une partie des molécules adsorbées (CO_2 , O_2 , H_2O ,...), les traces de gras éventuelles et certaines molécules qui ont réagi avec l'ITO à la surface. La procédure est la suivante :

- Nettoyage des traces de gras avec de l'acétone et un chiffon.
- Utilisation de bains à ultrasons d'acétone puis d'éthanol et enfin d'eau désionisée (5 min pour chaque bain et rinçage à l'eau désionisée après le bain d'acétone et celui d'éthanol).
- Séchage sous flux d'azote.
- Utilisation d'un nettoyeur UV-Ozone (UVO-Cleaner de Jelight Company, inc.) pendant 10 minutes.

2.2. Couche de PEDOT:PSS

Une couche de PEDOT:PSS est ensuite déposée sur chaque échantillon. Cette couche permet de limiter les courts-circuits dus à la rugosité de l'ITO (la rugosité de la couche obtenue est plus faible que celle de l'ITO), de limiter la diffusion d'oxygène de l'ITO vers la couche active et présente un niveau HOMO davantage favorable à l'extraction des trous de la couche active. Cette couche est réalisée à l'aide d'une tournette dont les paramètres (accélération, vitesse, durée de rotation) ont été optimisés de manière à obtenir une épaisseur de PEDOT:PSS de 30 nm. Ces paramètres figurent dans le tableau 2.1 ci-dessous :

Epaisseur du film de PEDOT:PSS (nm)	30
Accélération ($\text{tr.min}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	8000
Vitesse (tr.min^{-1})	5000
Durée (s)	50

Tableau 2.1 : Paramètres de la tournette pour réaliser les films de PEDOT:PSS.

Après le nettoyage de l'anode, l'échantillon est placé sur la tournette. Le PEDOT:PSS est appliqué sur l'échantillon goutte par goutte à l'aide d'une seringue en plastique équipée d'un filtre. Le filtre permet de supprimer les agrégats de PEDOT:PSS. Lorsque la surface est recouverte de PEDOT:PSS, la tournette est actionnée. Les zones où il ne faut pas de PEDOT:PSS (figure 2.10) sont nettoyées à l'éthanol. On place ensuite l'échantillon sur la plaque chauffante situé dans une boîte à gants pendant une heure à 100 °C pour évaporer le solvant (eau).

L'échantillon obtenu est prêt à être introduit dans la boîte à gants et disposé sur le porte-échantillon de l'enceinte à évaporation sous vide.

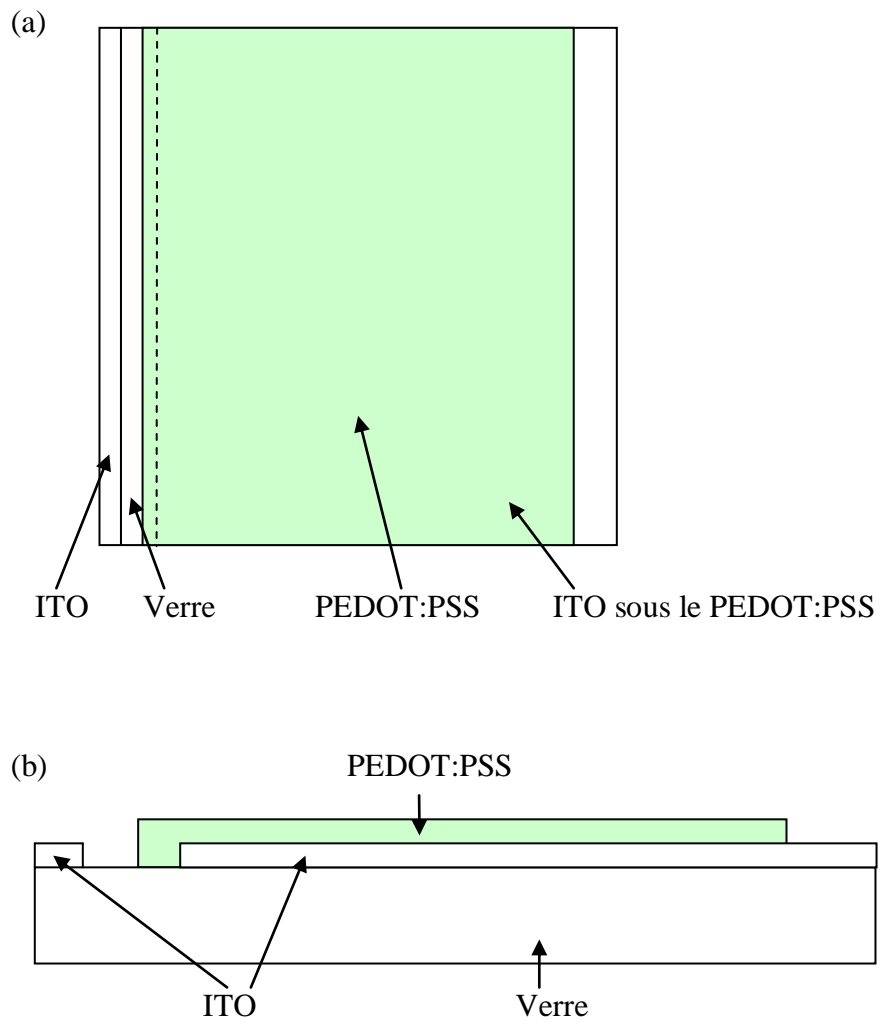


Figure 2.10 : Vue de dessus (a) et vue en coupe (b) de l'échantillon avant le dépôt de la couche active.

2.3.Dépôt des couches organiques et réalisation de la cathode

Avant chaque réalisation de cellule, le quartz de la microbalance des dépôts organiques est nettoyé et la nacelle de la chambre de métallisation est remplacée par une nouvelle nacelle chargée en aluminium. En effet, une nacelle qui a déjà servi peut être fissurée ou se fissurer (contrainte engendrée par l'aluminium sur la nacelle lors du refroidissement et diffusion d'atomes d'aluminium dans la nacelle). On procède également à la recharge en produit à évaporer de chaque source. On place l'échantillon sur le porte-échantillon, puis on procède à la mise sous vide du système à évaporation pour obtenir une pression de 10^{-6} mbar.

2.3.1. Couches organiques

Lorsque la pression de 10^{-6} mbar est atteinte, on augmente progressivement la température de la nacelle qui contient le produit à évaporer. Après avoir réglé la température, le cache de l'échantillon est retiré pour réaliser le dépôt. La vitesse de dépôt peut être réglée en cours de dépôt par modification de la température de la nacelle.

De plus, on peut obtenir un mélange de molécules de deux produits différents. Pour cela, on procède à une coévaporation. Dans ce cas, les températures des nacelles sont réglées de manière à obtenir pour chaque produit la vitesse d'évaporation désirée. Le rapport des vitesses d'évaporation mesurées avec la microbalance à quartz de mesures des épaisseurs des films (cf. 1.2. Enceinte) déterminent les concentrations des différents types de molécules du film. On caractérise les films selon le rapport de ces concentrations exprimées en masse ou en volume. Il est difficile de connaître les masses volumiques des matériaux déposés car celles-ci dépendent des vitesses de dépôt. La connaissance de la masse volumique permet de transformer une vitesse de dépôt exprimée en nanomètre par seconde en vitesse de dépôt exprimée en molécule par seconde [54].

On peut également réaliser une couche active multicouche : un obturateur permet alors de sélectionner successivement les sources des produits qui constituent la multicouche.

2.3.2. Cathode

L'échantillon est placé sur le porte-masque de la chambre à métallisation en faisant pivoter le porte-échantillon (figures 2.4 et 2.5). Le masque de la chambre permet de définir la surface active. La vitesse de dépôt est contrôlée par quartz depuis son installation. Avant, on déposait l'aluminium jusqu'à l'obtention d'un dépôt brillant sur l'enceinte (méthode faiblement reproductible). Après cette opération, la réalisation de la cellule photovoltaïque est terminée. Une vue en coupe et une vue en perspective d'une cellule photovoltaïque sont présentées en figure 2.11 et 2.12 respectivement.

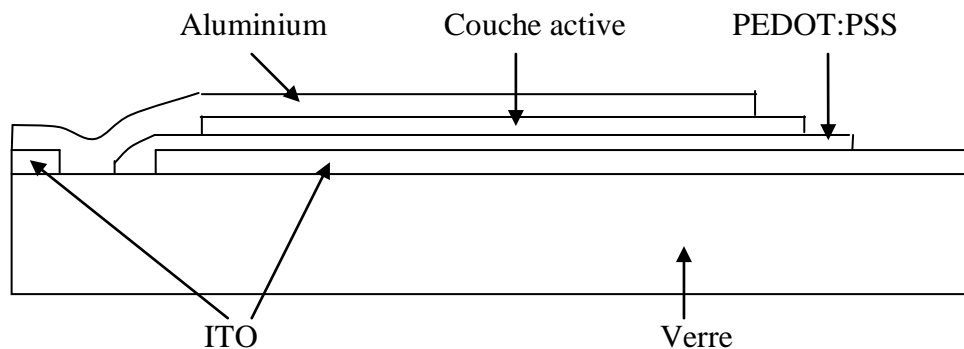


Figure 2.11 : Vue en coupe d'une cellule photovoltaïque organique.

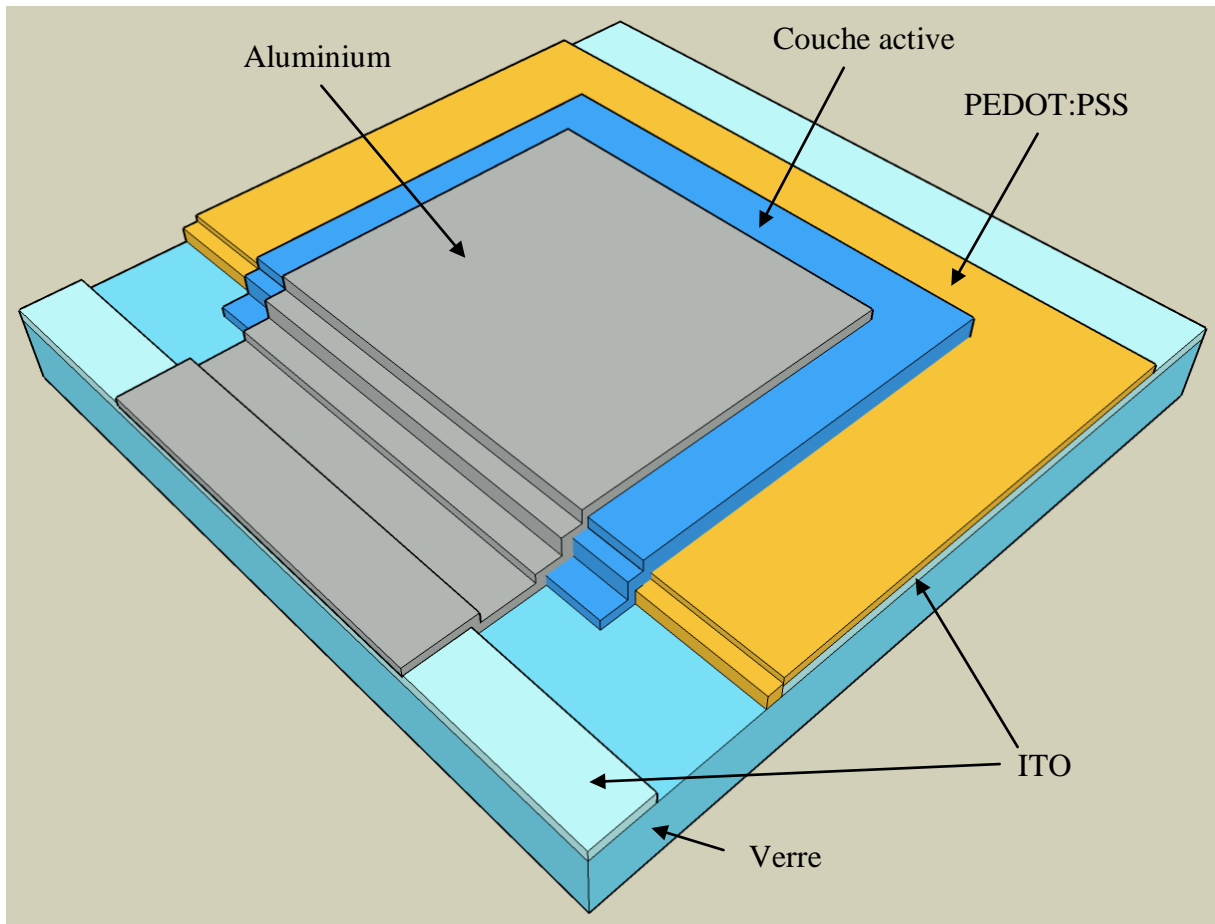


Figure 2.12 : Vue en perspective d'une cellule photovoltaïque organique.

2.4. Calibrage des quartz

On place un morceau de silicium (un morceau de silicium est utilisé parce que la rugosité de celui ci est faible) sur le porte-substrat. On dépose une certaine épaisseur de matériau et on mesure l'épaisseur obtenue à l'aide d'un profilomètre. L'épaisseur indiquée à la fin du dépôt par la microbalance à quartz et l'épaisseur mesurée avec le profilomètre permettent d'obtenir un facteur de conversion appelé tooling factor :

$$TF = \frac{T_m}{T_{ind}}$$

TF : tooling factor

T_m : épaisseur mesurée

T_{ind} : épaisseur indiquée

Lorsqu'on veut déposer une certaine épaisseur, l'épaisseur indiquée par la microbalance est l'épaisseur souhaitée divisée par le tooling factor.

3. Appareils de caractérisation

3.1. Profilomètre

Un profilomètre est un appareil qui permet d'obtenir le relief d'un échantillon. En se plaçant sur une marche (matériau + substrat / substrat), on peut alors obtenir l'épaisseur d'un film. Le profilomètre à notre disposition est un profilomètre mécanique de type Dektak II A de la marque Sloan Technology (figure 2.13). Il possède une gamme de mesure allant de 200 Å à 65 microns avec une précision de 5 Å. Une platine motorisée déplace l'échantillon sous le stylet à pointe diamantée pour réaliser la mesure, elle peut se déplacer sur une longueur allant de 50 microns à 30 mm. Les déplacements verticaux du stylet sont convertis en tensions électriques par un transformateur différentiel. Le profilomètre utilise un convertisseur analogique/numérique pour stocker les résultats. Les informations enregistrées sont affichées sur l'écran vidéo, elles peuvent être manipulées puis imprimées.

Cet appareil n'est pas adapté aux matériaux organiques, la pointe raye l'échantillon lors de la mesure et fausse donc celle-ci dans les conditions normales d'utilisation de l'appareil. Cependant, en réglant la force d'appui de la pointe au minimum, on peut réaliser des mesures tout à fait comparables à celles obtenues avec un microscope à force atomique (appareil fonctionnant sur le même principe mais la pointe et la force d'appui sont beaucoup plus petites). La contre partie de ce réglage implique de régler à nouveau la force d'appui après une baisse de température de quelques degrés. En effet, cette force assurée par un système de ressorts est tellement faible que la dilatation thermique des ressorts suffit à dévier la pointe de sa position d'équilibre.



Figure 2.13 : Profilomètre Dektak II A.

3.2.Spectromètre UV-visible

Les spectres de transmission ou d'absorption sont obtenus à l'aide 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 1 nm.

3.3.Simulateur solaire

Les cellules photovoltaïques réalisées sont caractérisées avec un simulateur solaire SolarConstant 575 PV fournis par la marque Atlas. Il est équipé d'une lampe HMI (lampe à arc contenant des halogénures ainsi que quelques métaux). Cette technologie de lampe est très utilisée pour les prises de vue au cinéma, pour éclairer les terrains de sports et les routes notamment. La figure 2.14 présente un comparatif grossier des spectres du simulateur et AM1.5G. L'annexe est consacrée à une présentation plus approfondie (distribution de la puissance en sortie du simulateur, spectre et éclairage) et aux méthodes d'étalonnage.

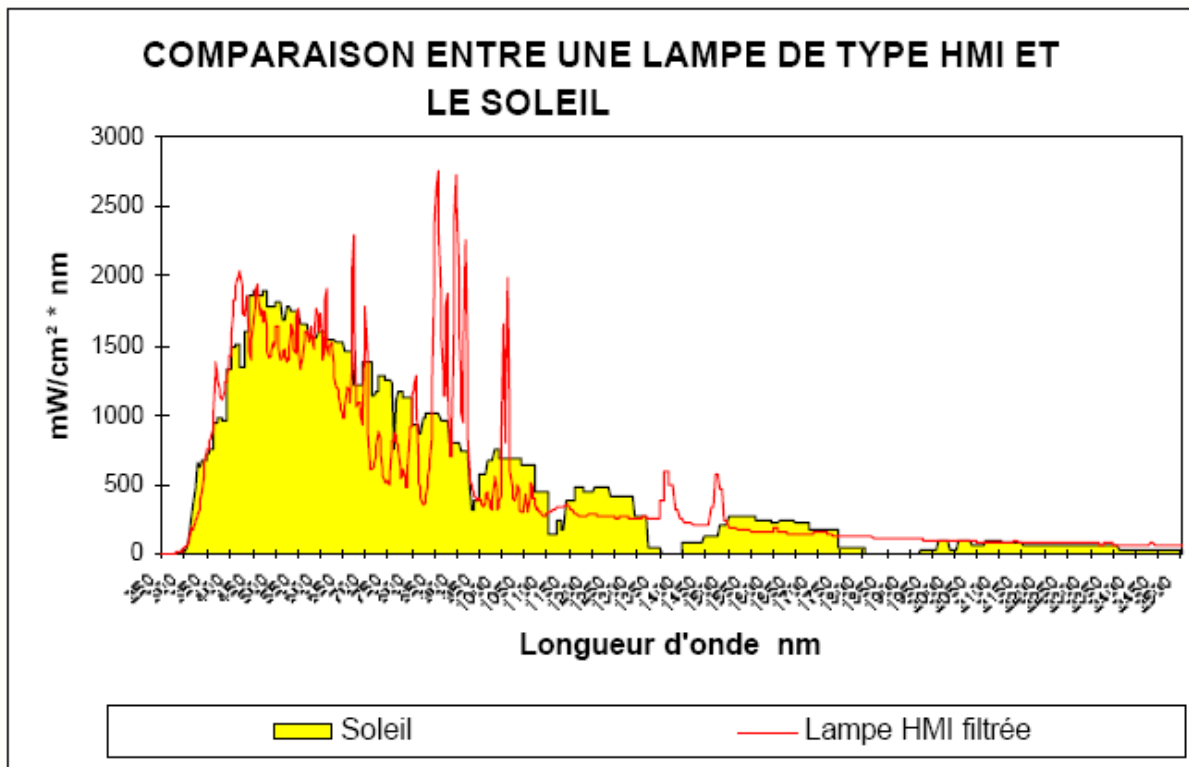


Figure 2.14 : Spectres du simulateur et AM1.5G.

3.4.Appareil d'acquisition des caractéristiques I(V)

Les mesures des caractéristiques I(V) sont obtenues avec un générateur de tension et mesureur de courant Keithley 2400. Le schéma de configuration d'un tel appareil est présenté en figure 2.15. L'appareil balaye le domaine de tension [- 0,5 V ; 1 V] par pas de 0,01 V en commençant par 1 V et mesure le courant correspondant à chaque tension appliquée à la cellule. Cet appareil est contrôlé par ordinateur.

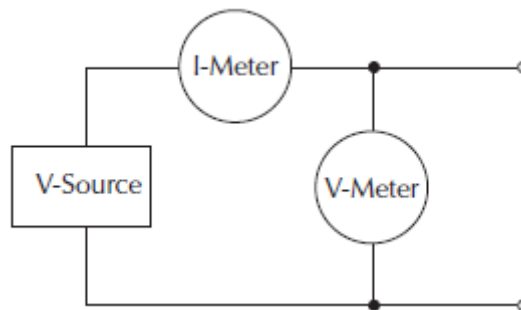


Figure 2.15 : Schéma de configuration de l'appareil d'acquisition des caractéristiques I(V).

Pour réaliser les mesures, la cellule solaire est insérée dans la cellule de mesures. Cette cellule possède deux pointes, une pour chaque électrode. Elle est constituée d'une partie inférieure qui possède le système à pointes et d'une partie supérieure (couvercle) permettant de masquer la lumière venant de l'environnement. L'appareil d'acquisition est relié à cette cellule par deux prises bananes. La figure 2.16 présente la cellule de mesures.

Une caractéristique I(V) est réalisée tout d'abord sans éclairage en plaçant la cellule de mesures sur une surface plane et opaque (fond de la boîte à gants). Les autres caractéristiques sont obtenues sous différents éclairages en plaçant la cellule de mesures sur le simulateur et en utilisant des filtres. Ceux-ci sont des grilles métalliques et possèdent les transmissions :

- filtre 1 : 81 %
- filtre 2 : 69 %
- filtre 3 : 61 %

Les éclairagements de caractérisation utilisés sont :

- sans filtre : 100 mW/cm²
- filtre 1 : 81 mW/cm²
- filtre 1 + filtre 2 : 56 mW/cm²
- filtre 1 + filtre 2 + filtre 3 : 35 mW/cm²

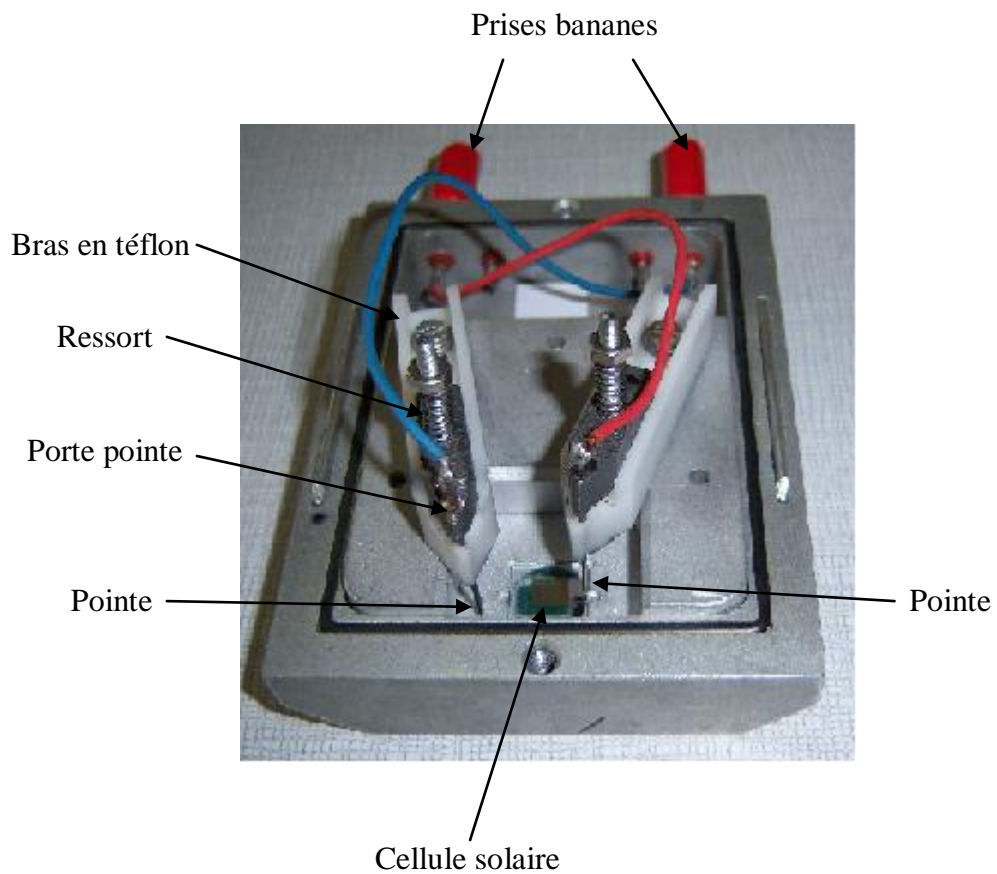


Figure 2.16 : Cellule de mesures

3.5. Système avec détecteur synchrone pour les mesures de spectres d'IPCE

Le rendement quantique externe (IPCE) est mesuré en fonction de la longueur d'onde afin d'obtenir un spectre appelé spectre d'IPCE. Le système qui permet de réaliser ces mesures est constitué d'un détecteur synchrone SR530 (Stanford Research Systems), d'une lampe tungstène-halogène de 250 W et d'un monochromateur SpectraPro 2150i (ACTON) à double réseau.

3.5.1. Détecteur synchrone

On utilise un détecteur synchrone car le courant délivré par la cellule (courant très faible de l'ordre du nA ou du μA car la cellule reçoit un faisceau quasi monochromatique) est masqué par le bruit (bruit dû au réseau électrique ($f = 50 \text{ Hz}$) notamment) dans le cas d'un détecteur classique (Keithley 2400).

Un détecteur synchrone permet de mesurer des signaux (tensions ou courants) qui peuvent être mille fois inférieurs au bruit. Un exemple du principe de fonctionnement d'un tel appareil est présenté sur la figure 2.17. Dans cet exemple, l'appareil mesure la tension aux bornes d'une résistance de $0,1 \Omega$ parcouru par un courant de $1 \mu\text{A}$, la tension résultante de 100 nV est masquée par le bruit dû au secteur notamment qui peut être facilement mille fois supérieur à la tension à mesurer. L'appareil mesure la fréquence du générateur (fréquence de référence (f_r)) du circuit expérimental afin de supprimer celles qui en sont éloignées par un filtre passe bas. C'est la raison pour laquelle il est préférable d'avoir une fréquence de signal à mesurer éloignée de celles du bruit (figure 2.18).

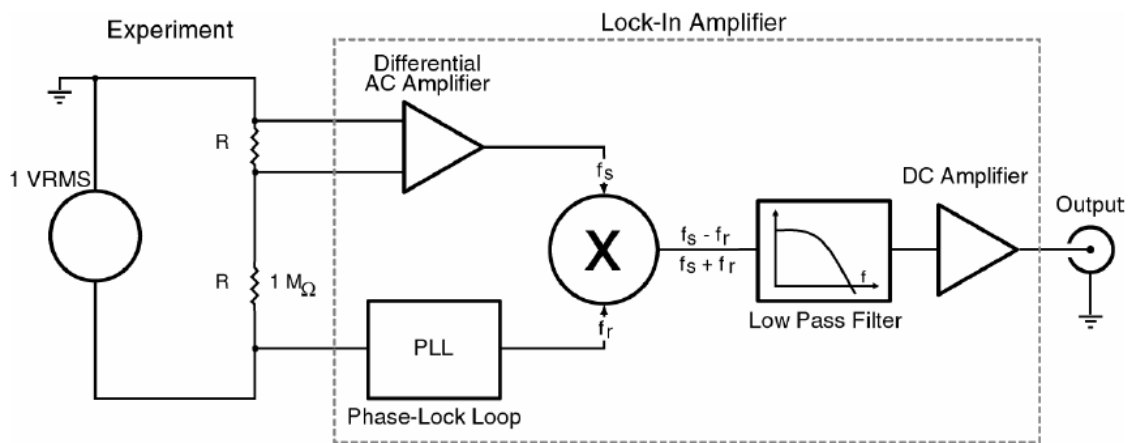


Figure 2.17 : Principe de fonctionnement d'un détecteur synchrone.

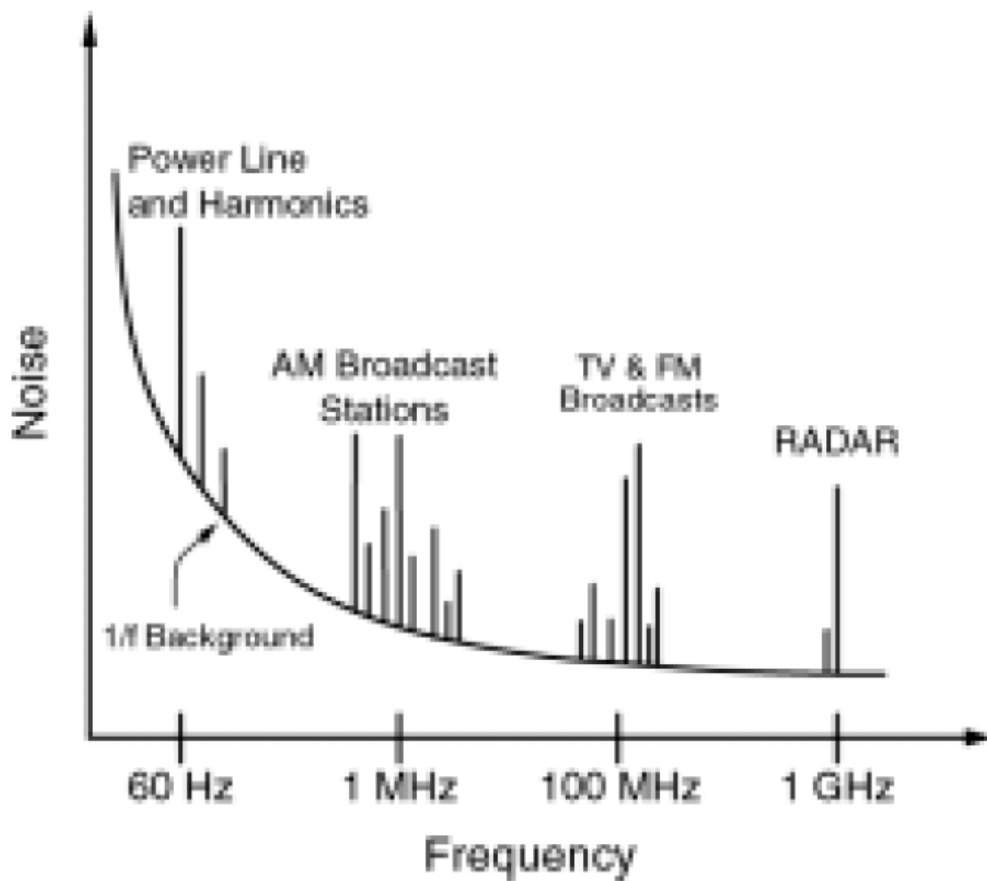


Figure 2.18 : Spectre du bruit pouvant perturber les appareils selon leurs gammes de mesures.

Dans notre cas, la fréquence de référence est celle de la puissance lumineuse en sortie de fibre optique hachée (figure 2.19). Elle est de 80 Hz, elle est supérieure à celles du bruit de basses fréquences dû au secteur et n'est pas trop élevée pour limiter au maximum les effets de la fréquence du hacheur (nous verrons dans le chapitre 5 que le spectre d'IPCE dépend de cette fréquence).

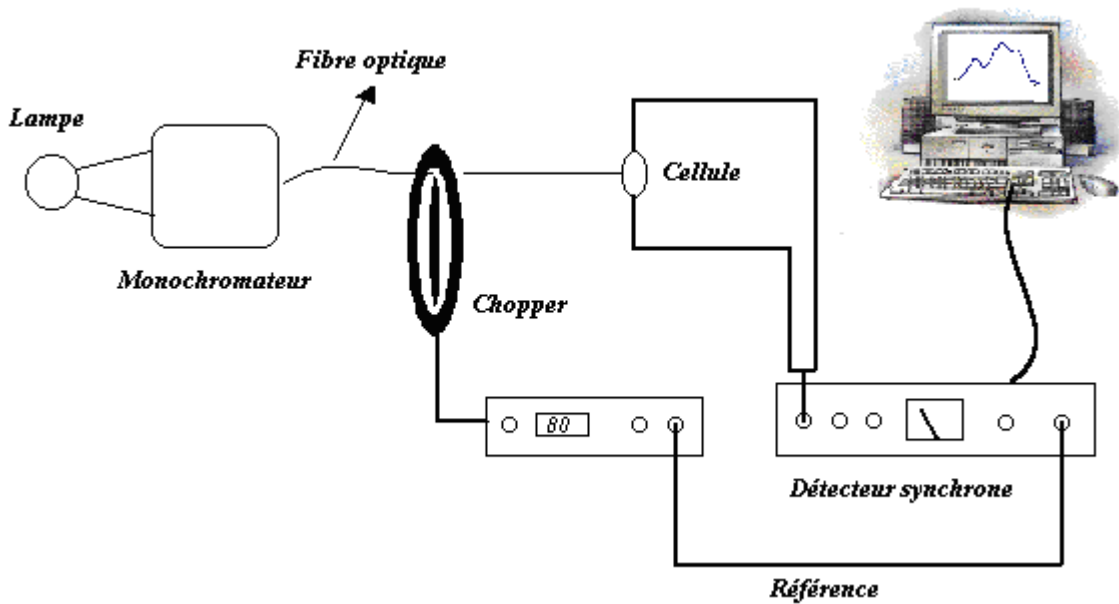


Figure 2.19 : Système de mesures des spectres d'IPCE.

3.5.2. Monochromateur

Le schéma du monochromateur SpectraPro 2150i à double réseau de la marque ACTON est présenté en figure 2.20. Il est constitué de miroirs et d'un double réseau de diffraction.

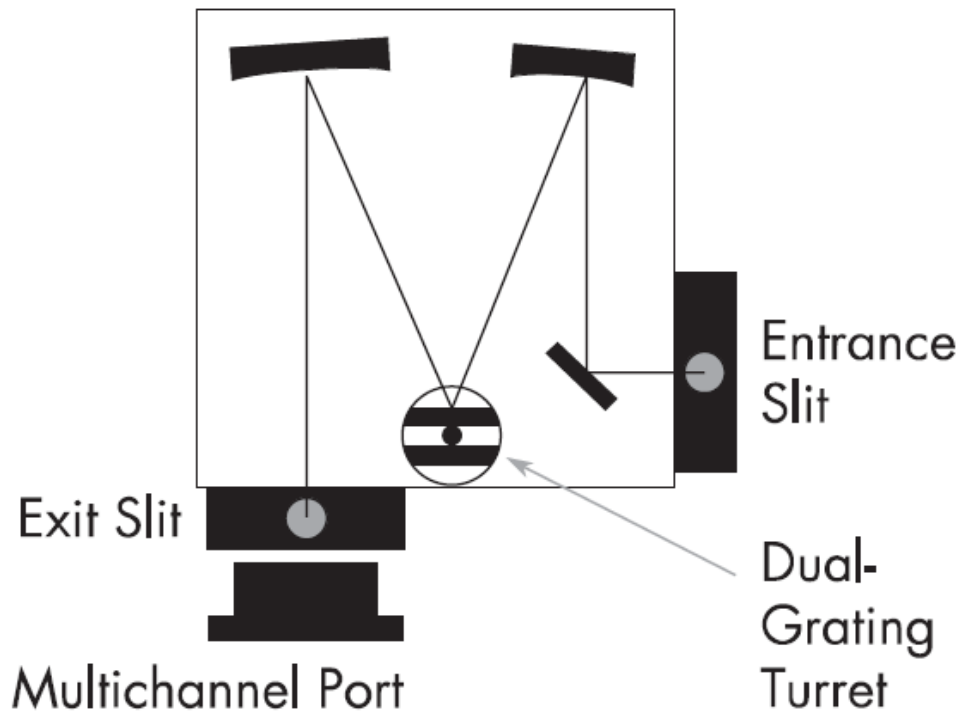


Figure 2.20 : Schéma du monochromateur SpectraPro 2150i.

3.5.3. Méthode d'acquisition des spectres d'IPCE

Pour obtenir le spectre d'IPCE, il est nécessaire de connaître la puissance reçue par la cellule solaire. Pour cela, on place une photodiode (Centronic OSD15-5T) dans un support (support vu précédemment pour réaliser les caractéristiques $I(V)$) et on effectue une acquisition avec le système. La sensibilité de la photodiode connue permet d'obtenir la puissance pour chaque longueur d'onde. On remplace ensuite la photodiode par la cellule solaire dans le support, l'acquisition du courant en fonction de la longueur d'onde permet de calculer le spectre d'IPCE.

Comme dans le cas du simulateur solaire, il a fallu adapter le système de mesures d'IPCE à la boîte à gants. Pour cela, le support du hacheur et de la cellule de mesures a dû être modifié. La figure 2.21 présente ce dispositif.

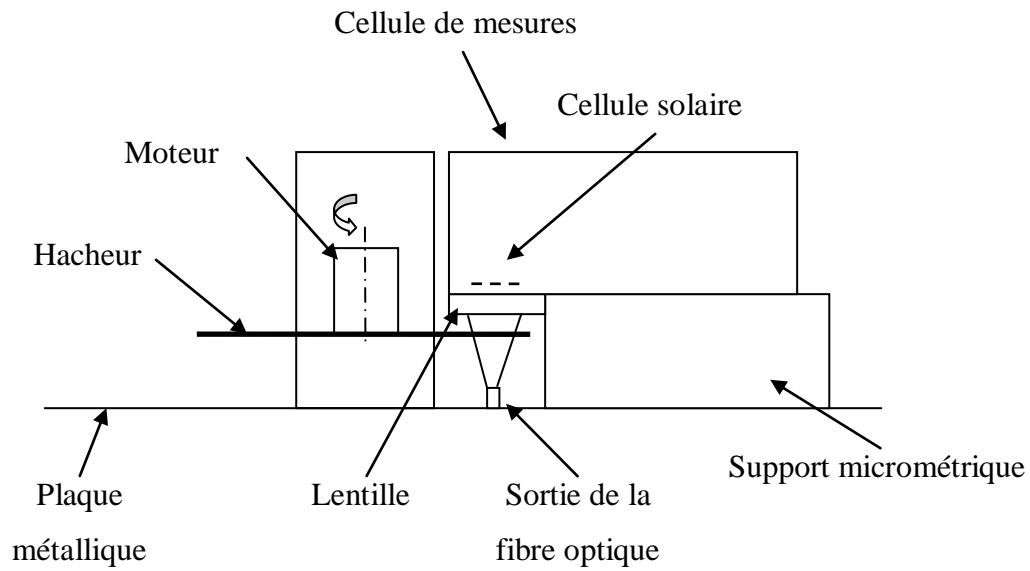


Figure 2.21 : Schéma du montage du hacheur et du support de mesures d'IPCE.

Chapitre III. Résultats obtenus avec les cellules photovoltaïques organiques réalisées

1. Matériaux utilisés

1.1. Anode

Les anodes sont en ITO commercial ou du laboratoire. Les anodes en ITO commercial (Visiontek Systems Ltd) ont une épaisseur de 150 nm et celles du laboratoire ont une épaisseur de 100 nm. Dans la suite, il n'est pas précisé explicitement l'utilisation de l'ITO commercial ou celui du laboratoire. Il s'agit de l'ITO commercial lorsque l'épaisseur d'ITO est de 150 nm et il s'agit de l'ITO du laboratoire lorsque l'épaisseur de ce matériau est de 100 nm.

1.2. Couches d'interface

La couche de PEDOT:PSS (poly(3,4-éthylènedioxythiophène)-poly(styrènesulfonate)) est réalisée avec une tournette en utilisant une solution filtrée de PEDOT:PSS de type Baytron PH produit par HC Stark GmbH. Cette couche est utilisée pour diminuer les courts-circuits

dus à la rugosité de l'ITO. De plus, le niveau HOMO du PEDOT:PSS est plus proche du niveau HOMO du CuPc que du niveau de Fermi de l'ITO. Il permet ainsi d'obtenir une barrière de potentiels plus faible favorable à une meilleur résistance série.

La Bathocuproïne (BCP) servant à réaliser la couche d'interface couche active/cathode, provient de chez Aldrich. Ce matériau est reçu sous forme de poudre et est chargé dans la nacelle sans purification. La réalisation de cette couche intervient avant le dépôt de l'aluminium. Elle permet de limiter la diffusion d'aluminium vers la couche active et bloque les excitons [58]. Les caractéristiques de ce matériau sont présentées dans le tableau 3.1.

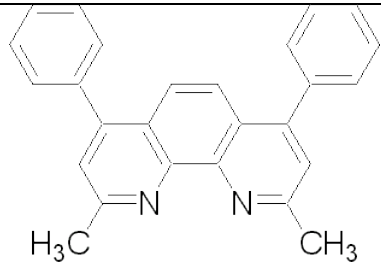
Nom	BCP
Nom complet	Bathocuproïne
Formule chimique	$C_{26}H_{20}N_2$
Formule topologique	
Masse molaire	$360,45 \text{ g.mol}^{-1}$
Pureté	98 %
Fabricant	Sigma-Aldrich

Tableau 3.1 : Caractéristiques de la bathocuproïne.

1.3.Couche active

Les cellules photovoltaïques organiques sont réalisées avec des couches actives composées de CuPc et de C_{60} . Ces matériaux sont fournis par les fabricants sous forme de poudre et sont insérés sans purification dans les nacelles (sauf pour l'étude comparative de cellules réalisées avec des matériaux purifiés et non purifiés). Les caractéristiques de ces matériaux sont présentées dans le tableau 3.2.

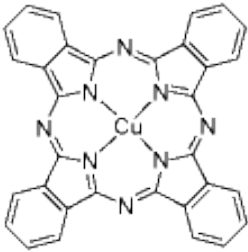
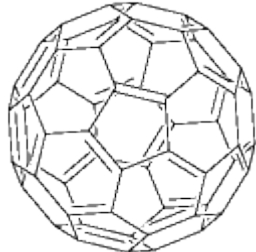
Nom	CuPc	C ₆₀
Nom complet	Phtalocyanine de cuivre	Buckminsterfullerene
Formule chimique	C ₃₂ H ₁₆ N ₈ Cu	C ₆₀
Formule topologique		
Masse molaire	575,5 g.mol ⁻¹	720,64 g.mol ⁻¹
Pureté	99,5 %	99,9 %
Fabricant	Sigma-Aldrich	MER Corporation

Tableau 3.2 : Caractéristiques des matériaux de la couche active.

1.4.Cathode

L'aluminium utilisé pour réaliser la cathode provient de Goodfellow et possède une pureté de 99,95 %. Il est vendu sous la forme d'une bobine de fil. Quelques centimètres de celui-ci sont enroulés à l'aide d'une pince puis attachés sur la nacelle d'évaporation.

1.5.Niveaux énergétiques

Le diagramme de bandes d'une structure à hétérojonction bicouche composée des différents matériaux présentés ci-dessus est en figure 3.1 [34]. Il est constitué des niveaux HOMO et LUMO de la CuPc, du C₆₀ et de la BCP, du niveau HOMO du PEDOT:PSS et des niveaux de Fermi des électrodes.

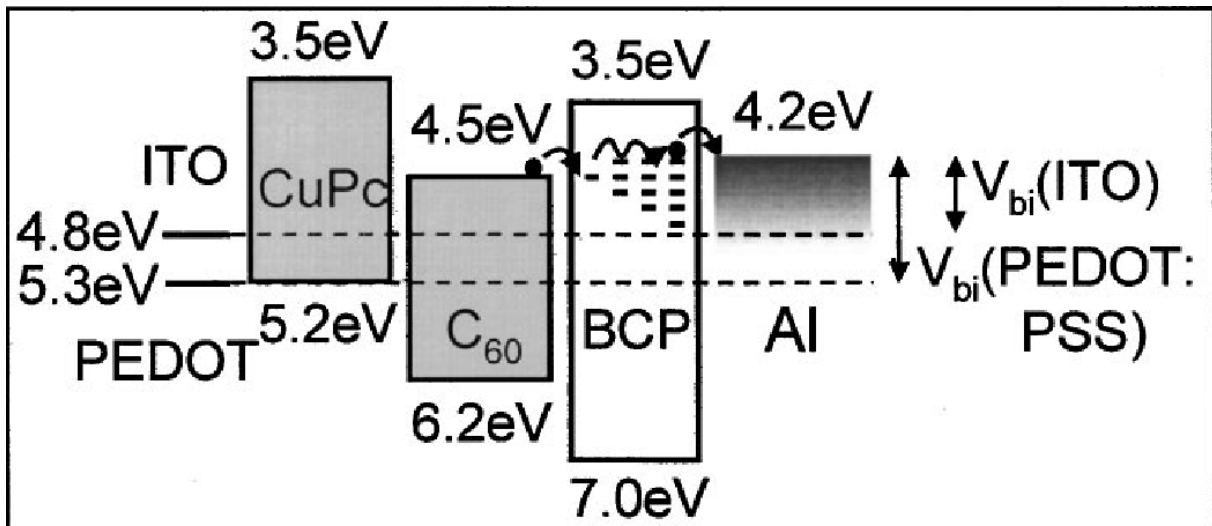


Figure 3.1 : Diagramme de bandes d'une structure à hétérojonction bicouche.

2. Etude de structures de cellules photovoltaïques

2.1.Introduction

Notre laboratoire étudie les cellules solaires organiques à base de petites molécules organiques depuis de nombreuses années (2002) et le travail exposé ici est la suite de deux thèses qui ont été précédemment effectuées au laboratoire [54,55]. Plusieurs structures de couche active ont été étudiées : hétérojonction planaire obtenue par sublimation successive des matériaux [58,59,60], hétérojonction de volume obtenue par co-sublimation des matériaux [59,61,62] et une structure alternative qui consiste en une succession de très fines couches donneur-accepteur qui s'interpénètrent par suite de la porosité de ces couches [60,61,62], que nous appellerons structure multicouche. Avec ces structures, plusieurs couples de molécules donneur-accepteur ont été également étudiés : CuPc-C₆₀, ZnPc-C₆₀, oligomères de thiophènes-C₆₀, ainsi que CuPc-parylène.

Dans le cadre de ces précédentes études au laboratoire, il a toujours été constaté que les meilleurs rendements n'étaient pas obtenus avec les hétérojonctions de volume, comme cela a aussi été observé dans le cas de cellules réalisées par épitaxie par jet moléculaire (molecular beam epitaxy MBE) à l'Imperial College [63,64]. Cette particularité a été attribuée, dans le cas des études au laboratoire, au caractère plus amorphe des couches co-évaporées, avec des domaines moins cristallins qui finalement seraient plus sensibles aux dégradations provenant de la diffusion de l'oxygène et de l'eau dans ces dispositifs [61,62].

Afin d'améliorer les rendements des cellules à base de CuPc et de C₆₀, le concept d'hétérojonction de volume entre deux couches organiques pures (ITO/PEDOT:PSS/CuPc/CuPc:C₆₀/C₆₀/BCP/Al) a été introduit il y a quelques années. Le but de cette structure est de combiner le bon transport de charges de la structure bicouche et la grande interface de l'hétérojonction de volume permettant d'augmenter le nombre d'excitons séparés par rapport à une structure bicouche. Ce concept a été validé essentiellement dans le cas des cellules à base de petites molécules [18,63,64]. Il est en effet très difficile dans le cas des hétérojonctions polymères-PCBM de réaliser de telles structures, du fait du procédé de fabrication par voie humide.

Cette structure avait également été réalisée dans le laboratoire à l'époque où il n'y avait pas de système de boîtes à gants mais elle avait montré des performances inférieures à celles de l'hétérojonction planaire simple, ainsi qu'à celles de la structure bicouche planaire [54].

Il nous a paru important, lors de la mise en service de notre banc d'élaboration des cellules sous boîte à gants, d'étudier ce type de structure, afin d'obtenir de forts rendements et de vérifier l'hypothèse qui avait été formulée lors des travaux précédents quant à la plus grande sensibilité des hétérojonctions de volume à l'air ambiant. Les influences sur les performances des épaisseurs des couches et du rapport volumique de l'hétérojonction de volume ont été étudiées. Les résultats sont présentés dans le paragraphe 2.4.

Tout d'abord il était important d'avoir un repère par rapport aux études antérieures. Nous avons donc réalisé deux cellules, l'une à hétérojonction bicouche, avec la même structure optimisée par W. Hojeij lors de sa thèse et montrant un rendement proche de 2 %,

ainsi qu'une structure multicouche similaire à celle élaboré par B. Brousse, et qui semblait plus prometteuse qu'une hétérojonction de volume [60].

L'hétérojonction de volume sans couche pure n'a pas été retenue car de nombreux travaux ont démontré qu'elle est moins efficace [63,64].

2.2.Hétérojonction bicouche

D'après des travaux réalisés [34,55], la structure à hétérojonction bicouche semble conduire à de bonnes performances (c'est pourquoi celle-ci a été sélectionnée pour réaliser l'étude comparative).

La structure de la cellule est : ITO(100 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(25 nm)/C₆₀(40 nm)/BCP(2,5 nm)/Al. Elle est identique à celle optimisée par W. Hojeij [55]. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.3 et en figure 3.2.

Eclairement (mW/cm ²)	V _{co} (V)	I _{cc} (mA)	J _{cc} (mA/cm ²)	FF	R _s (Ohm)	R _p (Ohm)	Rendement (%)
200	0,45	2,17	8,69	0,35	109	438	0,69

Tableau 3.3 : Paramètres de la cellule photovoltaïque possédant la structure ITO(100 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(25 nm)/C₆₀(40 nm)/BCP(2,5 nm)/Al.

