

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Sciences et Ingénierie pour l'Information

FACULTE des Sciences et Technique de Limoges

XLIM – Département MINACOM

Thèse n° 48-2010

Thèse

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Limoges

Discipline : « Electronique des Hautes Fréquences, Photonique et Systèmes »

Présentée et soutenue par

Mohamad CHAKAROUN

Évaluation de nouveaux concepts d'encapsulation de cellules solaires organiques pour l'amélioration de leur durée de vie

Thèse dirigée par M. Bernard RATIER et M. Bruno LUCAS

Soutenue le 29 octobre 2010

JURY :

| | | |
|--------------------------------|---|--------------------|
| M. Abdel-Karim MAAROUFI | Professeur – Faculté des Science, Rabat (Maroc) | Président |
| M. Lionel HIRSCH | Chargé de Recherche – HDR, Bordeaux | Rapporteur |
| M. Thien-Phap NGUYEN | Professeur, Nantes | Rapporteur |
| M. Michel AUBOURG | Chargé de Recherche CNRS, Limoges | Examinateur |
| M. Bruno LUCAS | Maître de Conférence – HDR, Limoges | Examinateur |
| M. André MOLITON | Professeur Emérite, Limoges | Examinateur |
| M. Bernard RATIER | Professeur, Limoges | Examinateur |
| M. Guillaume WANTZ | Maître de Conférence, Bordeaux | Examinateur |
| M. Matt ALDISSI | President of Fractal Systems Inc., Florida (USA) | Invité |

A ma mère et à mon père.

A mes freres et ses familles :

- Shaker, Mariam et Ali

- Bassam, Mirna, Tiya et Tala

- Hisham, Mariam et Jowel

A ma sœur, son mari et ses enfants :

- Zinat, Adnan, Rabih, Rim et Hiba

Remerciements

*Mes travaux ont été effectués au sein du laboratoire **XLIM-MINACOM** de l'université de Limoges.*

*Je remercie tout particulièrement M. **Bernard RATIER** et M. **Bruno LUCAS**, pour avoir dirigé mes travaux de thèse de doctorat. Je les remercie pour leur encadrement, leurs expériences, leur disponibilité, leur aide, leur soutien et leurs conseils précieux et avisés tout au long de cette thèse.*

*J'exprime ma profonde reconnaissance à M. **Abdel Karim MAAROUI** professeur université Rabat (Maroc), pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.*

*Je remercie M. **Lionel HIRSCH**, chargé de recherche CNRS à l'université de Bordeaux et M. **Thien-Phap NGUYEN**, professeur de l'université de Nantes, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse.*

*Je remercie également M. **Michel AUBOURG** chargé de recherche - Limoges, M. **André MOLITON** professeur émérite - Limoges, M. **Guillaume WANTZ** maître de conférence – Bordeaux et **Matt ALDISSI** President of Farctal systems Inc. – Florida (USA) d'avoir accepté d'être dans mon jury de thèse.*

*Je tiens également à remercier M. **Jean-Pierre MOLITON**, M. **Jean-Michel NUNZI**, M. **Rémi ANTONY**, M. **Johann BOUCLE** et M. **Thierry TRIGAUD**, permanents de notre équipe.*

*Je remercie aussi M. **Mohamad RAMMAL** professeur à l'Université Libanaise pour son humanité et ses conseils très précieux.*

*Je remercie M. **Jean-François CAPERAN** pour son aide précieuse. Merci à Mme. **Marie-Laure GUILLAT** pour sa gentillesse.*

*Un grand merci à mes collègues du l'équipe MINACOM – projet 2 **Hojeij, Mahmoud, Aumeur, Firas, Ibrahim, Roshanak, Ghilsain, Jaouad** et **Hajj**. Enfin un grand merci spécial à **Gille, Hussien** et **SkaiKy**.*

Pour finir, je tiens à remercier toute ma famille et particulièrement mes parents, Madame Zahida CHAKAROUN et Monsieur Ali CHAKAROUN qui m'ont toujours encouragés au cours de mes études et sans qui je n'aurai jamais pu arriver jusque là.

Je leur dédis naturellement ces travaux...