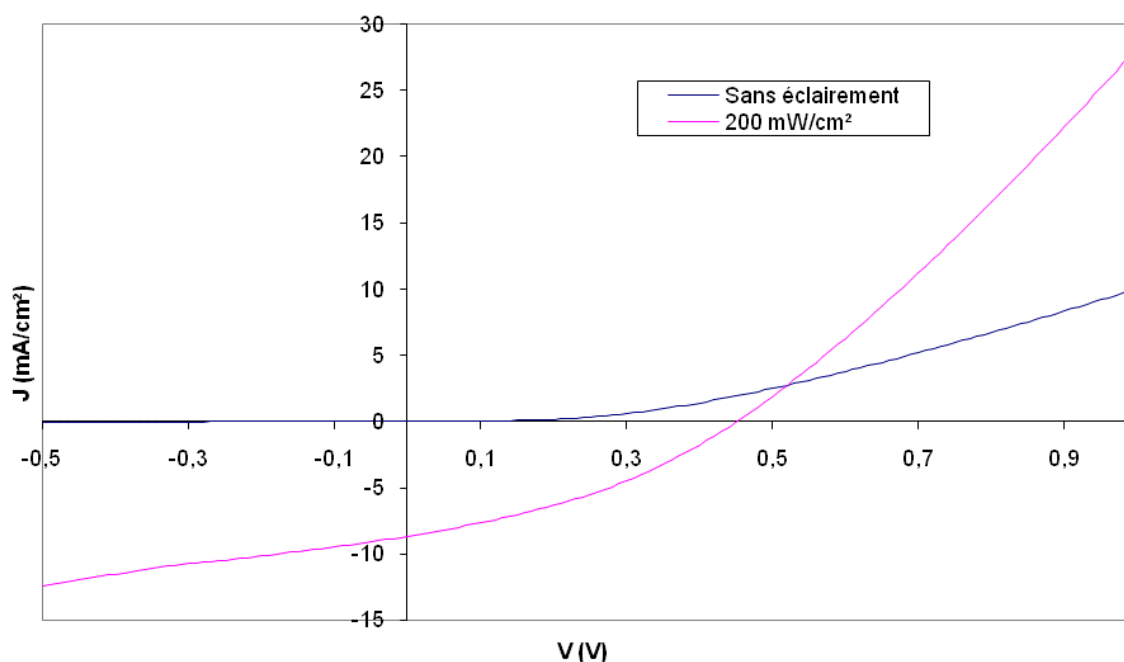


Figure 3.2 : Caractéristiques J(V) de la cellule photovoltaïque possédant la structure ITO(100 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(25 nm)/C₆₀(40 nm)/BCP(2,5 nm)/Al.

Le tableau 3.4 [55] présente les paramètres photovoltaïques obtenus par W. Hojeij avec une cellule identique pour comparaison.

La première constatation que nous avons pu faire est que le rendement observé est très inférieur à celui obtenu par W. Hojeij dans le cadre de ses travaux. Comme cela est suggéré dans l'annexe « Radiométrie », il est difficile de faire une comparaison absolue (en termes de rendement et de densité de courant) entre ces résultats et ceux que nous avons obtenus dans le cadre de notre étude. En effet, lors de la thèse de W. Hojeij, il n'existait pas au laboratoire de méthode suffisamment précise pour étalonner le simulateur solaire et il se peut que de fortes dérives de l'éclairement aient pu se produire.

Dans le cadre de nos travaux, il a été entrepris de déterminer une méthode de mesures (annexe) afin de déterminer précisément l'éclairement de caractérisation. Les résultats annoncés par W. Hojeij sont certainement une conséquence de cette connaissance approximative de l'éclairement et il est probable que de fortes dérives de celui-ci aient pu se produire après l'étalonnage par le fournisseur du simulateur.

Nous verrons d'autre part dans l'annexe « Radiométrie » que les rendements obtenus en calibrant le simulateur de manière classique (manière utilisée pour caractériser les cellules si ce n'est pas précisé) doivent être multiplié par 1,6 pour obtenir des rendements sous une lumière proche du standard AM1.5G. Le rendement présenté ci-dessus (0,69 %) multiplié par 1,69 donne 1,17 %. C'est l'ordre de grandeur obtenu par d'autres laboratoires comme nous le verrons en fin de cette partie. Toutefois, les paramètres tels que les résistances du circuit équivalent et le facteur de remplissage, ainsi que la tension en circuit ouvert sont comparables dans les deux cas.

En comparant les résistances série et shunt de notre cellule avec celles obtenues par W. Hojeij on se rend compte quelles sont très différentes. Des valeurs similaires à celles de W. Hojeij ont été obtenues lorsque le générateur du simulateur était proche de son maximum (tableaux 3.3 et 3.4).

Epaisseur de couche active	V_{CO} (V)	J_{CC} (mA/cm ²)	R_s (Ω)	R_{sh} (Ω)	FF	η (%)
CuPc(25 nm)-C ₆₀ (40 nm)	0,47	7.63	105	716	0,4	1,73

Tableau 3.4 : Paramètres photovoltaïques obtenus par W. Hojeij avec la structure ITO(100 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(25 nm)/C₆₀(40 nm)/BCP(2,5 nm)/Al [55].

Les résultats obtenus par W. Hojeij ne peuvent donc pas être pris comme référence en termes de rendement. On peut seulement considérer que les épaisseurs des couches sont probablement optimisées.

2.3. Hétérojonction multicouche

Une cellule à structure multicouche a été réalisée car des travaux de W. Hojeij ont montré qu'une cellule multicouche (quatre couches) est plus performante qu'une cellule bicouche dans le cas du couple CuPc-pérylène [62]. Cela a été également montré par B. Brousse dans le cas du couple CuPc-C₆₀ [60].

Cette cellule, comme nous l'avons indiqué en introduction de la partie 2 consiste en une succession de très fines couches donneur-accepteurs juxtaposées qui résulte en un réseau interpénétré dans le cas où ces couches présentent une certaine porosité favorisée dans le cas de vitesses de dépôts rapides [62]. Lorsque la vitesse de dépôt est lente, les couches sont trop homogènes et le système résulte alors en une succession de diodes en opposition avec pour conséquence des caractéristiques I(V) sous éclairissement présentant des facteurs de remplissage inférieurs à 0,25 (effet de contre-diode).

Dans le cas de notre étude, nous utilisons le couple CuPc-C₆₀. En tenant compte des résultats obtenus par W. Hojeij [62], une cellule multicouche possédant de faibles épaisseurs de couches a été réalisée. En effet, une faible épaisseur de couche (2 nm) est favorable à la porosité. Les vitesses de dépôts n'ont pas été optimisées car on est limité par les températures de sublimation relativement élevées des deux constituants CuPc et C₆₀. La cellule réalisée possède la structure : ITO(100 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(5 nm)/10*[CuPc(2 nm)/C₆₀(2 nm)]/C₆₀(5 nm)/BCP(2,5 nm)/Al et une surface active de 0,25 cm². Les résultats sont présentés dans le tableau 3.5 et en figure 3.3.

V _{co} (V)	I _{cc} (mA)	J _{cc} (mA/cm ²)	FF	R _s (Ohm)	R _p (Ohm)	Rendement (%)
0,34	0,37	1,47	0,31	595	1358	0,15

Tableau 3.5 : Paramètres photovoltaïques de la cellule à hétérojonction multicouche.

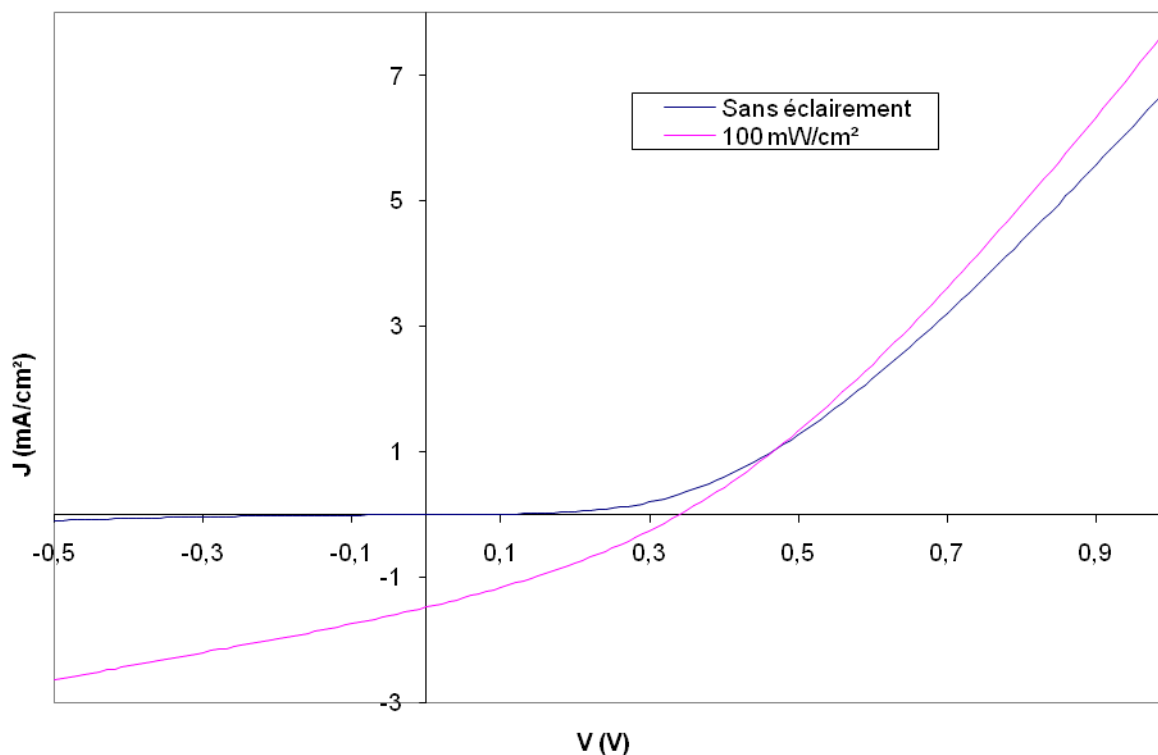


Figure 3.3 : Caractéristiques J(V) de la cellule à hétérojonction multicouche.

D'après les résultats, la résistance série élevée et la faible résistance shunt conduisent à un rendement relativement faible. Les faibles épaisseurs des couches conduisent certainement à une hétérojonction de volume avec des domaines de matériau plus gros. En effet, une couche de 2 nm dans nos conditions de dépôt est discontinue (îlots) et une hétérojonction de volume n'est pas favorable à une faible résistance série à cause du mélange des matériaux et la recombinaison des charges dans ce mélange est élevée (résistances shunt faibles) [18].

L'effet de contre diode observé dans les travaux de W. Hojeij n'est pas présent ici (caractéristique en « S » accompagnée d'un $FF < 0,25$). En effet, l'épaisseur minimale d'une couche de ses structures était de 12 nm [62]. Pour une telle épaisseur, la porosité est beaucoup plus faible.

2.4.Hétérojonction mixte : hétérojonction de volume entre deux couches

Les influences sur les performances des épaisseurs des couches et du rapport volumique de l'hétérojonction de volume ont été étudiées. Les résultats sont présentés dans les paragraphes 2.4.1 et 2.4.2.

2.4.1. Influence du rapport volumique

Le rapport volumique entre le donneur et l'accepteur dans une hétérojonction de volume conditionne la morphologie de cette couche active et en conséquence les performances photovoltaïques des cellules. Cette étude a essentiellement été effectuée dans le cas du couple donneur-accepteur phthalocyanine- C_{60} [63,64,65]. Il en résulte que l'augmentation de la concentration de C_{60} (plus faible absorbant que la CuPc) diminue l'absorption de la couche de CuPc: C_{60} conduisant à une diminution du rendement. De plus, si la concentration est trop importante, des îlots de C_{60} peuvent s'agréger et limiter la grandeur de l'interface donneur-accepteur. Dans la plupart des références bibliographiques, un excès de CuPc conduit à de meilleurs rendements [63,64,65].

L'étude du rapport volumique a été réalisée avec des cellules à grande cathode (25 mm² et à petite cathode (1 mm²). Les cellules à petites cathodes ont été introduites pour étudier la reproductibilité des cellules (cf. partie 3). Pour étudier l'influence du rapport volumique, la structure suivante a été utilisée : ITO/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(10 nm)/CuPc: C_{60} (45 nm)/ C_{60} (10 nm)/BCP(2,5 nm)/Al.

La première étude de l'influence du rapport volumique a été réalisée avec des cellules à grandes cathodes. Les résultats de cette étude sont présentés dans le tableau 3.6 et en figure 3.4. Le rapport volumique CuPc: C_{60} est noté 1:x, x prenant les valeurs 1 ou 2.

Surface active : 0,25 cm ²								
x	Eclairement (mW/cm ²)	V _{co} (V)	I _{cc} (mA)	J _{cc} (mA/cm ²)	FF	R _s (Ohm)	R _p (Ohm)	Rendement (%)
1	100	0,36	0,64	2,57	0,37	305	1617	0,34
2	100	0,46	1,30	5,19	0,32	205	570	0,77

Tableau 3.6 : Paramètres photovoltaïques des cellules ITO(100 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(10 nm)/CuPc:C₆₀(1:x)(45 nm)/C₆₀(10 nm)/BCP(2,5 nm)/Al.

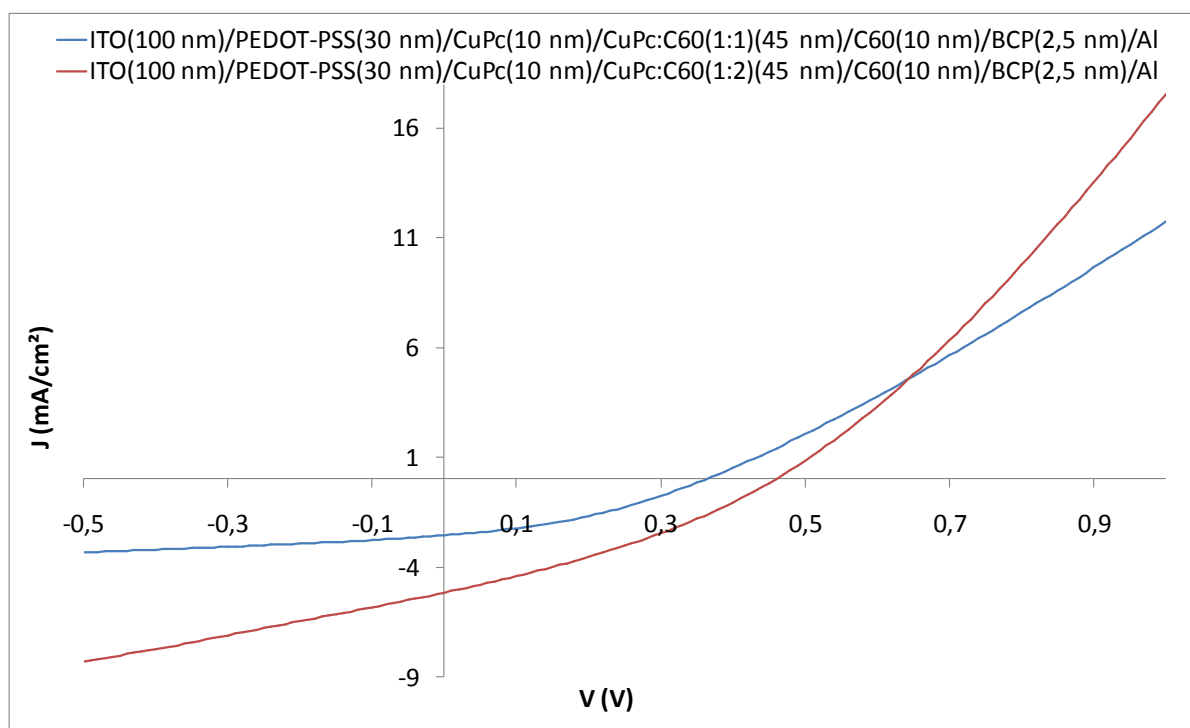


Figure 3.4 : Caractéristiques J(V) des cellules ITO(100 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(10 nm)/CuPc:C₆₀(1:x)(45 nm)/C₆₀(10 nm)/BCP(2,5 nm)/Al.

La deuxième étude a été réalisée dans le but d'obtenir une évolution des performances des cellules en fonction des rapports volumiques (1:x) : 1:1, 1:1,5, 1:2. Dans cette étude, les cellules possèdent des petites cathodes dans le but de déterminer l'influence du rapport volumique en tenant compte de la reproductibilité.

Le tableau 3.7 présente les paramètres des cellules à petites cathodes selon le rapport volumique. Les caractéristiques J(V) sont en figure 3.5.

Surface active : 1 mm ²								
x	Eclairement (mW/cm ²)	V _{co} (V)	I _{cc} (mA)	J _{cc} (mA/cm ²)	FF	R _s (Ohm)	R _p (Ohm)	Rendement (%)
1	100	0,42	0,03	3,12	0,39	3579	17662	0,51
1,5	100	0,45	0,03	2,86	0,33	4444	19594	0,42
2	100	0,40	0,03	3,44	0,36	3552	16055	0,50

Tableau 3.7 : Paramètres photovoltaïques des cellules ITO(150 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(10 nm)/CuPc:C₆₀(1:x)(45 nm)/C₆₀(10 nm)/BCP(2,5 nm)/Al.

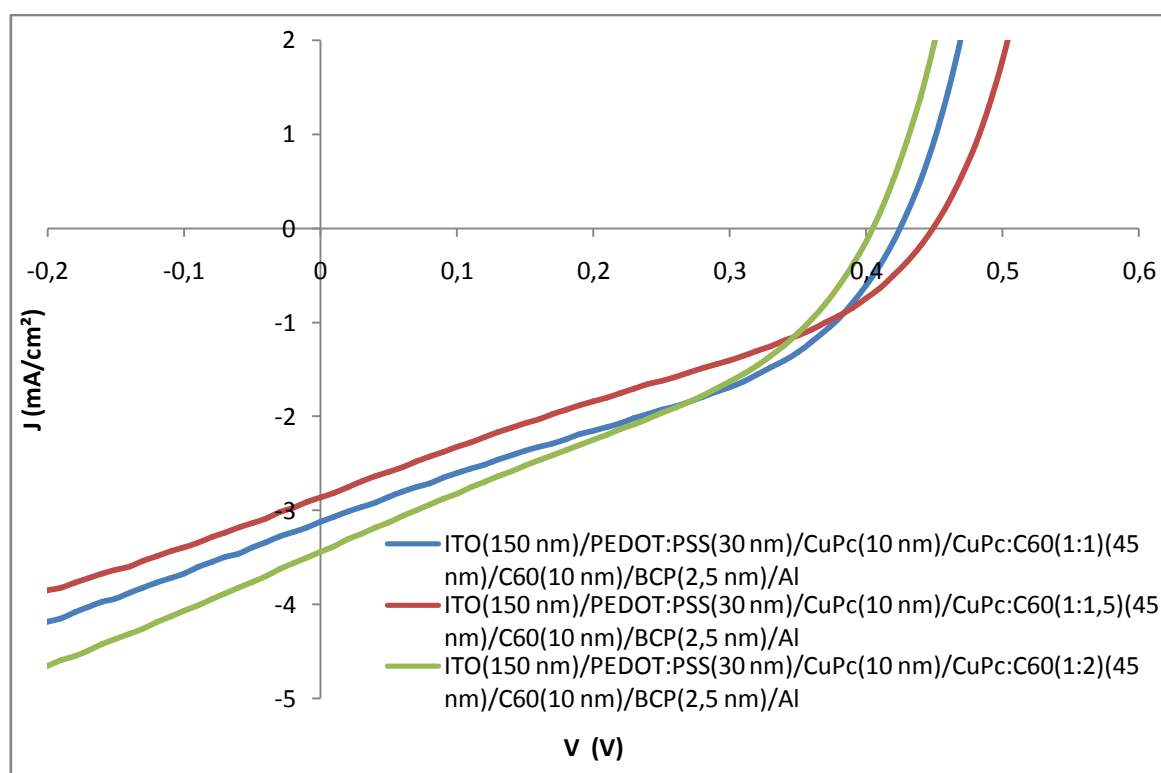


Figure 3.5 : Caractéristiques J(V) des cellules ITO(150 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(10 nm)/CuPc:C₆₀(1:x)(45 nm)/C₆₀(10 nm)/BCP(2,5 nm)/Al.

D'après les résultats obtenus avec les cellules à petites cathodes, la modification du rapport volumique a peu d'influence sur le rendement. En effet, les rendements de ces cellules sont dans la marge de la reproductibilité.

La tendance obtenue avec les cellules à grande cathode (tableau 3.6) est certainement due à la plus faible reproductibilité de ces cellules. En effet, l'étude sur la reproductibilité (partie 3) a permis de mettre en évidence que l'aluminium diffuse localement de manière importante (une grande surface est davantage vulnérable).

Cependant, le rapport volumique 1:2 a été retenu pour réaliser l'étude sur l'influence des épaisseurs des couches car les résultats obtenus avec les cellules à grande cathode (tableau 3.6) montrent que ce rapport conduit à de meilleures performances.

2.4.2. Influence des épaisseurs des couches

L'optimisation de ce type de structure peut être très longue. En effet, il est impossible de ne changer qu'un seul paramètre pour faire une étude comparative : si l'on change l'épaisseur soit des couches pures seules, soit de la couche co-sublimée seule, on change également l'épaisseur totale du dispositif et donc son absorption. Nous avons choisi l'option de maintenir une épaisseur de couche active totale constante (65 nm) comparable à l'épaisseur de la cellule à hétérojonction planaire. La structure étudiée est donc ITO/PEDOT:PSS/CuPc (**x nm**)/CuPc:C₆₀(**65-2x nm**)/C₆₀ (**x nm**)/BCP/Al.

Pour réaliser cette étude, le rapport volumique (CuPc:C₆₀) a été fixé à 1:2. Ce rapport volumique est obtenu en ayant une vitesse de dépôt de C₆₀ deux fois plus élevée que celle de la CuPc. Les résultats sont présentés ci-dessous. Certaines caractéristiques ont été réalisées sous 200 mW/cm² et d'autres sous 100 mW/cm², c'est pourquoi elles sont regroupées de cette manière (les caractéristiques I(V) dépendent de l'éclairement). En effet, la mise en place des moyens de caractérisation de l'éclairement a nécessité un certain temps. Les valeurs des éclaircissements ont été déterminées avec la technique classique présentée dans l'annexe.

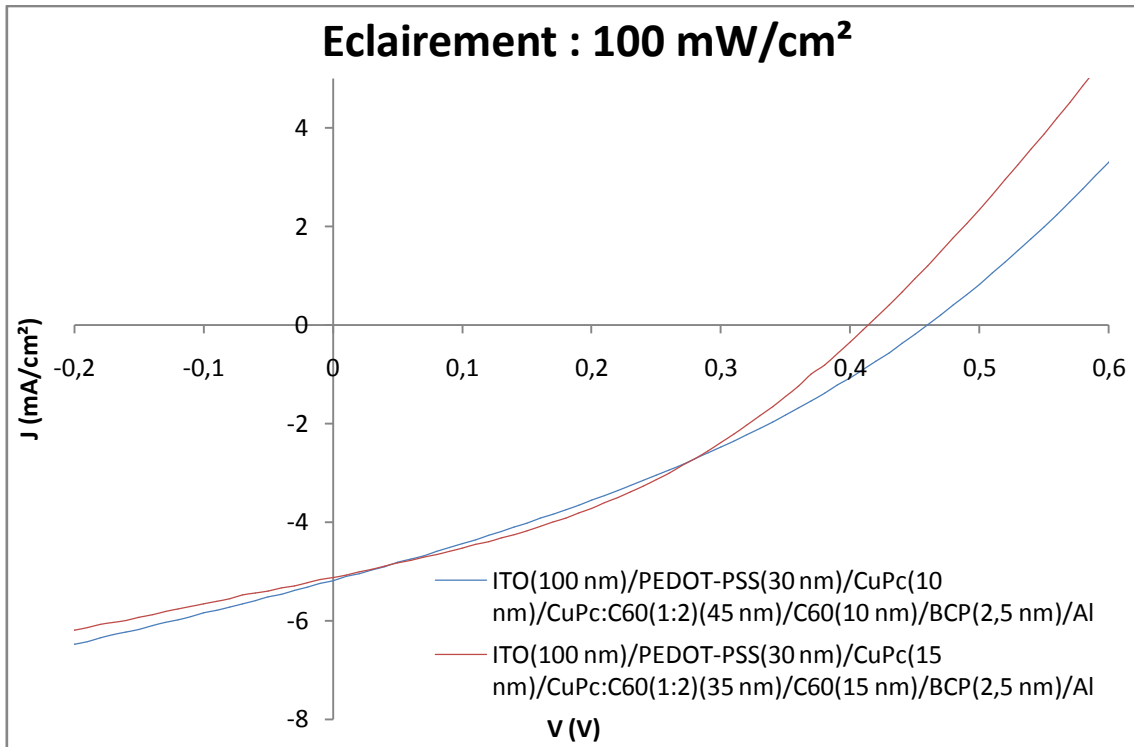


Figure 3.6 : Caractéristiques J(V) des cellules avec les couches CuPc(10 nm)/CuPc:C₆₀(1:2)(45 nm)/C₆₀(10 nm) et CuPc(15 nm)/CuPc:C₆₀(1:2)(35 nm)/C₆₀(15 nm).

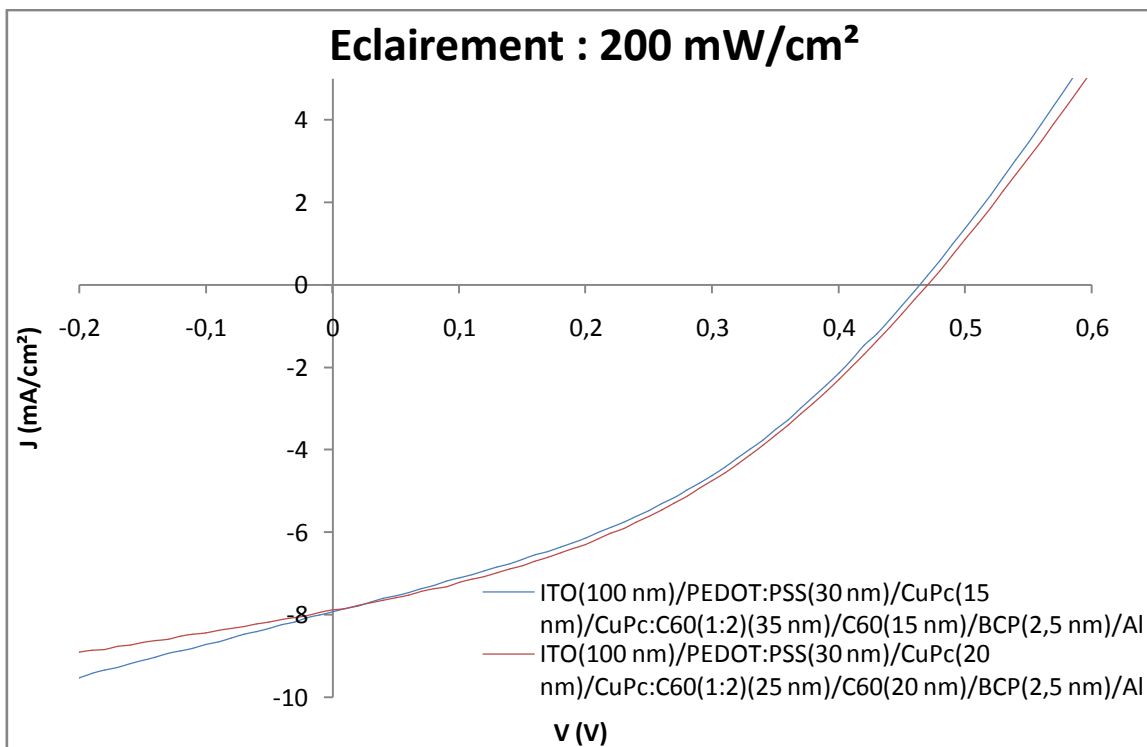


Figure 3.7 : Caractéristiques J(V) des cellules avec les couches CuPc(15 nm)/CuPc:C₆₀(1:2)(35 nm)/C₆₀(15 nm) et CuPc(20 nm)/CuPc:C₆₀(1:2)(25 nm)/C₆₀(20 nm).

Surface active : 0,25 cm ²					
x (nm)	Eclairement (mW/cm ²)	V _{co} (V)	J _{cc} (mA/cm ²)	FF	Rendement (%)
10	100	0,46	5,19	0,32	0,77
15	200	0,46	7,93	0,38	0,70
15	100	0,41	5,13	0,37	0,70
20	200	0,47	7,89	0,39	0,72

Tableau 3.8 : Paramètres photovoltaïques des cellules avec une structure ITO/PEDOT:PSS/CuPc(x nm)/CuPc:C₆₀(65-2x nm)/C₆₀(x nm)/BCP/Al.

D'après les résultats, lorsque l'épaisseur de l'hétérojonction de volume diminue le facteur de remplissage augmente. Ceci est expliqué par le fait que lorsque l'épaisseur de l'hétérojonction de volume diminue, les épaisseurs des couches pures favorables aux transports des charges augmentent.

Il en résulte donc une baisse importante de la résistance série de la cellule solaire qui est surtout notable quand on passe d'une épaisseur de couches pures de 10 nm à 15 nm (figure 3.6). L'effet n'est pratiquement pas observable au-delà de cette valeur (figure 3.7).

La diminution de la couche interpénétrée a peu d'influence sur le courant photogénéré alors que nous aurions pu penser que sa diminution d'épaisseur aurait pu provoquer une chute significative de celui-ci. Compte tenu des épaisseurs de couches pures qui restent relativement peu élevées (variation de 10 à 30 nm), on peut supposer qu'elles sont suffisamment faibles pour ne pas perdre trop d'excitons par recombinaison, ce qui impliquerait que leurs longueurs de diffusion seraient de l'ordre de grandeur de ces épaisseurs, ou dans tous les cas certainement pas beaucoup plus petites. Cette longueur de diffusion serait d'environ une dizaine de nm pour la CuPc et de l'ordre d'une quarantaine de nm pour le C₆₀ [8]. Notre supposition serait dans ce cas bien vérifiée dans le cas du C₆₀.

Ces observations et explications sont en accord avec celles exposées dans la publication de S.R. Forrest [18]. Les deux couches de matériaux pures à proximité des électrodes sont des couches homogènes qui se prêtent bien au transport des charges alors que la zone centrale formée des deux matériaux co-sublimés est plus résistive (la conduction ne se

fait pas dans le volume de manière identique, il existe des chemins de percolation). En revanche, cette couche est beaucoup plus favorable à la séparation des excitons photogénérés et l'on peut supposer que la plupart du courant est produite dans cette zone. En fait, cette structure est proche des jonctions « pin » proposées dans le cas des cellules solaires inorganiques.

Le facteur de remplissage est meilleur avec une épaisseur de couche co-évaporée de 25 nm qu'avec une épaisseur de 35 nm. Cependant, la plus forte épaisseur de mélange (35 nm) conduit à une génération de charges plus élevée d'où un plus fort courant de court-circuit. La compensation de ces deux paramètres conduit à des rendements quasiment identiques lorsqu'on passe d'une épaisseur de 35 nm à 25 nm.

L'hétérojonction de volume de 45 nm d'épaisseur conduit au courant de court-circuit le plus élevé avec sa forte capacité à séparer les excitons en charges libres. Le faible facteur de remplissage induit par cette couche épaisse est compensé par le courant de court-circuit et la tension de circuit ouvert conduisant au meilleur rendement.

Une cellule photovoltaïque possédant une structure similaire à celle de la cellule ayant atteint un rendement de 5 % (ITO/CuPc(15 nm)/CuPc:C₆₀(1:1)(10 nm)/C₆₀(35 nm)/BCP(10 nm)/Ag) [18] a été réalisée (tableau 3.9 et figure 3.8). La surface active de notre cellule photovoltaïque est plus grande (25 mm² au lieu de moins de 1 mm²) et on utilise du PEDOT:PSS. Le rendement que l'on a obtenu est de 0,34 %.

Eclairement (mW/cm ²)	V _{co} (V)	I _{cc} (mA)	J _{cc} (mA/cm ²)	FF	R _s (Ohm)	R _p (Ohm)	Rendement (%)
100	0,36	0,64	2,57	0,37	305	1617	0,34

Tableau 3.9 : Paramètres photovoltaïques d'une cellule (ITO(100 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(15 nm)/CuPc:C₆₀(1:1)(10 nm)/C₆₀(35 nm)/BCP(3 nm)/Al) similaire à celle présentant le meilleur rendement (5 %) [18].

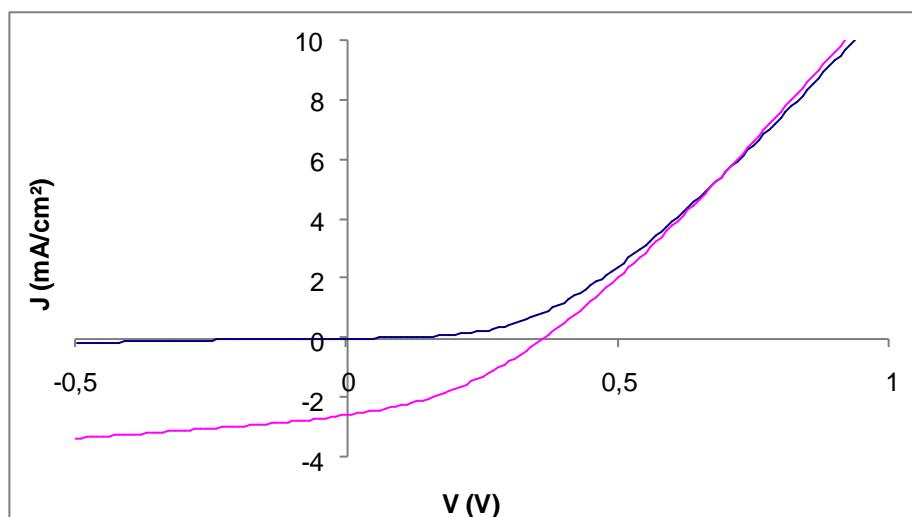


Figure 3.8 : Caractéristiques J(V) de la cellule ITO(100 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(15 nm)/CuPc:C₆₀(1:1)(10 nm)/C₆₀(35 nm)/BCP(3 nm)/Al.

2.5. Comparaison des différentes structures

Le but des différentes réalisations de cellules présentées dans les paragraphes précédents était d'identifier la meilleure architecture de cellule à base de CuPc et de C₆₀.

Avant de comparer les résultats obtenus avec ceux obtenus par d'autres laboratoires, des performances de cellules à structure bicouche (structure identique à celle vue précédemment) sont présentés dans le tableau 3.10. Ces cellules ont été réalisées dans le cadre de l'étude sur la reproductibilité (partie 3). Elles ont bénéficié d'une amélioration considérable du dépôt de la cathode. En effet, la mise en place d'une microbalance dans la chambre de métallisation a permis de contrôler la vitesse d'évaporation de l'aluminium et l'épaisseur de la cathode.

V _{co} (V)	I _{cc} (mA)	J _{cc} (mA/cm ²)	FF	R _s (Ohm)	R _p (Ohm)	η (%) méthode classique (100 mW/cm ²)	η(%) méthode avec M (59 mW/cm ²)
0,44	0,03	2,72	0,51	3636	104730	0,61	1,04
0,44	0,03	2,97	0,57	2123	95377	0,75	1,26
0,44	0,03	3,01	0,58	2313	143865	0,77	1,31
0,44	0,03	2,85	0,56	2246	100420	0,71	1,20

Tableau 3.10 : Paramètres photovoltaïques de cellules possédant la structure ITO(100 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(25 nm)/C₆₀(40 nm)/BCP(2,5 nm)/Al et une surface active de 1 mm².

Les rendements obtenus sous 59 mW/cm² AM1.5G sont similaires à ceux qu'on obtiendrait sous 100 mW/cm AM1.5G. En effet, comme nous l'avons vu dans la partie sur l'hétérojonction mixte, des éclairagements inférieurs à 200 mW/cm² déterminés avec la méthode classique conduisent à des rendements identiques (100 mW/cm² AM1.5G correspond à un éclairage inférieur à 200 mW/cm² déterminé de la manière classique).

Ces rendements compris entre 1 % et 1,3 % sont similaires à ceux obtenus par le centre de recherche IMEC (Belgique) [66]. Il s'agit d'un centre leader parmi les centres de recherche sur la nanoélectronique et la nanotechnologie. Le rendement maximum obtenu par ce laboratoire lors d'une optimisation des épaisseurs des films de CuPc et de C₆₀ est de 1,25 % (figure 3.9).

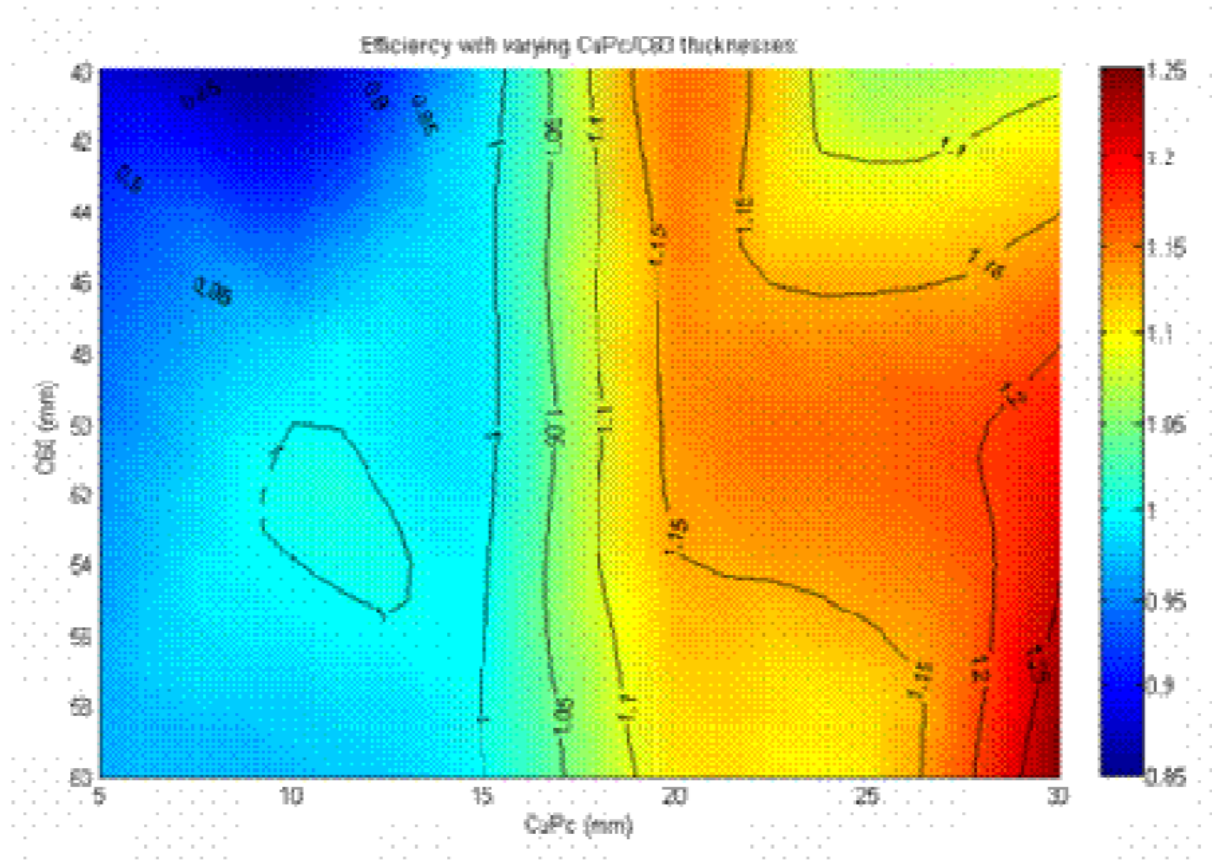


Figure 3.9 : Rendements obtenus par le centre de recherche IMEC avec des cellules à hétérojonction bicouche à base de CuPc et de C₆₀ [66].

Un autre laboratoire (Imperial College London) a obtenu des rendements compris entre 0,6 % et 1 % avec des cellules à hétérojonction bicouche à base de CuPc et de C₆₀ (figure 3.10) [64]. On peut remarquer sur la figure 3.10 qu'il n'y a pas de PEDOT:PSS dans les cellules.

Summary of PV device performance. All devices were measured under AM1.5 solar illumination at 100 mW/cm² (1 sun) with contact areas of 0.16 cm²

Device structure	I_{SC} (mA cm ⁻²)	V_{OC} (V)	FF	η_p (%)
<i>Discrete heterojunction cells</i>				
ITO/15 nm CuPc/40 nm C ₆₀ /BCP/Al	3.41	0.47	0.47	0.75
ITO/30 nm CuPc/40 nm C ₆₀ /BCP/Al	3.25	0.50	0.58	0.94
ITO/45 nm CuPc/40 nm C ₆₀ /BCP/Al	2.51	0.52	0.51	0.67

Figure 3.10 : Performances obtenues par l'Imperial College London avec des cellules à hétérojonction bicouche [64].

Etant donné qu'il n'y a pas de PEDOT:PSS dans les cellules réalisées par le laboratoire cité ci-dessus (Imperial College London), les résultats obtenus sont donc à comparer plutôt à ceux obtenus par l'IMEC qui s'avèrent être similaires.

Une comparaison rigoureuse nécessite que les cellules soient testées sous le même éclairage. Cela n'a pas été le cas dans les premières séries d'expérimentation puisque la détermination rigoureuse de l'éclairage a nécessité un certain temps (détermination de la méthode de mesure et conception du dispositif adéquate présentés dans l'annexe). En outre, d'après les résultats obtenus avec la structure mixte (hétérojonction de volume entre deux couches de matériaux purs) (tableau 3.8), on peut considérer que pour des éclairages compris dans la gamme 30 mW/cm² - 200 mW/cm² le rendement ne varie quasiment pas avec le flux lumineux (la variation observée est de quelques centièmes de points sur les rendements).

Après cette considération (nous verrons dans le dernier chapitre que pour de très faibles éclairages, la sensibilité d'une cellule et donc son rendement varient considérablement selon l'éclairage), les cellules à structure mixte et la cellule à hétérojonction bicouche possèdent des rendements (tableaux 3.3, 3.6, 3.8 et 3.10) très similaires.

Nous pouvons donc constater que ces résultats sont plus en accord avec ceux rencontrés dans la littérature [64] que ceux des études précédentes réalisées dans le laboratoire (les hétérojonctions de volume entre deux couches présentaient systématiquement des rendements plus faibles que ceux des hétérojonctions planaires). De ce fait nous avons donc validé l'hypothèse émise antérieurement [61,62] qui consistait à dire que pour des dispositifs caractérisés à l'air libre les hétérojonctions de volumes offrent une plus grande vulnérabilité par rapport aux hétérojonctions planaires.

On peut remarquer que les meilleurs rendements obtenus avec la structure bicouche (tableau 3.10) sont supérieurs à tous les rendements présentés en figure 3.11. Par contre, la cellule à hétérojonction multicouche que nous avons réalisée est loin de rivaliser en performances avec les deux structures précédentes, elle a donc été écartée des études suivantes.

Summary of PV device performance. All devices were measured under AM1.5 solar illumination at 100 mW/cm² (1 sun) with contact areas of 0.16 cm²

Device structure	I_{SC} (mA cm ⁻²)	V_{OC} (V)	FF	η_p (%)
<i>Discrete heterojunction cells</i>				
ITO/15 nm CuPc/40 nm C ₆₀ /BCP/Al	3.41	0.47	0.47	0.75
ITO/30 nm CuPc/40 nm C ₆₀ /BCP/Al	3.25	0.50	0.58	0.94
ITO/45 nm CuPc/40 nm C ₆₀ /BCP/Al	2.51	0.52	0.51	0.67
<i>Fully mixed cell</i>				
ITO/60 nm CuPc:C ₆₀ (50:50 mix)/BCP/Al	4.57	0.45	0.43	0.87
<i>Mixed and continuous cells</i>				
ITO/3.5 nmCuPc/50 nm CuPc:C ₆₀ mix/5nm C ₆₀ /Al				
25:75 mix	3.54	0.43	0.45	0.67
50:50 mix	5.06	0.47	0.44	1.05
60:40 mix	5.80	0.49	0.38	1.07
75:25 mix	4.98	0.51	0.46	1.17
90:10 mix	1.96	0.49	0.41	0.40

Figure 3.11 : Paramètres photovoltaïques obtenus par l'Imperial College London [64].

Il reste à tirer une conclusion sur les apports de la réalisation et de la caractérisation de cellules sous boîte à gants. Tout d'abord, nous n'avons pas obtenu une amélioration significative des performances des cellules (des cellules à hétérojonction bicouche réalisées sous et hors boîte à gants présentent des performances similaires), contrairement à ce que nous espérions. Le seul point bénéfique que nous avons pu constater est une stabilisation du rendement quand on augmente la puissance lumineuse incidente, ce qui représente une nette amélioration des caractéristiques des cellules réalisées sous boîte à gants, comparées à celles réalisées dans les études antérieures (thèses de B. Brousse et W. Hojeij, où une forte dégradation du rendement était notée lorsque le flux lumineux augmentait). Cela peut être facilement expliqué par le fait que sous atmosphère inerte on supprime les dégradations de la couche active induites par l'oxygène en présence de photons [67,68].

Dans les paragraphes suivants, suite à ces résultats assez décevants compte tenu de nos attentes, nous relatons les expérimentations que nous avons par la suite effectuées pour tenter d'élucider quels sont les points faibles dans l'élaboration de nos cellules ou dans les caractéristiques du bâti d'évaporation.

3. Etude sur la reproductibilité

Afin d'effectuer cette étude de reproductibilité, nous avons choisi de réaliser des cellules à hétérojonction planaire. Il est en effet beaucoup plus facile de reproduire ce type de structure qui ne nécessite pas d'étape de co-sublimation.

3.1. Contrôle du dépôt de la cathode

La maîtrise du dépôt de la cathode est très importante. En effet, une durée de dépôt de la cathode trop élevée favorise la diffusion de l'aluminium vers la couche active (la cellule étant chauffée par rayonnement par la nacelle d'évaporation). Les atomes d'aluminium présents dans la couche active peuvent créer des chemins de court-circuit favorisant une

diminution de la résistance shunt. Dans le cas extrême, les cellules sont court-circuitées par l'aluminium. Inversement une durée de dépôt trop faible, sans contrôle par microbalance, conduit à une épaisseur parfois insuffisante à cause de la vitesse de dépôt mal contrôlée (évaporations flash de l'aluminium). Dans ce cas, les résistances séries des cellules solaires peuvent être trop importantes. Dans ces deux cas, la conséquence est la diminution du facteur de remplissage des cellules.

C'est pourquoi une microbalance a été intégrée à la chambre de métallisation située à côté du bâti de sublimation des couches organiques (Chapitre II, 1.2, figures 2.4 et 2.5). Cette microbalance permet de contrôler l'épaisseur et la vitesse de dépôt de l'aluminium.

Une cellule possédant la structure verre/ITO(100 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(25 nm)/C60(40 nm)/BCP(2,5 nm)/Al (100 nm) et une surface active de 0,25 cm² a été réalisée avec la métallisation contrôlée par quartz. Les performances de celle-ci ont été comparées à celles d'une cellule dont l'aluminium a diffusé significativement vers la couche active (très fréquent sans contrôle par microbalance). Les résultats sont présentés sur la figure 3.12 et dans le tableau 3.11.

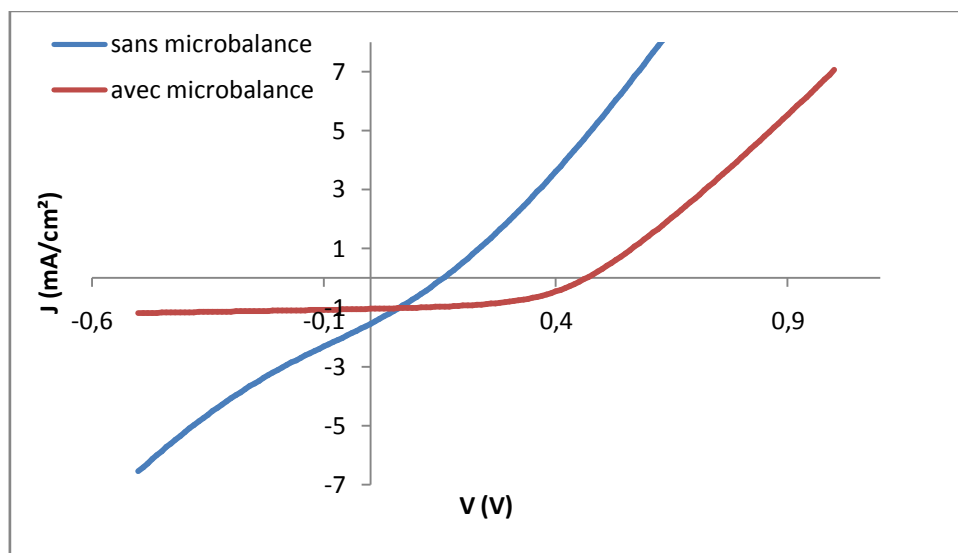


Figure 3.12 : Caractéristiques J(V) de cellules réalisées sans et avec microbalance.

Microbalance	Eclairement (mW/cm ²)	V _{co} (V)	I _{cc} (mA)	J _{cc} (mA/cm ²)	FF	R _s (Ohm)	R _p (Ohm)	Rendement (%)
non	200	0,16	0,39	1,55	0,27	336	484	0,03
oui	91	0,47	0,26	1,05	0,49	466	9257	0,27

Tableau 3.11 : Paramètres photovoltaïques de cellules possédant la structure ITO(100 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(25 nm)/C₆₀(40 nm)/BCP(2,5 nm)/Al réalisées sans et avec microbalance.

D'après les résultats, la cellule dont la cathode a été réalisée avec une microbalance possède un facteur de remplissage et une tension de circuit ouvert plus élevés que ceux de l'autre cellule.

La résistance shunt plutôt élevée montre que l'aluminium n'a diffusé que faiblement vers la couche active en utilisant le contrôle par microbalance.

Même si cette amélioration de notre bâti d'élaboration des cellules n'a pas contribué notablement à une augmentation des performances de celles-ci, il a permis un net gain de temps pour effectuer les études ultérieures. En effet, beaucoup de cellules réalisées sans ce contrôle d'épaisseur n'étaient pas exploitables pour les mesures, ce qui constituait une énorme perte de temps.

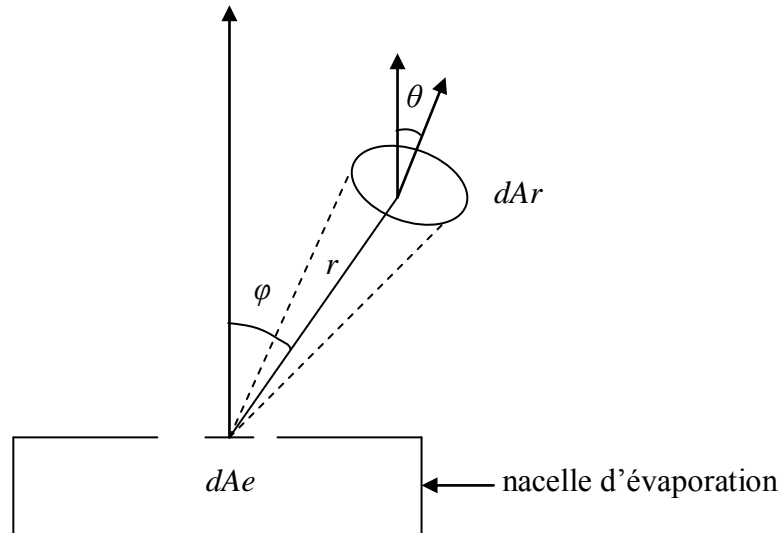
3.2. Topographies des films de CuPc et de C₆₀

La technologie utilisée pour réaliser les films organiques à base de petites molécules (PVD) ne nécessite pas de solvant et permet de réaliser diverses structures : bicouche, multicouche, hétérojonction de volume, hétérojonction de volume entre deux couches et structure à nanofils de CuPc [69].

Dans le cas idéal d'une source ponctuelle, la sublimation s'effectue de manière isotrope dans le demi-espace situé au-dessus de la source [70]. Cependant, dans la pratique, l'épaisseur du dépôt varie suivant la loi de Hertz-Knudsen (figure 3.13) lorsqu'on utilise une

source ponctuelle suffisamment petite [54]. Cette technique peut donc conduire à une non uniformité en épaisseur sur une grande surface de dépôt.

$$dMr(\varphi, \theta) = \frac{dMe}{\pi r^2} \cdot \cos(\varphi) \cdot \cos(\theta)$$



dMr : masse de particules déposées sur une surface dAr

dMe : masse de particules évaporées sorties d'une surface dAe de la nacelle d'évaporation

Figure 3.13 : Répartition des particules évaporées avec une source ponctuelle (loi de Hertz-Knüdsen).

De ce fait, pour un substrat de surface donnée, le dépôt sera d'autant plus homogène que la distance source-substrat est grande (ce qui minimise les variations de φ et de θ). Dans le cas de notre bâti de sublimation, cette distance est limitée à 17 cm, ce qui correspondrait à une variation d'épaisseur inférieure à 0,2 % pour un échantillon d'un diamètre de 2 cm situé à la normale de cette source avec l'utilisation d'une source ponctuelle.

Initialement, ce bâti a été conçu pour effectuer la croissance de polyimides par CVD [71]. Cette technique de dépôt consiste à co-sublimier deux molécules, une diamine et un dianhydride, qui condensent en réagissant sur le substrat pour former un acide polyamique qui est ensuite converti à haute température (≈ 200 à 300 °C) en polyimide [72]. Pour une bonne

qualité du polyimide formé, les taux d'incidence moléculaire des deux molécules ne doivent pas s'écarter de plus de 1 % de la stœchiométrie 1:1 [72], condition qui a pu être réalisée en développant des sources quasi-ponctuelles. Pour cela, il suffit de placer en sortie de chaque source un diaphragme dont la température doit être maintenue au-dessus de la température de sublimation des molécules [70]. Cette condition a été obtenue avec une géométrie de cellule diaphragmée appropriée [59].

Toutefois, cette géométrie de source ne permet de maintenir le diaphragme qu'à une température de l'ordre de 250°C. Cette température reste suffisante pour des molécules de type diamine et dianhydride [54] mais elle est largement insuffisante pour des molécules telles que la CuPc et le C₆₀ (températures de sublimation supérieures à 350 °C). En conséquence, les diaphragmes se bouchent au fur et à mesure de la sublimation, jusqu'à obturation de la source, puis expulsion de ceux-ci par surpression dans la source. Par conséquent, ces diaphragmes ont été supprimés dans le cadre des sublimations de CuPc et de C₆₀. Il n'a pas été fait de contrôle des répartitions des matériaux évaporés (CuPc et C₆₀) avec de telles sources (sans diaphragme) et c'est l'objectif de ce paragraphe.

Afin d'étudier l'influence de cette non uniformité en épaisseur, quatre cellules ont été réalisées côte à côte (figure 3.14) à la place d'une grande cathode (les quatre cellules sont situées dans la zone où l'on réalise habituellement les grandes cathodes). Cette expérience a été répétée sur trois substrats différents. Les rendements de ces cellules sont présentés en figure 3.15.

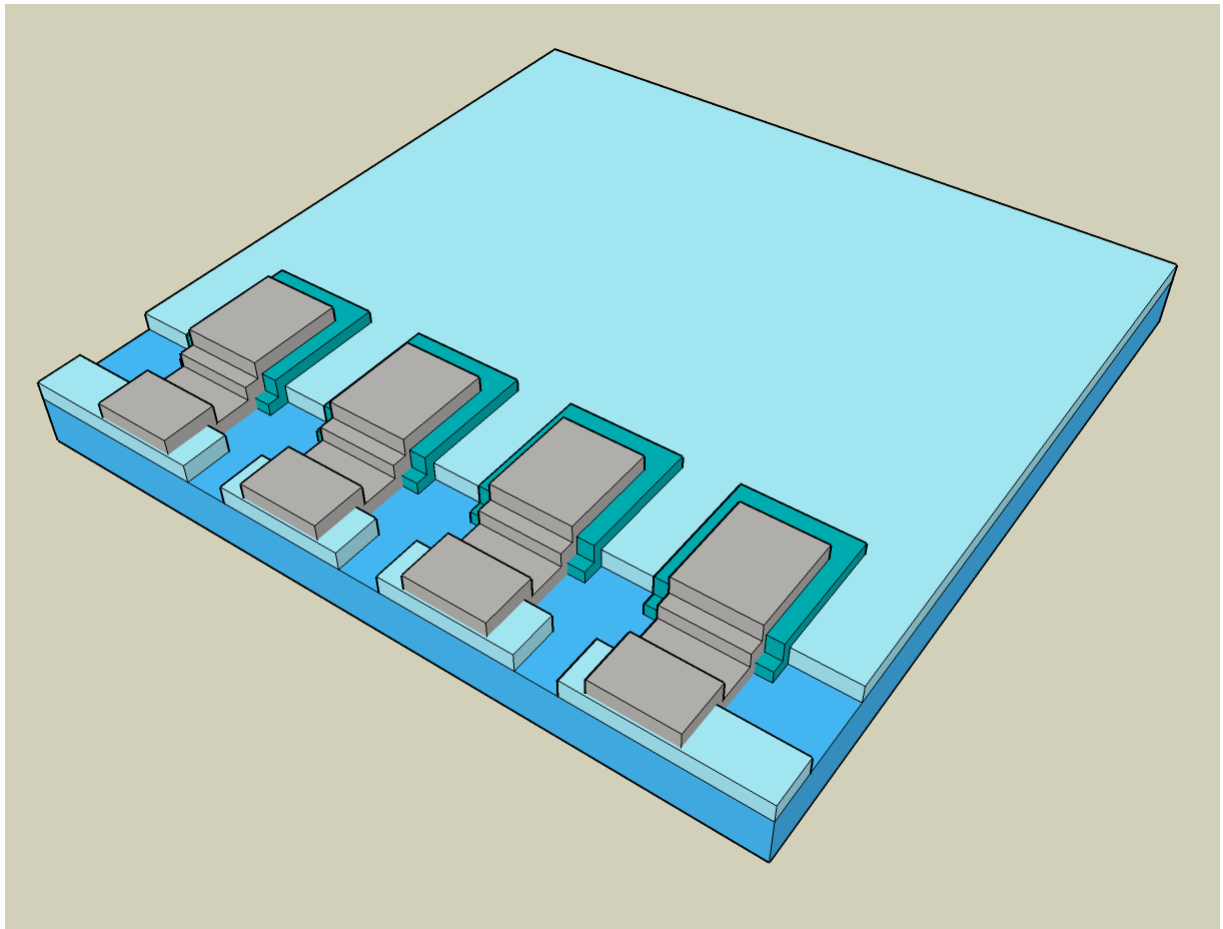


Figure 3.14 : Géométrie des cellules réalisées côte à côte.

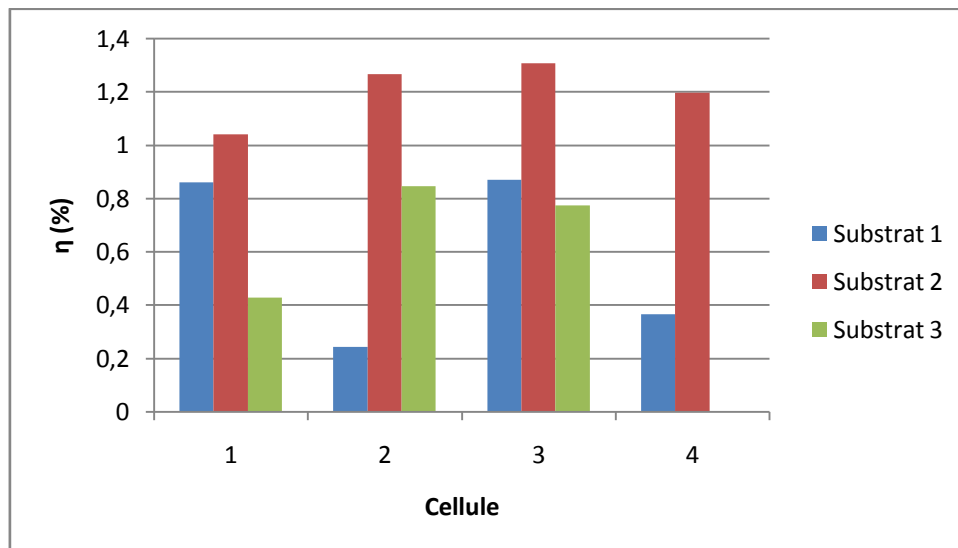


Figure 3.15 : Rendements des cellules réalisées côte à côte (1, 2, 3, 4) sur différents substrats.

La variation des rendements (figure 3.15) peut provenir d'une inhomogénéité en épaisseur (et/ou en composition dans le cas de l'ITO et du PEDOT:PSS) de chaque couche utilisée :

- ITO
- PEDOT:PSS
- CuPc et C₆₀
- BCP
- Al

L'ITO est de l'ITO commercial et nous supposons qu'il n'est pas différent d'un substrat à l'autre. On peut supposer également que la qualité des couches de PEDOT:PSS ne varie pas.

La couche active, la cathode et la couche de BCP peuvent donc conduire à la variation des rendements, la qualité de ces couches dépendent directement de la configuration du bâti. D'après les résultats, pour chaque substrat, le rendement dépend de la position de la cellule. De plus, on remarque clairement que l'évolution des rendements selon la position est propre à chaque substrat (figure 3.15).

Parmi les couches soupçonnées de conduire à ces résultats, il y a la couche de BCP. Cette dernière influe nettement sur les paramètres photovoltaïques des cellules à grandes cathodes [73] et est d'autant plus difficilement reproductible que son épaisseur est faible (2,5 nm). Comme il est difficile d'émettre des conclusions sur la seule observation des rendements, des topographies des dépôts de CuPc et de C₆₀ ont été réalisées sur des substrats en silicium et montrent des différences de 8 % et de 15 % en épaisseur respectivement dans la zone de réalisation des cellules placées côte à côte (figures 3.16 et 3.17).

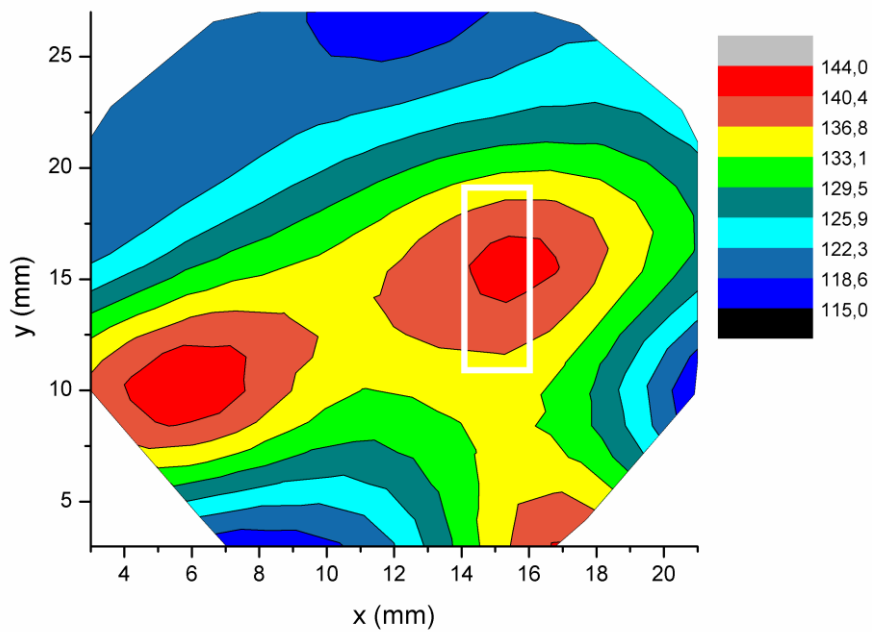


Figure 3.16 : Topographie du dépôt de CuPc réalisé sur silicium (le cadre blanc représente la zone de réalisation des cellules).

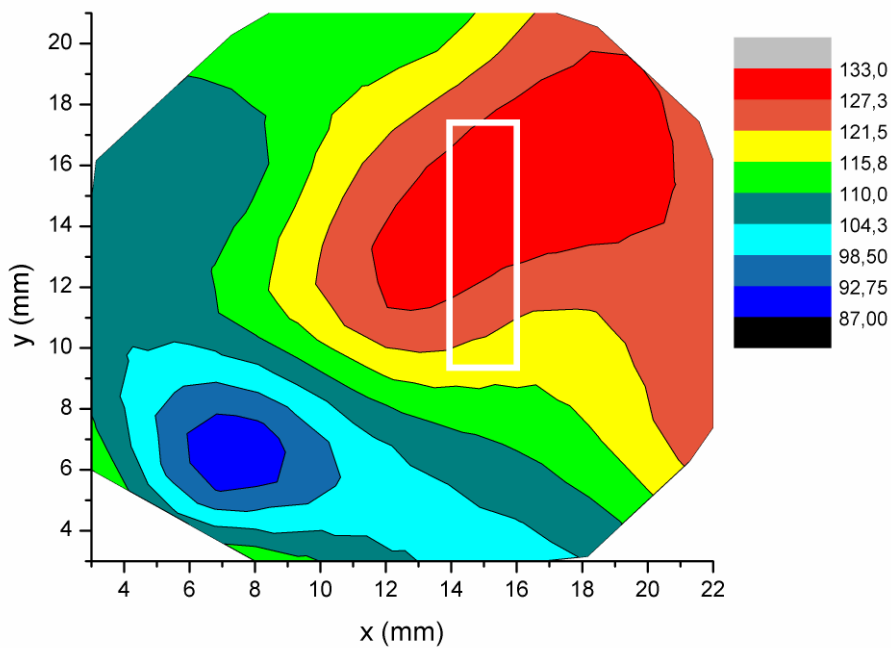


Figure 3.17 : Topographie du dépôt de C₆₀ réalisé sur silicium (le cadre blanc représente la zone de réalisation des cellules).

Ces différences d'épaisseur ne sont sûrement pas la cause de la mauvaise reproductibilité observée avec les cellules à petite cathode. En effet, d'après les topographies, la couche de CuPc peut varier de 8 % en épaisseur (ce qui conduit à une variation en épaisseur de CuPc de 2 nm sur une épaisseur souhaité de 25 nm) et la couche de C₆₀ peut varier de 15 % en épaisseur (variation de l'épaisseur de C₆₀ de 3 nm sur une épaisseur de 40 nm). De telles variations ne modifient que très peu le rendement d'après l'étude d'IMEC (figure 3.18) [66].

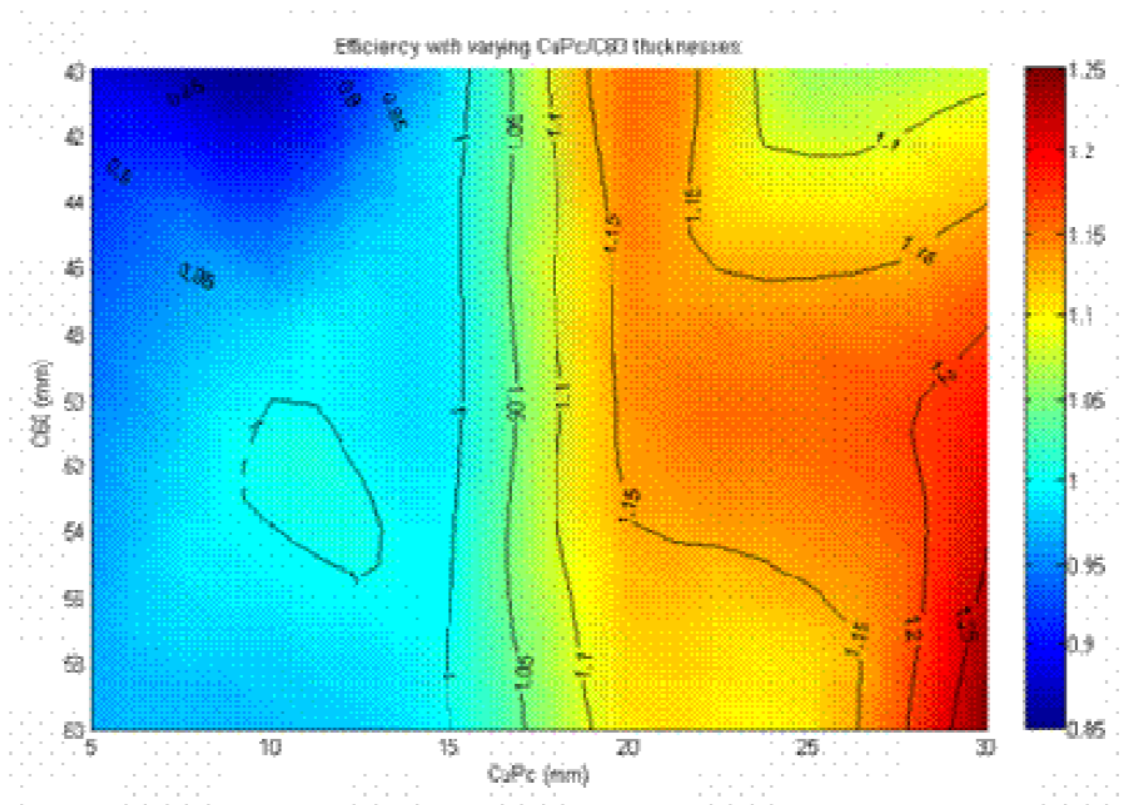


Figure 3.18 : Rendements obtenus par le centre de recherche IMEC en fonction des épaisseurs de CuPc et de C₆₀ [66].

Les couches soupçonnées de conduire à l'évolution des rendements ne sont donc plus que la cathode et la couche de BCP. D'après les résultats, certaines cellules sont plus sensibles à la métallisation (diffusion d'aluminium). La discontinuité de la couche de BCP dont une de ces fonctions est de protéger la couche active des atomes d'aluminium pourrait expliquer l'évolution des rendements, de même que la non uniformité du dépôt d'aluminium. Cette diffusion d'aluminium locale n'affecte que quelques cellules à petites cathodes mais lorsque

les cellules possèdent de grandes cathodes, elles sont assujetties à un risque important de comporter des zones de diffusion importante d'aluminium, ce qui pourrait expliquer les plus faibles rendements obtenus.

En considérant que les films d'ITO et de PEDOT:PSS sont reproductibles, l'évolution des rendements obtenus avec des cellules à petites cathodes est donc certainement due à l'inhomogénéité des dépôts d'aluminium et/ou de BCP. Les sources d'évaporation de la CuPc et du C₆₀ ne conduisent pas à une inhomogénéité significative compte tenue des épaisseurs déposées.

3.3.Traitement thermique

Afin d'étudier l'influence d'un recuit thermique sur la reproductibilité, des cellules ont été réalisées côte à côte comme précédemment. Le recuit a été réalisé en boîte à gants à 100 °C pendant 10 min sur une plaque chauffante. D'après les résultats, le recuit permet d'augmenter les rendements et la reproductibilité. L'influence du recuit sur les paramètres photovoltaïques est présentée sur la figure 3.19.

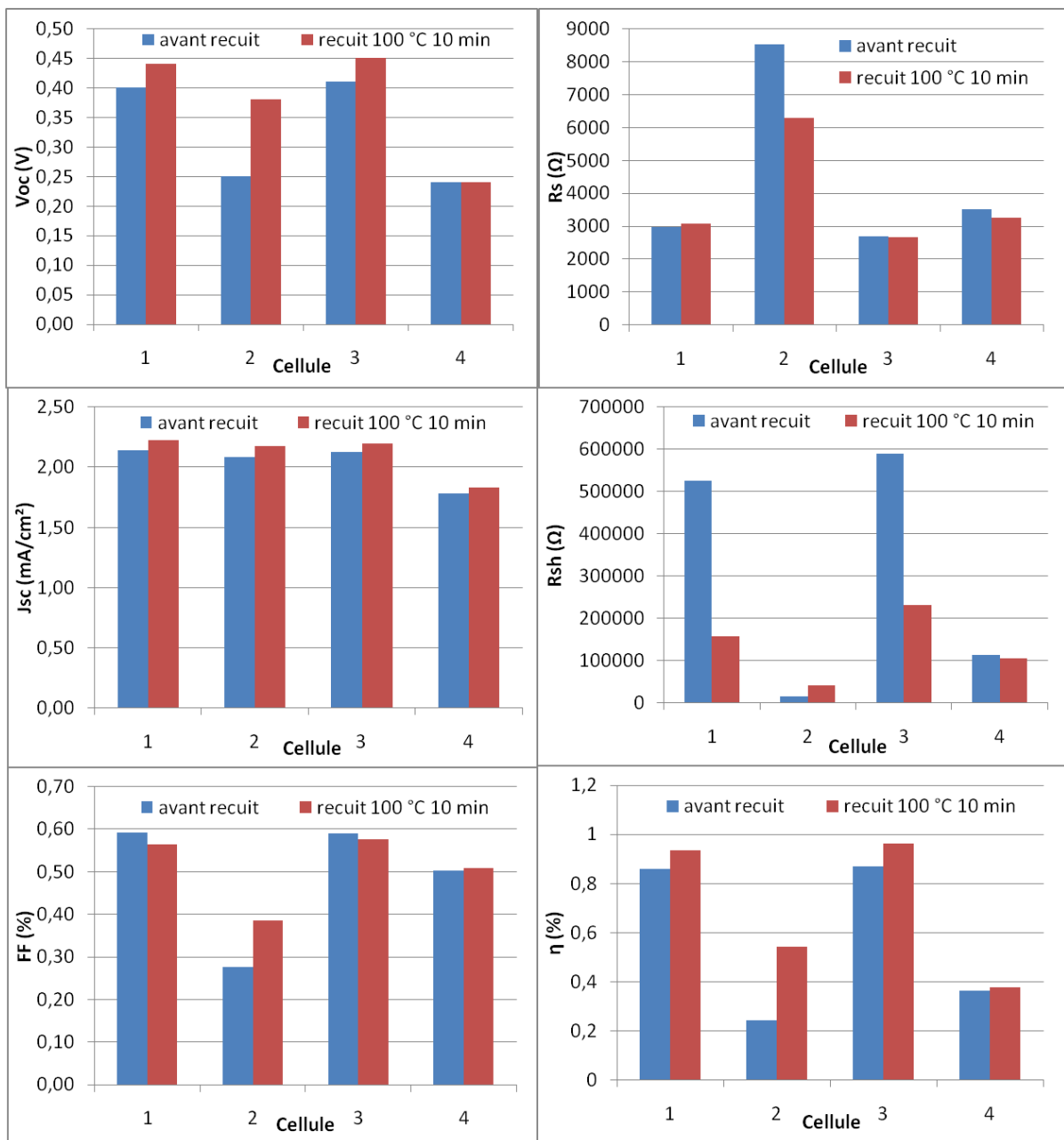


Figure 3.19 : Paramètres photovoltaïques avant et après un recuit à 100 °C pendant 10 min.

Le recuit permet d'augmenter la tension de circuit ouvert et le courant de court-circuit de chaque cellule. Le facteur de remplissage est sensiblement constant hormis pour la cellule 2 qui augmente. Cette augmentation provient de la diminution de sa résistance série et de l'augmentation de sa résistance shunt.

Les courants de court-circuit des cellules 1 et 3 augmentent tandis que les résistances shunt de ces cellules diminuent fortement. Ce résultat est certainement dû à l'interdiffusion à

l'interface CuPc/C₆₀. En effet, une hétérojonction de volume CuPc:C₆₀ résultante peut contribuer à l'augmentation du courant et conduire à une faible résistance shunt (recombinaison élevée due au mélange des matériaux). Les plus forts courants obtenus avec le recuit nécessitent des tensions plus élevées pour les annihiler d'où l'augmentation des tensions de circuit ouvert.

La résistance série de la cellule 2 est moins élevée après le recuit tandis que la résistance shunt a augmenté. On peut aussi remarquer que l'aluminium a diffusé de manière importante vers la couche active d'après la caractéristique J(V) sans éclairage (figure 3.20). Après le recuit, on peut observer un courant en fonctionnement inverse moins élevé. Le recuit permet alors de détruire des chemins de court-circuit en dispersant dans le volume les atomes d'aluminium présents dans la couche active.

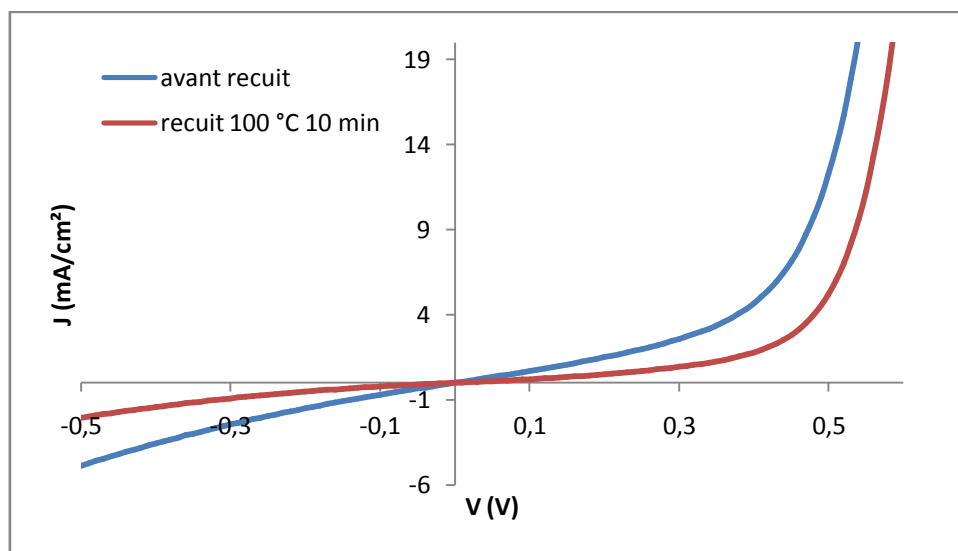


Figure 3.20 : Caractéristiques J(V) sans éclairage avant et après recuit à 100 °C pendant 10 min de la cellule 2.

Ces deux phénomènes sont sûrement combinés dans le cas de la cellule 4 : les résistances série et shunt sont plus faibles après le recuit.

En conclusion, un recuit à 100 °C pendant 10 min en boîte à gants permet d'augmenter la tension de circuit ouvert (V_{co}) et le courant de court-circuit (I_{cc}). De plus, il permet de

supprimer des chemins de court-circuit conduisant à un meilleur facteur de remplissage. De part ces effets, le recuit contribue à une augmentation des rendements et de la reproductibilité.

3.4.Effet d'une courte exposition à l'air avant la métallisation

Comme précédemment, quatre cellules ont été réalisées côte à côte sur un substrat. Ces cellules ont été réalisées dans le but d'étudier l'influence d'un apport d'air sur les performances. Avant de réaliser les cathodes, l'échantillon a été exposé à l'air pendant 10 secondes à l'extérieur de la boîte à gants. Les cellules ont été caractérisées avant et après un recuit réalisé en boîte à gants à 100 °C pendant 10 min (figure 3.21).

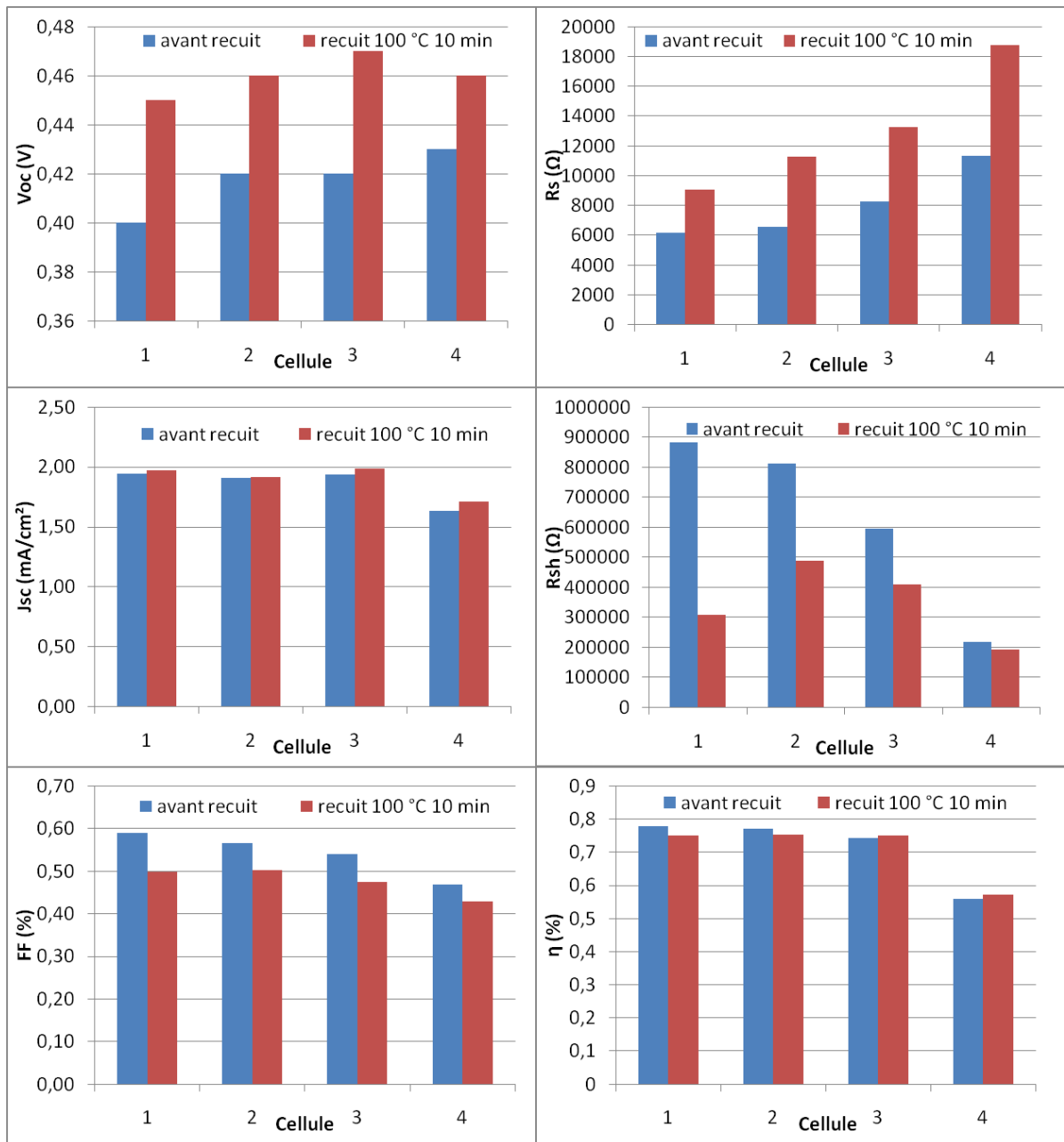


Figure 3.21 : Paramètres des cellules, ayant été exposées à l'air, avant et après recuit.

Cette série d'expérience a été réalisée après avoir constaté que des cellules élaborées dans un bâti de sublimation hors boîte à gants et nécessitant un transport des échantillons pour être métallisées présentaient des performances parfois meilleures que celles entièrement élaborées sous boîte à gants.

Une telle exposition avant de réaliser les cathodes permet d'obtenir des résistances shunt très élevées (jusqu'à 880 kΩ). La présence d'une fine couche d'alumine à la surface de

la couche organique formée pendant le dépôt d'aluminium limite certainement la diffusion d'aluminium vers la couche active. De plus, l'exposition à l'air pendant 10 secondes ne conduit pas à de plus faibles rendements : ils sont similaires à ceux des cellules non exposées.

Un recuit réalisé sur ces cellules en boîte à gants conduit à une augmentation des tensions de circuit-ouvert et des résistances séries tandis que les facteurs de remplissage et les résistances shunt ont diminués.

L'augmentation des résistances séries après le recuit n'est pas seulement due à l'hétérojonction de volume résultante à l'interface CuPc/C₆₀, elle est certainement aussi due à l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'alumine : les molécules d'oxygène dessorbées de la couche active avec le chauffage réagissent certainement avec l'aluminium conduisant à une augmentation de la couche d'alumine. Cette couche d'alumine, non conductrice, est certainement responsable de la limitation des courants de court-circuit. En effet, les courants de court-circuit n'ont pas augmentés comme dans le cas des cellules non exposées.

On peut aussi remarquer que les tensions de circuit ouvert ont considérablement augmenté avec le recuit. Cette augmentation pourrait être attribuable à l'hétérojonction de volume résultante à l'interface CuPc/C₆₀ et à la faible diffusion d'aluminium grâce à la couche d'alumine : il y a peu de chemins de court-circuit favorables à de faibles tensions de circuit ouvert (un chemin de court-circuit entre les électrodes contribue à la création d'une deuxième résistance parallèle dans le circuit équivalent qui diminue fortement la valeur de la V_{co} par effet de « montage potentiométrique » [74]). L'hypothèse fort probable que la couche de phthalocyanine subisse un dopage lors de l'exposition devrait aller vers une diminution de la V_{co} . Une autre cause de l'augmentation de la V_{co} avec le recuit pourrait être un dédopage de cette couche avec le recuit, cette hypothèse n'étant toutefois valide que si ce dopage est réversible. De tels cas de réversibilité peuvent être rencontrés dans le cas de capteurs à base de phthalocyanine [75].

La formation d'une hétérojonction de volume à l'interface CuPc/C₆₀ est responsable de la diminution des résistances shunt ainsi qu'une diffusion d'aluminium vers la couche active (certainement plus faible que dans le cas des cellules non exposées en raison de la couche d'alumine). On peut remarquer que plus la résistance shunt est élevée, plus la diminution de

celle-ci est importante avec le recuit. Il est probable que le passage d'une jonction CuPc/C₆₀ avec quasiment pas de mélange de matériaux à l'interface à une jonction avec une mince couche de mélange à l'interface conduise à une diminution brutale de la résistance shunt et que l'augmentation en épaisseur d'un mélange déjà présent conduise à une variation moins importante de la résistance shunt.

3.5. Etude du vieillissement intrinsèque des cellules à l'abri de l'oxygène et de la lumière

Des cellules ont été caractérisées juste après leur réalisation puis après avoir été entreposées 22 heures en boîte à gants. A l'origine, le stockage des cellules en boîte à gants était pour réaliser une étude de recuit sur ces cellules. Les concentrations en eau et en oxygène ont été de 0 ppm et de 1 ppm respectivement dans la boîte à gants. Les résultats sont présentés sur la figure 3.22.

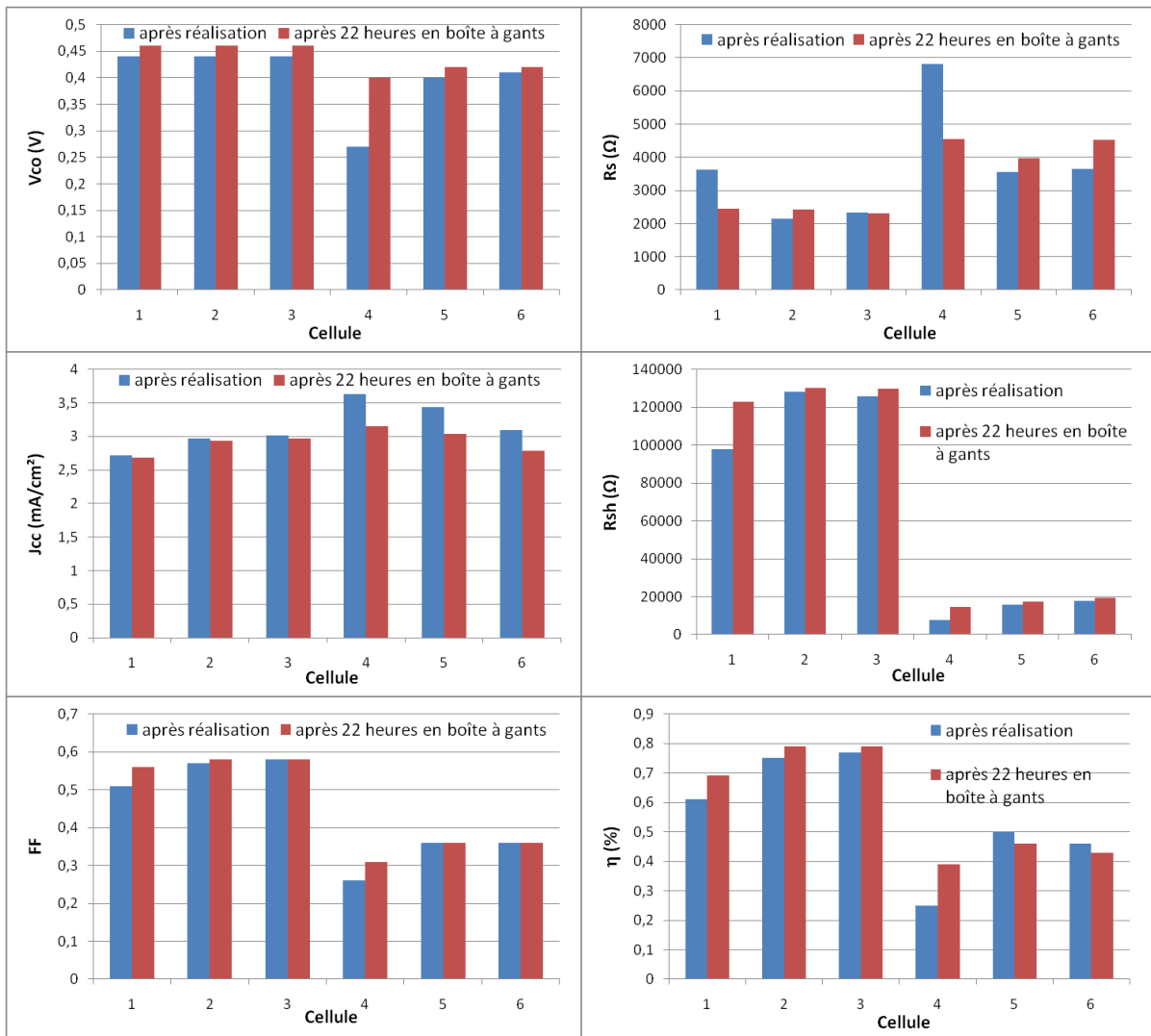


Figure 3.22 : Paramètres des cellules après réalisation et après 22 heures en boîte à gants.

D'après les résultats, les tensions de circuit ouvert et les résistances shunt ont augmenté tandis que les courants de court-circuit ont diminué. Les facteurs de remplissage ont augmenté ou n'ont pas évolué et les résistances séries ont évolué sans suivre une tendance. Les rendements ont eu tendance à augmenter. Il faut noter que cette expérience ne constitue en aucune manière une étude de vieillissement puisque les cellules ont été stockées hors fonctionnement. Toutefois, elle a permis dans une certaine mesure de valider la qualité de notre atmosphère de boîte à gants.

L'augmentation des tensions de circuit ouvert et des résistances shunt et la diminution des courants de court-circuit sont certainement dues à la diminution de l'hétérojonction de volume à l'interface CuPc/C₆₀. En effet, lorsqu'on réalise les cathodes, la nacelle et

l'aluminium ont tendance à chauffer la couche organique conduisant très probablement à une interdiffusion à l'interface CuPc/C₆₀. D'après les résultats donc, la CuPc et le C₆₀ auraient tendance à se séparer au cours du temps.

La couche de la BCP est certainement responsable de l'évolution aléatoire des résistances séries. En effet, d'après des travaux sur la BCP [76], ce matériau cristallise avec le temps et conduit à un soulèvement des cathodes non favorable et donc à une augmentation des résistances séries.

4. Cellules avec des matériaux purifiés

4.1. Four à gradient de température

Dans la littérature, il est fait état d'une nette amélioration des cellules après purification des phthalocyanines de cuivre [77]. Afin de réaliser une étude comparative de cellules sans et avec des matériaux purifiés, il a été nécessaire de concevoir et de réaliser un four à gradient de température. La méthode du four à gradient de température consiste à obtenir un gradient de température le long d'un tube dans lequel on place le matériau à purifier. Celui-ci est sublimé dans la partie la plus chaude du tube (extrémité de celui-ci) puis se condense sur le tube lorsque la température est inférieure à sa température de sublimation. Lorsque le matériau à purifier possède des impuretés, celles-ci se condensent à un autre endroit dans le tube (cas général où elles possèdent une température de sublimation différente de celle du matériau à purifier) et sont éliminées en prélevant uniquement le matériau qu'on voulait purifier.

Le schéma du four à gradient de température est présenté en figure 3.23. Il est constitué d'un four tubulaire équipé d'un régulateur de température, d'un tube en cuivre recouvert d'isolant avec un enroulement d'un tube également en cuivre pour le

refroidissement à l'eau à une de ces extrémités et d'un système de pompage équipé d'une pompe secondaire (pompe turbomoléculaire).

La caractéristique $T(x)$ (température en fonction de la position dans le tube de purification) avec une température du four de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ est indiquée en figure 3.24. Le matériau purifié est extrait du tube en boîte à gants pour limiter au maximum les réactions du matériau purifié avec l'air.

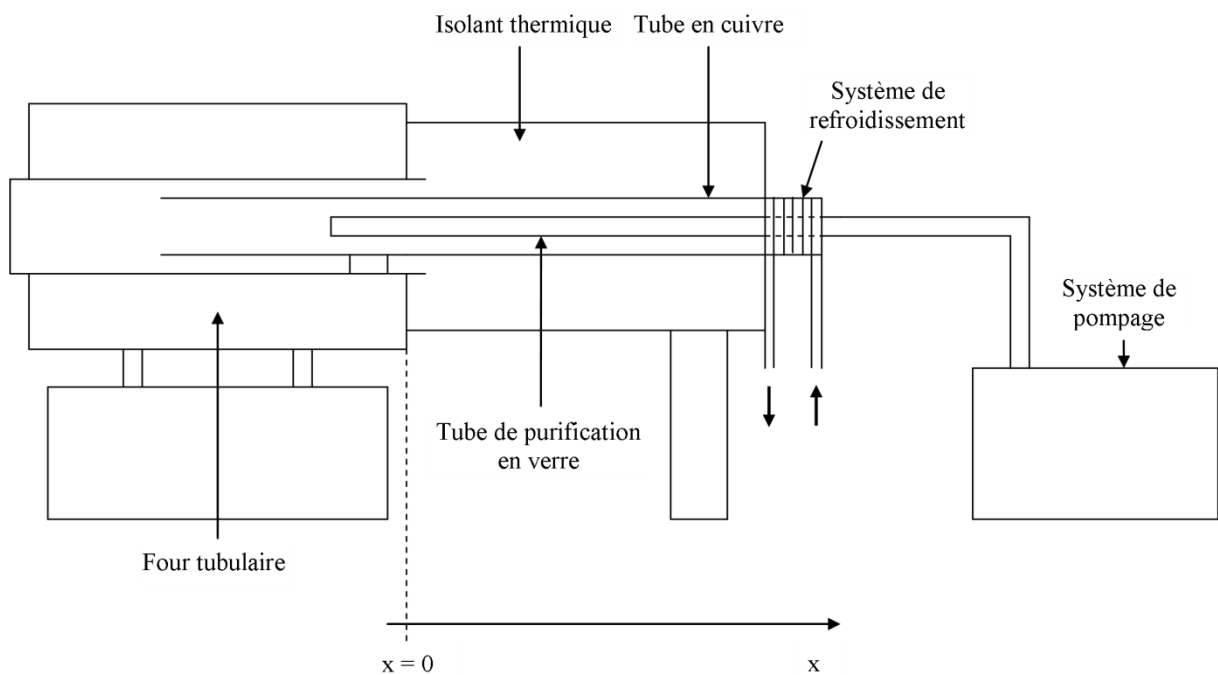


Figure 3.23 : Schéma du four à gradient de température.

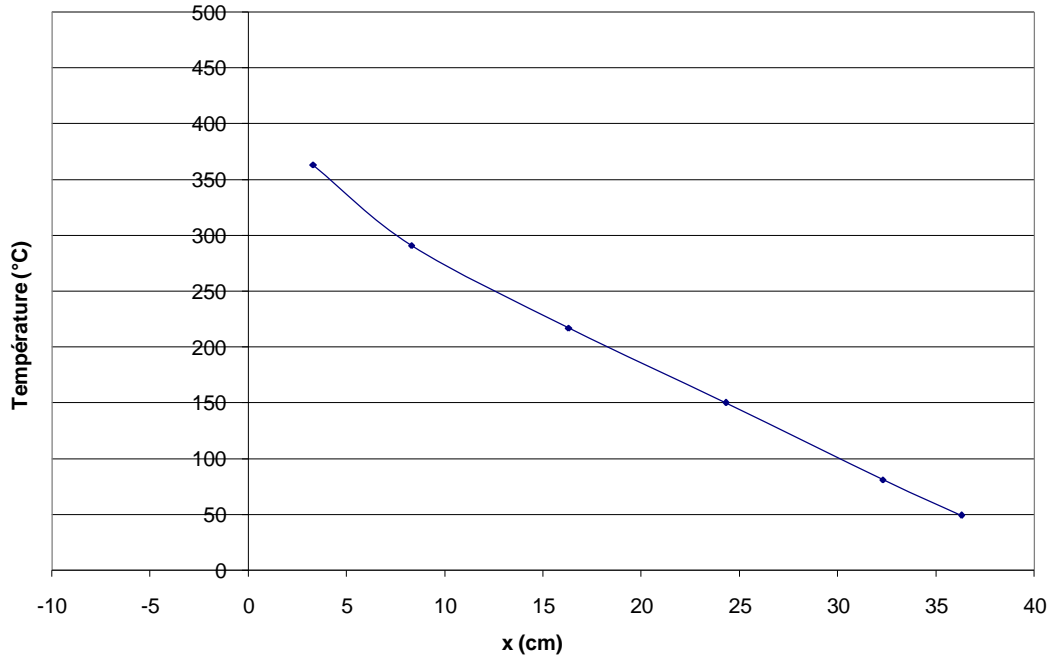


Figure 3.24 : Caractéristique $T(x)$ du four à gradient de température.