Mohamad CHAKAROUN

Sommaire

| | |
|-----------------------------|-----|
| Introduction Générale | -1- |
|-----------------------------|-----|

CHAPITRE I : GENERALITE SUR LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES

| | |
|---|---------------|
| I. Introduction..... | - 9 - |
| II. Energie et spectre solaire | - 10 - |
| III. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique. | - 12 - |
| III.1. Rappel sur le fonctionnement d'une cellule solaire | - 12 - |
| III.2. Principe de l'effet photovoltaïque dans les milieux organiques..... | - 16 - |
| IV. Circuit équivalent des cellules photovoltaïques | - 19 - |
| V. Paramètres d'une cellule photovoltaïque..... | - 22 - |
| V.1. Rendement théorique (rendement énergétique externe)..... | - 22 - |
| V.2. Le rendement quantique interne (IQE)..... | - 23 - |
| V.3. Le rendement quantique externe (EQE) | - 24 - |
| VI. Mise en module des cellules solaires | - 25 - |
| VII. Courte revue bibliographique | - 26 - |
| VII.1. Un seul type de semi-conducteur (type N ou P)..... | - 27 - |
| VII.1.1. A base de petites molécules : | - 28 - |
| VII.1.2. A base de polymère..... | - 28 - |
| VII.2. Hétérojonctions pn | - 29 - |
| VII.2.1. Structure Bicouche : | - 29 - |
| VII.2.1.a. Structure bicouche à base de petite molécule : | - 30 - |
| VII.2.1.b. Structure bicouches à base de polymères : | - 30 - |
| VII.2.2. Structure à réseau interpénétré..... | - 31 - |
| VII.2.2.a. Cellules solaires à réseau interpénétré..... | - 32 - |
| VII.2.2.b. Les progrès récents..... | - 33 - |
| VIII. Vieillessement, Dissipation et dégradation des cellules photovoltaïques organiques | - 35 - |
| VIII.1. Introduction | - 35 - |
| VIII.2. Vieillessement | - 35 - |
| VIII.2.1. Dégradations des cellules en l'absence d'eau et d'oxygène | - 37 - |

| | |
|--|---------------|
| VIII.2.1.a. Côté cathode..... | - 37 - |
| VIII.2.1.b. Côté anode | - 38 - |
| VIII.2.2. Causes extrinsèques..... | - 39 - |
| VIII.2.2.a. Côté cathode..... | - 39 - |
| VIII.2.2.b. Côté anode | - 40 - |
| VIII.2.3. Dégradation des cellules sous illumination | - 41 - |
| VIII.2.4. Température et test d'accélération:..... | - 43 - |
| VIII.3. Dissipation | - 44 - |
| VIII.4. Encapsulation..... | - 47 - |
| VIII.4.1. Encapsulation | - 48 - |
| VIII.4.2. Couche tampon entre la couche active et les électrodes | - 51 - |
| VIII.4.2.a. Couches tampons de BCP et de TPBI..... | - 51 - |
| VIII.4.2.b. Couche tampon en Alq3 | - 52 - |
| VIII.4.2.c. Structure inversée (Couche tampon C ₆₀) :..... | - 53 - |
| VIII.4.2.d. Couche tampon TiO _x | - 53 - |
| VIII.4.2.e. Couche tampon : LiF..... | - 54 - |
| IX. Stratégie de notre laboratoire | - 55 - |
| X. Référence bibliographiques du « chapitre I » | - 57 - |

CHAPITRE II: TECHNIQUES DE REALISATION ET DE CARACTERISATION DES DISPOSITIFS

| | |
|---|---------------|
| I. Présentations des techniques d'élaboration et de caractérisation des oxydes transparents et conducteurs | - 67 - |
| I.1. Matériaux utilisés | - 67 - |
| I.2. La technologie IBS..... | - 68 - |
| I.3. Caractérisation des oxydes transparents et conducteurs | - 70 - |
| I.3.1. Mesure de la résistance carrée (ou de la résistivité ou de la conductivité)..... | - 70 - |
| I.3.2. Mesure de la transmission optique | - 71 - |
| I.3.3. Mesure AFM..... | - 71 - |
| I.3.4. Analyse par diffraction de Rayon X..... | - 71 - |
| II. Mise en œuvre et caractérisation des dispositifs photovoltaïques organiques | - 72 - |
| II.1. L'anode | - 72 - |
| II.1.1. Gravure de l'ITO « VisionTeck »..... | - 73 - |
| II.1.2. Nettoyage de l'ITO | - 73 - |
| II.2. Les couches organiques..... | - 74 - |
| II.2.1. PEDOT:PSS..... | - 74 - |
| II.2.2. Couches actives | - 75 - |
| II.2.3. Technique de dépôt associé aux petites molécules | - 76 - |

| | |
|---|---------------|
| II.3. La cathode..... | - 77 - |
| II.3.1. Métallisation classique..... | - 78 - |
| II.3.2. Dépôt assisté par faisceau d'ions (IBAD)..... | - 78 - |
| II.4. Caractérisation des cellules photovoltaïques | - 79 - |
| II.4.1. Cellule de mesure | - 79 - |
| II.4.2. Caractéristiques I(V) et I(V,t) | - 80 - |
| II.4.3. IPCE (Incident Photon to Current efficiency)..... | - 80 - |
| III. Référence bibliographiques du « CHAPITRE II » | - 82 - |

CHAPITRE III: ELABORATION ET CARACTERISATION D'ANODES TRI-COUCHES OBTENUES PAR IBS – APPLICATION AUX CELLULES SOLAIRES ORGANIQUE

| | |
|---|----------------|
| I. Introduction | - 85 - |
| II. Etat de l'art des anodes tri-couches | - 86 - |
| II.1. Electrode tri-couche : ITO/Métal/ITO | - 87 - |
| II.2. Electrode tri-couche ZnO/Métal/ZnO (ZAZ) | - 90 - |
| II.3. Autres électrodes tri-couches | - 92 - |
| III. Elaborations et Caractéristiques optique et électrique des anodes tri-couches. .. | - 93 - |
| III.1. Couche métallique obtenue (Ag ou Au) par évaporation thermique | - 94 - |
| III.1.1. Optimisation des électrodes ITO/Ag/ITO | - 95 - |
| III.1.1.a. Optimisation de l'épaisseur de l'Ag..... | - 95 - |
| III.1.1.b. Optimisation de l'épaisseur de l'ITO..... | - 95 - |
| III.1.1.c. Caractérisations optique et électrique d'anodes tri-couches sur des substrats de polyphthalate carbonate (PPC) | - 97 - |
| III.1.1.d. Elaboration et caractérisation de cellules photovoltaïques organiques réalisées sur un substrat de verre | - 99 - |
| III.1.2. Optimisation des électrodes ITO/ Au/ ITO | - 100 - |
| III.1.2.a. Optimisation de l'épaisseur de l'Au..... | - 100 - |
| III.1.2.b. Optimisation de l'épaisseur de l'ITO..... | - 101 - |
| III.1.2.c. Elaboration et caractérisation des cellules solaires organiques | - 102 - |
| III.2. Couche métallique (Ag) obtenue par IBS | - 104 - |
| III.2.1. Optimisation des électrodes ITO-Ag-ITO sur substrat de verre | - 104 - |
| III.2.2. Optimisation des électrodes ITO-Ag-ITO sur substrat de plastique (PPC)..... | - 106 - |
| III.2.3. Elaboration et caractérisation des cellules photovoltaïques sur substrat de verre | - 107 - |
| III.3. Les électrodes tri-couches ZnO/ Ag/ ZnO | - 108 - |
| III.3.1. Optimisation les épaisseurs d'Ag et de ZnO | - 108 - |

| | |
|--|----------------|
| III.3.2. Elaboration et caractérisation des cellules solaires photovoltaïques (OPVs) | - 110 - |
| IV. Application aux cellules solaires plastiques | - 113 - |
| IV.1. Performance d'une cellule photovoltaïque flexible | - 113 - |
| IV.2. Effet d'un recuit sur les électrodes tri-couches | - 115 - |
| V. Conclusion | - 118 - |
| VI. Référence bibliographiques du « chapitre III »..... | - 120 - |

CHAPITRE IV: MODELISATION DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES

| | |
|--|----------------|
| I. Introduction | - 127 - |
| II. Etude théorique..... | - 128 - |
| III. Programmation | - 134 - |
| III.1. Logiciel de maillage « GMSH » | - 135 - |
| III.2. Logiciel des éléments finis | - 135 - |
| III.2.1. « GetDP » | - 135 - |
| III.2.2. « EMXD » | - 136 - |
| IV. Modélisation..... | - 137 - |
| IV.1. Forme carrée | - 137 - |
| IV.2. Triangle rectangle | - 139 - |
| IV.2.1. Modélisation..... | - 139 - |
| IV.2.2. Application à la réalisation de cellules photovoltaïques | - 140 - |
| IV.2.3. Conclusion | - 143 - |
| IV.3. Triangle isocèle | - 144 - |
| IV.3.1. Modélisation..... | - 145 - |
| IV.3.2. Caractérisation des cellules solaires photovoltaïques..... | - 146 - |
| IV.3.2.a. Cellules à base des petites molécules (CuPc-C ₆₀)..... | - 146 - |
| IV.3.2.b. Cellules à base de polymère (P3HT:PCBM) | - 148 - |
| IV.3.3. Conclusion | - 149 - |
| IV.4. Modélisation des cellules de grande surface | - 150 - |
| IV.4.1. Surface de couche active 2 cm ² | - 150 - |
| IV.4.1.a. Modélisation | - 150 - |
| IV.4.1.b. Réalisation | - 151 - |
| IV.4.2. Surface de couche active 100 cm ² | - 153 - |
| IV.5. Modélisation de modules | - 154 - |
| IV.5.1. Modélisation des connecteurs | - 155 - |
| IV.5.2. Réalisation..... | - 157 - |
| IV.5.3. Conclusion | - 159 - |
| V. Conclusion | - 159 - |