4.2. Résultats

Des cellules ont été réalisées avec de la phthalocyanine de cuivre et du C_{60} purifiés dans le four à gradient de température détaillé ci-dessus. La température du four était réglée à 600 °C pour chacun des matériaux. Une de ces cellules (les performances obtenues sont similaires) a été comparée à une cellule réalisée avec la CuPc et le C_{60} non purifiés par le four (CuPc et C_{60} élaborés par les fabricants). Les résultats sont présentés sur la figure 3.25 et dans le tableau 3.12.

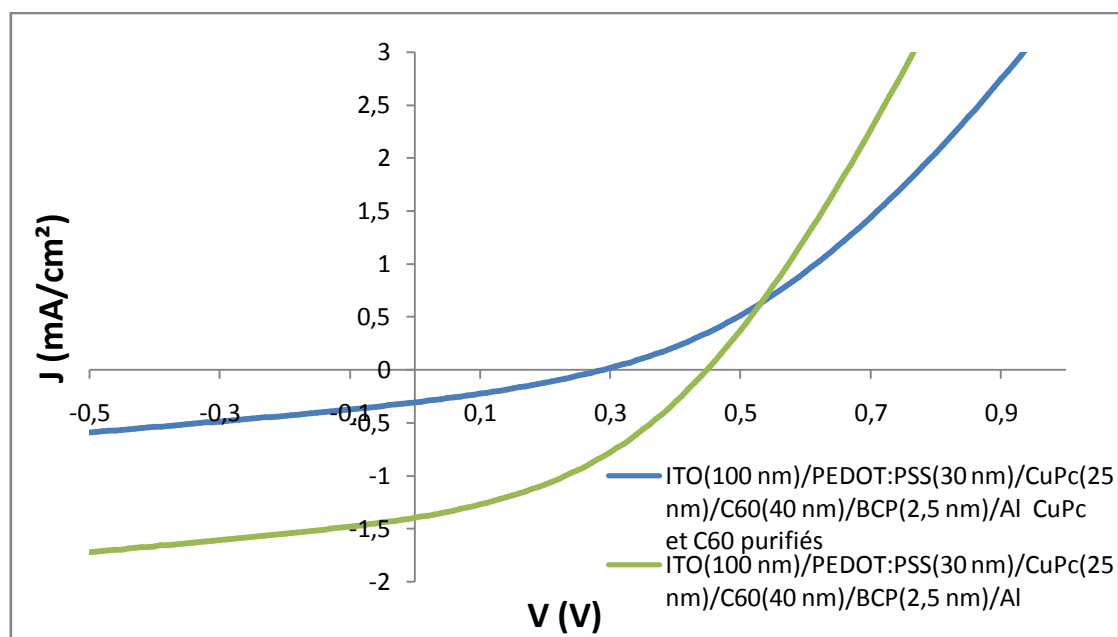


Figure 3.25 : Caractéristiques J(V) de cellules réalisées avec et sans CuPc et C₆₀ purifiés.

CuPc et C ₆₀	Eclairement (mW/cm ²)	V _{co} (V)	I _{cc} (mA)	J _{cc} (mA/cm ²)	FF	R _s (Ohm)	R _p (Ohm)	Rendement (%)
purifiés	100	0,29	0,08	0,30	0,30	2547	5476	0,03
non purifiés	100	0,45	0,35	1,39	0,38	588	3940	0,24

Tableau 3.12 : Paramètres photovoltaïques des cellules avec et sans CuPc et C₆₀ purifiés (ITO(100 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(25 nm)/C₆₀(40 nm)/BCP(2,5 nm)/Al).

La cellule avec les matériaux purifiés dans les conditions indiquées ci-dessus possède une résistance série beaucoup plus élevée que celle de la cellule avec des matériaux non purifiés. La tension de circuit ouvert et le courant de court-circuit sont plus faibles avec les matériaux purifiés. Ces différences conduisent à un rendement très faible avec les matériaux purifiés dans les conditions de cette étude.

Les molécules ont certainement été détériorées par le four réglé à 600 °C : les molécules ont subi une température maximale entre 500 °C et 600 °C.

Une nouvelle étude a donc été réalisée en utilisant des températures de four plus faibles. Les paramètres des purifications sont dans le tableau 3.13.

Matériau	Température du four (°C)	Durée de purification (jours)
C ₆₀	470	14
CuPc	450	7

Tableau 3.13 : Paramètres de purification de la CuPc et du C₆₀.

Les photos des tubes après les purifications sont présentées en figure 3.26. Sur ces photos, on distingue une seule zone de dépôt. S'il y avait eu deux matériaux possédant des températures de sublimation assez différentes, il y aurait eu deux zones de dépôt.

Le matériau qui a été récolté dans chacun des cas se situait près de la frontière verre/dépôt (dépôt du côté du fond du tube) car le dépôt de faible épaisseur situé dans la zone moins chaude est susceptible de posséder des molécules cassées (les molécules décomposées peuvent conduire à des températures de sublimation différentes à cause des forces de liaison différentes).

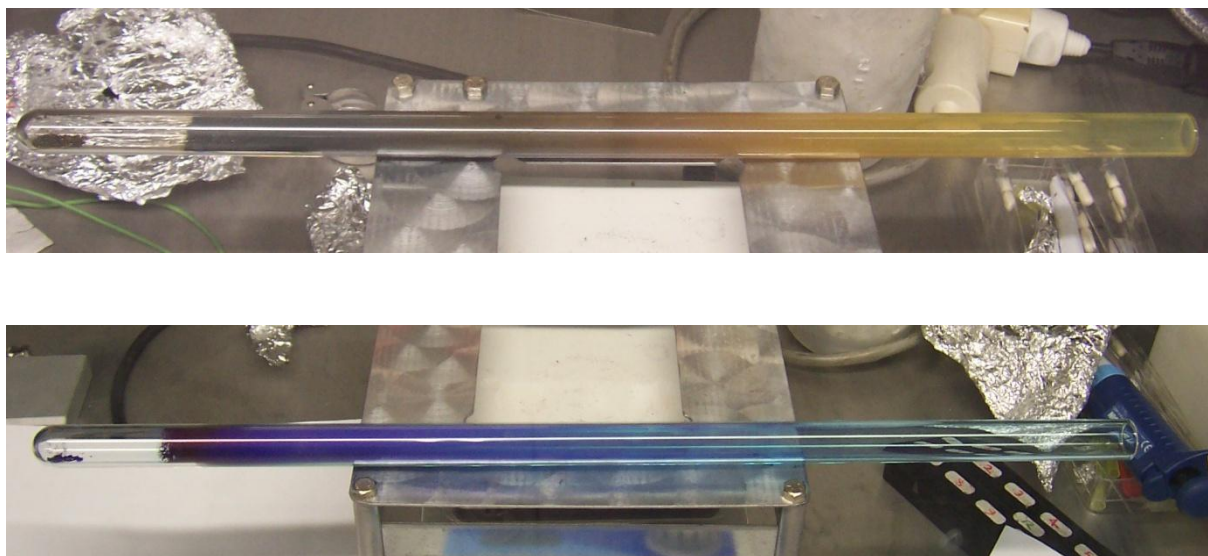


Figure 3.26 : Tubes de purification de la CuPc et du C₆₀.

La caractéristique J(V) et les paramètres d'une cellule avec les matériaux (CuPc et C₆₀) purifiés à plus basses températures sont présentés sur la figure 3.27 et dans le tableau 3.14 respectivement avec ceux d'une cellule classique pour comparer les performances.

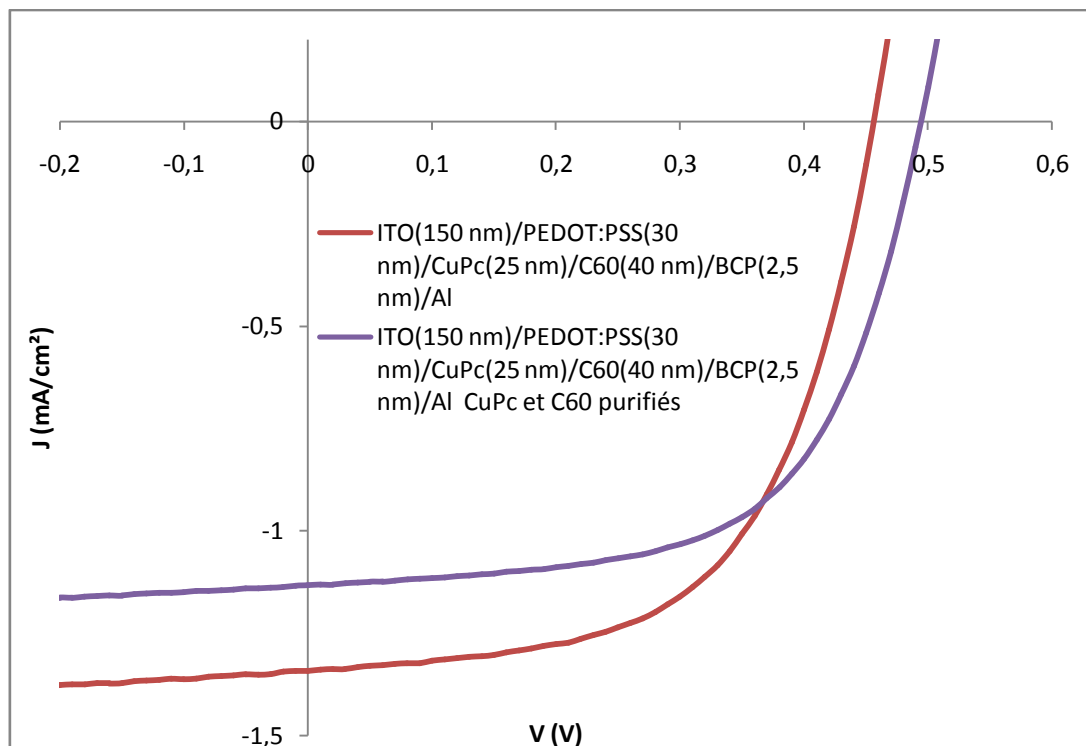


Figure 3.27 : Caractéristiques J(V) de cellules sans et avec CuPc et C₆₀ purifiés à faibles températures.

CuPc et C ₆₀	Eclairement (mW/cm ²)	V _{co} (V)	I _{cc} (mA)	J _{cc} (mA/cm ²)	FF	R _s (Ohm)	R _p (Ohm)	Rendement (%)
non purifiés	100	0,46	0,34	1,34	0,58	222	21470	0,36
purifiés	100	0,49	0,28	1,13	0,61	284	26002	0,34

Tableau 3.14 : Paramètres photovoltaïques de cellules sans et avec CuPc et C₆₀ purifiés à faibles températures (ITO(150 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(25 nm)/C₆₀(40 nm)/BCP(2,5 nm)/Al).

D'après les résultats, la purification n'a pas d'influence sur les rendements. Cependant, la tension a été augmentée considérablement et le courant de court-circuit est moins élevé.

Le courant de court-circuit moins élevé avec la purification est probablement dû à la détérioration des molécules (le chauffage de molécules a tendance à les détériorer). La tension de circuit-ouvert plus élevée viendrait du fait qu'il y ait moins d'impuretés et de défauts

structuraux susceptibles de donner des états pièges à l'intérieur du gap (figure 3.28). L'augmentation de la résistance série serait significative de matériaux moins dopés (donc moins conducteurs) par d'éventuelles impuretés.

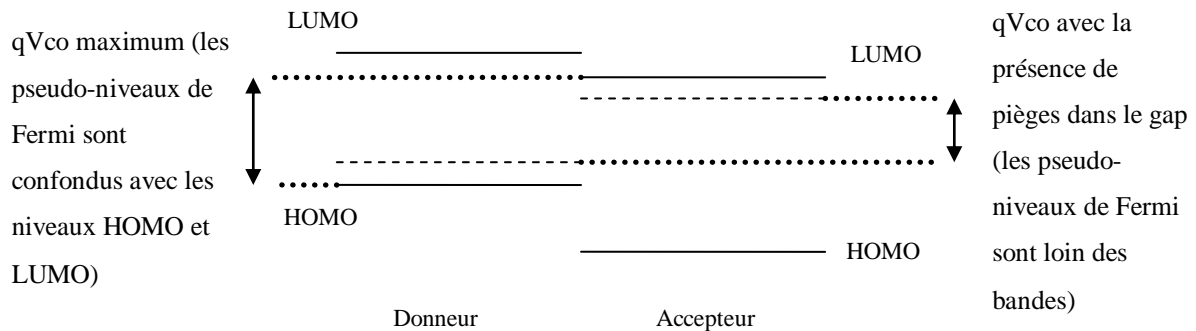


Figure 3.28 : Schéma de bandes illustrant l'hypothèse sur l'origine de l'augmentation de la tension de circuit ouvert avec la purification de la CuPc et du C₆₀.

5. Cellules réalisées sur des substrats souples

Un des principaux avantages des cellules solaires organiques est de pouvoir réaliser ces cellules sur des substrats souples. Cependant, les substrats souples ne possèdent pas les mêmes caractéristiques que celles du verre (rugosité, adhérence du film sur le substrat et transmittance). Afin de comparer les performances, des cellules ont été réalisées sur des substrats souples (PET et PPC) et sur des substrats de verre.

La technique utilisée pour réaliser les films d'ITO sur les substrats souples est la technique de dépôt par IBS présente dans notre laboratoire. Elle est particulièrement recommandée lors de dépôt sur ces types de substrats : la température du substrat ne dépasse pas 90 °C (recuits autour de 400 °C avec des méthodes traditionnelles).

Les premières cellules photovoltaïques ont été réalisées sur des films de PET. Ce type de substrat a déjà été utilisé dans la fabrication de transistors organiques dans notre laboratoire. En outre, des cellules ont été fabriquées sur des substrats de PPC afin de comparer leurs performances à celles des cellules obtenues sur PET.

Tout d'abord, la structure utilisée dans cette étude est la structure bicouche présentée dans la partie 2. En effet, celle-ci possède des performances similaires à la structure mixte avec l'avantage d'une meilleure reproductibilité (pas d'hétérojonction de volume). Des cellules ont été réalisées sans PEDOT:PSS afin de les comparer à des cellules comportant du PEDOT:PSS. En effet, la comparaison des cellules sans et avec PEDOT:PSS peut rendre compte des rugosités des substrats (court-circuits dus aux rugosités). Les premières cellules possèdent donc la structure bicouche présentée dans la partie 2 sans PEDOT:PSS : ITO/CuPc(25 nm)/C₆₀(40 nm)/BCP(2,5 nm)/Al.

Afin de positionner les pointes de mesures sans déformer les substrats, ceux-ci ont été collés sur des supports de verre à l'aide de rubans adhésifs double face. Les cellules sont donc réalisées et caractérisées collées sur des substrats de verre.

Les caractéristiques des substrats en plastique utilisés se trouvent dans le tableau 3.15 et les transmittances de ces substrats sont présentées sur la figure 3.29.

Les substrats de PPC présentent une meilleure transmittance dans le visible (figure 3.29) ainsi qu'une meilleure tenue en température (≈ 140 °C sans détérioration). Cette dernière propriété s'avère importante étant donné qu'un chauffage des substrats pendant le dépôt de l'ITO permet d'obtenir des films d'ITO de meilleure qualité. En effet, cette technique de chauffage, utilisée dans le cas des substrats en verre, permet d'augmenter la conductivité de l'ITO sans diminuer la transmittance si l'on effectue cette opération en présence d'un flux d'oxygène (cf. partie II.2.1.1.1) [56].

Les paramètres de dépôt des films d'ITO sont reportés dans le tableau 3.16 et les caractéristiques des films se trouvent dans le tableau 3.17. Comme les cellules sur substrats souples ont été caractérisées sur des morceaux de verre, l'éclairement de caractérisation a été de 90 mW/cm² (transmittance des morceaux de verre : T=90 % (figure 3.30)). Les paramètres

photovoltaïques des cellules sont présentés dans le tableau 3.18 et les caractéristiques J(V) sont sur les figures 3.31, 3.32 et 3.33.

Nom usuel	Nom complet	Fabricant	Epaisseur
PET	Polyéthylène téréphtalate	Goodfellow	50 μm
PPC	Polyphthalate carbonate	-	100 μm

Tableau 3.15 : Caractéristiques des substrats souples.

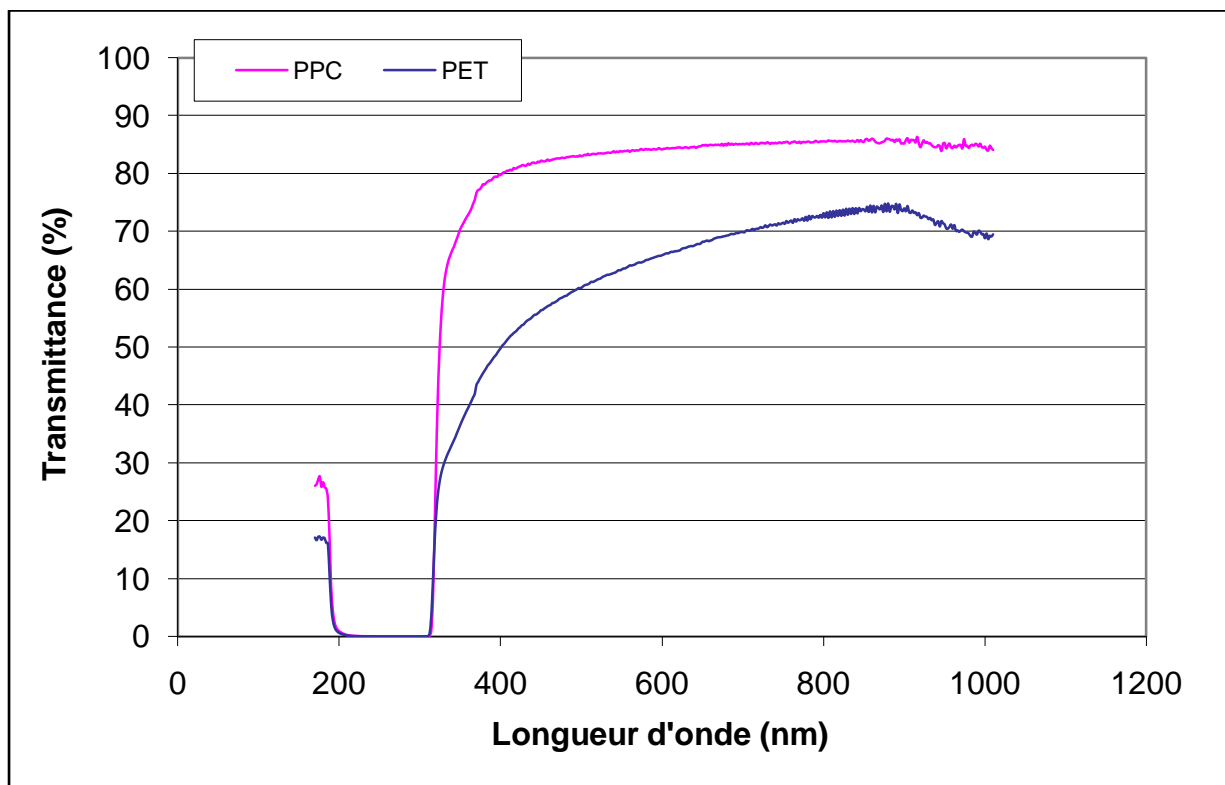


Figure 3.29 : Transmittances des substrats de PPC et de PET.

Cible	In ₂ O ₃ 95 % SnO ₂ 5 %
Ions	Argon
Energie	6 keV
Densité de courant	1 mA/cm ²
Vitesse de dépôt	1 nm/min
Pression	10 ⁻⁶ mbar

Tableau 3.16 : Paramètres de dépôt des films d'ITO.

Substrat	Epaisseur d'ITO (nm)	Flux d'oxygène (cm ³ /min)	Température du substrat (°C)	Résistance par carré (Ω/□)
PET(50μm)	100	1	20	300
PET(50μm)	150	1	20	225
PET(50μm)	200	1	20	160
PPC(100μm)	100	1	90	190

Tableau 3.17 : Caractéristiques des films d'ITO.

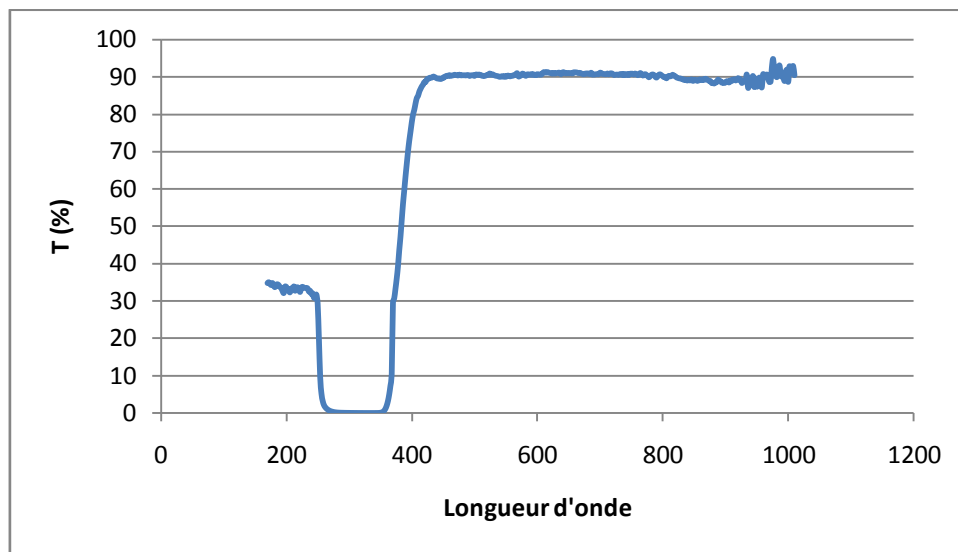


Figure 3.30 : Transmittance des supports en verre des cellules réalisées sur des substrats souples.

Eclairement (mW/cm ²)	V _{co} (V)	I _{cc} (mA)	J _{cc} (mA/cm ²)	FF	R _s (Ohm)	R _p (Ohm)	Rendement (%)
PET/ITO(100 nm)							
90	0,05	0,05	0,20	0,26	1050	1050	0,00
PET/ITO(150 nm)							
90	0,19	0,10	0,40	0,21	2722	1486	0,02
PET/ITO(200 nm)							
90	0,13	0,15	0,59	0,25	764	848	0,02
PPC/ITO(100 nm)							
90	0,09	0,14	0,55	0,26	691	696	0,01
PET/ITO(150 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)							
90	0,32	0,23	0,90	0,33	951	3031	0,10
PPC/ITO(100 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)							
90	0,39	0,32	1,28	0,39	585	4487	0,22

Tableau 3.18 : Paramètres photovoltaïques des cellules réalisées sur des substrats souples (substrat/ITO/PEDOT:PSS(optionnel)/CuPc(25 nm)/C₆₀(40 nm)/BCP(2,5 nm)/Al).

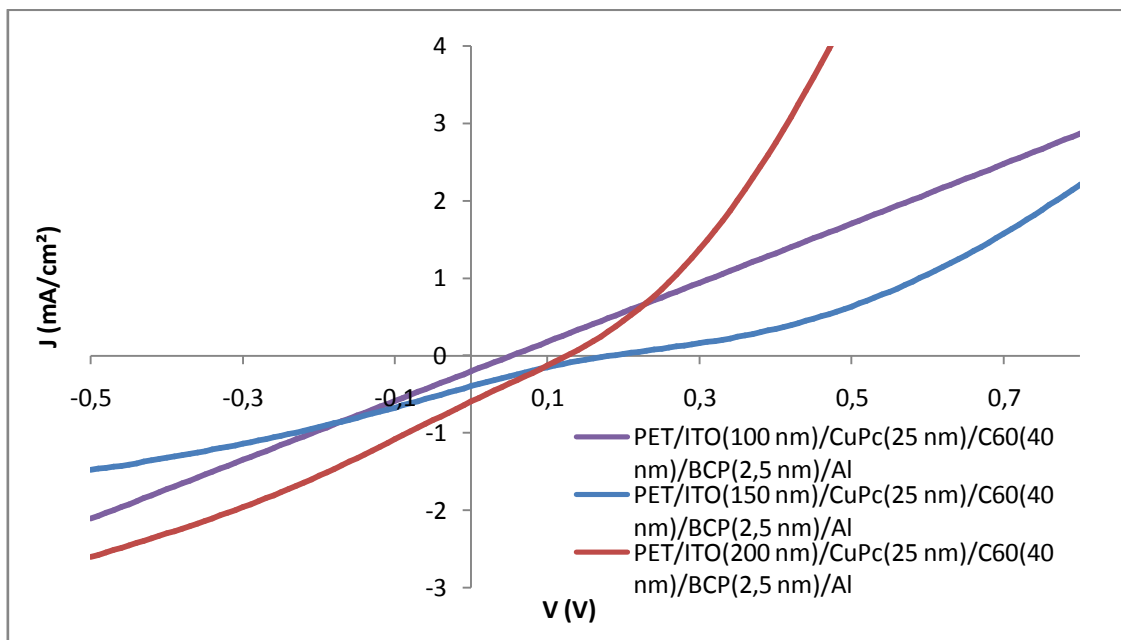


Figure 3.31 : Caractéristiques J(V) des cellules réalisées sur PET.

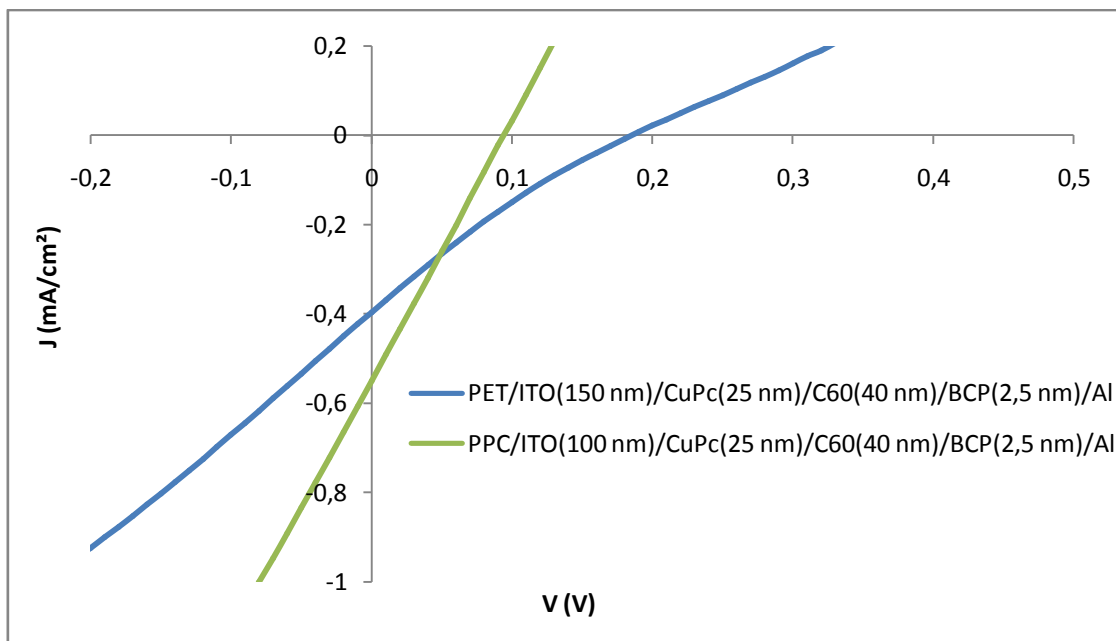


Figure 3.32 : Caractéristiques J(V) de cellules réalisées sur PET et PPC.

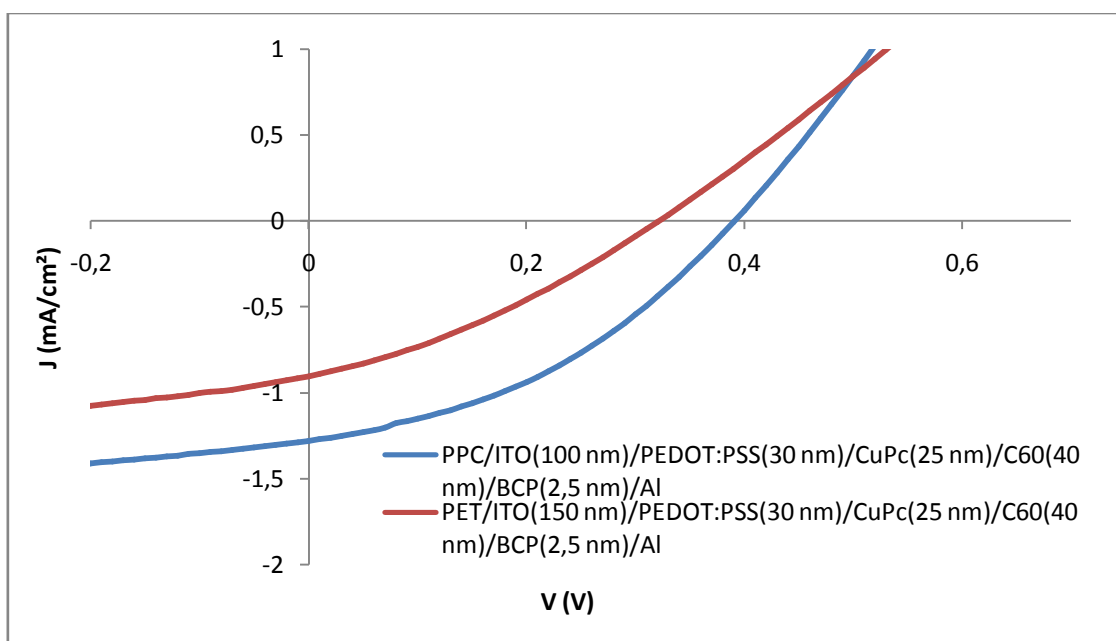


Figure 3.33 : Caractéristiques J(V) de cellules réalisées sur PET et PPC avec du PEDOT:PSS.

D'après les résultats, une épaisseur d'ITO de 150 nm conduit aux meilleures performances dans le cas des substrats en PET. Cependant, une épaisseur de 100 nm convient mieux dans le cas des substrats en verre, c'est pourquoi la cellule réalisée sur PPC possède une épaisseur d'ITO de 100 nm.

Une épaisseur de 100 nm d'ITO sur les substrats en PET conduit à des courts-circuits tandis que cette épaisseur convient avec le substrat en PPC. Les films de PET sont certainement plus rugueux que les substrats en PPC.

Les plus faibles résistances séries sont obtenues avec les substrats en PPC. En plus du fait que les substrats de PPC soient moins rugueux, ils ont été chauffés à une température de 90 °C contrairement aux substrats en PET qui n'ont pas été chauffés car ceux-ci sont plus sensibles au chauffage.

De plus, le système PPC/ITO (figure 3.34) possède la meilleure transmittance. La faible résistance de l'ITO et cette transmittance permet d'obtenir le meilleur rendement avec la cellule sur un substrat en PPC.

Le PEDOT:PSS, déposé à la tournette, permet de présenter des rugosités plus faibles que celles des substrats aux couches organiques. Les rendements des cellules obtenues sans et avec PEDOT:PSS ont un ordre de grandeur de différence. La couche de PEDOT:PSS permet certainement d'éviter des court-circuits (court-circuits anode-cathode) dus aux rugosités des substrats. De plus, les couches organiques déposées sur les substrats souples sont peut être poreuses. Le PEDOT:PSS permettrait de limiter les courts-circuits dus à ces porosités.

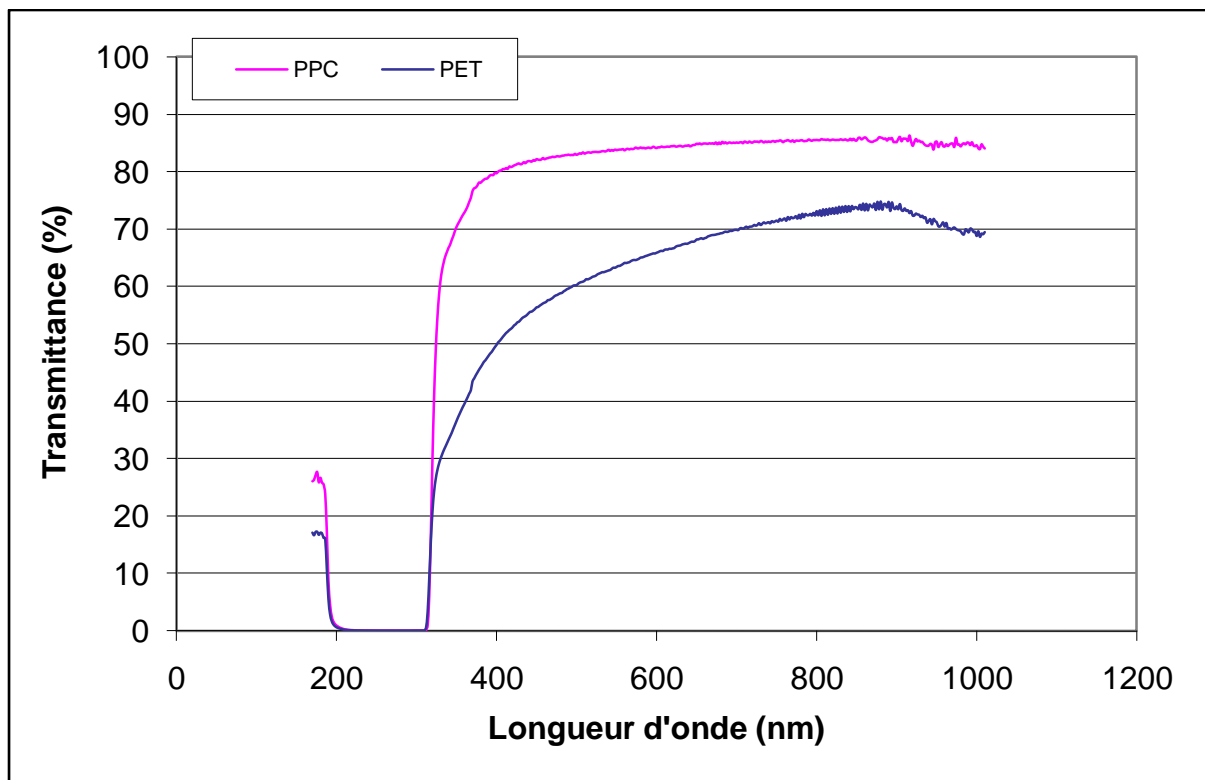


Figure 3.34 : Transmittances des substrats de PET et de PPC avec les films d'ITO.

La cellule sur substrat en PPC a été comparée à une cellule réalisée sur verre afin de comparer les performances. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.19 et les caractéristiques $J(V)$ sont en figure 3.35.

Substrat	Eclairement (mW/cm ²)	V _{co} (V)	I _{cc} (mA)	J _{cc} (mA/cm ²)	FF	R _s (Ohm)	R _p (Ohm)	Rendement (%)
PPC	90	0,39	0,32	1,28	0,39	585	4487	0,22
verre	100	0,45	0,35	1,39	0,38	588	3940	0,24

Tableau 3.19 : Paramètres photovoltaïques des cellules sur PPC et sur verre (substrat/ITO(100 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(25 nm)/C₆₀(40 nm)/BCP(2,5 nm)/Al).

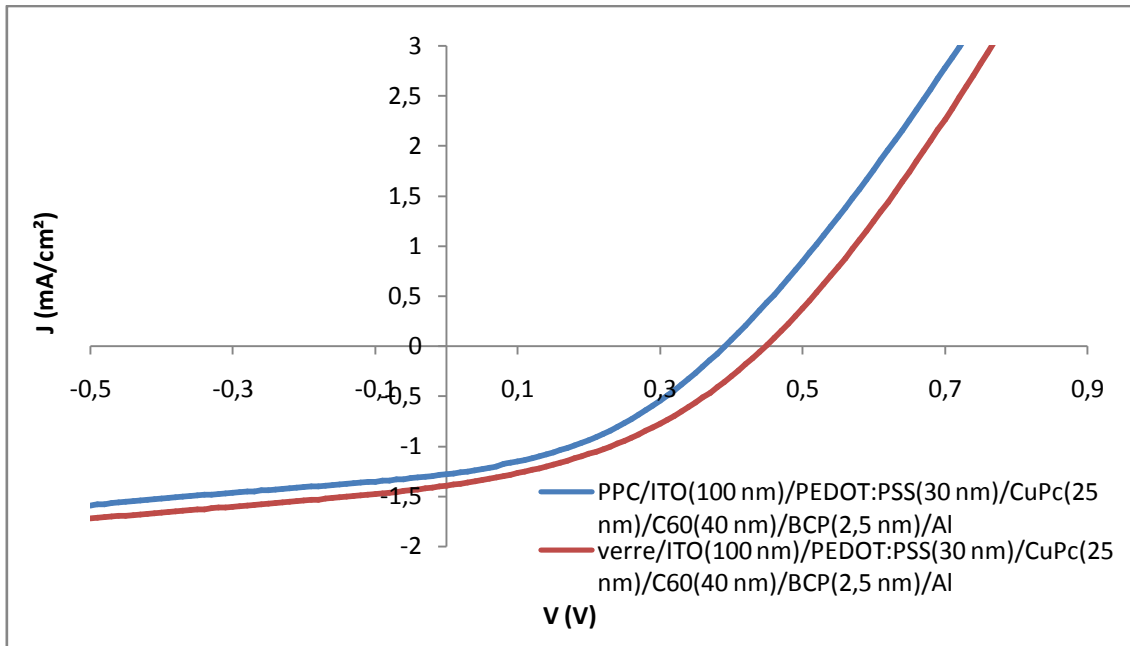


Figure 3.35 : Caractéristiques J(V) des cellules sur PPC et sur verre.

D'après les résultats, le passage d'un substrat de verre à un substrat de PPC n'a presque pas d'influence sur les performances. Les facteurs de remplissage, les résistances séries et les résistances shunt peuvent être considérées identiques. Seuls les tensions de circuit ouvert et les courants de court-circuit sont différents. Ces différences peuvent être attribuables à la différence de transmittances des substrats.

6. Conclusion

Tout d'abord, l'étude comparative de structures (hétérojonction bicouche, hétérojonction multicouche et hétérojonction planaire) a montré que les performances de l'hétérojonction bicouche et de l'hétérojonction mixte possèdent des performances similaires. On peut faire la même constatation avec les travaux de l'Imperial College London. Cependant, nos travaux ont montré que l'hétérojonction bicouche possède les meilleures performances. De plus, les rendements obtenus avec cette structure sont identiques voire supérieurs à ceux obtenus par IMEC. Il est important de préciser ici que les travaux réalisés sur le simulateur solaire (Annexe) ont été essentiels pour faire ces comparaisons.

L'utilisation d'une microbalance à quartz a permis d'augmenter la reproductibilité des cellules. En effet, celle-ci permet de contrôler la vitesse de dépôt de l'aluminium et l'épaisseur de la cathode. Ce contrôle est essentiel afin de mener des études comparatives.

La réalisation de cellules à petite cathode et l'obtention des topographies des films de CuPc et de C₆₀ ont permis de mettre en évidence que la mauvaise reproductibilité de ces cellules est due à l'inhomogénéité des dépôts d'aluminium et/ou de BCP. Les sources d'évaporation de la CuPc et du C₆₀ ne conduisent pas à une inhomogénéité significative compte tenue des épaisseurs déposées.

Un traitement thermique permet d'augmenter les rendements et la reproductibilité. Nous supposons que l'augmentation du courant peut être attribuable à la formation à l'interface CuPc/C₆₀ d'une couche interpénétrée par interdiffusion des deux matériaux, aussi bien pendant cette étape de recuit que pendant l'étape de métallisation. L'étude d'une exposition à l'air pendant 10 secondes avant la métallisation a permis de mettre en évidence qu'elle permet d'obtenir des résistances shunt considérables grâce à la formation d'une couche d'alumine pendant le dépôt de l'aluminium. De plus, un recuit des cellules ayant subi l'exposition conduit à l'augmentation des tensions de circuit ouvert.

Un stockage en boîte à gants conduit à l'augmentation des tensions de circuit ouvert et des résistances shunt et à la diminution des courants de court-circuit. La diminution de l'hétérojonction de volume à l'interface CuPc/C₆₀ citée au paragraphe précédent est certainement la cause de ces variations. D'après cette étude, la CuPc et le C₆₀ auraient tendance à se séparer au cours du temps.

La purification de la CuPc et du C₆₀ n'améliore pas les performances des cellules. Après purification, la meilleure tension de circuit ouvert probablement due à la diminution de pièges est contrecarrée par un courant de court-circuit plus faible sûrement dû à la détérioration des molécules (chauffage à des températures assez élevées sur de longues périodes), ce qui conduit à des rendements similaires. Il est à noter que l'équipe qui a montré que la purification est bénéfique a utilisé au départ de la CuPc pure à 98 % [77], alors que nous avons utilisé directement de la CuPc pure à 99,5 %.

Pour finir, d'après l'étude sur les cellules réalisées sur des substrats souples, le passage d'un substrat en verre à un substrat en PPC conduit à des performances similaires. Cependant, les cellules possédaient des rendements inférieurs à 1 % ; la différence des performances risque d'être supérieure pour des cellules à forts rendements. L'ITO déposé sur substrat souple ne possède pas encore une conductivité suffisante pour bien évacuer le courant. Des études au laboratoire concernant des anodes tri-couches ITO/métal/ITO sont en passe de résoudre ce problème.

Chapitre IV. Considérations sur les mesures des spectres d'IPCE des cellules solaires organiques

1.1. Rappels

Le rendement quantique externe (EQE) ou incident photon to current conversion efficiency en anglais (IPCE) est le rapport entre le nombre d'électrons traversant une section du circuit par unité de temps et le nombre de photons reçus par la cellule par unité de temps. Il s'établit de la manière suivante :

- nombre d'électrons traversant une section du circuit par unité de temps (le courant de court-circuit est en générale utilisé) :

$$\varphi_e = \frac{I_{cc}}{e}$$

I_{cc} : courant de court-circuit

e : charge de l'électron

- nombre de photons reçus par la cellule par unité de temps :

$$\varphi_{ph} = \frac{E \cdot S}{\frac{hc}{\lambda}}$$

E : éclairement

S : surface de la zone active de la cellule

h : constante de Planck

c : vitesse de la lumière

λ : longueur d'onde

Finalement

$$IPCE = \frac{\varphi_e}{\varphi_{ph}} = \frac{I_{cc}}{e} \cdot \frac{hc}{E \cdot S \cdot \lambda} = \frac{hc}{e} \cdot \frac{J_{cc}}{E \cdot \lambda}$$

Numériquement, avec la longueur d'onde exprimée en nm, on a :

$$IPCE = 1240 \cdot \frac{J_{cc}}{E \cdot \lambda}$$

Par exemple, un IPCE de 40 % signifie que 100 photons reçus par la cellule conduisent au passage de 40 électrons à travers une section du circuit à une longueur d'onde donnée.

1.2. Spectres d'IPCE en fonction des puissances reçues par la cellule

1.2.1. Introduction

En général, les spectres d'IPCE sont présentés sans les puissances de caractérisation. D'après cette étude, nous allons voir que les spectres d'IPCE varient fortement en fonction des puissances reçues. Des propriétés jusqu'alors non relatées dans la bibliographie seront mises en évidence.

Cette étude a été réalisée sur des cellules à base de P3HT et de PCBM et sur des cellules à base de CuPc et de C₆₀.

Le P3HT est un polymère utilisé dans la technologie des cellules organiques à base de polymères (les matériaux sont déposés à la tournette car une évaporation thermique conduirait à leurs destructions) et le PCBM est du C₆₀ fonctionnalisé pour augmenter sa solubilité dans le solvant (chlorobenzène dans notre cas). Dans les cellules à base de ces matériaux, la CuPc, le C₆₀ et la BCP des structures présentées dans cette thèse sont remplacées par un film composé de P3HT et de PCBM obtenu avec une solution de P3HT:PCBM et une tournette.

- Cellules à base de P3HT et de PCBM

La structure utilisée est : ITO(150 nm)/PEDOT:PPS(30 nm)/P3HT:PCBM(1:0,8)/Al. Cette structure est issue d'une optimisation qui a été réalisée dans le laboratoire.

Le rapport 1:0,8 du film de P3HT:PCBM est un rapport massique. Le protocole expérimental de réalisation de cette couche composite est le suivant :

1. 30 mg de P3HT + 1 mL de chlorobenzène : solution 1
24 mg de PCBM + 1 mL de chlorobenzène : solution 2
2. Chauffage de la solution 1 à 80 °C sur une plaque chauffante avec agitateur magnétique pendant 30 min
3. Ultrasonification de la solution 2 dans un bac à ultrasons pendant 30 min
4. Mélange des solutions 1 et 2 puis filtrage de la solution résultante pour supprimer les agrégats
5. Chauffage de la solution de P3HT:PCBM sur une plaque chauffante à 50 °C pendant 10 min avant de procéder au dépôt
6. Dépôt de ces matériaux à l'aide d'une tournette (durée : 30 s, vitesse : 1000 tr.min⁻¹, accélération : 1000 tr.min⁻¹.s⁻¹)

Après la réalisation de ce film, la cellule est métallisée sans avoir déposé au préalable de couche d'interface. La cellule est ensuite recuite à 100 °C pendant 10 min en boîte à gants.

1.2.2. Puissances de mesures des spectres d'IPCE

Pour réaliser les spectres d'IPCE sous différentes puissances lumineuses, la puissance électrique du générateur de la lampe du monochromateur a été réglée sur différentes valeurs. Celles-ci ont été reportées sur la figure 4.1 qui présente les allures des différents spectres des puissances reçues successivement de 300 nm à 800 nm par pas de 10 nm. Pour chaque longueur d'onde de caractérisation, la largeur spectrale est de 5 nm. Ces spectres ont été obtenus avec une photodiode de type Centronic OSD15-5T dont la sensibilité se trouve en figure 4.2. Afin d'obtenir des mesures assez précises, les puissances reçues par la cellule sont mesurées systématiquement.

Le spectre des puissances que recevraient la cellule sous un éclairement AM1.5G (taille du spot du système d'IPCE : environ 1,5 mm²) est présentée également sur la figure 4.1 afin de comparer les puissances de mesures d'IPCE et celle qui correspond à la norme AM1.5G.

D'après la figure 4.1, dans le domaine des courtes longueurs d'ondes et notamment dans le domaine spectral d'absorption du C₆₀, les flux lumineux reçus par les cellules solaires lors des mesures d'IPCE ne sont pas comparables avec le flux lumineux réellement reçu sous exposition solaire. Les spectres d'IPCE présentés ici ne sont pas des spectres d'IPCE décrivant le fonctionnement des cellules sous un éclairement AM1.5G. En effet, comme nous allons le voir, l'IPCE dépend de la puissance reçue par la cellule. Pour déterminer le spectre d'IPCE représentant le fonctionnement d'une cellule dans les conditions standards (AM1.5G), il est donc nécessaire d'utiliser une source AM1.5G.

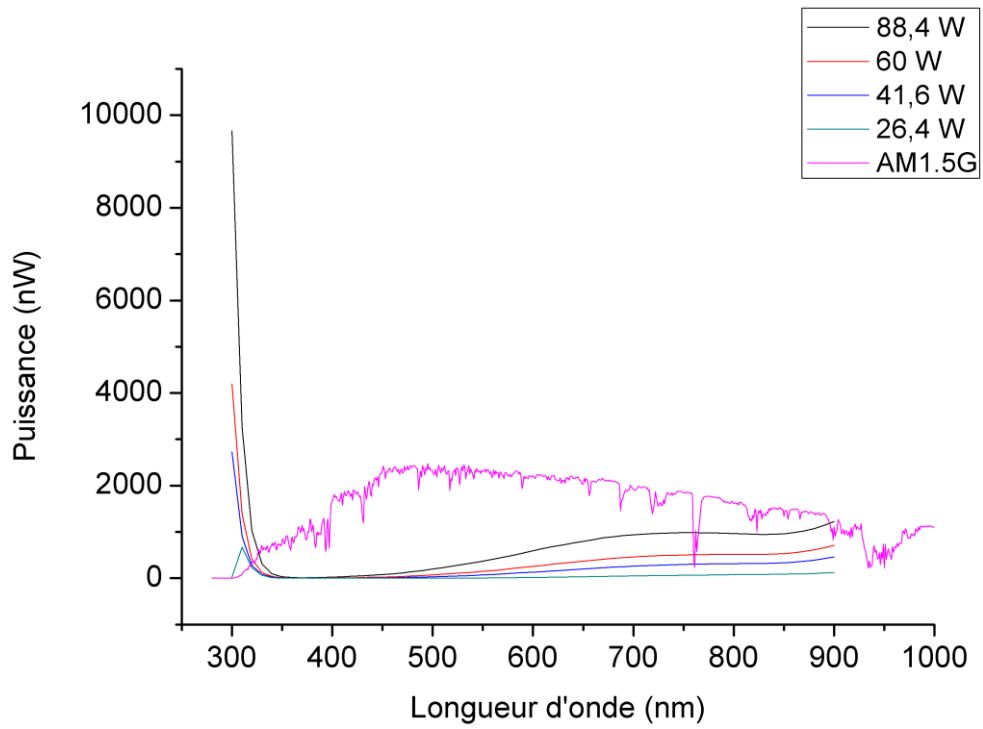


Figure 4.1 : Puissances reçues par la cellule pour obtenir les spectres d'IPCE et puissances que recevrait la cellule dans la norme AM1.5G.

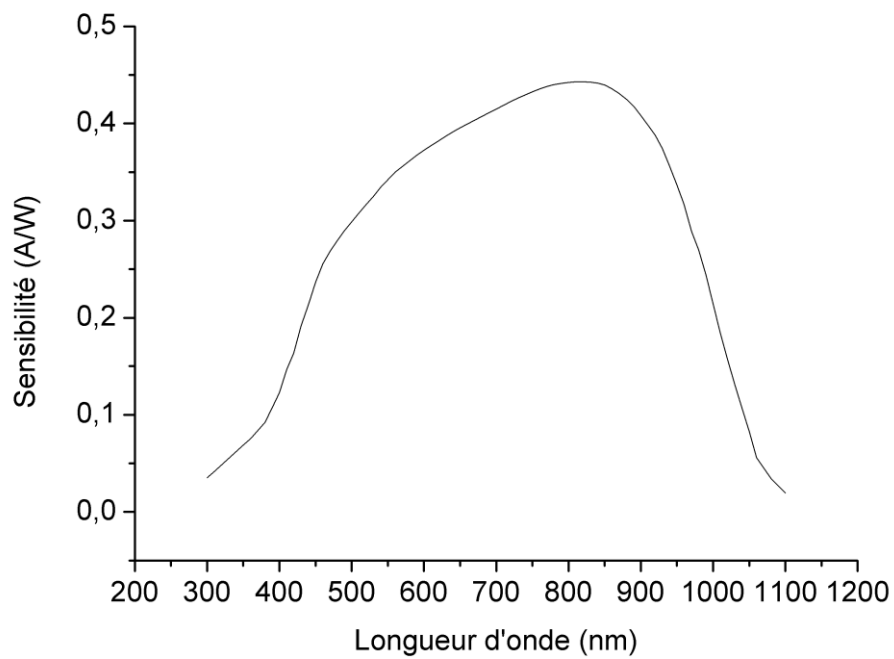


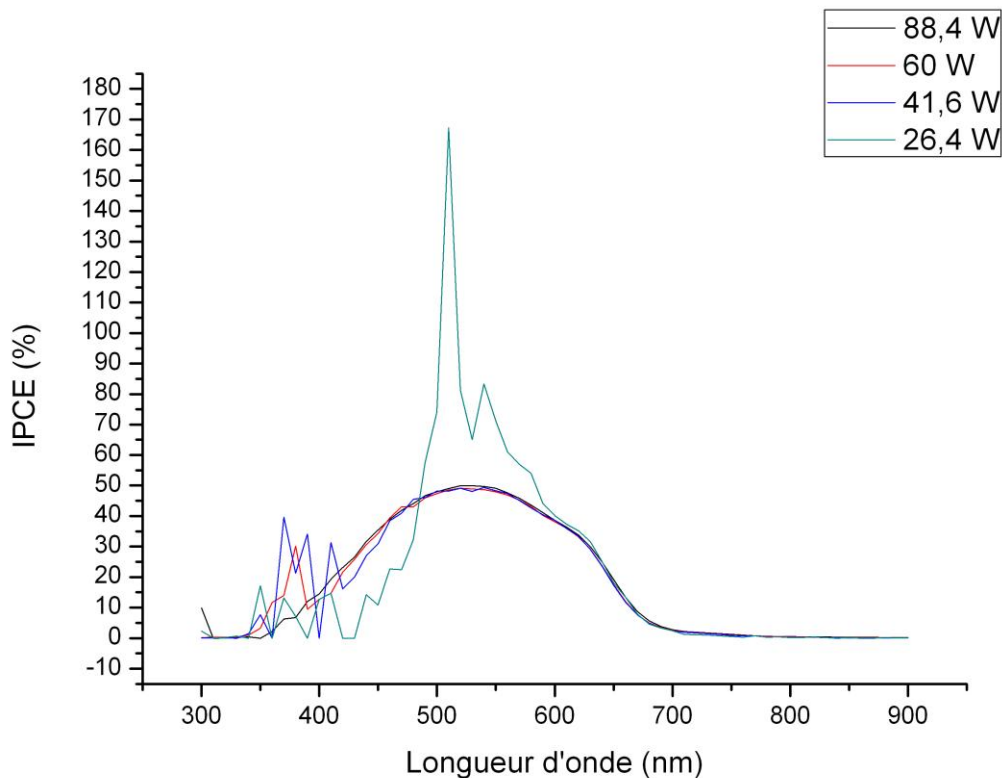
Figure 4.2 : Sensibilité de la photodiode Centronic OSD15-5T.

1.2.3. Spectres d'IPCE des cellules à base de P3HT et de PCBM en fonction des puissances

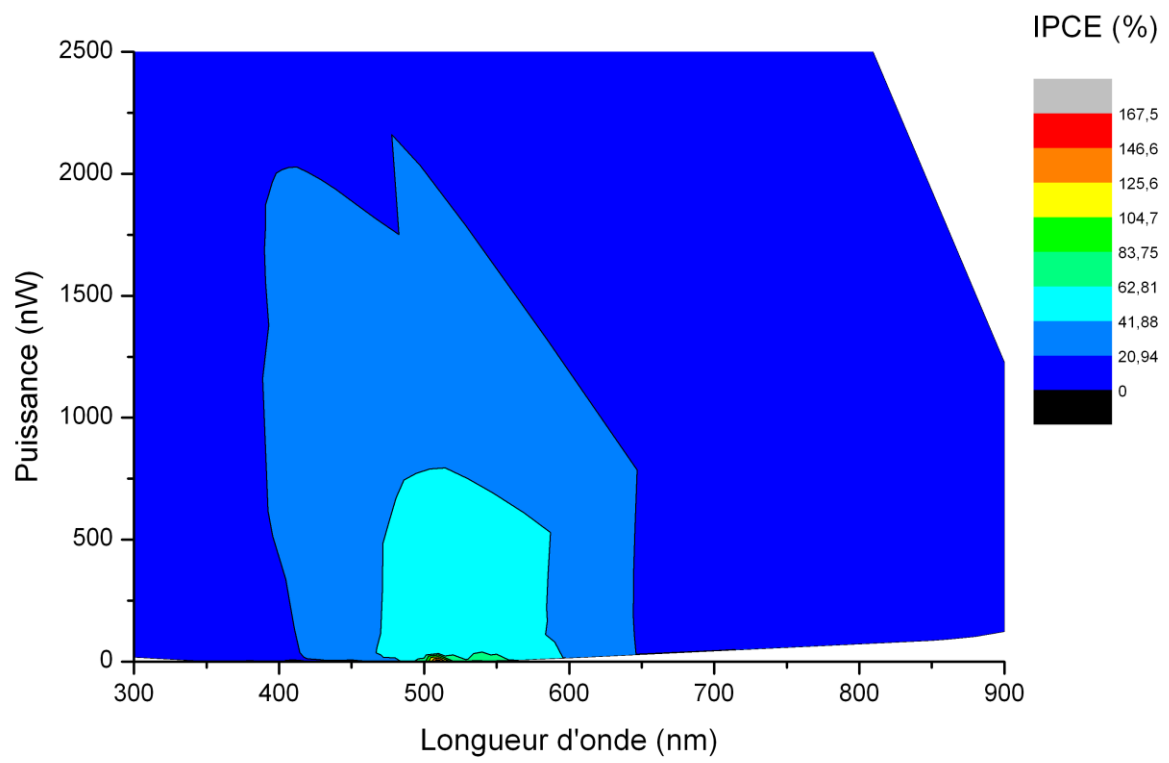
Afin de représenter l'évolution de l'IPCE en fonction de la longueur d'onde et de la puissance reçue par la cellule, une représentation de type lignes de niveau a semblé la plus appropriée. Cette étude a été réalisée avec deux cellules à base de P3HT et de PCBM fabriquées suivant le protocole présenté dans ce chapitre.

Les figures 4.3 et 4.4 présentent respectivement les IPCE de ces cellules appelées cellule 1 et cellule 2.

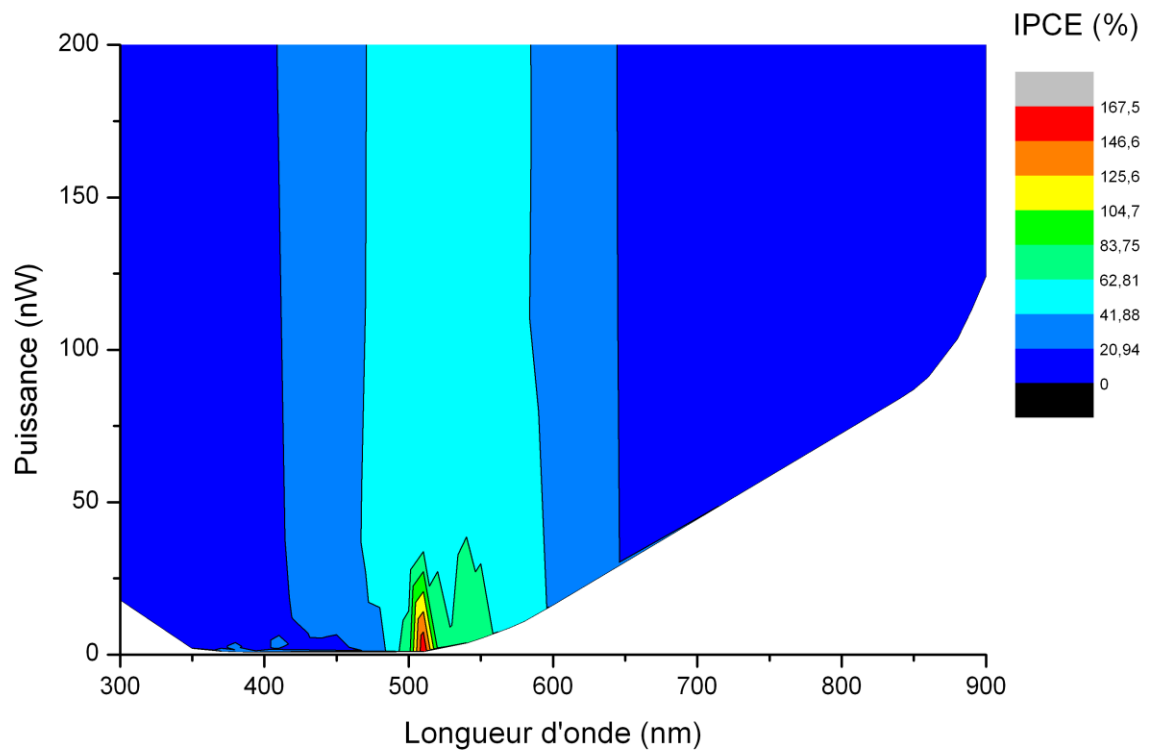
a.



b.



c.



d.

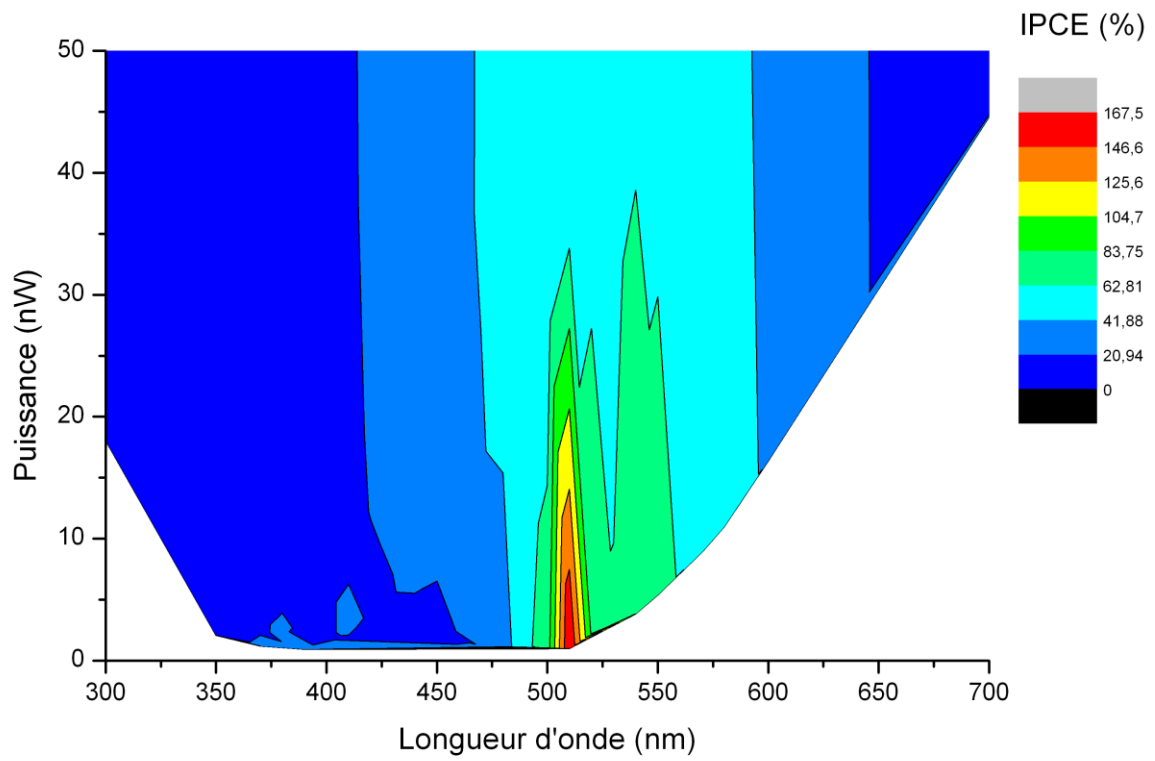
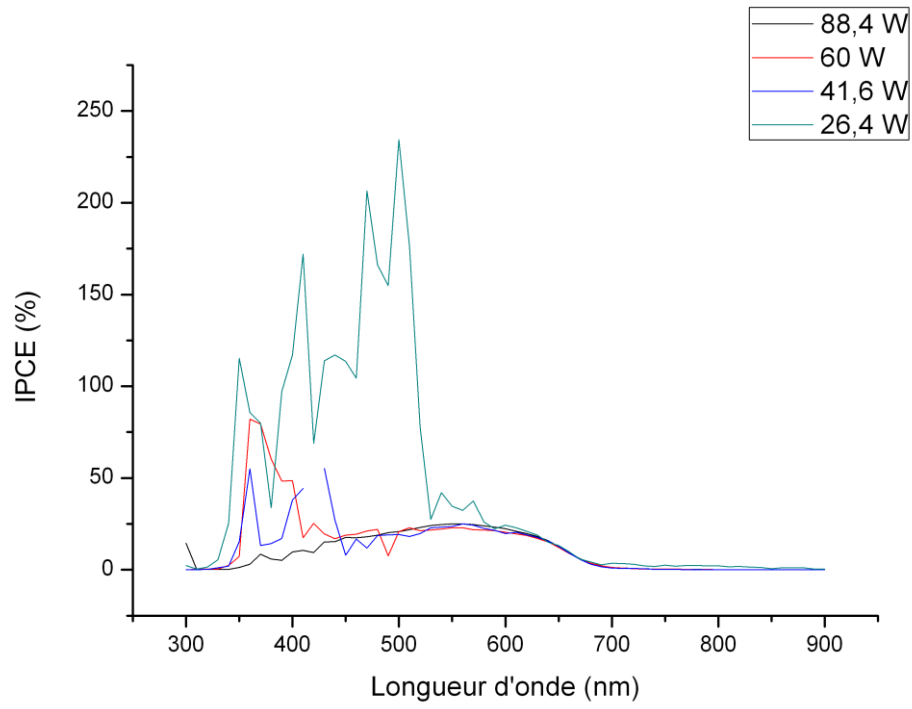
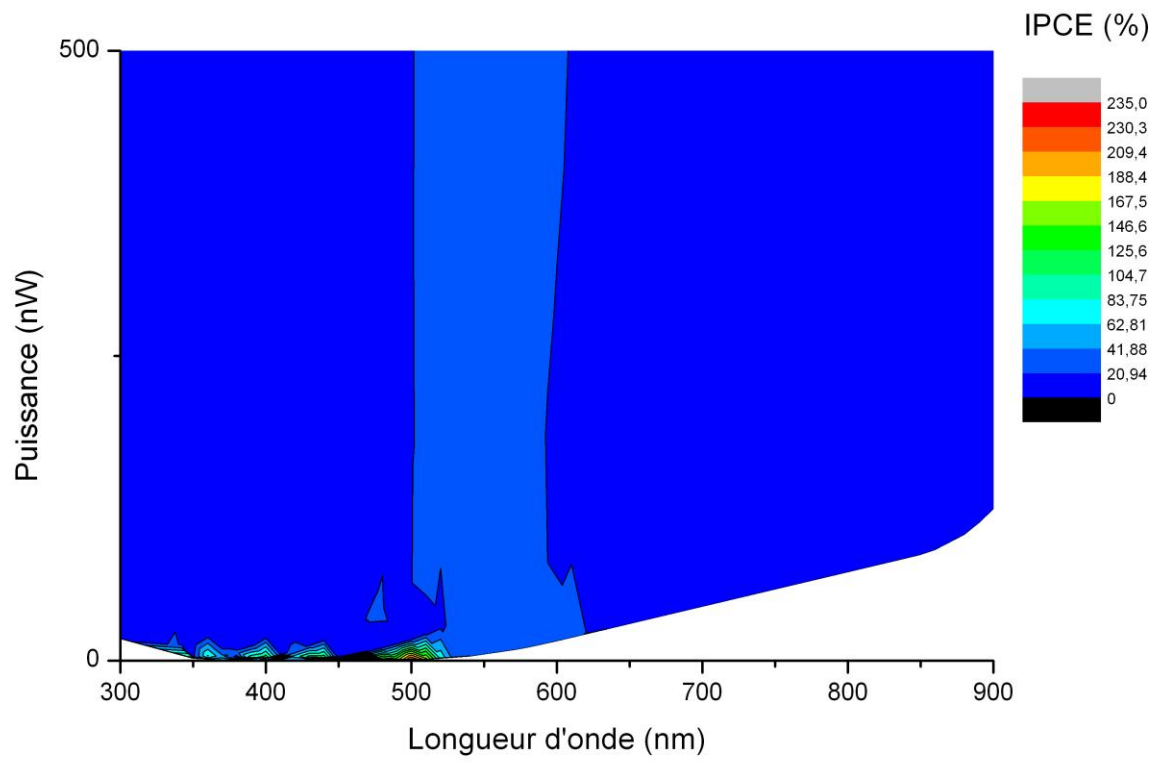


Figure 4.3 : IPCE de la cellule 1 en fonction de la longueur d'onde et de la puissance lumineuse (a. représentation 2 D, b. c. d. représentations en lignes de niveaux avec différentes échelles de puissance).

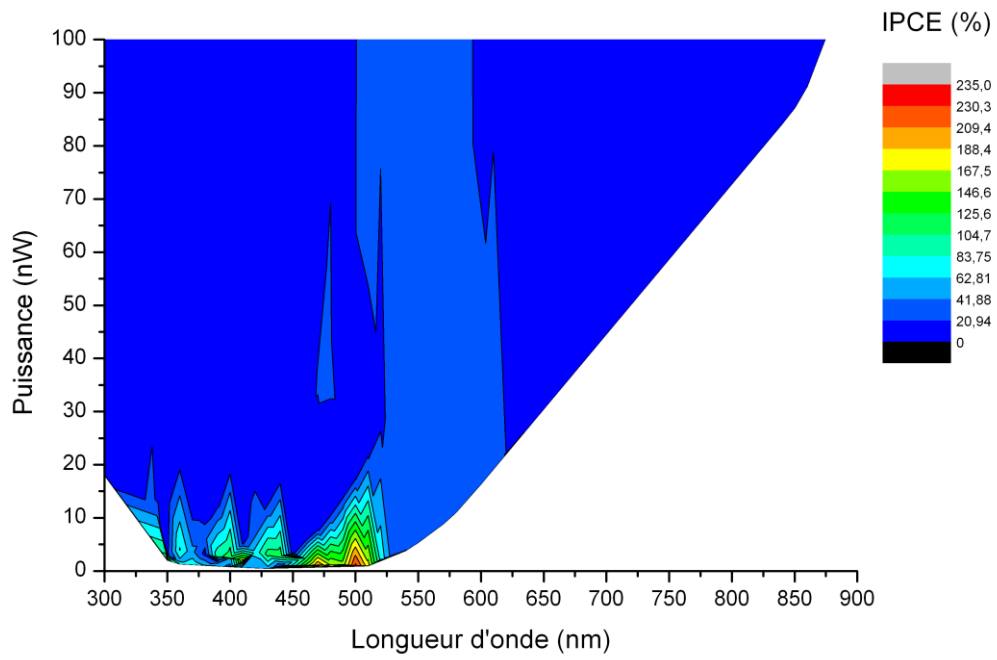
a.



b.



c.



d.

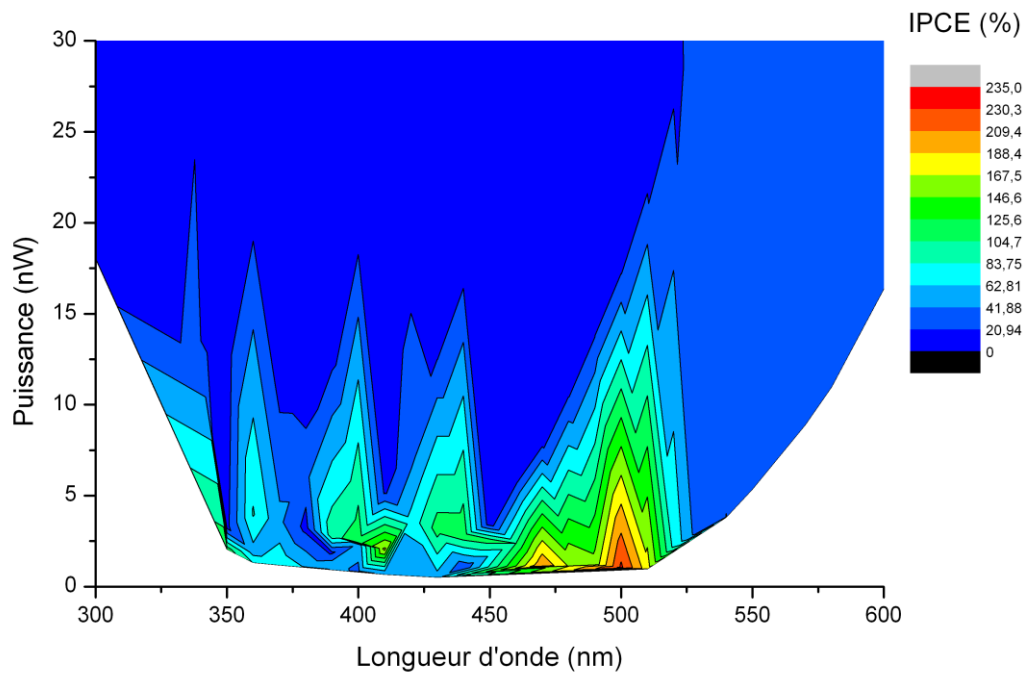


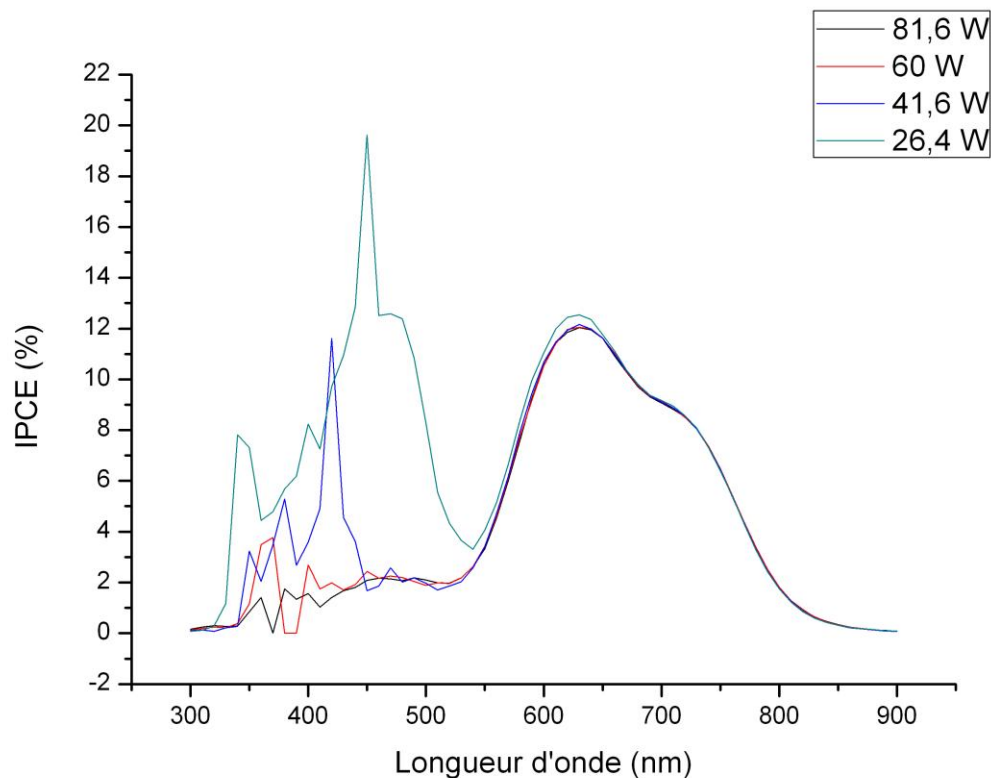
Figure 4.4 : IPCE de la cellule 2 en fonction de la longueur d'onde et de la puissance lumineuse (a. représentation 2 D, b. c. d. représentations en lignes de niveaux avec différentes échelles de puissance).

D'après les graphiques (figures 4.3 et 4.4), l'IPCE dépasse 100 % à faibles puissances avec ces cellules. La valeur maximum d'IPCE obtenue est de 235 % (100 photons reçus par la cellule conduisent au passage de 235 électrons à travers une section du circuit). Avant d'entrer dans l'explication de ce phénomène, nous allons voir les spectres d'IPCE des cellules à base de CuPc et de C₆₀.

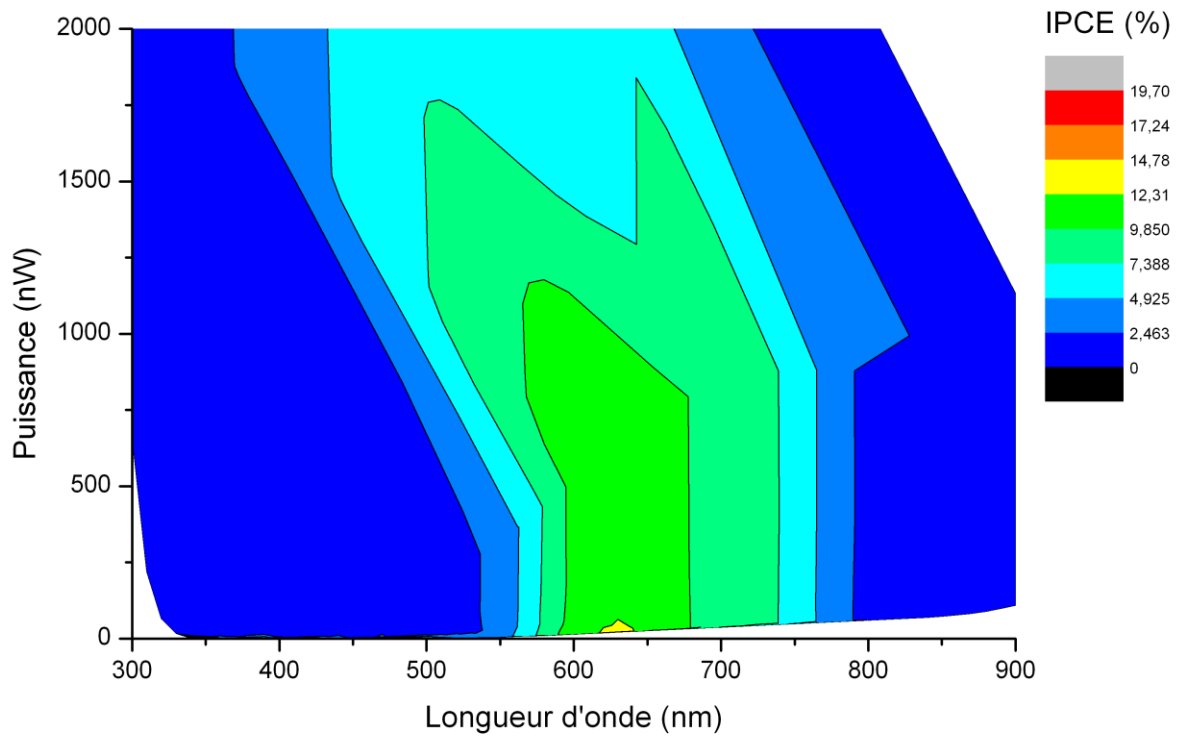
1.2.4. Spectres d'IPCE des cellules à base de CuPc et de C₆₀ en fonction des puissances

La structure de ces cellules est : ITO(150 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(25 nm)/C₆₀(40 nm)/BCP(2,5 nm)/Al. Comme précédemment, deux cellules ont été caractérisées. Les résultats des cellules appelées 3 et 4 sont sur les figures 4.5 et 4.6 respectivement.

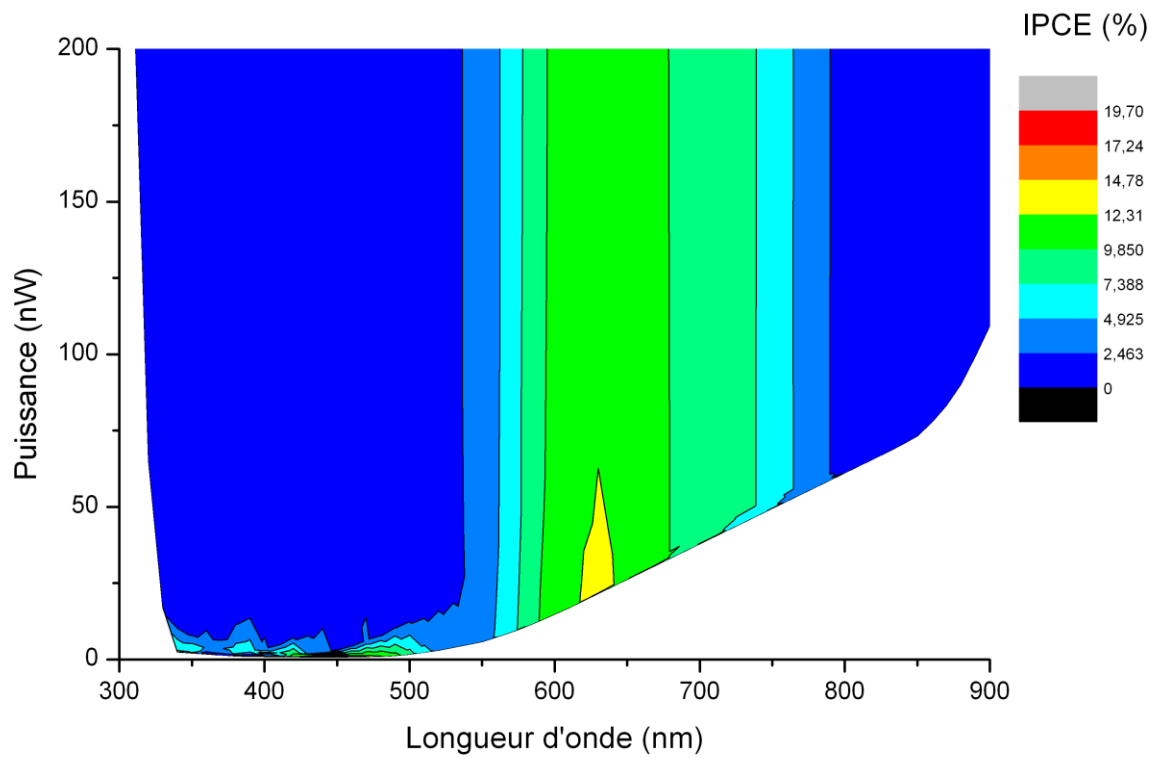
a.



b.



c.



d.

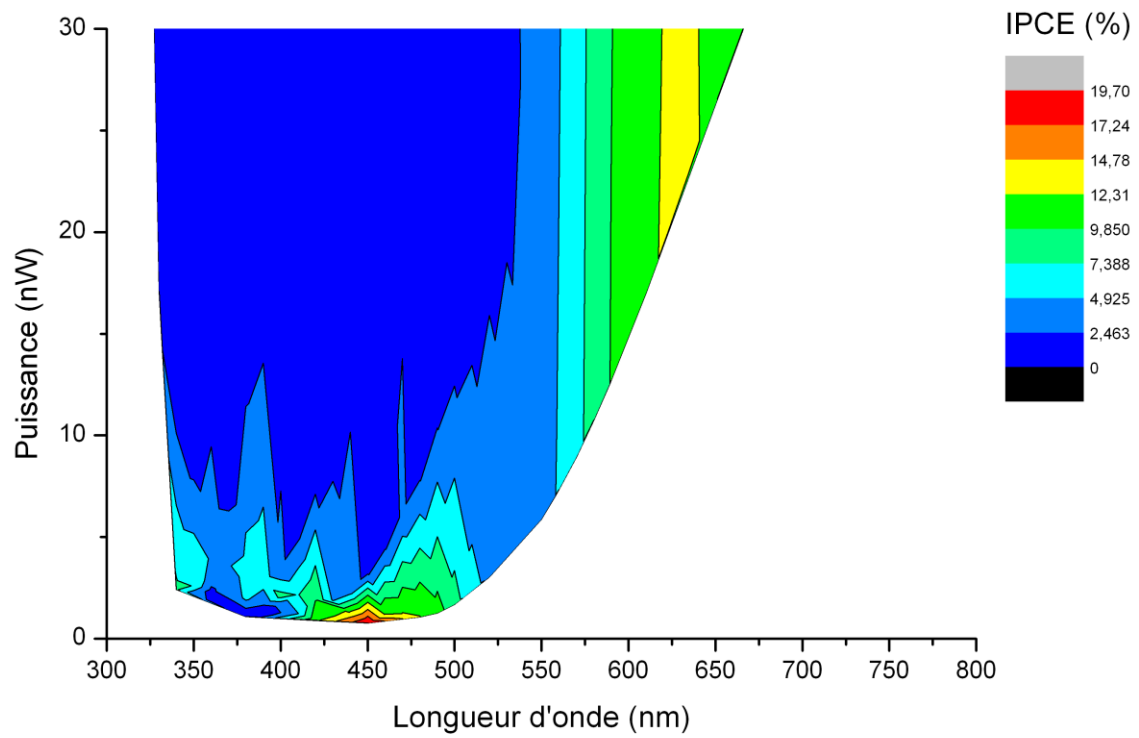
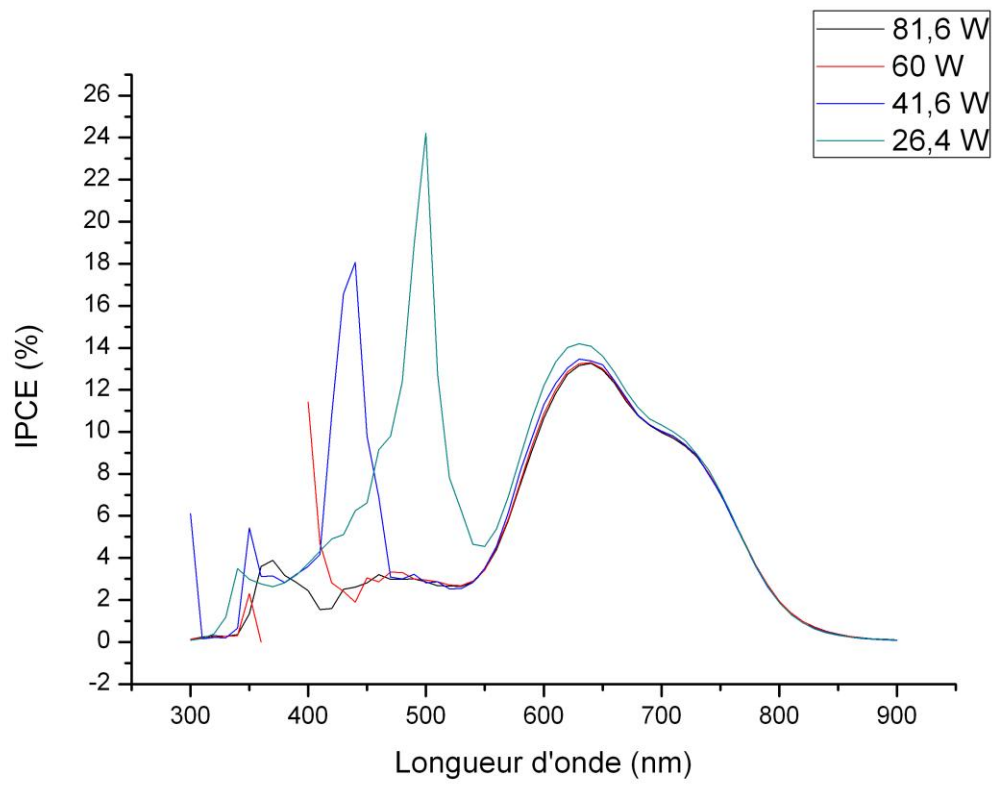
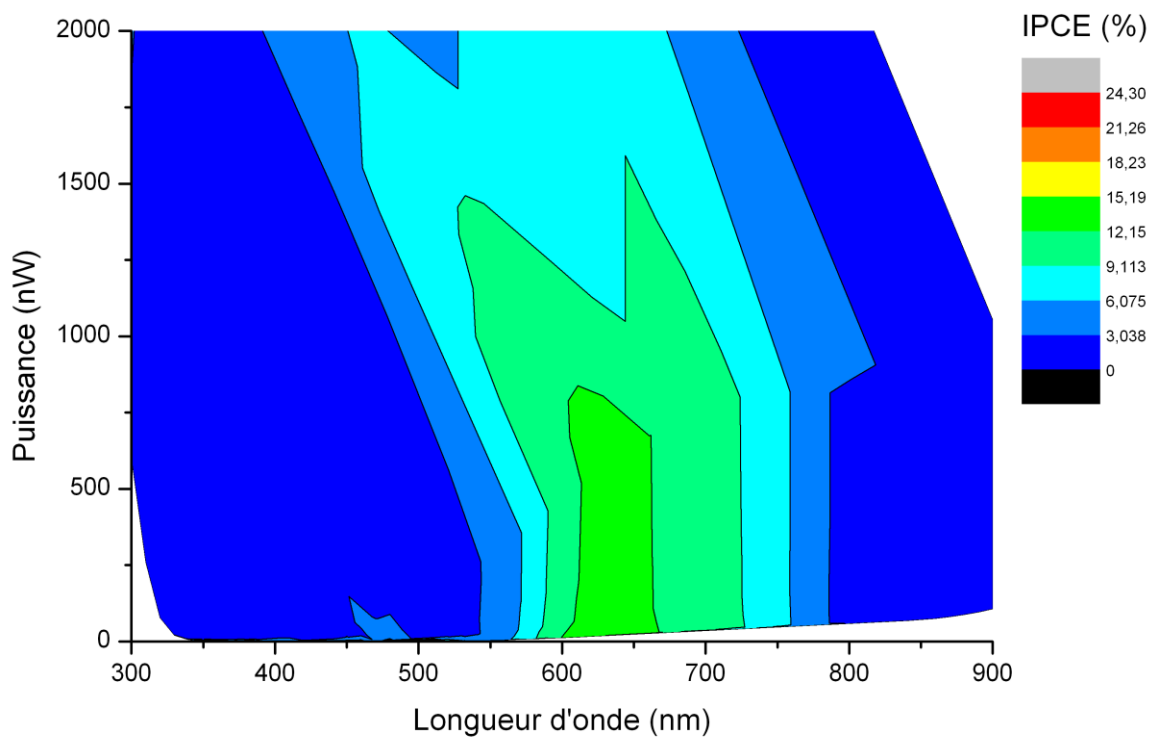


Figure 4.5 : IPCE de la cellule 3 en fonction de la longueur d'onde et de la puissance lumineuse (a. représentation 2 D, b. c. d. représentations en lignes de niveaux avec différentes échelles de puissance).

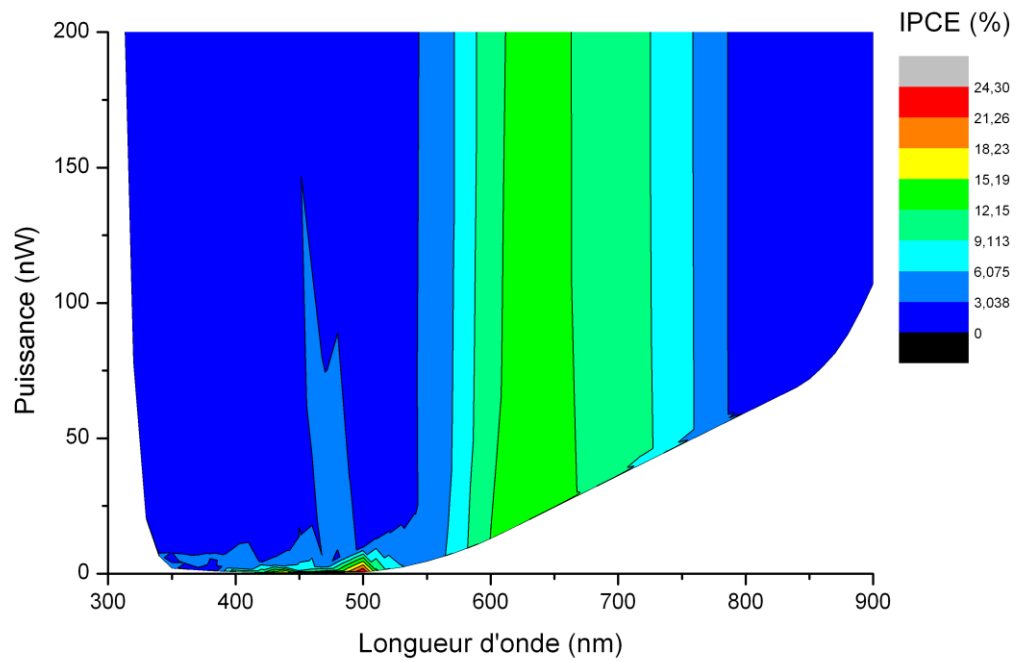
a.



b.



c.



d.

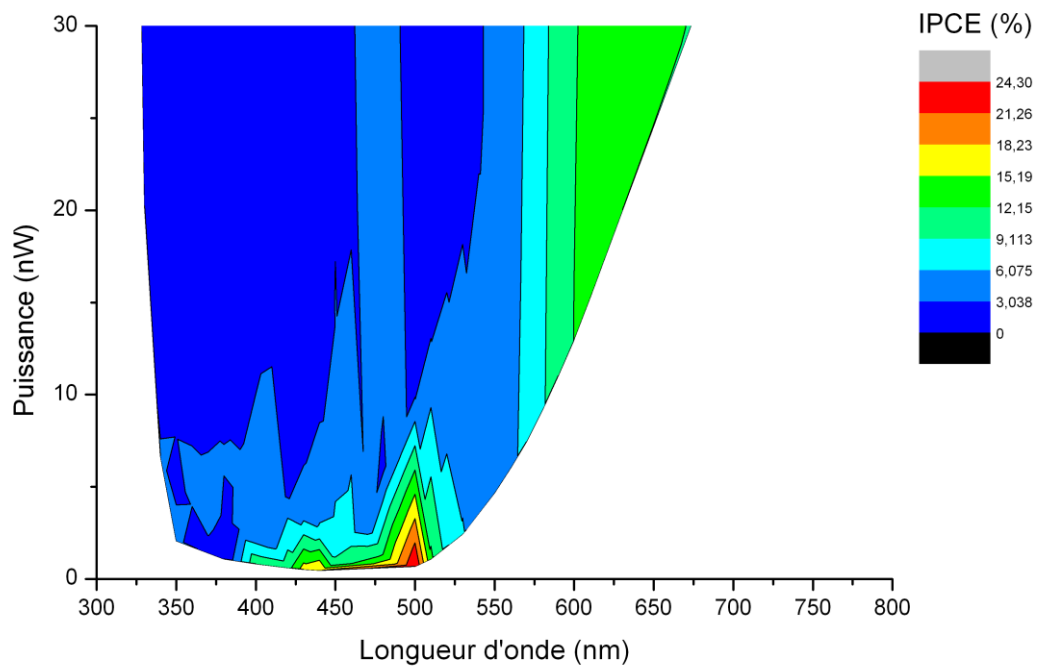


Figure 4.6 : IPCE de la cellule 4 en fonction de la longueur d'onde et de la puissance lumineuse (a. représentation 2 D, b. c. d. représentations en lignes de niveaux avec différentes échelles de puissance).

Comme dans le cas des cellules à base de P3HT et de PCBM, on constate qu'il y a des pics d'IPCE à faibles puissances. Ils sont situés dans la gamme 400 nm – 500 nm.

1.2.5. Explication du phénomène des pics d'IPCE

Tout d'abord, les pics d'IPCE apparaissent autour de 500 nm avec les deux types de cellules : cellules à base de P3HT:PCBM et cellules à base de CuPc et de C_{60} .

Le matériau commun à ces deux types de cellules est le C_{60} (le PCBM est du C_{60} fonctionnalisé). Une recherche bibliographique sur le C_{60} a été entreprise et a permis de trouver une publication présentant une modélisation de la structure électronique [78]. La partie imaginaire de la permittivité d'une molécule de C_{60} issue de cette modélisation est présentée en figure 4.7.

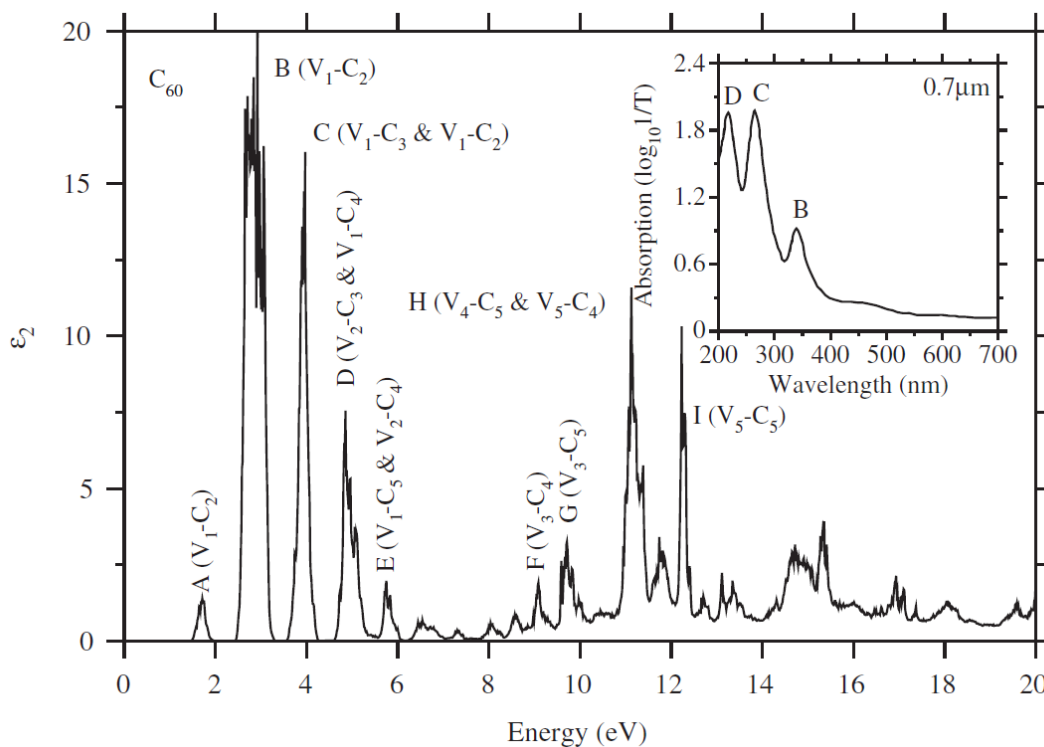


Figure 4.7 : Partie imaginaire de la permittivité d'une molécule de C_{60} . L'insert présente le spectre d'absorption d'un film de C_{60} réalisé sur quartz par Krätshmer et al. [79].

$V_1, V_2, V_3, V_4, V_5, C_1, C_2, C_3, C_4, C_5$ sont les bandes d'énergies issues du modèle. Les densités d'états correspondantes sont présentées en figure 4.8.

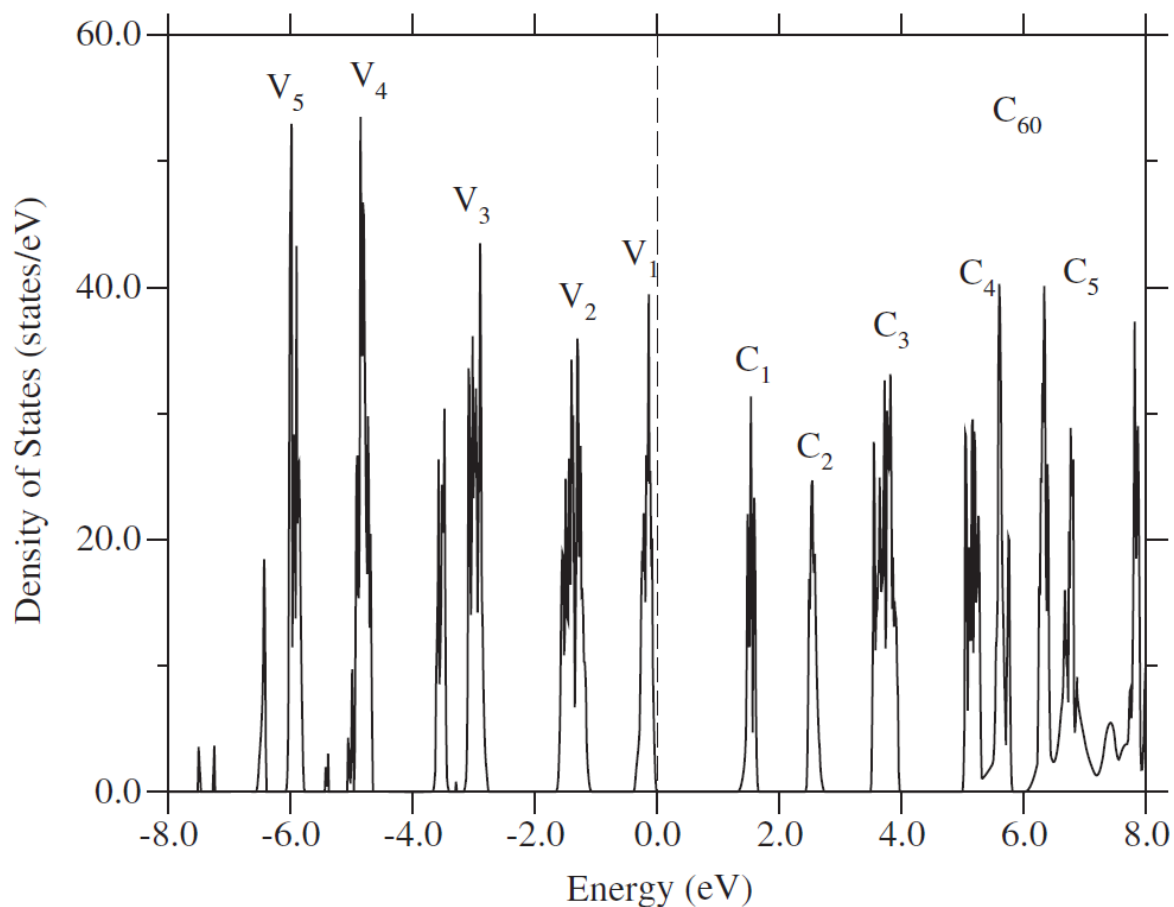


Figure 4.8 : Densités d'états d'une molécule de C₆₀. La ligne en pointillé représente le niveau de Fermi.

Afin de comparer les spectres d'IPCE aux transitions présentées sur la figure 4.7, les axes des longueurs d'ondes ont été convertis en axes d'énergies ($E = h.c/\lambda$) pour chaque cellule.

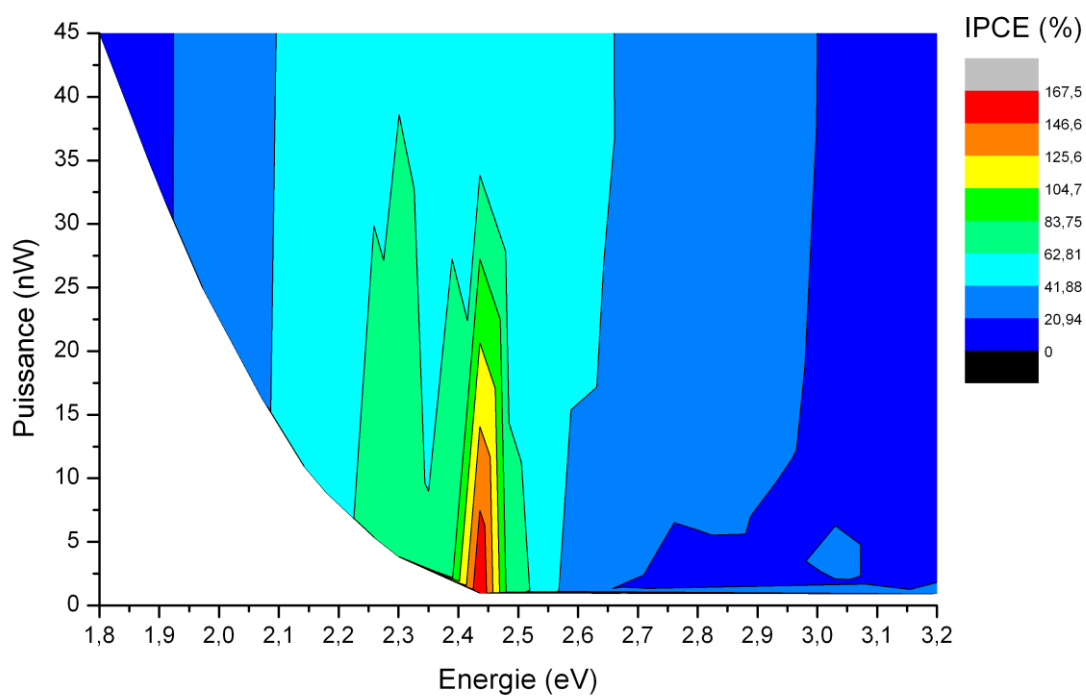


Figure 4.9 : IPCE de la cellule 1 en fonction de l'énergie et de la puissance.

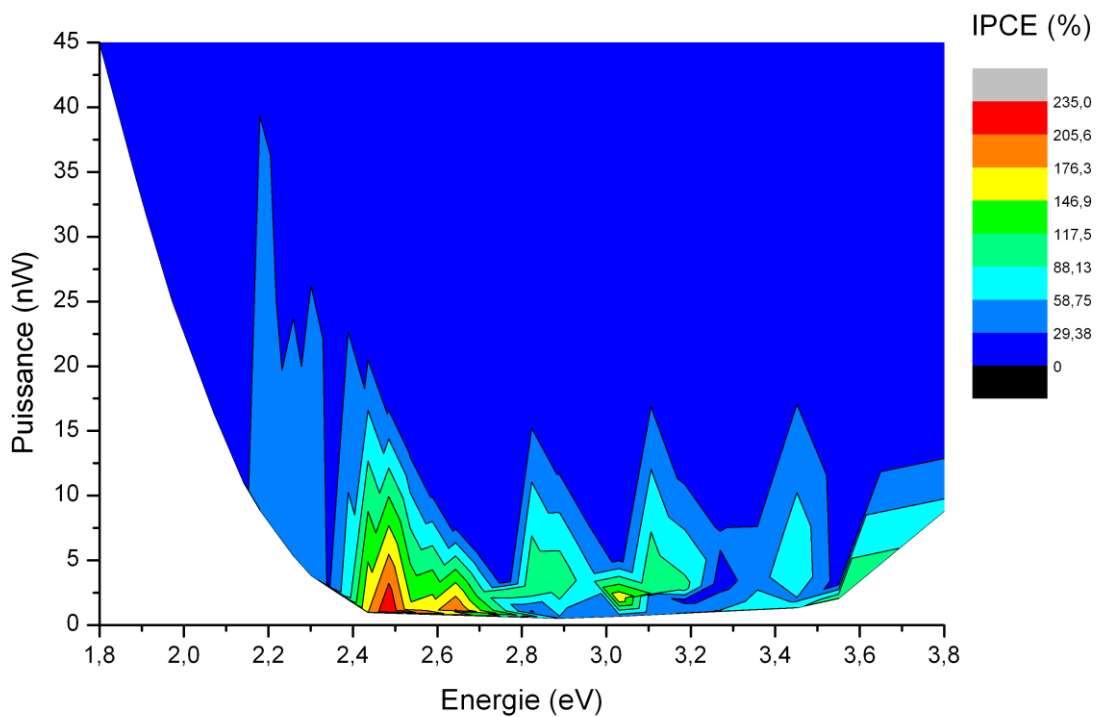


Figure 4.10 : IPCE de la cellule 2 en fonction de l'énergie et de la puissance.

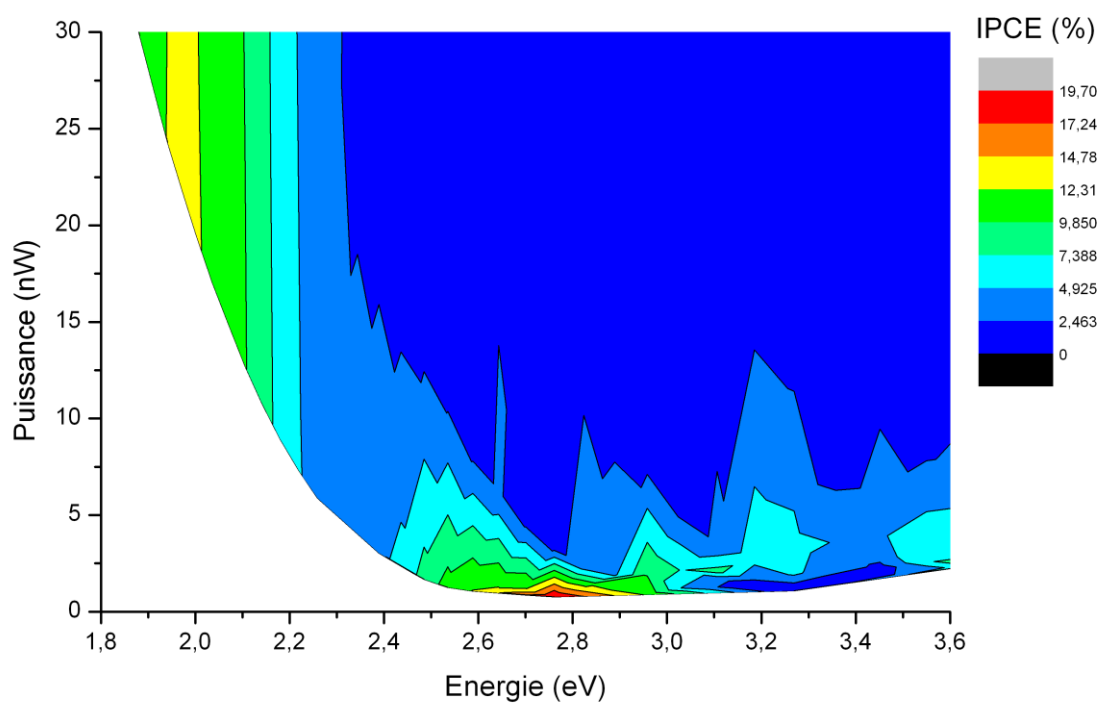


Figure 4.11 : IPCE de la cellule 3 en fonction de l'énergie et de la puissance.

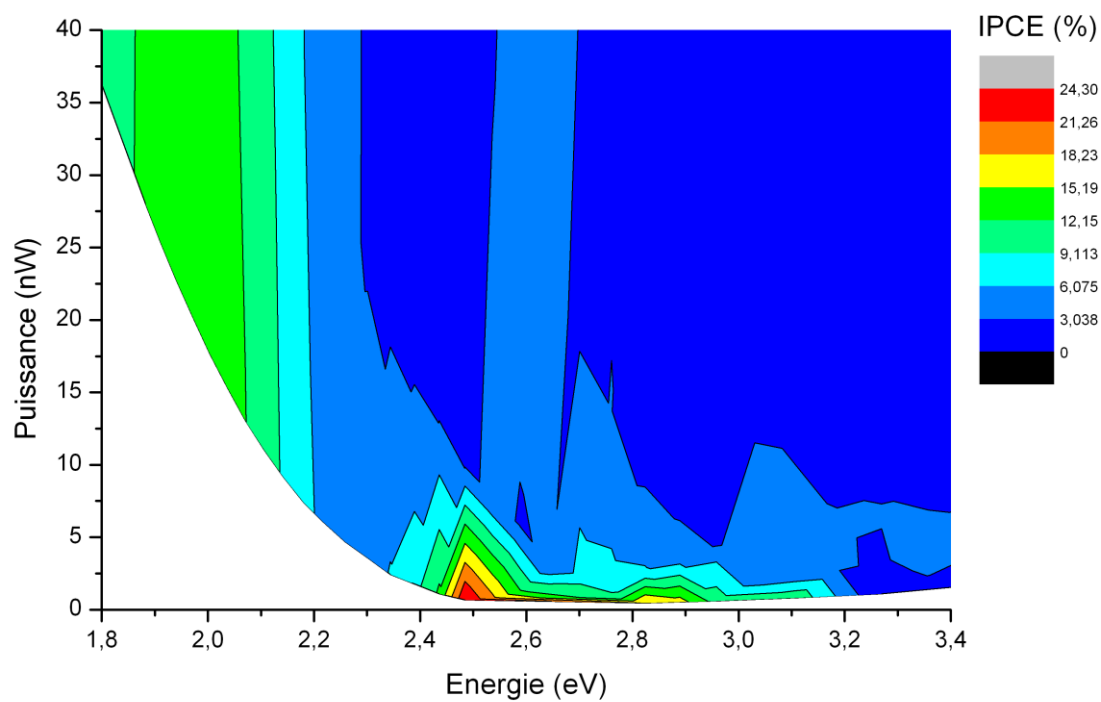


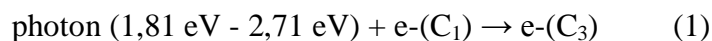
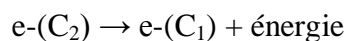
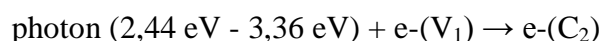
Figure 4.12 : IPCE de la cellule 4 en fonction de l'énergie et de la puissance.

Les énergies associées aux pics d'IPCE des cellules sont regroupées dans le tableau 4.1.

Cellule n°	IPCE (%)	E (eV)
1 (P3HT:PCBM)	167	2,44
2 (P3HT:PCBM)	235	2,49
3 (CuPc et C ₆₀)	20	2,77
4 (CuPc et C ₆₀)	24	2,49

Tableau 4.1 : Valeurs maximum des IPCE des cellules et les énergies correspondantes.

Avec les figures 4.7 et 4.8 et les résultats présentés dans le tableau 4.1, on peut émettre l'hypothèse de la création d'une population dans la bande C₃ d'une molécule de C₆₀ selon le mécanisme suivant :



Le domaine d'énergies 2,44 eV - 3,36 eV correspond à la base du pic de la transition V₁→ C₂ de la figure 4.7. Les énergies comprises dans les domaines 0,75 eV - 1,53 eV et 1,81 eV - 2,71 eV sont les énergies entre les états des bandes C₁ et C₂ et C₁ et C₃ respectivement.

La probabilité de l'excitation (1) doit être étudiée afin de valider le mécanisme présenté ci-dessus. Dans le C₆₀, il existe des transitions entre états singulets et triplets (figure 4.13) [80]. Ces transitions, faisant appel au croisement inter-système (intersystem crossing), conduisent à la phosphorescence du C₆₀. En effet, les transitions entre états de multiplicités différentes sont 10³ à 10⁵ fois plus lentes qu'entre états de multiplicités identiques [81]. La durée de vie du plus bas état triplet du C₆₀, T₁, est d'environ 400 μs dans des matrices hydrocarbonées en dessous de 10 K [82]. Les états triplets T₁ sont issus des états singulets S₁

présents dans la bande C_1 avec une probabilité de réalisation élevée [82]. La différence d'énergie entre les émissions dues à ces niveaux est de 0,14 eV (Σ_0 et τ_0) [80].

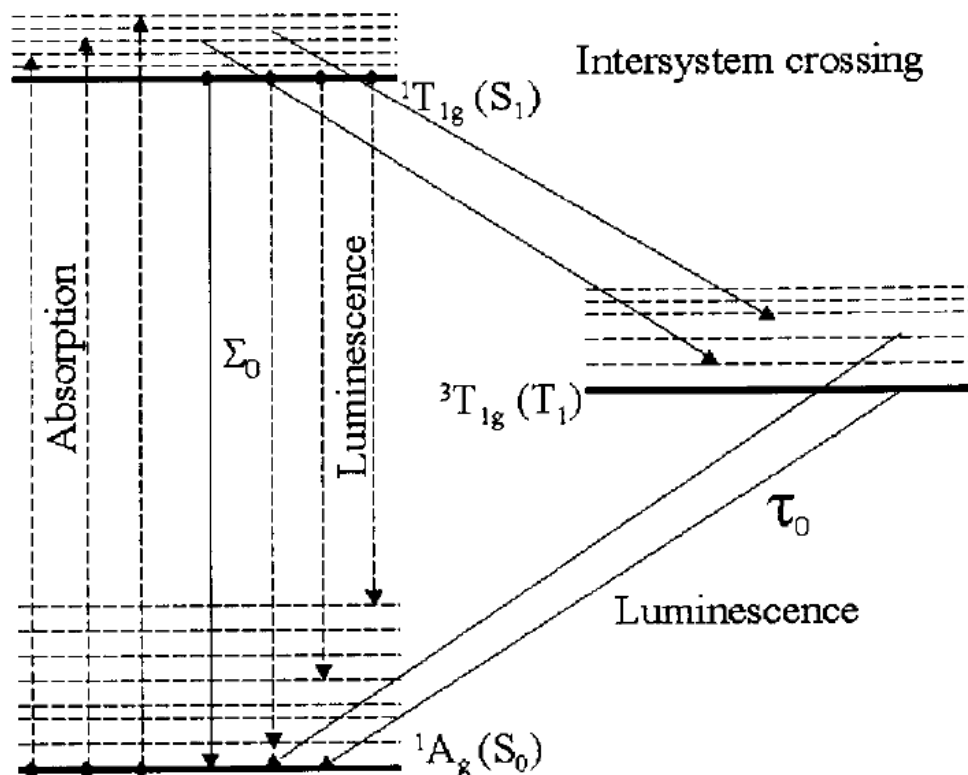


Fig. 3. Diagram of energetic levels of vibronic state (horizontal lines) of solid C_{60} . The arrows show vibronic transitions between the ground state of 1A_g symmetry and the excited singlet ($^1T_{1g}$) or triplet states ($^3T_{1g}$) for absorption and emission processes. Σ_0 and τ_0 indicate the transition $S_1 \rightarrow S_0$ and $T_1 \rightarrow S_0$ without emissions of phonons.

Figure 4.13 : Croisement inter-système conduisant à la phosphorescence du C_{60} [80].

Il semble intéressant de comparer les émissions Σ_0 et τ_0 avec le schéma de bandes déduit de la figure 4.8. En considérant que l'état $^1A_g(S_0)$ (figure 4.13) [80] est au pied de la bande de valence V_1 (figure 4.14) [78], l'émission Σ_0 avec ce schéma de bandes est de 1,76 eV. Cette énergie est similaire à celle obtenue expérimentalement ($\Sigma_0 = 1,69$ eV) avec du C_{60} à l'état solide [80]. L'émission τ_0 est de 1,55 eV [80], les états T_1 sont donc en dessous de la bande C_1 du modèle.

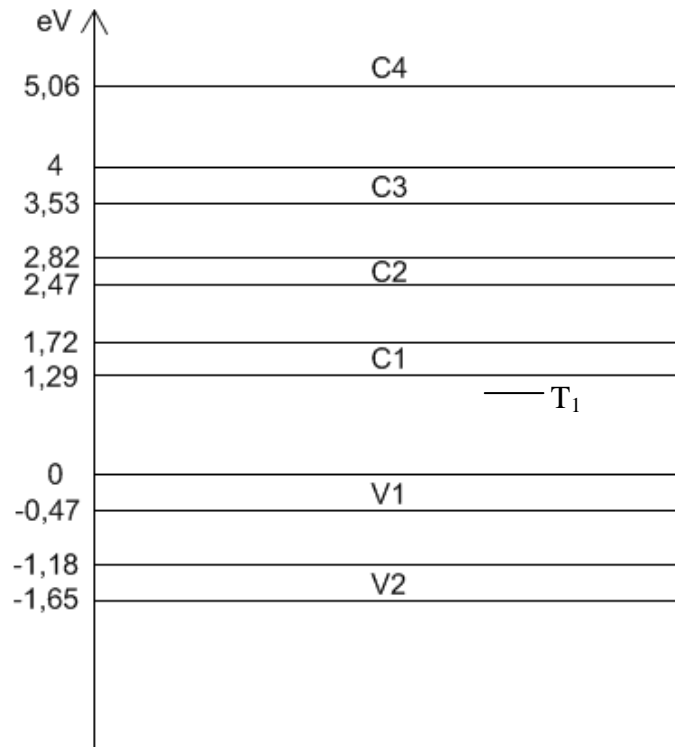


Figure 4.14 : Schéma de bandes d'une molécule de C_{60} .

Afin de déterminer la probabilité de la transition (1), on considère une section efficace d'absorption conduisant à cette transition de la taille d'une molécule de C_{60} . Les molécules qui vont recevoir les photons en premier sont les molécules situées à la surface du volume de C_{60} (interface CuPc/ C_{60}). Cette surface possède un nombre de molécules par unité de surface déterminé de la manière suivante :

- diamètre extérieur d'une molécule de C_{60} : 1 nm
- nombre de molécules par centimètre : $10^{-2} * 1 / 10^{-9} = 10^7$ molécules/cm
- nombre de molécules par centimètre carré : $(10^7)^2 = 10^{14}$ molécules/cm²

Le nombre de photons traversant une unité de surface par seconde est calculé en considérant une puissance de 10 nW (puissance pour laquelle les pics d'IPCE sont présents (figures 4.9 et 4.10)) :

- énergie du photon de la transition (1) : $\approx 2,5$ eV
- surface du spot sur la cellule lors de l'acquisition des spectres d'IPCE : 1 mm²

- puissance reçue par la cellule : 10 nW
- nombre de photons traversant une surface d'un centimètre carré par seconde :

$$(10 * 10^{-9} / (2,5 * 1,6 * 10^{-19})) / 0,01 = 2,5 * 10^{12} \text{ photons/(s.cm}^2\text{)}$$

Le nombre de photons reçu par une molécule de la surface du volume de C₆₀ par seconde est le rapport entre le nombre de photons traversant une unité de surface par seconde et le nombre de molécules par unité surface :

$$2,5 * 10^{12} / 10^{14} = 0,025 \text{ photon/(molécule.s)}$$

Dans cette démonstration, la section efficace d'absorption est considérée être de la taille d'une molécule donc lorsque un photon arrive sur une molécule, la transition (1) se produit. Une molécule de la surface du C₆₀ reçoit en moyenne un photon toutes les 40 secondes. La durée de vie de la population T₁ est de 400 μs. L'excitation de ces états T₁ est donc peu probable et donc la transition (1) basée sur l'excitation de ces niveaux ne peut donc pas être retenue pour expliquer les pics d'IPCE.

L'hypothèse d'une erreur de mesure due aux faibles puissances lumineuses n'est pas valable. En effet, la méthode utilisée (détecteur synchrone) permet de détecter un courant minimum de 100 fA dans du bruit. Le système d'IPCE (partie 3.5 du chapitre 2) avec la photodiode Centronic OSD15-5T possède donc un seuil de détection de 2000 fW soit 2 pW (sensibilité minimum de la photodiode Centronic OSD15-5T dans le domaine de mesures (figure 4.2) : 0,05 A/W). Le système d'IPCE avec une cellule organique possède un seuil de détection de 1 nW en prenant la sensibilité minimum la plus faible des quatre cellules présentées dans ce chapitre (1 * 10⁻⁴ A/W) (cet ordre de grandeur de sensibilité est trouvé aux extrémités du domaine de mesures 300 nm – 900 nm). Les puissances lumineuses reçues sont supérieures à ces seuils de détection, les valeurs d'IPCE ne sont donc pas erronées.

Les pics d'IPCE observés ne sont pas dus à des erreurs de mesures (puissances supérieurs au seuil de détection et positions des pics quasiment identiques (autour de 2,5 eV)). De plus, le flux de photons n'est pas suffisant pour créer une population C₃ susceptible de générer des photons de 4 eV. L'origine de ces pics d'IPCE n'a donc pas pu être déterminée.

1.2.6. Evolution de l'IPCE en fonction de la puissance autour de 2,5 eV

L'IPCE étant un rapport entre la puissance reçue et le courant délivré par la cellule à un facteur près, lorsque la génération d'excitons (population T_1) ne suit plus la tendance de la puissance reçue, l'IPCE varie et dans notre cas diminue lorsque la puissance augmente.

1.2.7. Evolution de l'IPCE en fonction de la puissance dans le domaine inférieur à 2,2 eV

Comme le C_{60} n'absorbe pas dans ce domaine, l'évolution des courbes dépend du donneur (P3HT dans le cas des cellules à base de P3HT:PCBM et CuPc dans le cas des cellules à base de CuPc et de C_{60}). D'après les courbes, l'IPCE ne varie que faiblement. On peut cependant remarquer que lorsque la puissance augmente dans le cas des cellules à base de CuPc et de C_{60} l'IPCE a tendance à diminuer.

Lorsque la puissance augmente, le nombre de charges libres générées augmente. L'accumulation de ces charges au voisinage de l'interface de séparation des excitons favoriserait la recombinaison d'excitons et donc diminuerait l'IPCE.

1.3. Spectres d'IPCE en fonction de la fréquence de la puissance hachée

Dans cette étude, nous allons voir les effets de la fréquence du hacheur sur les spectres d'IPCE. Les structures des cellules de cette étude sont : ITO/CuPc(30 nm)/C₆₀(50 nm)/Al et ITO/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(30 nm)/C₆₀(50 nm)/Al. La figure 4.15 présente les puissances de mesures des spectres d'IPCE. Tout d'abord, nous allons examiner les spectres d'IPCE de la cellule ITO/CuPc(30 nm)/C₆₀(50 nm)/Al présentés en figures 4.16 et 4.17.

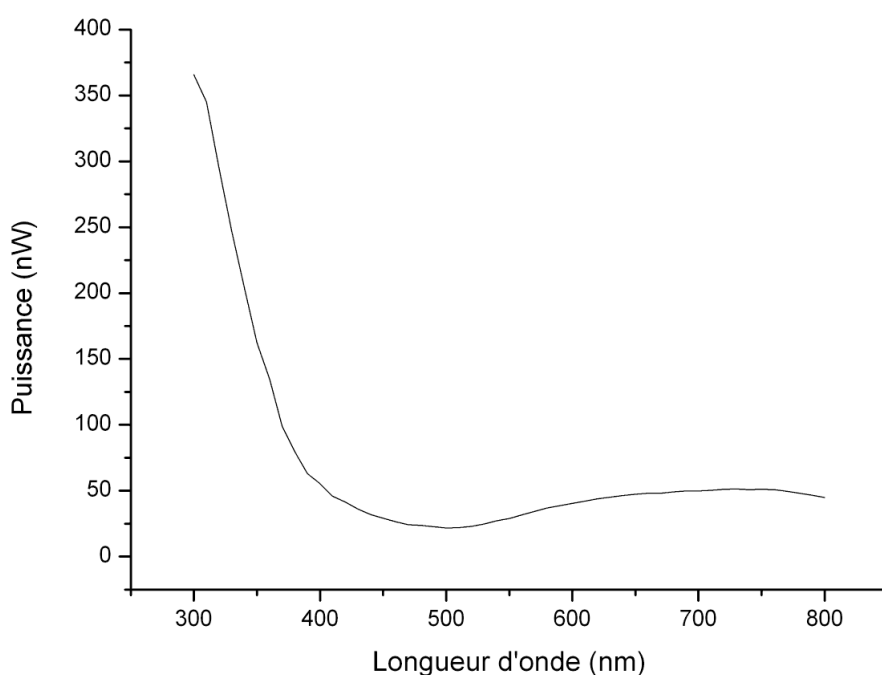


Figure 4.15 : Puissances de mesures des spectres d'IPCE.

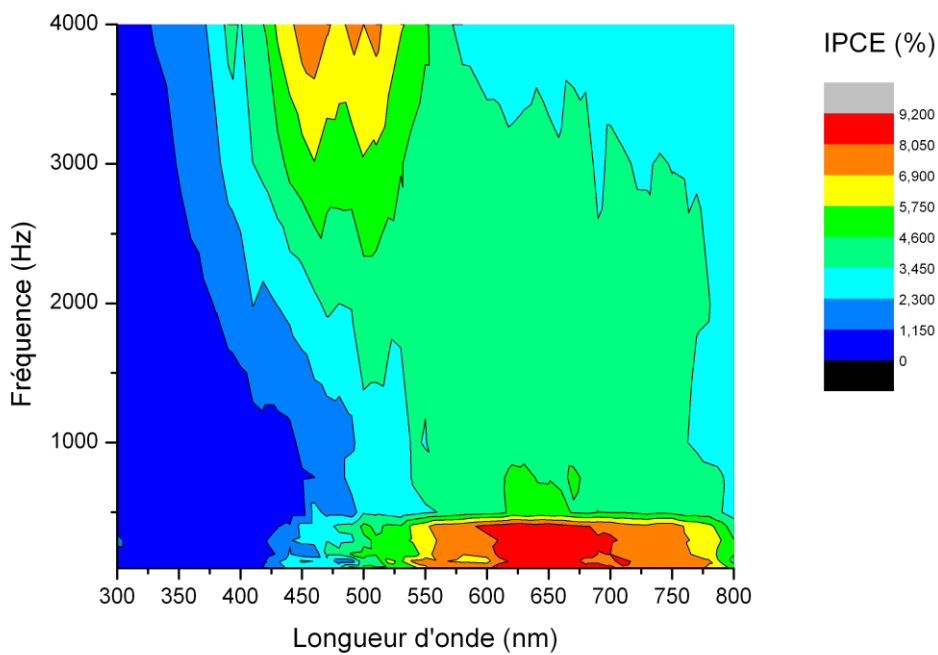


Figure 4.16 : IPCE de la cellule ITO/CuPc(30 nm)/C₆₀(50 nm)/Al en fonction de la longueur d'onde et de la fréquence du hacheur.

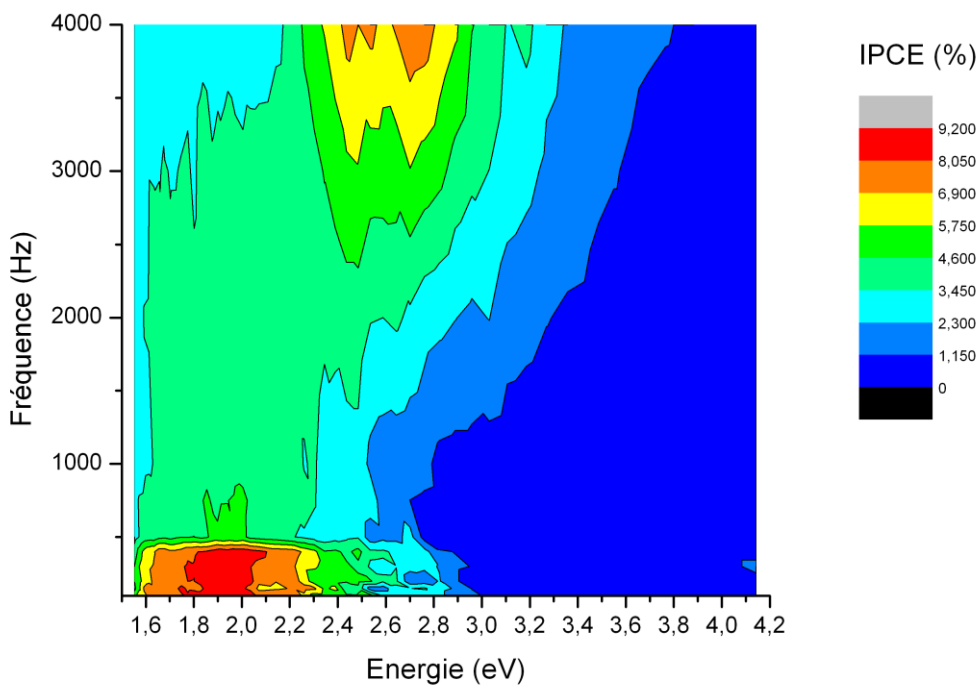
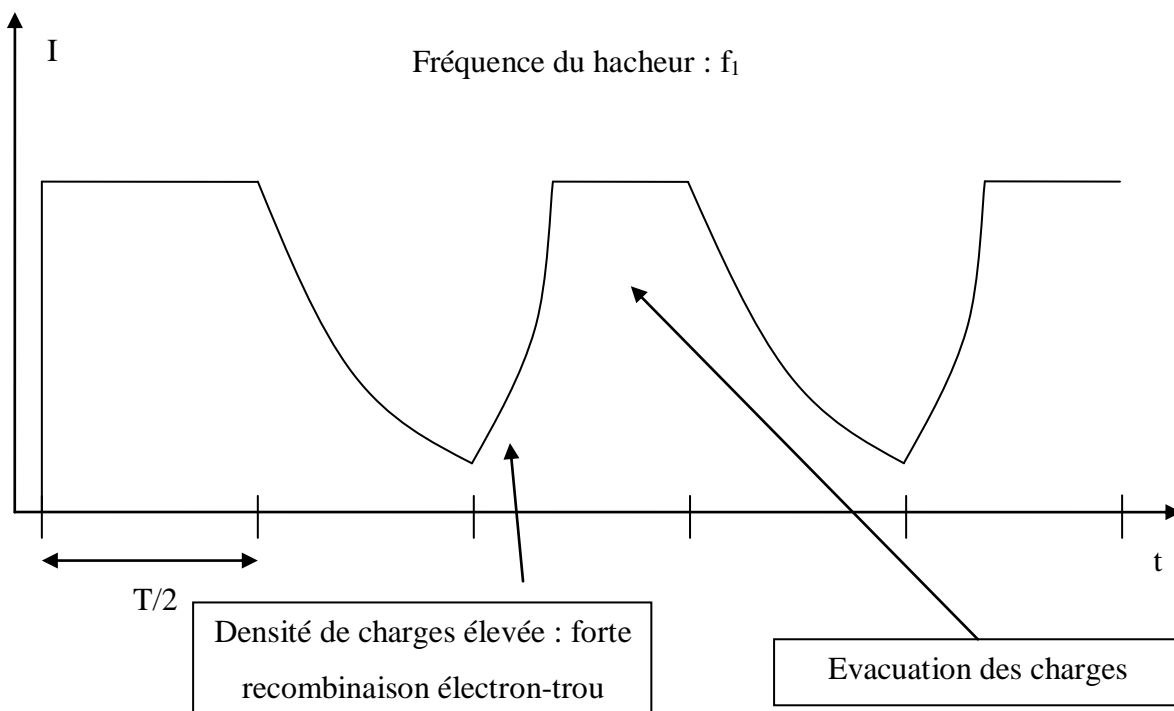


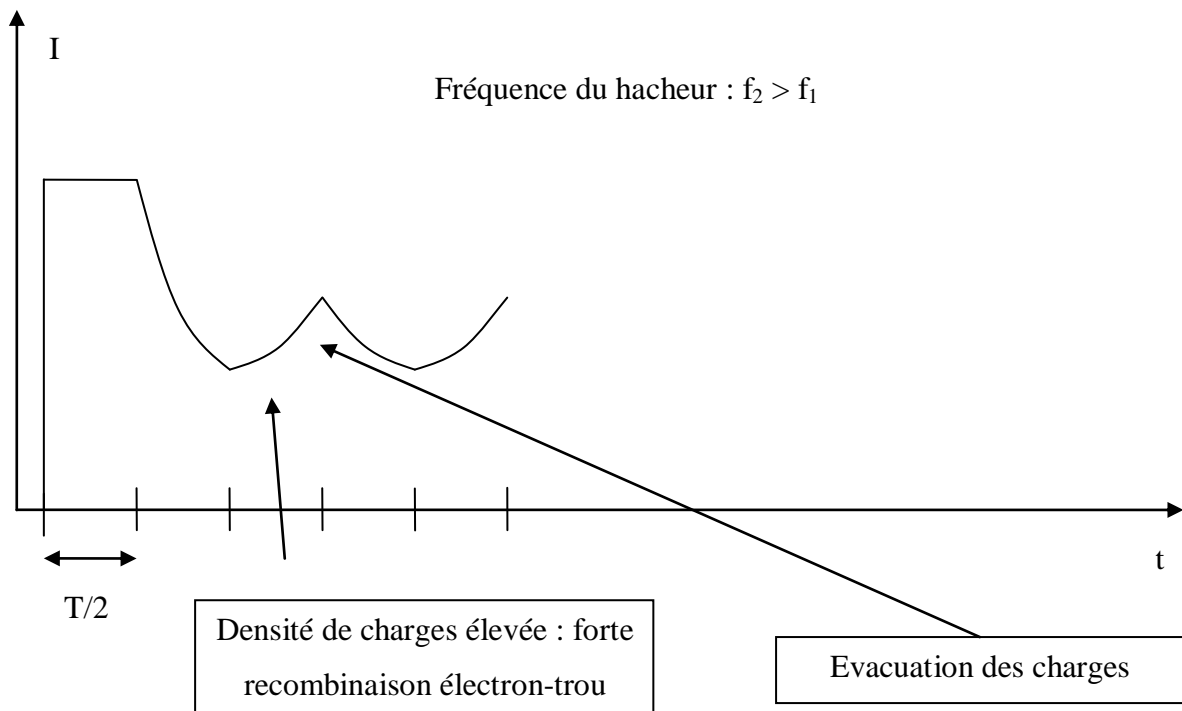
Figure 4.17 : IPCE de la cellule ITO/CuPc(30 nm)/C₆₀(50 nm)/Al en fonction de l'énergie et de la fréquence du hacheur.

Lorsque la fréquence du hacheur augmente, l'IPCE diminue uniquement dans le domaine 550 nm – 800 nm. L'IPCE diminue puis augmente lorsque la fréquence augmente dans le domaine 420 nm – 550 nm et augmente uniquement dans le domaine 300 nm- 420 nm avec la fréquence.

- Diminution de l'IPCE dans la gamme 420 nm – 800 nm

La diminution de l'IPCE dans le domaine 420 nm – 800 nm est expliqué par le mécanisme présenté sur la figure 4.18.





I : courant délivré par la cellule

t : temps

T : période de la puissance hachée ($f = 1 / T$ est la fréquence du hacheur)

$T / 2$: temps d'éclairement

Figure 4.18 : Mécanisme conduisant à la diminution de l'IPCE lorsque la fréquence du hacheur augmente.

Lorsque la fréquence du hacheur augmente, la densité de charges non évacuées augmente au voisinage de l'interface de séparation des excitons. Ces charges ont tendance à recombiner les paires électron-trou qui ont été séparés. Le temps de montée du courant devient alors plus faible lorsque la fréquence augmente conduisant à un courant mesuré plus faible.

Si les charges non évacuées n'avaient pas d'influence sur les électrons et les trous (pas de recombinaison), le courant augmenterait (temps de descente non négligeable) ou resterait constant (temps de descente quasi nul) lorsque la fréquence augmente (figure 4.19).

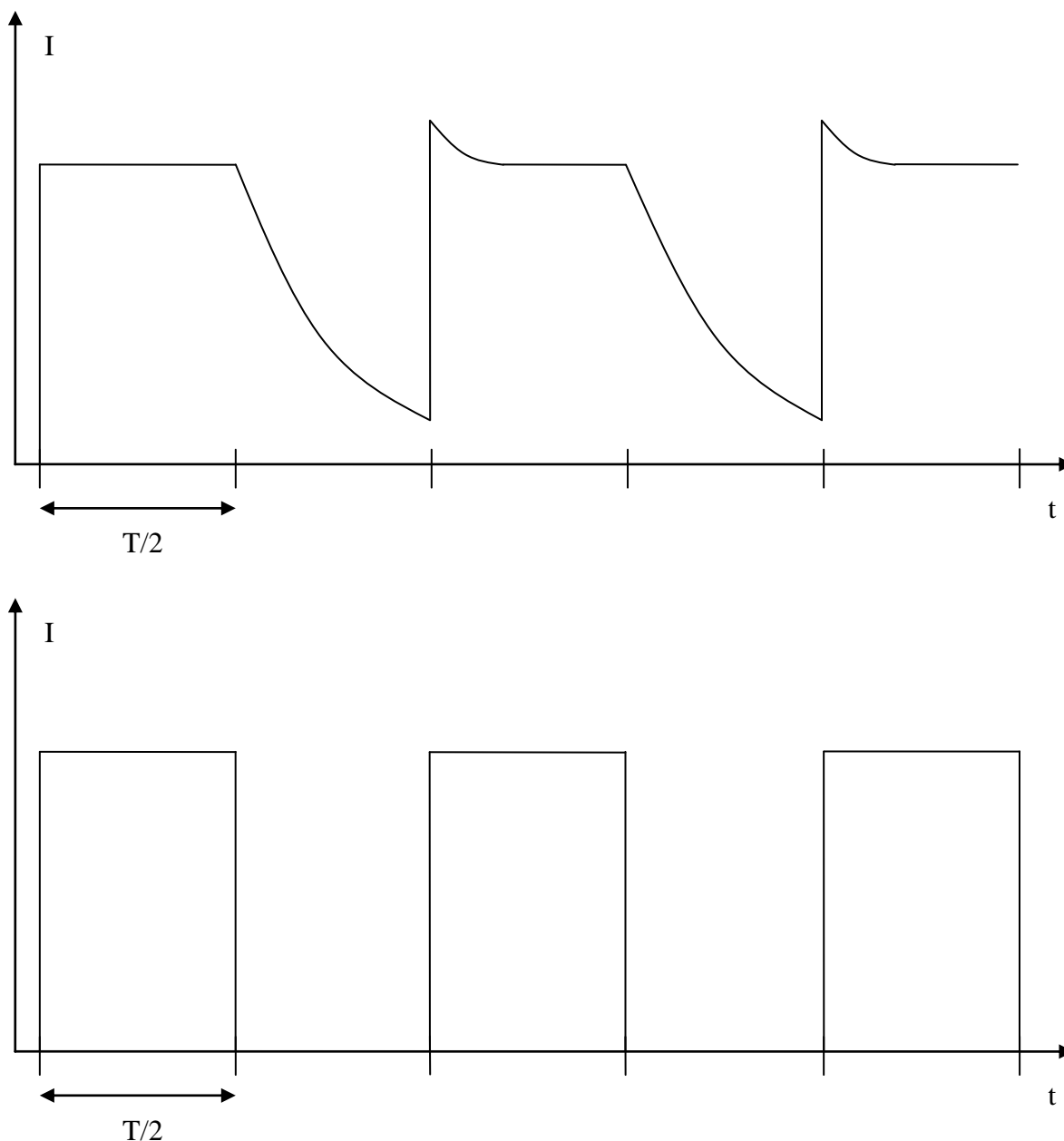


Figure 4.19 : Mécanismes conduisant à une augmentation ou à une stagnation de l'IPCE.

- Augmentation de l'IPCE dans la gamme 300 nm – 550 nm

L'augmentation de l'IPCE dans le domaine (300 nm – 420 nm) pourrait, à première vue, être expliqué par le mécanisme présenté en figure 4.20 mais celui-ci ne peut pas expliquer l'augmentation après la baisse dans le domaine 420 nm – 550 nm. En remplaçant l'axe des longueurs d'ondes par celui des énergies des photons, on s'aperçoit qu'il apparaît un pic d'IPCE au voisinage de 2,5 eV comme dans le cas des pics d'IPCE de la partie 1.2.5 !

Dans cette partie, on a vu que les énergies des photons comprises dans la gamme 2,4 eV – 3,4 eV correspondent aux transitions $V_2 \rightarrow C_1$ et $V_1 \rightarrow C_2$. Ces transitions sont susceptibles de conduire à une population T_1 (population à longue durée de vie issue des états singulets de la bande C_1 (partie 1.2.5)). L'augmentation dans la gamme 300 nm – 370 nm (3,4 eV - 4,1 eV) est certainement due à une population T_1 créée par la transition $V_1 \rightarrow C_3$ (3,53 eV - 4,47 eV) (figure 4.14). Une partie des électrons C_3 peut redescendre sur les niveaux C_1 et donc créer une population T_1 . Le mécanisme suivant mettant en jeu cette population (figure 4.20) explique l'augmentation de l'IPCE dans la gamme 300 nm – 550 nm ($\approx 2,4$ eV – 4,1 eV) :

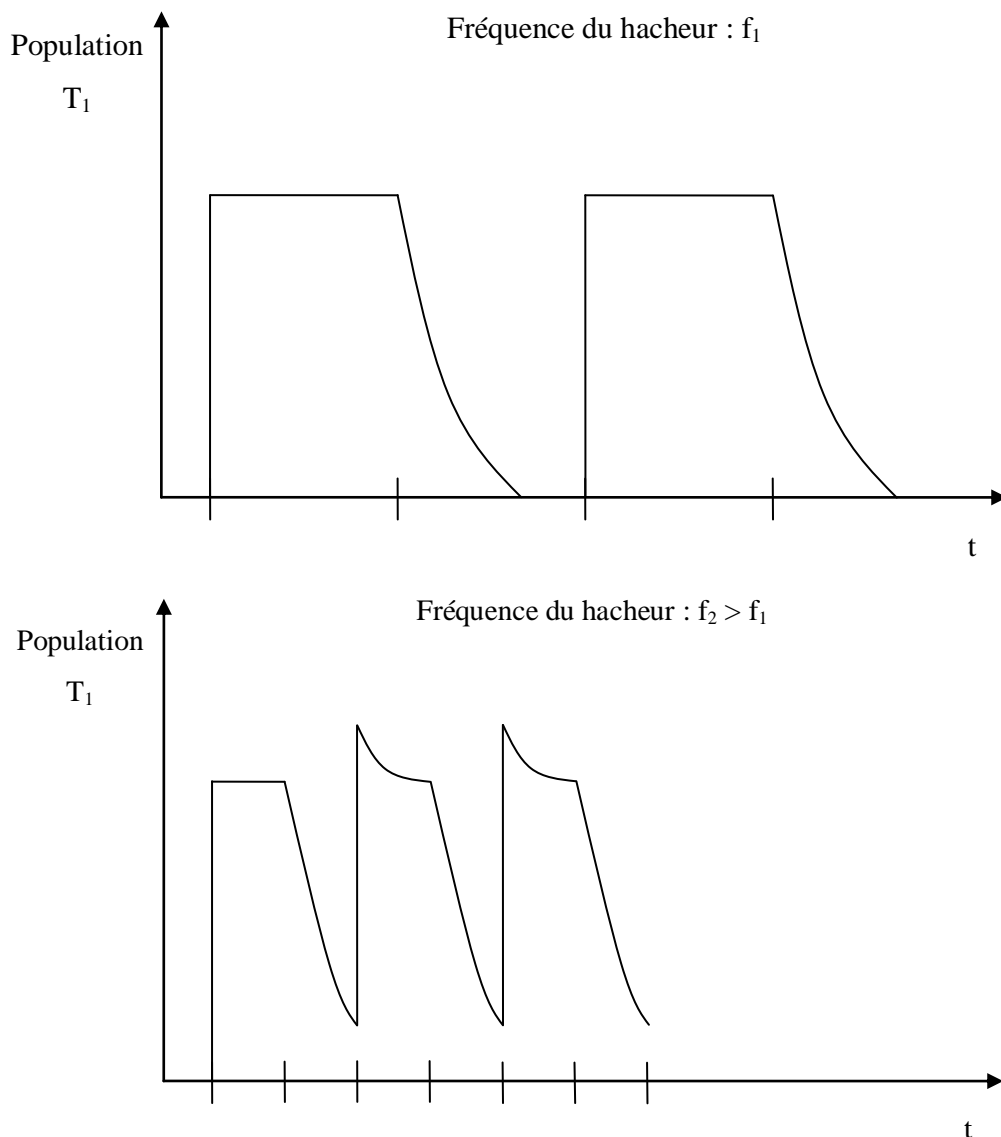


Figure 4.20 : Mécanisme conduisant à une augmentation de l'IPCE dans la gamme 300 nm - 550 nm.

La population T_1 , comme on l'a vu précédemment, possède une longue durée de vie. Lorsque la fréquence du hacheur augmente, la population T_1 résiduelle augmente et conduit à une augmentation de la population T_1 (figure 4.20). La population T_1 est une population d'excitons et donc lorsque celle-ci augmente, le courant délivré par la cellule augmente (davantage de charges séparées).

Les spectres d'IPCE de la cellule ITO/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(30 nm)/C₆₀(50 nm)/Al sont présentés en figure 4.21.

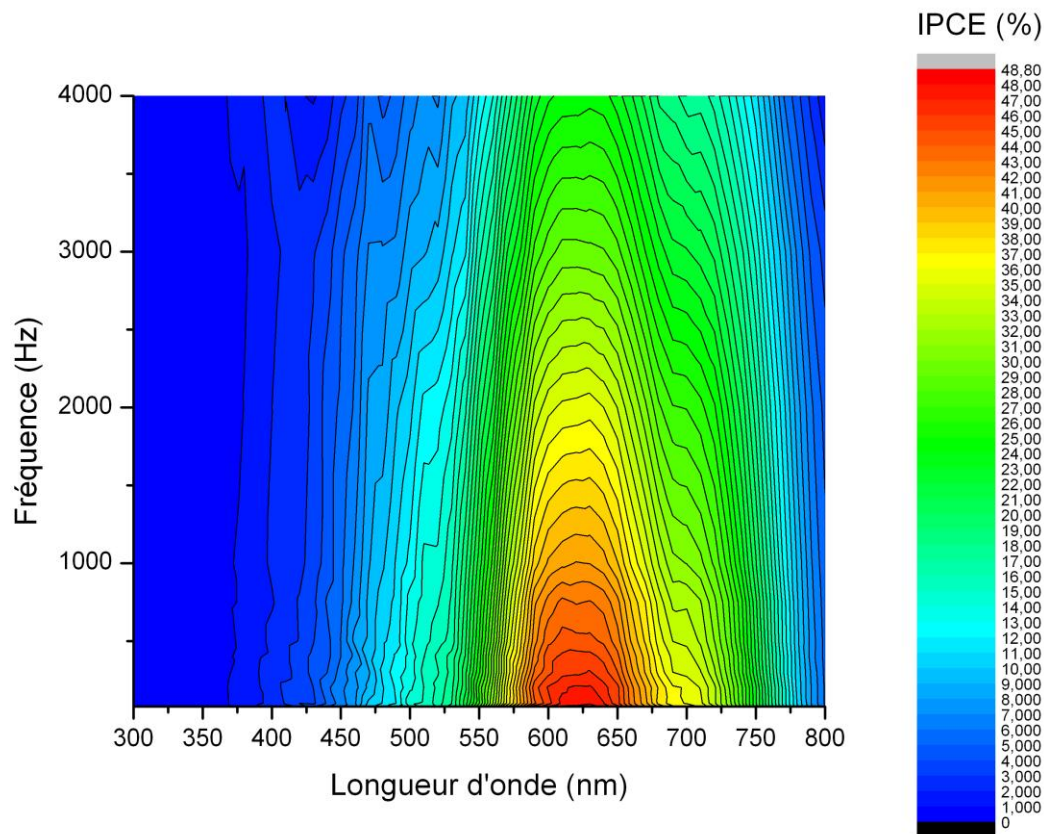


Figure 4.21 : IPCE de la cellule ITO/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(30 nm)/C₆₀(50 nm)/Al en fonction de la longueur d'onde et de la fréquence du hacheur.

D'après les résultats, l'IPCE de la cellule utilisant du PEDOT:PSS n'augmente pas avec la fréquence dans le domaine 300 nm - 550 nm. La répartition des champs électromagnétiques dans cette cellule différente de celle dans la cellule sans PEDOT:PSS explique certainement ces résultats : une puissance trop élevée conduit à des valeurs d'IPCE faibles (partie 1.2.6) ou une puissance trop faible conduit à une population T_1 résiduelle non suffisante (figure 4.20).

A partir des spectres d'IPCE en fonction de la fréquence du hacheur de la cellule ITO/CuPc(30 nm)/C₆₀(50 nm)/Al (figure 4.17), nous allons voir qu'il est possible d'estimer le temps de phosphorescence du C₆₀ ainsi que de calculer la mobilité des trous dans la CuPc.

- Estimation du temps de phosphorescence du C₆₀

Comme il a été introduit dans la partie 1.2.5., la population T₁ est responsable de la phosphorescence du C₆₀. La durée de vie de cette population est de 400 μs dans des matrices hydrocarbonées en dessous de 10 K [82].

D'après la figure 4.22 (figure 4.17 avec un pas entre les lignes de niveaux plus faible), l'IPCE augmente dans le domaine 2,4 eV – 3,4 eV comme il a été dit plus haut. Lorsque l'IPCE commence à augmenter, la demi-période de la puissance incidente hachée est proche de la durée de vie de la population T₁ (figure 4.20). Afin de déterminer cette durée de vie à partir de la figure 4.22, il faut déterminer l'énergie qui peuple les états T₁ et qui peuple peu des états susceptibles de se désexciter avec un temps non négligeable (états C₁ de hautes énergies et états C₂). D'après la figure 4.14 (schéma de bandes d'une molécule de C₆₀), les transitions V₂ → C₁ et V₁ → C₂ nécessite une énergie minimum de 2,4 eV. A cette énergie, l'IPCE commence à augmenter à 1200 Hz (figure 4.23). La durée de vie de la population τ(T₁) est donc déterminée de la manière suivante :

$$\tau(T_1) = \frac{T}{2} = \frac{1}{1200} \times \frac{1}{2} = 4,2 \times 10^{-4} \text{ s}$$

La durée de vie de la population T₁ déterminée à partir des spectres d'IPCE est donc de 420 μs. Elle est de l'ordre de grandeur de celle présentée dans la littérature (400 μs) [82].

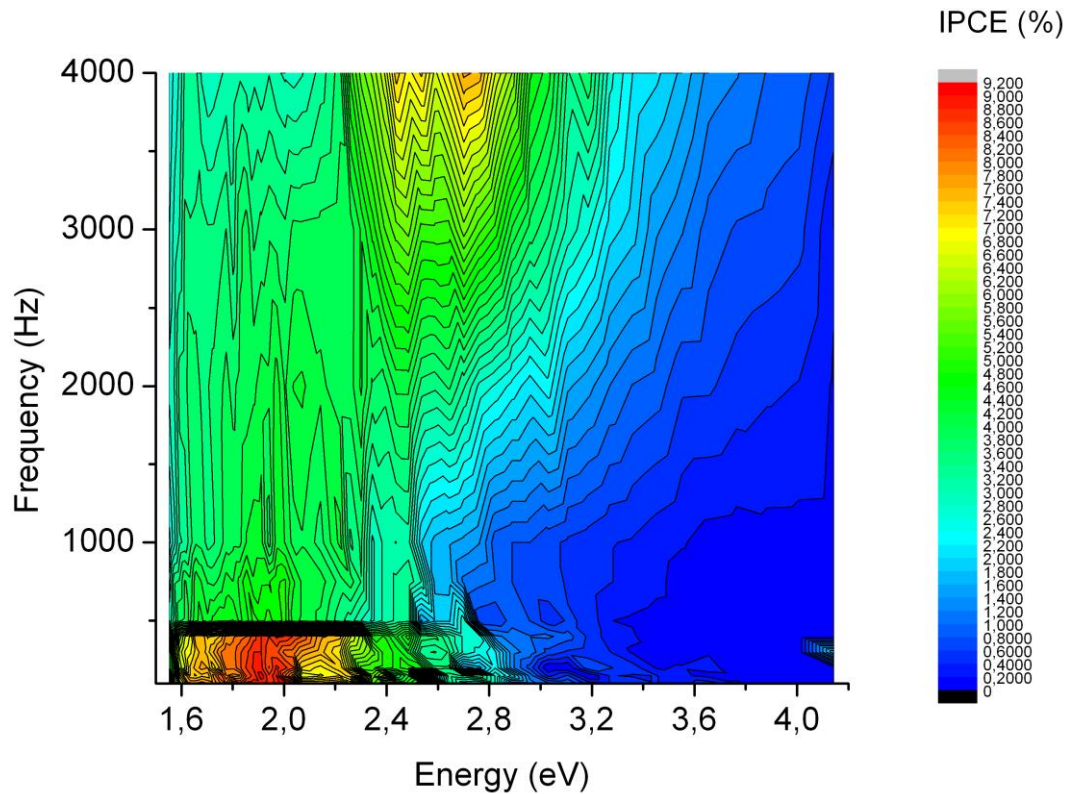


Figure 4.22 : IPCE de la cellule ITO/CuPc(30 nm)/C₆₀(50 nm)/Al.

- Calcul de la mobilité des trous dans la CuPc

A partir des spectres d'IPCE de la cellule ITO/CuPc(30 nm)/C₆₀(50 nm)/Al, on peut obtenir un ordre de grandeur de la mobilité des trous dans la CuPc (on peut déterminer uniquement la mobilité la plus faible avec cette méthode, les électrons dans le C₆₀ possède une mobilité supérieure à celle des trous dans la CuPc). Pour cela on utilise le temps de transit : temps au bout duquel le courant a été divisé par e ($e \approx 2,72$). Il apparait comme le temps que met un trou après sa génération à l'interface pour traverser la couche de CuPc (recombinaison des trous et des électrons à l'interface ITO/CuPc). On peut obtenir le temps de transit à partir des spectres d'IPCE. En effet, l'IPCE diminue à partir de la condition présentée en figure 4.23.

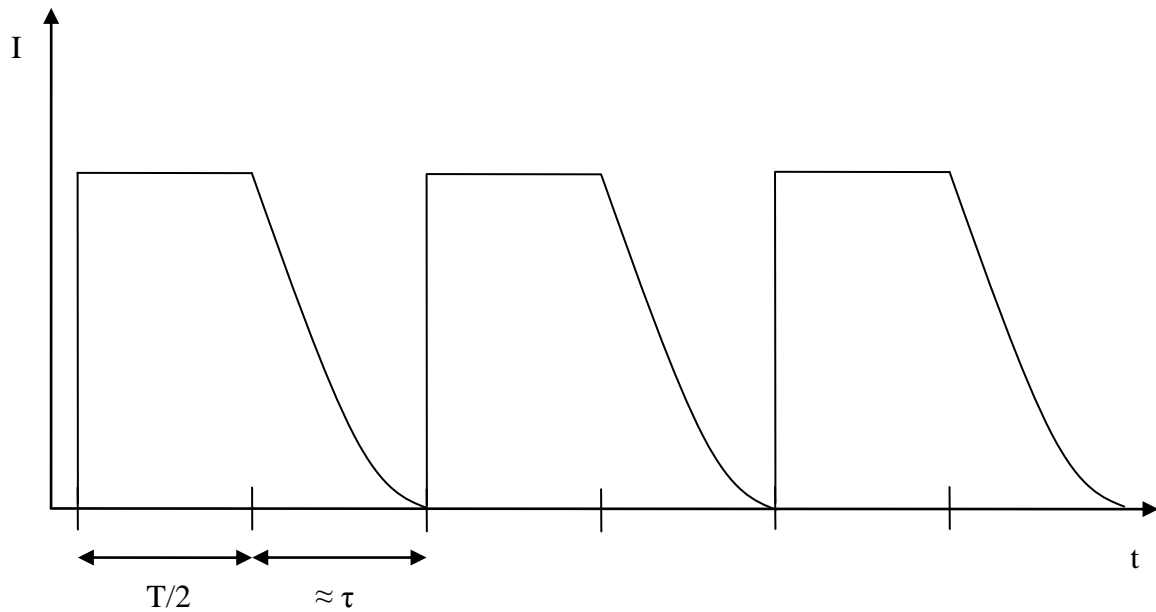


Figure 4.23 : Condition à partir de laquelle l'IPCE décroît.

L'IPCE commence à diminuer à partir d'une fréquence de hacheur de 500 Hz. Le temps de transit est obtenu à l'aide de la relation :

$$\tau \approx \frac{T}{2} = 0,001 \text{ s}$$

τ : temps de transit

On peut estimer la valeur de la mobilité des trous dans la couche de CuPc de la manière suivante :

Approximation : le champ électrique interne est uniformément réparti sur toute la structure (pas au voisinage des interfaces) quand les électrodes sont en court-circuit.

Cette approximation implique que la différence de potentiels aux extrémités de la couche CuPc/C₆₀ est égale à la différence des niveaux de Fermi des électrodes divisée par q ($q = e$, charge d'un électron).

- Différence de potentiels aux extrémités du film CuPc/C₆₀ :

$$ddpCuPc / C_{60} = \frac{(E_F(ITO) - E_F(Al))}{q} = 4,7 - 4,2 = 0,5V$$

$ddpCuPc/C_{60}$: différence de potentiels aux extrémités du film CuPc/C₆₀

$E_F(ITO)$: niveau de Fermi de l'ITO

$E_F(Al)$: niveau de Fermi de l'aluminium

q : charge d'un électron

- Champ électrique dans cette couche :

$$E = \frac{ddpCuPc / C_{60}}{L} = \frac{0,5}{80 \times 10^{-7}} = 6,3 \times 10^4 V \cdot cm^{-1}$$

E : champ électrique

$ddpCuPc/C_{60}$: différence de potentiels aux extrémités du film CuPc/C₆₀

L : épaisseur du film CuPc/C₆₀

- Mobilité des trous dans la CuPc :

$$\mu = \frac{v}{E} = \frac{L}{\tau \cdot E} = \frac{30 \times 10^{-7}}{0,001 \times 6,3 \times 10^4} = 5 \times 10^{-8} cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$$

μ : mobilité

v : vitesse de dérive

E : champ électrique

L : distance entre les interfaces de génération (CuPc/C₆₀) et de recombinaison (ITO/CuPc) des trous

τ : temps de transit

La valeur obtenue est du même ordre de grandeur que celle obtenue dans notre laboratoire par spectroscopie diélectrique.

Annexe - Radiométrie : caractérisation et étalonnage du simulateur solaire

1. Introduction

Un simulateur solaire doit émettre une lumière dont le spectre se rapproche le plus possible du spectre AM 1.5 G (Chapitre I, 3.). Le simulateur à notre disposition est équipé d'une lampe HMI de la marque Osram produisant un spectre proche de celui de la norme AM 1.5 G.

Il est nécessaire de connaître l'éclairement pour comparer les résultats obtenus avec ceux d'autres laboratoires. Afin de le déterminer, différents appareils de mesures ont été utilisés : spectromètre, photodiode et calorimètre.

Le spectromètre YOKOGAWA ANDO AQ-6315A OPTICAL SPECTRUM ANALYZER ne permet pas de mesurer l'éclairement car les pertes dues à la fibre optique de mesures ne sont pas connues. Cependant, il permet d'obtenir le spectre normalisé du simulateur solaire nécessaire pour calculer l'éclairement à partir du courant délivré par une photodiode (Osram BPW21). Le détail du calcul est présenté plus loin. L'utilisation du calorimètre Scientech 373 a permis de confirmer les résultats obtenus avec la photodiode.

La première partie de ce chapitre présente la répartition de la puissance en sortie du simulateur, la deuxième partie concerne la méthode qui a permis de déterminer l'éclairement ainsi que l'étalonnage du simulateur. La dernière partie est consacrée à la présentation du facteur de décalage permettant de se rapprocher au maximum de la norme AM 1.5 G.

2. Répartition de la puissance en sortie du simulateur

Cette étude a été réalisée afin de déterminer si la position de la cellule de mesures dans laquelle est positionnée la cellule solaire influence sur les caractéristiques $I(V)$, cela revient à étudier la répartition de la puissance en sortie du simulateur. Le principe de la caractérisation est présenté en figure A.1.

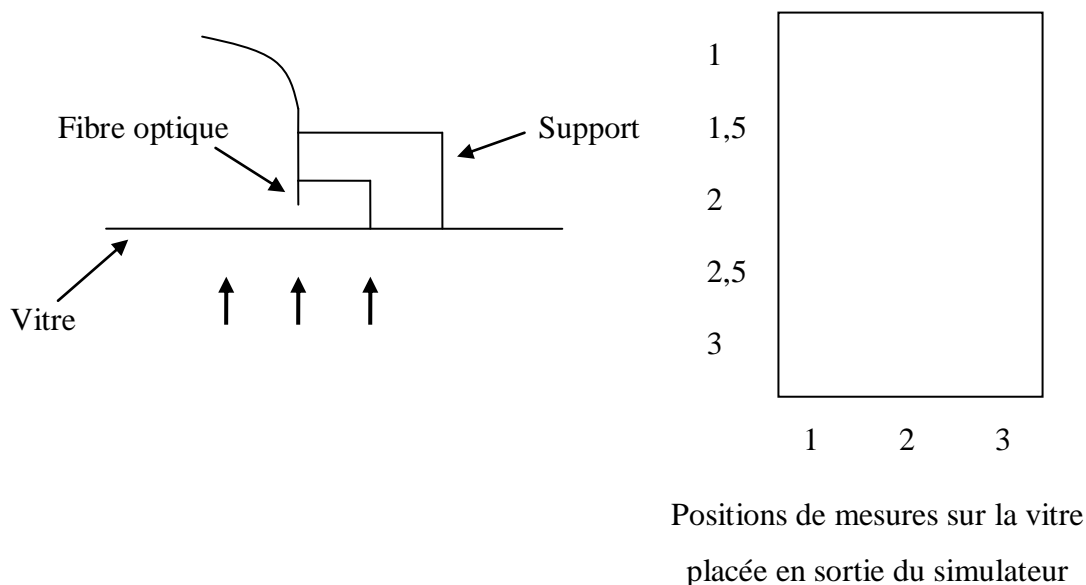


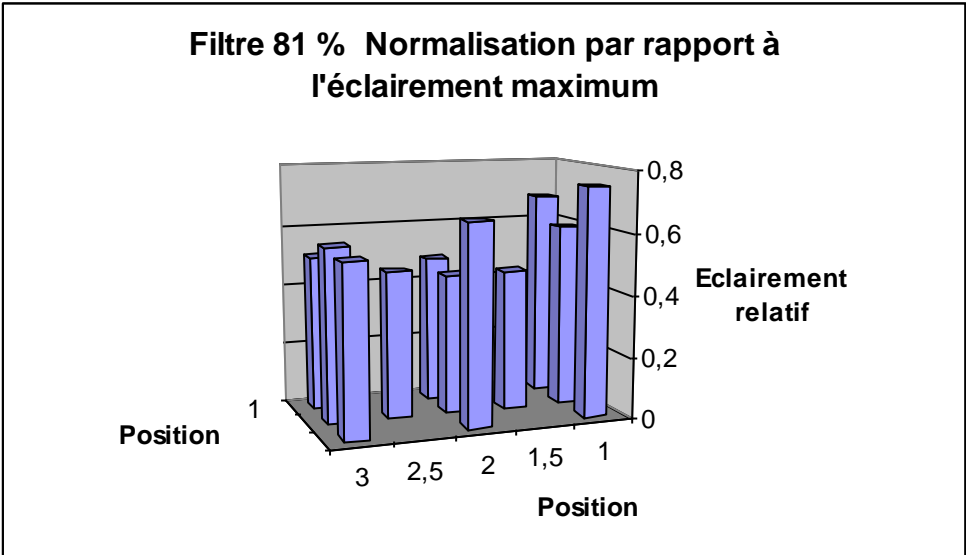
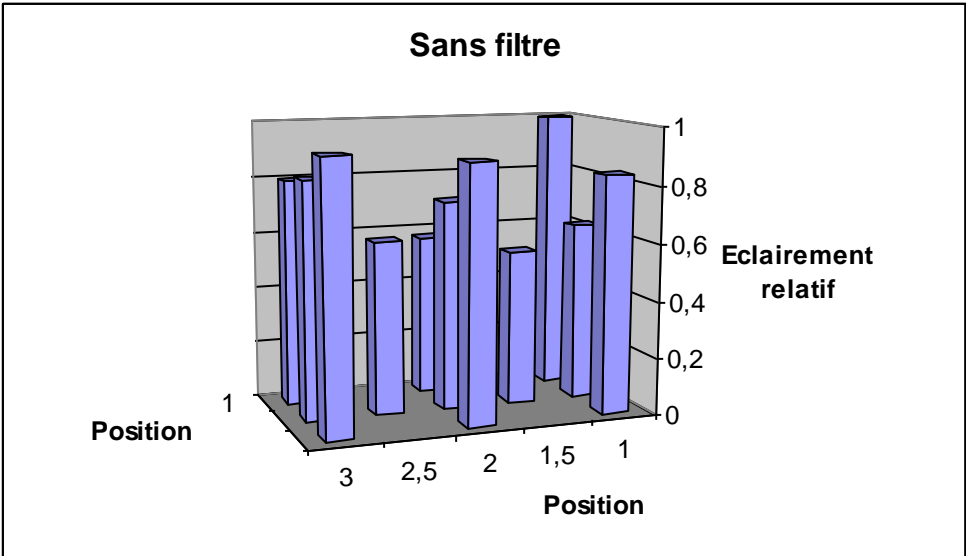
Figure A.1 : Principe de mesure de la répartition de la puissance.

La distance entre la fibre de mesures et la vitre est de 1 cm. Cette distance est identique à celle entre la vitre et la cellule photovoltaïque lorsqu'on réalise les mesures. La caractérisation a été effectuée dans les conditions suivantes :

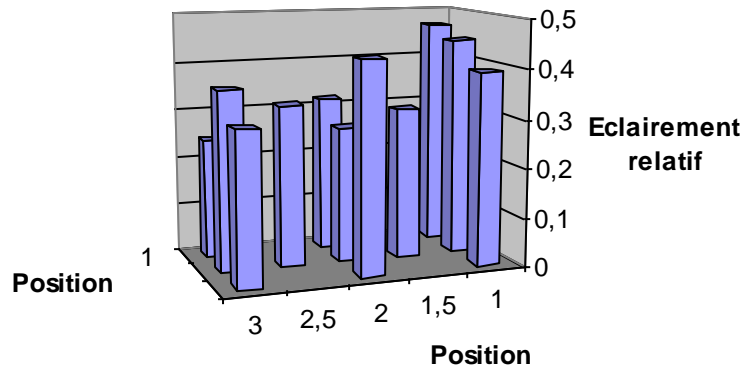
- sans filtre
- filtre de 81 % de transmission
- filtres de 81 % et de 69 %
- filtres de 81 %, de 69 % et de 62 %
- filtres de 81 %, de 69 %, de 62 % et de 50 %

Les filtres sont des grilles métalliques pour ne pas déformer le spectre. En effet, une vitre teintée absorberait plus dans une région du spectre que dans une autre et conduirait donc à une modification de la répartition spectrale.

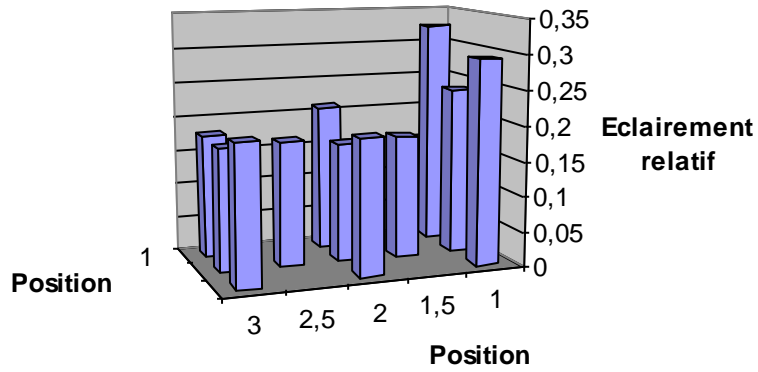
La répartition de la puissance (figure A.2) a été normalisée pour chaque configuration car les éclairagements obtenus avec le spectromètre sont faussés à cause des pertes inconnues dues à la fibre.



Filtre 81 % et filtre 69 % Normalisation par rapport à l'éclairement maximum



Filtre 81 %, filtre 69 % et filtre 62 % Normalisation par rapport à l'éclairement maximum



Filtre 81 %, filtre 69 %, filtre 62 % et filtre 50 % Normalisation par rapport à l'éclairement maximum

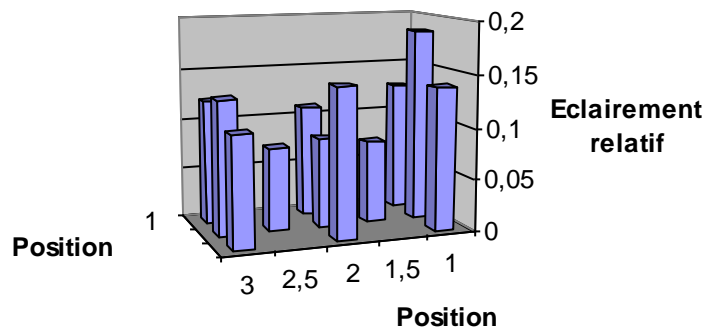


Figure A.2 : Répartition de la puissance à la sortie du simulateur.

D'après les mesures, on constate que l'éclairement dépend fortement de la position de mesure. On peut remarquer qu'il a tendance à être plus élevé au bord de la fenêtre de sortie du simulateur.

Cette répartition implique de placer la cellule de mesures au même endroit que celui de l'étalonnage.

3. Détermination de l'éclairement et étalonnage du simulateur

Le spectromètre à notre disposition ne permet pas de déterminer l'éclairement car les pertes dues à la fibre optique sont inconnues. Les autres appareils à notre disposition sont un calorimètre et une photodiode. Nous verrons que la méthode avec la photodiode est la seule permettant d'obtenir l'éclairement.

3.1. Détermination de l'éclairement avec la photodiode

Afin de déterminer l'éclairement avec une photodiode, il est nécessaire d'avoir le spectre normalisé du simulateur. Celui-ci a été obtenu avec le spectromètre ANDO (figure A.3).

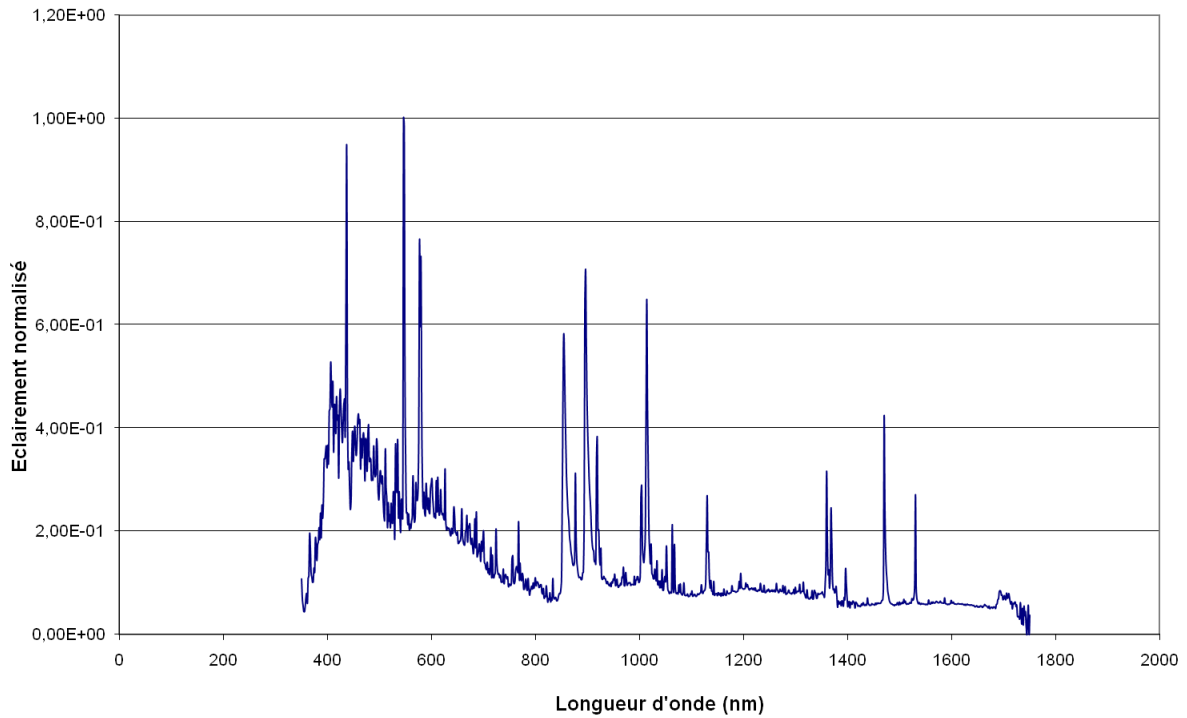


Figure A.3 : Spectre normalisé utilisé pour calculer l'éclairement.

La photodiode de type Osram BPW 21 est placée dans un support de manière à obtenir une distance entre la vitre et la photodiode de 1 cm (distance entre la vitre et les cellules photovoltaïques lors des mesures). Le support a été conçu de manière à ce que la photodiode soit éclairée sous le même éclairement que celui sous lequel est éclairée une cellule photovoltaïque lors d'une mesure de caractéristiques I(V) en supposant que le faisceau issu du simulateur ne diverge pas trop. Cette hypothèse est certainement valable car la vitre est en verre non dépoli. Les schémas du support de la photodiode et de la cellule de mesure sont présentés en figure A.4.

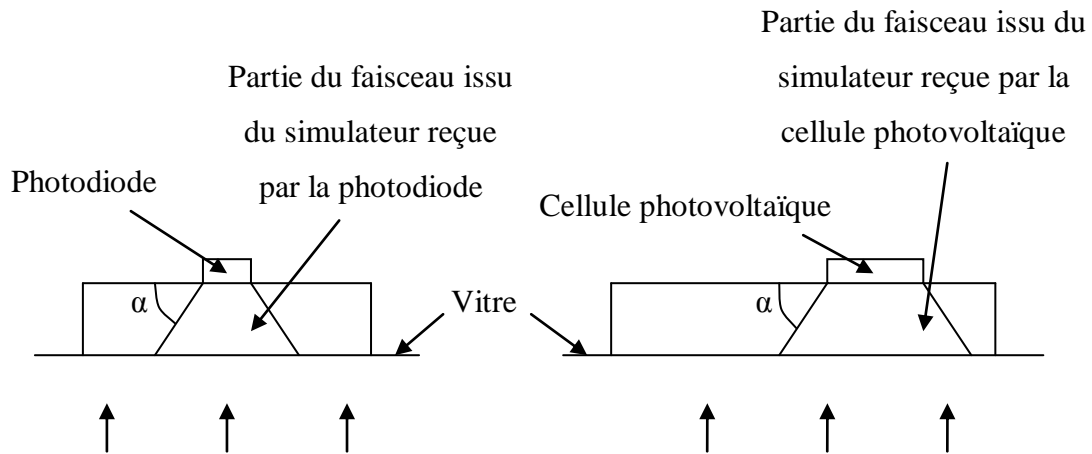


Figure A.4 : Schémas du support de la photodiode et de la cellule de mesure.

La photodiode est branchée à l'appareil qui permet d'obtenir les caractéristiques I(V) afin de mesurer le courant délivré par celle-ci. La courbe de sensibilité de la photodiode éditée par le fabricant est utilisée pour calculer l'éclairement.

3.1.1. Calcul de l'éclairement

La relation entre le courant mesuré, la sensibilité de la photodiode en fonction de la longueur d'onde et la puissance spectrique reçue par la photodiode est la suivante :

$$I = \int_0^{\infty} S_{\lambda} \cdot P_{\lambda} d\lambda$$

I : courant (A)

S_{λ} : sensibilité spectrique (A/W)

P_{λ} : puissance spectrique (W/nm)

Or

$$\begin{aligned} P_{\lambda} &= \frac{P_{\lambda}}{P_{\lambda_{\max}}} \cdot P_{\lambda_{\max}} \\ &= \frac{E_{\lambda}}{E_{\lambda_{\max}}} \cdot P_{\lambda_{\max}} \end{aligned}$$

On pose

$$E_{\lambda_{rel}} = \frac{E_{\lambda}}{E_{\lambda_{max}}}$$

$P_{\lambda_{max}}$: puissance spectrique maximum

$E_{\lambda_{rel}}$: éclaïrement spectrique relatif

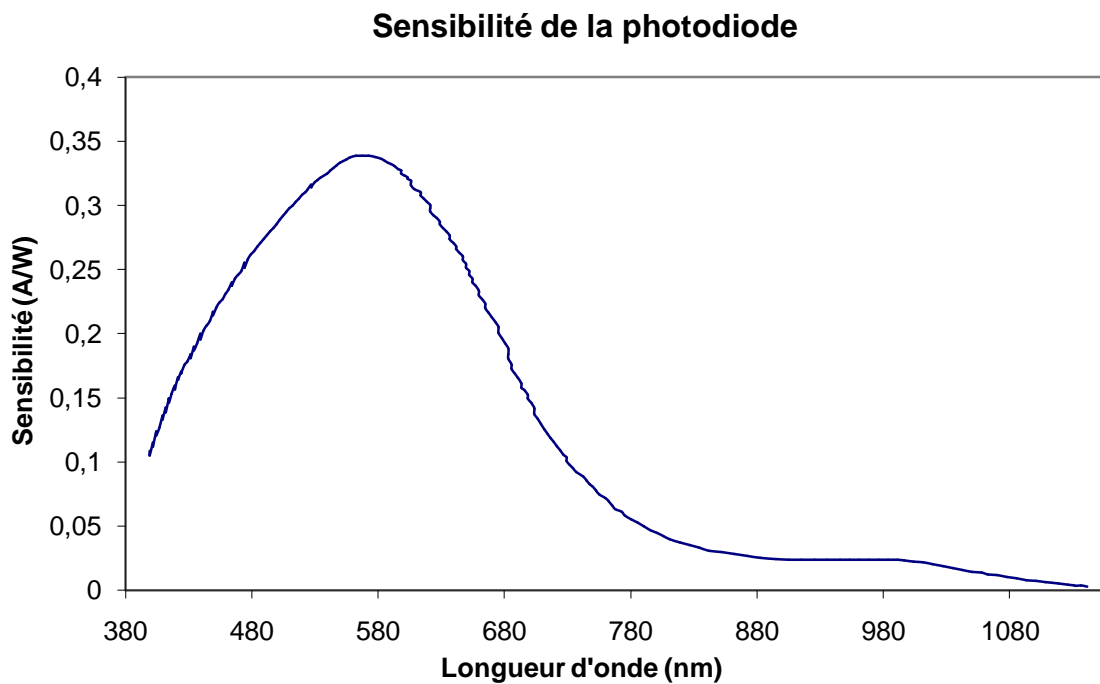
Donc

$$\begin{aligned} I &= \int_0^{\infty} S_{\lambda} \cdot E_{\lambda_{rel}} \cdot P_{\lambda_{max}} d\lambda \\ &= P_{\lambda_{max}} \cdot \int_0^{\infty} S_{\lambda} \cdot E_{\lambda_{rel}} d\lambda \end{aligned}$$

Finalement

$$P_{\lambda_{max}} = \frac{I}{\int_0^{\infty} S_{\lambda} \cdot E_{\lambda_{rel}} d\lambda} \quad (1)$$

La sensibilité de la photodiode et le spectre normalisé obtenu précédemment sont représentés en figure A.5.



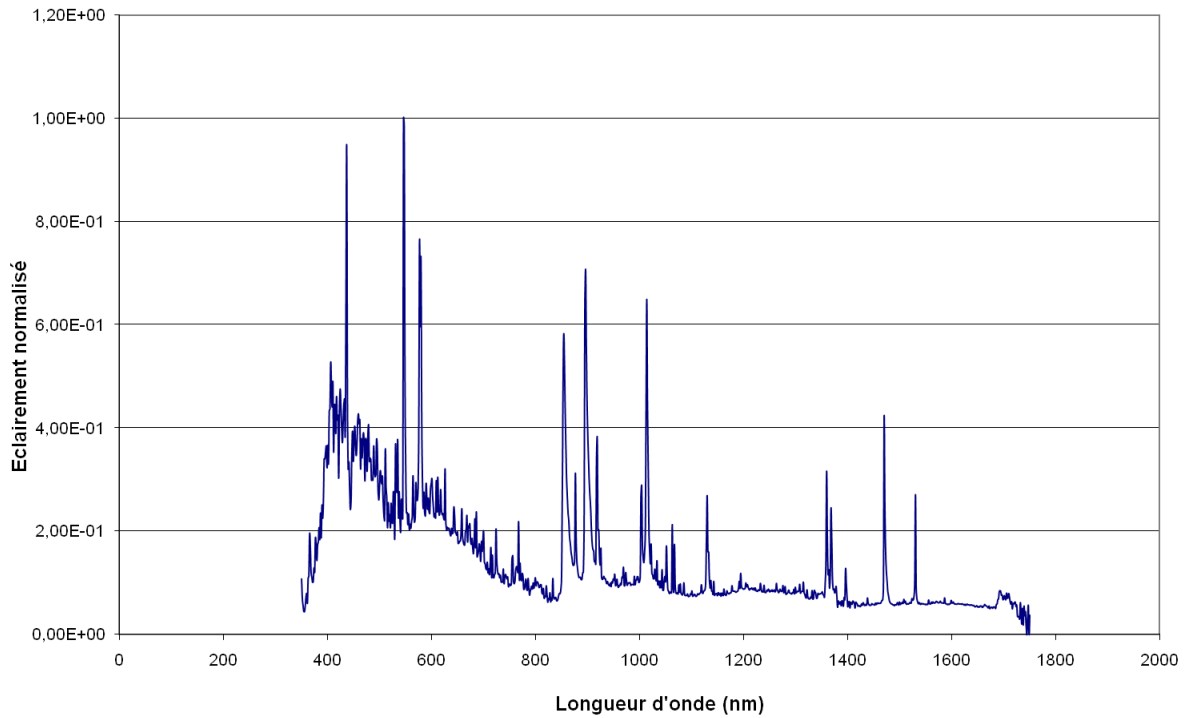


Figure A.5 : Sensibilité de la photodiode Osram BPW21 et spectre normalisé du simulateur.

L'intégrale du produit $S_{\lambda} \cdot E_{\lambda_{rel}}$ est de 400 nm à 1140 nm car la sensibilité n'est donnée par le constructeur que dans cet intervalle. Les éclairements spectraux ainsi que les sensibilités spectrales sont faibles en dehors de ce domaine, cette approximation est donc convenable.

Après avoir calculé $P_{\lambda_{max}}$ avec la relation (1), l'éclairement est finalement obtenu à l'aide de la relation :

$$E = \frac{\int_0^{\infty} E_{\lambda_{rel}} \cdot P_{\lambda_{max}} d\lambda}{S_{ph}} \quad (2)$$

E : éclairement (W/m²)

S_{ph} : surface de la photodiode (m²)

L'intégrale de la relation (2) a été calculée de 350 nm à 1750 nm (domaine de mesure du spectromètre). Cette approximation est correcte car les éclairements spectraux sont faibles en dehors de ce domaine.

Dans la configuration où il n'y a pas de filtre et le générateur du simulateur solaire est réglé au maximum, l'éclairement obtenu est de 217 mW/cm².

3.1.2. Autre méthode de calcul

Une autre méthode de calcul permet d'établir une relation entre le courant délivré par la photodiode et l'éclairement.

$$I = \int_0^{\infty} S_{\lambda} \cdot P_{\lambda} d\lambda \quad (1)$$

I : courant (A)

S_{λ} : sensibilité spectrique (A/W)

P_{λ} : puissance spectrique reçue par la photodiode (W/nm)

Or

$$\begin{aligned} P_{\lambda} &= \frac{P_{\lambda}}{P_{\lambda_{\max}}} \cdot P_{\lambda_{\max}} \\ &= \frac{E_{\lambda}}{E_{\lambda_{\max}}} \cdot P_{\lambda_{\max}} \end{aligned}$$

On pose

$$E_{\lambda_{rel}} = \frac{E_{\lambda}}{E_{\lambda_{\max}}}$$

$P_{\lambda_{\max}}$: puissance spectrique maximum

$E_{\lambda_{rel}}$: éclairement spectrique relatif (obtenu avec le spectromètre)

$$\begin{aligned} P &= P_{\lambda_{\max}} \cdot \int_0^{\infty} \frac{P_{\lambda}}{P_{\lambda_{\max}}} \cdot d\lambda \\ &= P_{\lambda_{\max}} \cdot \int_0^{\infty} E_{\lambda_{rel}} \cdot d\lambda \quad (2) \end{aligned}$$

P : puissance reçue par la photodiode (W)

$$I = \int_0^{\infty} S_{\lambda} \cdot E_{\lambda_{rel}} \cdot P_{\lambda_{max}} d\lambda$$

$$= P_{\lambda_{max}} \cdot \int_0^{\infty} S_{\lambda} \cdot E_{\lambda_{rel}} d\lambda$$

⇔

$$P_{\lambda_{max}} = \frac{I}{\int_0^{\infty} S_{\lambda} \cdot E_{\lambda_{rel}} d\lambda}$$

⇔

$$\frac{E \cdot S_{ph}}{\int_0^{\infty} E_{\lambda_{rel}} d\lambda} = \frac{I}{\int_0^{\infty} S_{\lambda} \cdot E_{\lambda_{rel}} d\lambda}$$

⇔

$$E = \frac{\int_0^{\infty} E_{\lambda_{rel}} d\lambda}{S_{ph} \cdot \int_0^{\infty} S_{\lambda} \cdot E_{\lambda_{rel}} d\lambda} \cdot I$$

⇔

$$E = a \cdot I$$

(1) et (2)

E : éclairement (W/m²)

S_{ph} : surface de la photodiode (m²)

Les conditions de calcul des intégrales sont identiques à celles de l'autre méthode.

Le calcul de la constante a a été réalisé à l'aide d'un tableur. Numériquement, la relation entre le courant délivré par la photodiode Osram BPW 21 et l'éclairement produit par la lampe Osram HMI de notre simulateur est :

$$E = 109558 \cdot I$$

E : éclairement (mW/cm²)

I : courant délivré par la photodiode (A)

3.2.Détermination de l'éclairement avec le calorimètre

Le support du capteur du calorimètre est présenté sur la figure A.6. La distance entre le capteur et la vitre est identique à la distance entre la vitre et la cellule photovoltaïque lors des mesures des caractéristiques I(V) comme dans le cas de la mesure de l'éclairement avec la photodiode. Cependant, la partie du faisceau reçu par le détecteur ne possède pas le même angle d'incidence que celui de la partie du faisceau reçu par la cellule photovoltaïque lors des mesures des caractéristiques I(V). Des ventilateurs ont été installés sous la boîte à gants pour refroidir la vitre afin de limiter l'échauffement de l'azote au voisinage du capteur due à celle-ci. En effet, un calorimètre est étalonné à température ambiante, un échauffement du milieu au voisinage du capteur (azote dans notre cas) fausse la mesure.

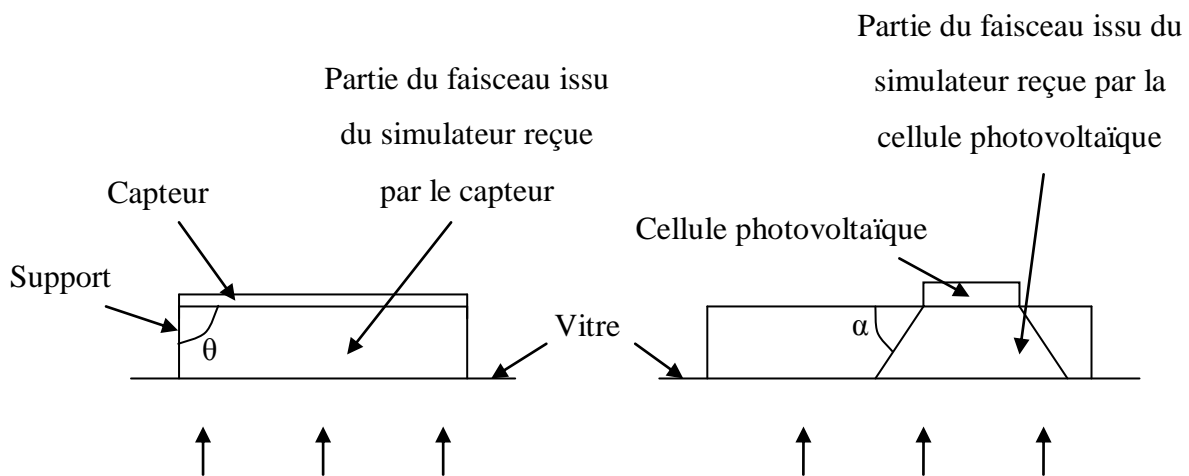


Figure A.6 : Schémas du support du capteur du calorimètre et de la cellule de mesure.

L'éclairement est obtenu en divisant la puissance mesurée à l'aide de l'appareil par la surface du capteur :

$$E = \frac{P}{S}$$

E : éclairement (W/m^2)

P : puissance (W)

S : surface du capteur (m^2)

L'éclairement correspondant à la configuration où il n'y a pas de filtre et le générateur est réglé au maximum (configuration identique à celle utilisée lors de la détermination de l'éclairement avec la photodiode) est de 202 mW/cm².

Ce résultat est en accord avec celui obtenu avec la photodiode car les angles d'incidences sont différents. L'angle d'incidence θ est plus élevé dans le cas du calorimètre (figure A.6) que dans le cas de la photodiode d'où un éclairement inférieur obtenu avec le calorimètre. En raison de l'échauffement de l'azote au voisinage du capteur et de la géométrie de celui-ci, le calorimètre ne peut pas être employé pour déterminer l'éclairement de manière correcte. Seule une technique faiblement dépendante de la température (technique utilisant une photodiode par exemple) permet de déterminer l'éclairement correctement.

3.3.Etalonnage

L'ajout d'un filtre de 50 % de transmission et l'ajustement de la puissance du générateur ont permis d'obtenir un éclairement standard de 100 mW/cm² (éclairement du spectre AM 1.5 G).

Le simulateur doit être étalonné régulièrement car l'éclairement diminue avec le vieillissement de la lampe. On réajuste la puissance du générateur du simulateur de manière à obtenir un courant fourni par la photodiode qui correspond à un éclairement de 100 mW/cm². La méthode de détermination de l'éclairement décrite dans cette partie est couramment employée dans les laboratoires. Elle permet de déterminer la puissance reçue par la cellule à tester dans le domaine de longueurs d'ondes du spectre du simulateur solaire. Afin de se rapprocher au maximum des conditions AM1.5G, on introduit un facteur de décalage présenté dans la partie suivante.

4. Facteur de décalage (Mismatch factor)

Il n'existe pas de simulateur qui fournisse une lumière de spectre AM 1.5 G. En général, pour caractériser les cellules photovoltaïques, on se contente du spectre du simulateur qui est déjà assez proche du spectre AM 1.5 G. La figure A.7 présente les spectres du simulateur et AM 1.5 G.

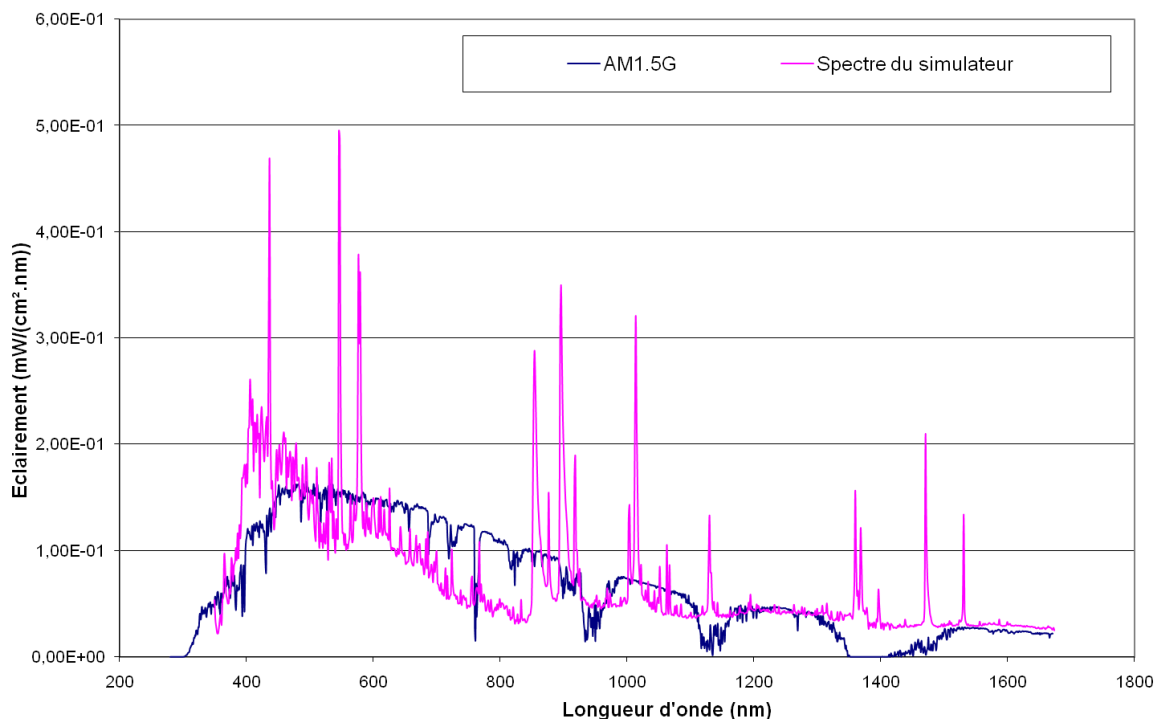


Figure A.7 : Spectres du simulateur solaire et AM 1.5 G.

Pour se rapprocher le plus possible du spectre AM 1.5 G dans le domaine de longueurs d'ondes de fonctionnement de la cellule solaire à caractériser, on introduit un facteur de décalage (mismatch factor). L'expression de ce facteur de décalage, noté M , est [83] :

$$M = \frac{\int E_R(\lambda)S_R(\lambda)d\lambda}{\int E_S(\lambda)S_R(\lambda)d\lambda} * \frac{\int E_S(\lambda)S_T(\lambda)d\lambda}{\int E_R(\lambda)S_T(\lambda)d\lambda}$$

M : facteur de décalage (mismatch factor)

$E_R(\lambda)$: éclairement AM1.5G

$E_S(\lambda)$: éclairement généré par le simulateur

$S_R(\lambda)$: sensibilité de la cellule de référence

$S_T(\lambda)$: sensibilité de la cellule solaire à caractériser

Il n'existe pas actuellement de cellule organique stable dans le temps dont la sensibilité soit proche de celle de la cellule à tester. On est obligé de prendre une cellule en silicium qui possède une sensibilité qui ne varie quasiment pas avec le temps. La sensibilité d'une cellule en silicium est différente de celle de la cellule à tester, c'est pourquoi le facteur de décalage fait intervenir la sensibilité de la cellule de référence et la sensibilité de la cellule solaire à tester.

Afin de comprendre comment a été établie l'expression de ce facteur de décalage, il peut s'écrire sous la forme :

$$M = \frac{M'}{M''}$$

avec

$$M' = \frac{\int E_R(\lambda) S_R(\lambda) d\lambda}{\int E_S(\lambda) S_R(\lambda) d\lambda}$$

$$M'' = \frac{\int E_R(\lambda) S_T(\lambda) d\lambda}{\int E_S(\lambda) S_T(\lambda) d\lambda}$$

- M' représente l'écart entre le spectre AM 1.5 G et le spectre du simulateur dans le domaine de fonctionnement de la cellule de référence pondéré par la sensibilité de celle-ci.
- M'' représente l'écart entre le spectre AM 1.5 G et le spectre du simulateur dans le domaine de fonctionnement de la cellule solaire à tester pondéré par la sensibilité de celle-ci.

Pour que le spectre du simulateur soit le plus proche possible du spectre AM 1.5 G dans le domaine de fonctionnement de la cellule solaire, il faut que $M''=1$.

En partant de l'expression de M et en introduisant cette condition, on obtient une relation (1) entre le courant que fournirait la cellule de référence sous une lumière de spectre AM 1.5 G et le courant que doit fournir la photodiode lorsque le simulateur est réglé de manière à satisfaire la condition imposée ($M'=1$). Le détail du calcul est présenté ci-dessous.

$$M = \frac{\int E_R(\lambda)S_R(\lambda)d\lambda}{\int E_S(\lambda)S_R(\lambda)d\lambda} * \frac{\int E_S(\lambda)S_T(\lambda)d\lambda}{\int E_R(\lambda)S_T(\lambda)d\lambda}$$

$$\frac{\int E_S(\lambda)S_T(\lambda)d\lambda}{\int E_R(\lambda)S_T(\lambda)d\lambda} = 1 \Leftrightarrow \text{Spectre AM1.5G} \equiv \text{Spectre simulateur dans le domaine}$$

de fonctionnement de la cellule solaire à tester

$$\Leftrightarrow M = \frac{\int E_R(\lambda)S_R(\lambda)d\lambda}{\int E_S(\lambda)S_R(\lambda)d\lambda}$$

$$M = \frac{I_{ref.cell AM1.5G}}{I_{ref.cell Spectresimulateur}}$$

$$I_{ref.cell Spectresimulateur} = \frac{I_{ref.cell AM1.5G}}{M} \quad (1)$$

$I_{ref.cell.AM1.5G}$: courant généré par la cellule de référence sous éclairage AM1.5G

$I_{ref.cell.Spectresimulateur}$: courant généré par la cellule de référence sur le simulateur

Cette méthode d'étalonnage permet d'approcher au maximum la norme AM1.5G avec un simulateur solaire.

4.1.Méthode pour calculer M

Pour calculer M de manière correcte, il est nécessaire de connaître les spectres dans des domaines de longueurs d'ondes incluant les domaines des sensibilités (la sensibilité de la cellule à tester est mesurée avec le système d'acquisition des spectres d'IPCE et la sensibilité de la cellule de référence est fournie par le fabricant). Le spectromètre ANDO possède une gamme de mesure allant de 350 nm à 1750 nm. Les sensibilités des cellules à tester débutent à

300 nm. Il a donc été nécessaire d'utiliser un spectromètre complémentaire possédant une gamme de mesure de 100 nm à 950 nm (BRC112E CCD ARRAY SPECTROMETER de la marque BW Tek Inc). La combinaison des deux spectres mesurés a permis d'obtenir un spectre du simulateur solaire de 300 nm à 1700 nm suivant la méthode présentée ci-dessous.

Méthode pour obtenir le spectre du simulateur de 300 nm à 1700 nm :

- Mesure du spectre avec le spectromètre ANDO de 350 nm à 1700 nm

On normalise le spectre obtenu (on divise le spectre par le maximum de celui-ci) car le spectre mesuré n'est pas le spectre au niveau de la cellule à tester.

- Mesure du spectre avec le spectromètre BW de 300 nm à 900 nm

On normalise le spectre obtenu car, comme précédemment, le spectre mesuré n'est pas le spectre au niveau de la cellule à tester.

On calcule la fonction de correction (F_{corr}) pour le spectromètre BW car il n'est pas parfaitement étalonné :

$$F_{\text{corr}} = E_{\text{ANDO}} / E_{\text{BW}}$$

E_{ANDO} : spectre mesuré avec le spectromètre ANDO et normalisé

E_{BW} : spectre mesuré avec le spectromètre BW et normalisé

On extrapole la fonction de correction, F_{corr} , jusqu'à 300 nm (figure A.8). On multiplie ensuite le spectre E_{BW} par la fonction de correction F_{corr} de 300 nm à 350 nm. On obtient ainsi le spectre du simulateur entre 300 nm et 1700 nm.

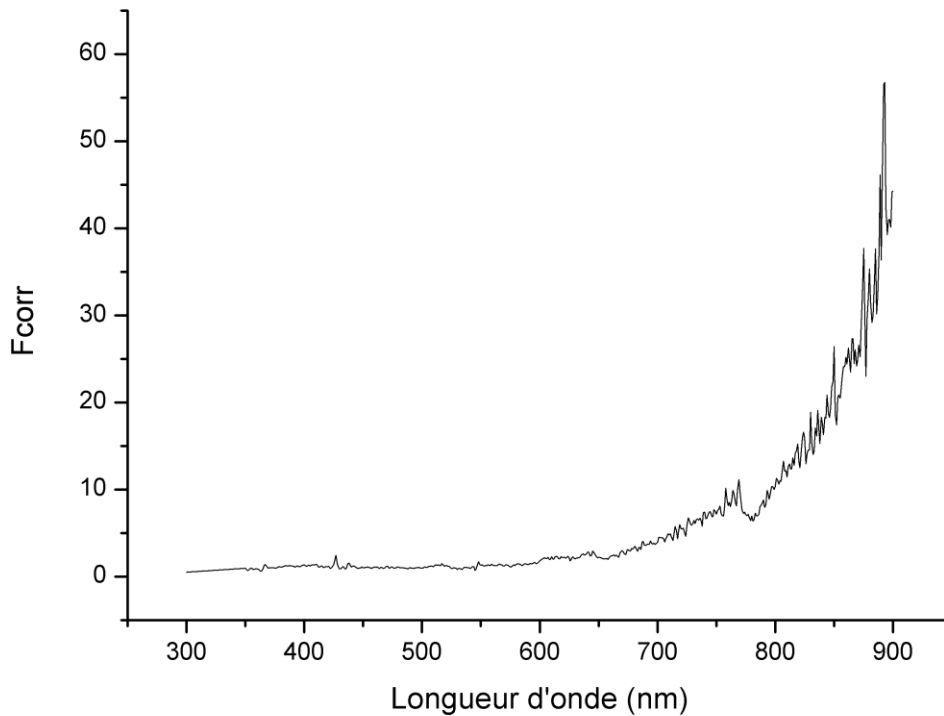


Figure A.8 : Fonction de correction pour le spectromètre BW.

Après avoir calculé M , on règle la puissance du générateur du simulateur de telle manière que le courant fourni par la photodiode vérifie l'équation (1).

La cellule de référence dans cette méthode est une cellule solaire Oriol étalonnée suivant les spécifications NREL. La photodiode Osram BPW21 utilisée pour déterminer l'éclairement avec la méthode classique donne de bons résultats mais elle n'est pas certifiée, c'est-à-dire que la sensibilité n'a pas été mesurée après la fabrication. Son utilisation a donc été réservée à la mesure de l'éclairement avec la méthode classique jusqu'à la fin de la thèse pour permettre de comparer les résultats.

Comme l'éclairement est proportionnel au courant dans la gamme d'éclairements utilisée, l'équation (1) peut s'écrire :

$$E_{ref.cell.Spectresimulateur} = \frac{E_{ref.cell.AM1.5G}}{M} \quad (2)$$

La cellule solaire Oriel est reliée à un boîtier affichant directement l'éclairement en Sun (1 Sun = 100 mW/cm² AM1.5G). Ce boîtier est conçu de telle manière que lorsqu'il affiche 1 Sun, le facteur de décalage M' est égale à 1 dans le cas d'un spectre AM1.5G de 100 mW/cm². Par abus, les spectres possédant la même allure que celle du spectre AM1.5G sont appelés spectres AM1.5G et on précise pour chacun d'eux l'éclairement (en toute rigueur un spectre AM1.5G correspond à un éclairement de 100 mW/cm²). Pour étalonner le simulateur en prenant en compte le facteur de décalage (M), on utilise la relation (2). Pour obtenir l'éclairement souhaité selon la norme AM1.5G ($E_{ref.cell. AM1.5G}$), il suffit de régler le simulateur de telle manière que la relation (2) soit vérifiée ($E_{ref.cell. Spectre simulateur}$ est l'éclairement mesuré avec la cellule Oriel placée sur le simulateur solaire).

4.2.Exemple de résultat

Un exemple de résultat est présenté ci-dessous. Dans cet exemple, le facteur de décalage a été calculé pour une cellule solaire à base de CuPc et de C₆₀ (structure : ITO(150 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(25 nm)/C₆₀(40 nm)/BCP(2,5 nm)/Al) dont la sensibilité se trouve en figure A.9.

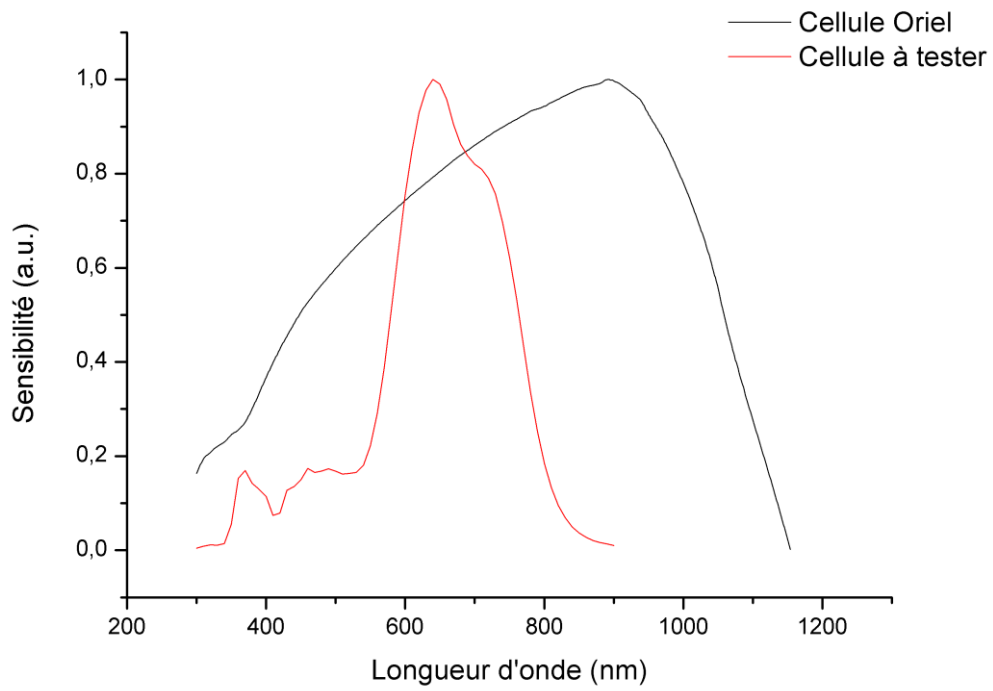


Figure A.9 : Sensibilités normalisées de la cellule Oriol et de la cellule organique.

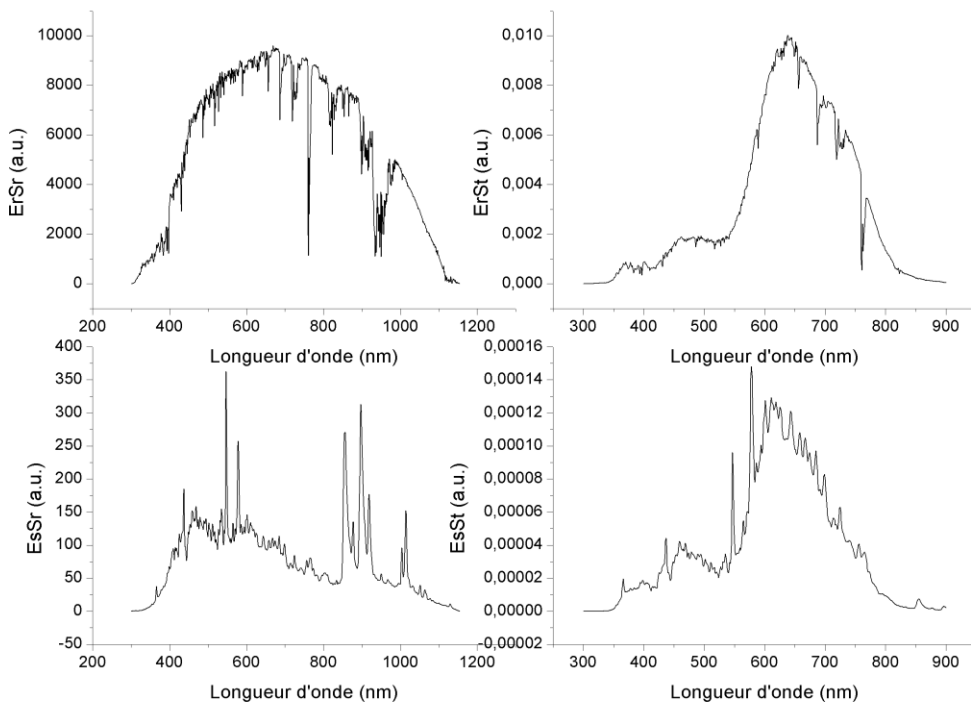


Figure A.10 : Produits intervenant dans l'expression du facteur de décalage.

Les produits intervenant dans les intégrales présentés sur la figure A.10 sont exprimés en unités arbitraires car les spectromètres ne permettent pas de mesurer l'éclairement réel au niveau de la cellule à tester à cause des caractéristiques de ceux-ci (le spectromètre ANDO est équipé d'une fibre optique qui engendre des pertes non connues et le spectromètre BW est étalonné avec le spectromètre ANDO). Après les calculs, on a obtenu la valeur :

$$M = 0,89$$

Cette valeur peut être considérée comme valable pour toutes les cellules à hétérojonction bicouche planaire possédant la structure ITO/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(25 nm)/C₆₀(40 nm)/BCP(2,5 nm)/Al de cette thèse (cette valeur a été également obtenue avec une autre cellule possédant la même structure). L'éclairement se rapprochant le plus possible de la norme AM1.5G dans le chapitre III est déterminé de la manière suivante :

- éclairement mesuré avec la technique classique : 100 mW/cm²
- éclairement mesuré avec la cellule solaire Oriol : 0,667 Sun

On a (équation (2)) :

$$E_{ref.cell.Spectresimulateur} = \frac{E_{ref.cell.AM1.5G}}{M}$$

Donc

$$E_{ref.cell.AM1.5G} = M \cdot E_{ref.cell.Spectresimulateur} = 0,89 \times 0,667 = 0,59 \text{ Sun} = 59 \text{ mW} / \text{cm}^2$$

Les cellules caractérisées sous 100 mW/cm² (déterminé de la manière classique) dans le chapitre 3 ont été caractérisées sous un éclairement se rapprochant le plus possible de la norme AM1.5G (méthode avec le facteur de décalage présentée dans cette annexe) de 59 mW/cm². Tous les rendements obtenus avec la structure bicouche dans le chapitre III doivent donc être multipliés par $100/59 = 1,69$ pour se rapprocher le plus possible de la norme AM1.5G. On peut appliquer cette opération aux autres rendements obtenus avec les autres structures mais dans ce cas l'erreur sur ceux-ci est un peu plus importante (la sensibilité d'une cellule dépend de sa structure).

La figure A.11 présente un exemple de rendements obtenus sous 100 mW/cm² déterminé de la manière classique convertis de la manière présentée ci-dessus.

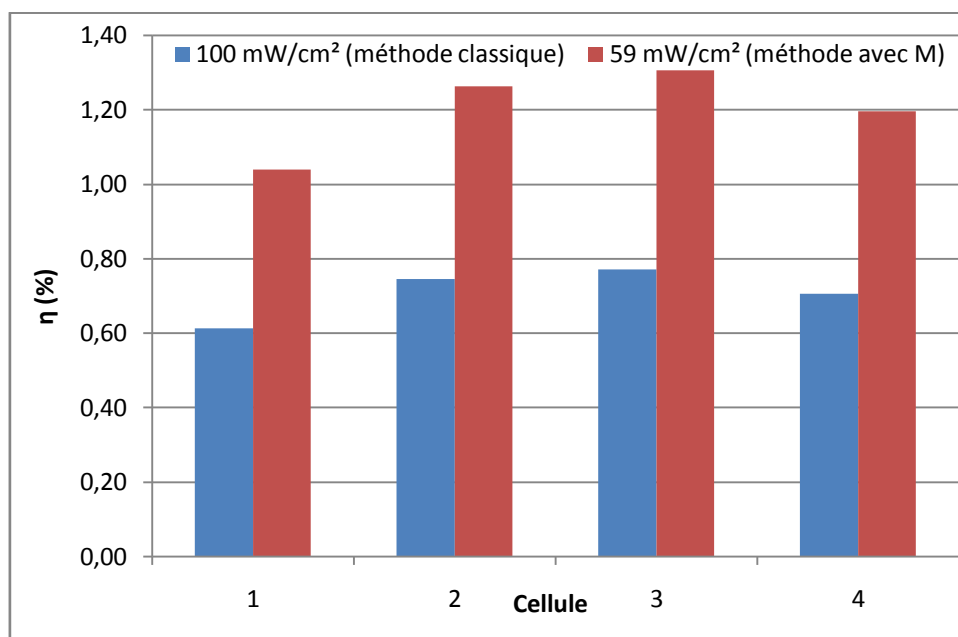


Figure A.11 : Rendements de cellules ITO(150 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(25 nm)/C₆₀(40 nm)/BCP(2,5 nm)/Al (surface active : 1 mm²) mesurés sous 100 mW/cm² (méthode classique) et convertis suivant la norme AM1.5G.

4.3. Comparaison des performances des cellules obtenues avec les deux méthodes d'étalonnage

Des cellules ont été caractérisées successivement sous les éclairagements issus des deux méthodes d'étalonnage du simulateur. Les résultats sont en figure A.12 et dans le tableau A.1. On peut remarquer que les tensions de circuit ouvert sont de 0,5 V avec la méthode prenant en compte le facteur de décalage (M).

Cette tension de 0,5 V est certainement la tension maximale atteignable avec cette structure de cellule (ITO(150 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(25 nm)/C₆₀(40 nm)/BCP(2,5

nm)/Al). En effet, outre le fait que ces cellules ont été réalisées avec de la CuPc et du C₆₀ purifiés (cellules de l'étude sur l'influence de la purification présentée dans le chapitre III), un éclaircissement AM1.5G de 90 mW/cm² conduits aussi à une tension de 0,5 V avec une autre cellule possédant la même structure mais sans matériau purifié.

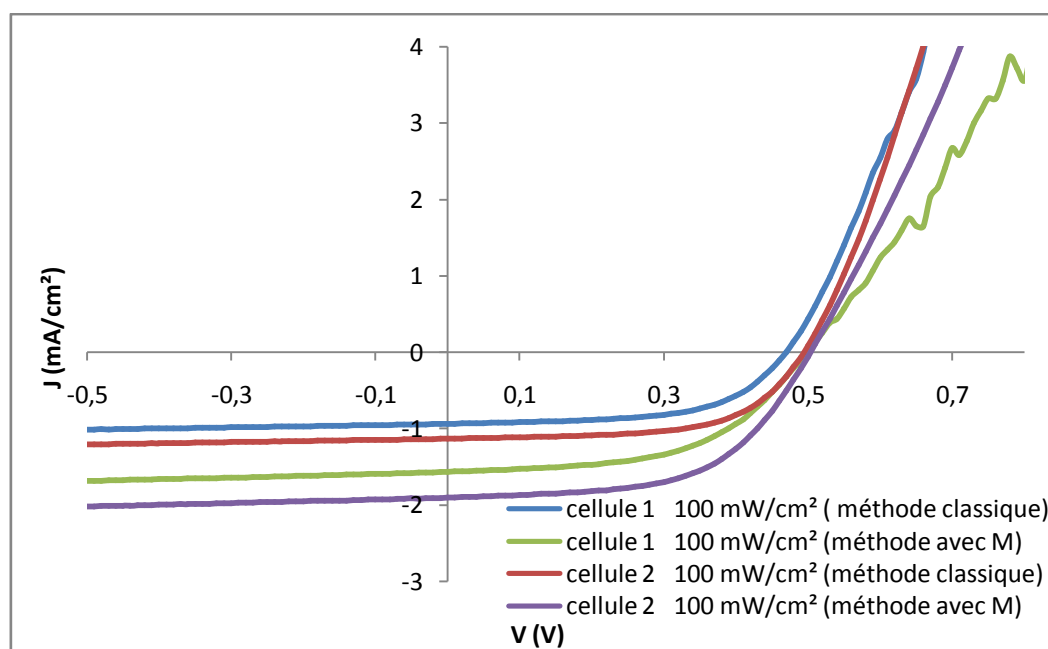


Figure A.12 : Caractéristiques J(V) de cellules ITO(150 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(25 nm)/C₆₀(40 nm)/BCP(2,5 nm)/Al sous éclaircissements déterminés par les différentes méthodes.

Surface active : 0,25 cm ²							
Eclaircissement (100 mW/cm ²)	V _{co} (V)	I _{cc} (mA)	J _{cc} (mA/cm ²)	FF	R _s (Ohm)	R _p (Ohm)	Rendement (%)
méthode classique	0,47	0,23	0,94	0,59	327	24311	0,26
méthode avec M	0,50	0,39	1,57	0,53	344	13275	0,42
Eclaircissement (100 mW/cm ²)	V _{co} (V)	I _{cc} (mA)	J _{cc} (mA/cm ²)	FF	R _s (Ohm)	R _p (Ohm)	Rendement (%)
méthode classique	0,49	0,28	1,13	0,61	284	26002	0,34
méthode avec M	0,50	0,48	1,90	0,57	252	12116	0,54

Tableau A.1 : Paramètres photovoltaïques de cellules ITO(150 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(25 nm)/C₆₀(40 nm)/BCP(2,5 nm)/Al sous éclaircissements déterminés par les différentes méthodes.

Conclusion

Cette thèse a été réalisée dans le but d'étudier la faisabilité de la fabrication de cellules solaires organiques sur des substrats souples. Avant d'effectuer le passage du substrat de verre au substrat plastique, différentes architectures de cellules ont été étudiées afin d'identifier et d'optimiser la meilleure. D'après cette étude, la structure mixte (hétérojonction de volume entre deux couches) et la structure bicouche possèdent des performances semblables.

Une étude sur la reproductibilité de l'élaboration des cellules a été entreprise dans le cas de la structure bicouche. Afin d'étudier l'influence de la non uniformité en épaisseur due au banc de dépôt par sublimation que nous avons développé, des substrats comprenant des cellules solaires à petites cathodes ont été réalisées. D'après les résultats, les performances varient en fonction de la position de la cellule sur le substrat. Des topographies de CuPc et de C₆₀ ont permis de mettre en évidence des différences en épaisseur de 8 % et de 15 % respectivement dans la zone de réalisation des cellules. Ce faible écart d'épaisseur ne semble pas être la cause de la non reproductibilité des performances des cellules. Celle-ci a été plutôt attribuée à la réalisation de la cathode et de la couche de BCP. Le meilleur contrôle de la métallisation de la cathode a permis d'augmenter substantiellement cette reproductibilité.

Ces travaux ont permis également de montrer qu'un recuit à 100 °C sur une plaque chauffante en boîte à gants pendant 10 minutes permet d'améliorer la reproductibilité. De plus une exposition à l'air avant de réaliser la cathode permet de limiter la diffusion d'aluminium vers la couche active. En effet, nous supposons qu'une couche d'alumine se forme durant le dépôt d'aluminium et diminue la diffusion du métal vers la couche organique.

Le vieillissement en boîte à gants pendant 22 heures conduit à une augmentation des résistances shunt des cellules. L'origine de ce phénomène serait la ségrégation de phase de la CuPc et du C₆₀ à l'interface CuPc/C₆₀ qui au préalable tendrait à s'interpénétrer pendant l'étape de métallisation : la nacelle émet en effet un rayonnement qui recuit la couche organique.

Les cellules réalisées sur des substrats souples ont permis de mettre en évidence que le changement des substrats en verre pour des substrats en plastique de type PPC conduit à des performances quasiment inchangées.

Les cellules sans et avec de la CuPc et du C₆₀ purifiés ont permis de montrer que la purification ne modifie pas les rendements avec de la CuPc et du C₆₀ purs à 99,5 % et à 99,9 % respectivement. Le gain apporté par la baisse du nombre d'impuretés se traduisant par une augmentation de la tension en circuit ouvert est compensé par la perte due à la destruction de molécules.

Des mesures d'IPCE à très faibles puissances ont permis de mettre en évidence des rendements quantiques externes supérieurs à 100 % sur un domaine de rayonnement incident autour de 2,5 eV (500 nm), observation qui n'a jamais été annoncée dans le domaine des cellules solaires organiques et que nous ne sommes pas encore en mesure d'expliquer. Toutefois, les variations notables du rendement quantique externe avec la puissance incidente prouvent qu'il est nécessaire d'effectuer ces mesures avec une lampe spectrale voisine du spectre AM1.5G si l'on veut déterminer le fonctionnement des cellules sous ce spectre de manière correcte. Un banc de mesure de ce rendement quantique avec une source AM1.5G est à l'étude actuellement au laboratoire (simulateur solaire avec une sortie fibrée assortie d'un monochromateur). De plus, l'influence de la fréquence du hacheur a été observée sur les spectres d'IPCE. A partir de cette étude en dynamique et en tenant compte du spectre de photoluminescence et de la structure de bande du C₆₀, nous avons pu retrouver la durée de vie de l'état triplet de cette molécule en accord avec les données bibliographiques. Nous avons également déterminé la mobilité des trous dans la CuPc, la valeur obtenue est en accord avec celle issue de mesures effectuées au laboratoire par spectroscopie diélectrique.

L'étude sur le simulateur solaire a permis de connaître l'éclaircissement de caractérisation des cellules. Pour cela, il a fallu déterminer la technique adéquate : mesure par photodiode. La première méthode issue de cette thèse pour déterminer l'éclaircissement (méthode sans mismatch factor) a été comparée à celles utilisées dans les laboratoires travaillant dans ce domaine en France. D'après cette comparaison, de nombreux laboratoires surévaluent les éclaircissements par rapport à celui établi par cette méthode. Afin de se rapprocher au maximum de la norme AM1.5G (norme retenue par l'industrie photovoltaïque), un facteur de décalage a été introduit

pour tenir compte de la différence des domaines de fonctionnement d'une cellule solaire organique et d'une cellule de référence. Le laboratoire peut maintenant caractériser des cellules solaires organiques de la meilleure manière avec le simulateur solaire à sa disposition.

Afin de réaliser des cellules sur des substrats souples de meilleurs rendements, le P3HT et le PCBM pourraient être utilisés. Cependant, le solvant utilisé dans la fabrication des cellules à base de ces matériaux est du chlorobenzène. Il réagit avec certains plastiques et donc le choix du substrat souple dépend fortement de sa compatibilité avec ce solvant. De plus, un tel substrat a tendance à ne pas être plan : déformation par les trous d'aspiration du support de la tournette. Une non planéité du substrat entraîne une forte non uniformité en épaisseur du film réalisé.

Concernant les perspectives de cette étude, la CuPc et le C₆₀ ne doivent pas être abandonnés pour réaliser des cellules sur des substrats souples. Il existe également de nombreux couples donneurs-accepteurs de petites molécules présentant de fortes potentialités dans le domaine. En effet, la technologie de dépôt utilisée est peu sensible à la planéité du substrat. De plus, en chauffant le substrat légèrement (100 °C), il est possible de réaliser des nanofils de CuPc. Une telle structure permettrait de se rapprocher de la structure idéale des cellules photovoltaïques organiques (structure interdigitée). De plus, il est raisonnable de penser que le développement de cellules solaires organiques avec des petites molécules constituera un avantage au niveau de la reproductibilité, comparativement aux polymères. Actuellement, les recherches effectuées par Heliatek (Dresdes, Allemagne) montrent des avancées spectaculaires, avec des rendements autour de 6 % [84], avec un fort potentiel d'améliorations notamment dans l'ingénierie des cellules tandems. D'autre part, les polymères utilisés dans les cellules solaires organiques (P3HT, dérivés de polythiophènes-carbazoles) sont élaborés à partir de synthèses sophistiquées qui ne sont pas à l'heure actuelle reproductibles à une grande échelle.

Références bibliographiques

- [1] Observatoire de Paris. Le Soleil. [en ligne]. Disponible sur : <http://media4.obspm.fr/public/AMC/> (Pages consultées le 21/01/2009)
- [2] National Renewable Energy Laboratory. Solar spectra. [en ligne]. Disponible sur : <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/> (Pages consultées le 29/01/09)
- [3] J.C. Bernède. *Organic photovoltaic cells : history, principle and techniques*. J. Chil. Chem. Soc., 53, n°3, 2008.
- [4] Frank Ortmann, Friedhelm Bechstedt et Karsten Hannewald. *Theory of charge transport in organic crystals: Beyond Holstein's small-polaron model*. Phys. Rev. B 79, 235206 (2009).
- [5] B. Ratier. *Contribution à l'étude des propriétés électriques et optiques des polymères électroactifs implantés*. Diplôme d'habilitation à diriger des recherches soutenus le 21/12/00.
- [6] Y. Zhou [et al.]. *On the doping of zinc phthalocyanine with 2,2-difluoro-1,3,2 dioxaborines derived from halo-substituted quinizarines*. Mater. Chem. and Phys 112, 2008 pp. 577-579.
- [7] P. Peumans, A. Yakimov, S.R. Forrest. *Small molecular weight organic thin film photodetectors and solar cells*. Journal of Applied Physics, 93 (2003), 6393.
- [8] Barry P. Rand [et al.]. *Solar cells utilizing small molecular weight organic semiconductors*. Progress in photovoltaics : research and applications 2007;15:659-676.
- [9] C.W. Tang, *Two-layer organic photovoltaic cell*, Appl. Phys. Lett. 48, (1986), 183-185
- [10] WANLI MA [et al.]. *Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology*. Advanced functional materials, 2005, n° 15 p. 1617-1622.
- [11] B. P. Rand, D. P. Burk, S. R. Forrest. *Offset energies at organic semiconductor heterojunctions and their influence on the open-circuit voltage of thin-film solar cells*. Physical Review B 75, 115327, 2007.
- [12] 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.
- [13] A. K. Ghosh, T. J. Feng, *Merocyanine organic solar cells*, J. Appl. Phys. 49, (1978) 5982.

- [14] R.O. Loutfy, J.H. Sharp, *Photovoltaic properties of metal-free phthalocyanines. I. Al/H₂Pc Schottky barrier solar cells*, J. Chem. Phys. 71 (1979).
- [15] 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
- [16] 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
- [17] H. Derouiche, J.C. Bernède, J. L'Hyver. *Dyes and Pigments*, 63, 277, (2004).
- [18] JIANGENG XUE [et al.]. *A hybrid planar-mixed molecular heterojunction photovoltaic cell*. *Advanced materials*, 6 janvier 2005, vol. 17, n° 1 p. 66-71.
- [19] J. Simon, J.J. André, *Molecular semiconductors-Photoelectrical properties and solar cells*, Springer Verlag (1985)
- [20] Meier H. *Organic Semiconductors*, Verlag-Chemie, Weinheim, 1974
- [21] 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
- [22] Y. Harima, K. Yamashita, H. Suzuki, *Spectral sensitization in an organic p-n junction photovoltaic cell*, Appl. Phys. Lett., 45(10), (1984), 1114
- [23] K. Yamashita, Y. Matsumura, Y. Harima, S. Miura, H. Suzuki, *Chem. Lett.*, 489 (1984)
- [24] M. Hiramoto, H. Fukusumi, M. Yokoyama. *Appl. Phys. Lett.* 58, 1062 (1991).
- [25] J. J. M. Halls [et al.]. *Nature* 1995, 376, 498.
- [26] G. Yu [et al.]. *Science* 1995, 270, 1789.
- [27] T. Tsuzuki [et al.]. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2000, 61, 1.
- [28] S. Uchida [et al.]. *Appl. Phys. Lett.* 2004, 84, 4218.
- [29] G. Gebeyehu [et al.]. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2003, 79, 81.
- [30] P. Peumans, S. Uchida, S.R. Forrest. *Nature* 2003, 425, 158.
- [31] WANLI MA [et al.]. *Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology*. *Advanced functional materials*, 2005, n° 15 p. 1617-1622.
- [32] M. REYES-REYES [et al.]. *High-efficiency photovoltaic devices based on annealed poly(3-hexylthiophene) and 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl-(6,6)C61 blends*. *Applied physics letters*, 2005, n° 87 p. 083506-1 – 083506-3.

- [33] Kyungkon Kim [et al.]. *Roles of donor and acceptor nanodomains in 6 % efficient thermally annealed polymer photovoltaics*. Applied physics letters, 2007, n° 90, 163511.
- [34] P. Peumans et S.R. Forrest. *Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C60 photovoltaic cells*. Applied physics letters, 2 juillet 2001, vol.79, n° 1.
- [35] Seunguk NOH [et al.]. *Investigation into the thermal annealing effect on the photovoltaic properties of organic solar cells based on CuPc/C60 heterojunctions*. Journal of the Korean physical society, septembre 2008, vol. 53, n° 3 p. 1551-1555.
- [36] Yu-Sheng Hsiao [et al.]. *Morphological control of CuPc and its application in organic solar cells*. Nanotechnology, 2008, 19, 415603.
- [37] V.D. MIHAILETCHI [et al.]. *Origin of the enhanced performance in poly(3-hexylthiophene):[6,6]-phenyl C₆₁-butyric acid methyl ester solar cells upon slow drying of the active layer*. Applied physics letters, 2006, n° 89 p. 012107-1 – 012107-3.
- [38] Jun Sakai, Tetsuya Taima et Kazuhiro Saito. *Efficient oligothiophene:fullerene bulk heterojunction organic photovoltaic cells*. Organics electronics, 2008, 9 p.582-590.
- [39] JIANGENG XUE [et al.]. *A hybrid planar-mixed molecular heterojunction photovoltaic cell*. Advanced materials, 6 janvier 2005, vol. 17, n° 1 p. 66-71.
- [40] G. DENNLER [et al.]. *Enhanced spectral coverage in tandem organic solar cells*. Applied physics letters, 2006, n°89 p. 073502-1 – 073502-3.
- [41] FENGLING ZHANG [et al.]. *Low-bandgap alternating fluorene copolymer/methanofullerene heterojunctions in efficient near-infrared polymer solar cells*. Advanced materials, 2006, n° 18 p.2169-2173.
- [42] Jiangeng Xue [et al.]. *Asymmetric tandem organic photovoltaic cells with hybrid planar-mixed molecular heterojunctions*. Applied physics letters, 6 décembre 2004, vol. 85, n° 23.
- [42] Jin Young Kim [et al.]. *Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing*. Science, 2007, 317, 222.
- [44] G. LI [et al.]. *Efficient inverted polymer solar cells*. Applied physics letters, 2006, n°88 p. 253503-1 – 253503-3.
- [45] Vibha Tripathi [et al.]. *Role of exciton blocking layers in improving efficiency of copper phthalocyanine based organic solar cells*. Journal of non-crystalline solids, 2008, 354 p. 2901-2904.
- [46] B. JOHNEV [et al.]. *Monolayer passivation of the transparent electrode in organic solar cells*. Thin solid films, 2005, n° 488 p.270-273.

- [47] B. RATIER [et al.]. *Organic planar heterojunction solar cell optimisation with ITO obtained by ion beam sputtering*. EPJ Applied Physics, 2006, 36 (3), pp. 289-294.
- [48] Y. Berredjem [et al.]. On the improvement of the efficiency of organic photovoltaic cells by the presence of an ultra-thin metal layer at the interface organic/ITO. The european physical journal applied physics, 2008, 44 p 223-228.
- [49] Young Wook Kim [et al.]. Optimization of organic bi-layer solar cell through systematic study of anode treatment and material thickness. Korean J. Chem. Eng., 2008, 25 (5) p. 1036-1039.
- [50] M.C. SHARBER [et al.]. *Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells – Towards 10 % energy-conversion efficiency*. Advanced materials, 2006, n° 18 p. 789-794.
- [51] P. MADAKASIRA [et al.]. *Multilayer encapsulation of plastic photovoltaic devices*. Synthetic metals, 2005, n° 155 p. 332-335.
- [52] G. DENNLER [et al.]. *A new encapsulation solution for flexible organic solar cells*. Thin solid films, 2006, n° 511-512 p. 349-353.
- [53] V. Shrotriya, Y. Yao, G. Li and Y. Yang, Appl. Phys. Lett., 89, 063505 (2006)
- [54] B. Brousse. *Réalisation et caractérisation de cellules photovoltaïques organiques obtenues par dépôt physique*. Thèse soutenue le 15 décembre 2004. Université de Limoges.
- [55] W. Hojeij. *Réalisation et caractérisations optoélectroniques de cellules photovoltaïques organiques*. Thèse soutenue le 15 octobre 2007. Université de Limoges.
- [56] W. Rammal. *Réalisation de diodes électroluminescentes souples et caractérisations*. Thèse soutenue le 19 janvier 2006. Université de Limoges.
- [57] L.B. Valdès. Proc. IRE (1954), 420
- [58] M. Vogel [et al.]. *On the function of a bathocuproine buffer layer in organic photovoltaic cells*. Appl. Phys. Lett., 89, 163501, 2006.
- [59] B. Brousse, B. Ratier et A. Moliton. *Vapor deposited solar cells based on heterojunction or interpenetrating networks of zinc phthalocyanine and C60*. Thin Solid Films 451 –452 (2004) 81–85.
- [60] B. Brousse, B. Ratier et A. Moliton. *Device optimization of vapor deposited solar cells based on small molecules: comparison between bilayer and multilayer cells*. Macro 2004, 40th International Symposium on Macromolecules, P5.1-75, Paris, Juillet 2004.
- [61] W. Hojeij [et al.]. *Active Layer Morphological Study of Small Molecules Vacuum Deposited Single Planar, Multilayer or Bulk Heterojunction Organic Solar Cells*. Nonlinear Optics and Quantum Optics, Vol. X, pp. 1–13, 2006.

- [62] R. Radbeh [et al.]. *Photovoltaic properties dependance on the active layer morphology of small molecule organic solar cells*. Proc. SPIE, Vol. 6192, 619223 (2006).
- [63] 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.
- [64] S.M. Schultes [et al.]. *The role of molecular architecture and layer composition on the properties and performance of CuPc-C60 photovoltaic devices*. Materials Science and Engineering C 25 (2005) 858 – 865.
- [65] P. Sullivan [et al.]. *Influence of codeposition on the performance of CuPc–C60 heterojunction photovoltaic devices*. Appl. Phys. Lett. 2004, 84, 7.
- [66] T. Aernouts. Organic solar cells at IMEC : Strategy and recent developments. EMRS 2009, Strasbourg.
- [67] S. Chambon [et al.]. *Ageing of a donor conjugated polymer: photochemical studies of the degradation of poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene]*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 45(2) (2007) 317-331.
- [68] S. Chambon [et al.]. *Photo- and thermal degradation of MDMO-PPV:PCBM blends*. Solar Energy Materials and Solar cells, 91 (5) (2007) 394-398.
- [69] Yu-Sheng Hsiao [et al.]. *Morphological control of CuPc and its application in organic solar cells*. Nanotechnology 19 (2008) 415603.
- [70] R. Glang, in: I. Tome, L.I. Maissel, R. Glang (Eds.), Handbook of thin Film Technology, Mc Graw-Hill, 1970, p. I-60.
- [71] *Etude de l'évaporabilité de monomères employés pour la synthèse par coévaporation de polyimides spéciaux*. Contrat CEA/LR/4700001418 entre le CEA-Le Ripault et l'Université de Limoges (2000).
- [72] J.R. Salem, F.O. Sequeda, J. Duran, W.Y. Lee, R.M. Yang, J. Vac. Sci. Technol. A4 (3),
- [73] B. Ratier [et al.]. *Organic planar heterojunction solar cell optimisation with ITO obtained by ion beam sputtering*. Eur. Phys. J. Appl. Phys. 36, 289–294 (2007).
- [74] A. Jain et A. Kapoor. *A new approach to study organic solar cells using Lambert W-function*. Solar Energy Mat and Solar cells, 2004.
- [75] A. Pauly, J.P. Germain et J.P. Blanc. *Molecular materials: gas sensors properties, complementarity with metallic oxides*. Electron Technology, 33, 179-186 (2000).

- [76] H.R. Wu [et al.]. *Stable small-molecule organic solar cells with 1,3,5-tris(2-N-phenylbenzimidazolyl) benzene as an organic buffer*. Thin Solid Films, 2007, n° 515 p 8050-8053.
- [77] Rhonda F. Salzman [et al.]. *The effects of copper phthalocyanine purity on organic solar cell performance*. Organic Electronics 6 (2005) 242–246.
- [78] M. Mattesini [et al.]. *Electronic structure and optical properties of solid C₆₀*. Physica B, 2009, 404 p1776-1780.
- [79] W. Kratschmer [et al.]. Nature 347 (1990) 354.
- [80] V. Capozzi [et al.]. *Excitonic photoluminescence spectra of C₆₀ single crystals grown by different techniques*. Eur. Phys. J. AP 14, 3{11 (2001).
- [81] A. Moliton. *Optoélectronique moléculaire et polymère : des concepts aux composants*. Collection Technique et Scientifique des Télécommunications. Springer, 2003.
- [82] G. Orlandi et F. Negri. *Electronic states and transitions in C₆₀ and C₇₀ fullerenes*. Photochem. Photobiol. Sci., 2002, 1, 289–308.
- [83] J.M. Kroon [et al.]. *Accurate efficiency determination and stability studies of conjugated polymeryfullerene solar cells*. Thin Solid Films 403 –404 (2002) 223–228.
- [84] OSA Direct, Vol. 7, Issue 33, 31 août 2009.

Résumé

Les cellules organiques sont légères et particulièrement résistantes aux chocs (couche active et substrat en plastique). Elles conviendraient à des environnements difficiles tel que l'environnement militaire. De plus, la conformabilité de ces cellules permettrait de les intégrer à des téléphones portables et à d'autres appareils portables nécessitant de fortes autonomies.

Les travaux de cette thèse ont consistés à étudier différentes structures de cellules, à améliorer la reproductibilité, à réaliser des cellules avec des matériaux purifiés et à réaliser des cellules sur des substrats souples notamment. La réalisation de cellules sur de tels substrats a permis de montrer que le passage d'un substrat rigide à un substrat souple ne modifie que faiblement les performances.

Les cellules réalisées et caractérisées ont été principalement des cellules à base de CuPc et de C₆₀. Les techniques de dépôt utilisées ont été la technique de dépôt par centrifugation et la technique de dépôt par évaporation thermique sous vide.

En outre, des mesures de rendements quantiques externes (IPCE en anglais) ont permis de mettre en évidence que ceux-ci dépendent de la puissance lumineuse incidente. D'autres mesures d'IPCE ont permis d'estimer la durée de phosphorescence du C₆₀ et de déterminer la mobilité des charges dans la CuPc.

Le simulateur solaire a fait l'objet d'une étude de radiométrie qui avait pour but de pouvoir comparer les rendements des cellules avec ceux d'autres laboratoires. Une des méthodes mise en place permet d'approcher au maximum la norme d'éclairement AM1.5G avec le simulateur.

Organic solar cells are low weight and particularly resistant to shocks (active layer and substrate in plastic). They are suitable for harsh environments such as military environment. Furthermore, conformability of these cells would permit to integrate them in mobile phones and other portable devices requiring high autonomies.

The works of this thesis consisted to study different cell structures, improve reproducibility, realize cells with purified materials and make cells on flexible substrates in particular. The realization of cells on such substrates showed that the transition from a rigid substrate to a flexible substrate modifies only slightly the performance.

The cells produced and characterized were mainly cells based on CuPc and C₆₀. The deposition techniques used were spin coating and thermal vacuum sublimation.

In addition, measurements of incident photon to current conversion efficiency (IPCE) showed that they depend on the incident light power. Other IPCE measurements permitted to estimate the phosphorescence time of C₆₀ and determine the charge mobility in the CuPc.

A radiometry study on the solar simulator was led in order to allow compare cell efficiencies with those of other laboratories. A method established permits to approach as close as possible the standard of illumination AM1.5G with the simulator.

Mots clés : cellules photovoltaïques organiques, substrats souples, purification par four à gradient de température, PVD, simulateur solaire, IPCE.

Keywords: organic photovoltaic cells, flexible substrates, purification with thermal gradient furnace, PVD, solar simulator, IPCE.