CHAPITRE V: AUTO-PROTECTION DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES

| | |
|--|----------------|
| I. Introduction | - 165 - |
| II. Influence de l'humidité et de la lumière sur le vieillissement les cellules solaires organiques | - 166 - |
| III. Fonctionnement de la structure encapsulante | - 171 - |
| III.1. Réalisation de l'anode | - 173 - |
| III.2. Réalisation de la couche active | - 174 - |
| III.3. Réalisation de la cathode en aluminium | - 174 - |
| III.4. Conclusion | - 175 - |
| IV. Modélisation et réalisation de la structure encapsulante | - 175 - |
| IV.1. Doigt d'acheminement en or | - 177 - |
| IV.1.1. Modélisation..... | - 177 - |
| IV.1.2. Réalisation..... | - 178 - |
| IV.2. Doigt d'acheminement en aluminium réalisé par dépôt assisté par faisceau d'ions (IBAD) . | |
| | - 179 - |
| IV.2.1. Modélisation..... | - 180 - |
| IV.2.2. Réalisation..... | - 181 - |
| IV.3. Structure encapsulante réalisée par les anodes tri-couches | - 182 - |
| IV.3.1. Modélisation..... | - 182 - |
| IV.3.2. Réalisation..... | - 183 - |
| IV.3.2.a. Caractérisations photovoltaïques J(V) en boîte à gants | - 183 - |
| IV.3.2.b. Caractérisations photovoltaïques à l'air libre en fonction du temps | - 185 - |
| IV.4. Conclusion | - 190 - |
| V. Effet de couche tampon sur le vieillissement des cellules photovoltaïques organiques | - 191 - |
| V.1. Couche tampon : Alq3 | - 192 - |
| V.1.1. Caractérisation J(V) sous boîte à gants..... | - 192 - |
| V.1.2. Evolution des Caractéristiques photovoltaïques au cours du temps et à l'air libre..... | - 194 - |
| V.2. Couche tampon : TPBI | - 195 - |
| V.2.1. Caractérisation J(V) en boit à gants..... | - 196 - |
| V.2.2. Caractérisation photovoltaïque à l'air libre en fonction du temps | - 197 - |
| V.3. Conclusion | - 199 - |
| VI. Structure encapsulante métallisée par IBAD | - 200 - |
| VI.1. Caractérisation J(V) sous boîte à gants | - 201 - |
| VI.2. Caractérisation photovoltaïque à l'air libre en fonction du temps | - 203 - |

| | |
|--|--------------|
| VI.3. Conclusion | - 206 - |
| VII. Conclusion | - 206 - |
| VIII. Référence bibliographiques du « chapitre V » | - 209 - |
| Conclusion Générale | -211- |
| Annexe | -219- |

Introduction GENERALE

De tous temps, les matériaux organiques ont été considérés comme étant de mise en œuvre facile, et faisant appel à des éléments constitutifs qui ne posent pas de problème d'approvisionnement. A l'heure actuelle, les composants électroniques organiques sont de plus en plus développés aussi bien en recherche amont qu'en R&D par de nombreux groupes industriels et des start-up car le silicium (le semi-conducteur inorganique le plus utilisé) est limité pour une production de masse (notamment pour la réalisation de panneaux solaires, avec une énergie nécessaire aux procédés et un coût de production élevés). De plus ces dispositifs plastiques présentent de nombreux avantages en termes de prix de revient, de facilité d'élaboration sur de grandes surfaces par des techniques d'impression, de rendement et de souplesse. Parmi les composants électroniques organiques, on trouve les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs), les cellules photovoltaïques (OPVs) et les transistors organiques (OTFTs). Toutefois leur insertion sur le marché est limitée par une courte durée de vie en présence d'oxygène, d'eau, et sous illumination. Pour que la durée de vie de cellules photovoltaïques organiques devienne rationnelle pour une utilisation concurrentielle avec les dispositifs inorganiques il faut dépasser le cap des 10000 heures de fonctionnement sans détérioration¹.

La solution la plus souvent envisagée est la protection des dispositifs par des couches étanches à l'oxygène et à la vapeur d'eau scellées sur le composant, cette technique étant appelée de manière générique « encapsulation ». Bien que cette encapsulation soit envisageable pour les cellules solaires plastiques, elle reste fortement tributaire dans le cas de dispositifs souples de la qualité des couches barrières, qui sont actuellement onéreuses et de réalisation complexe à grande échelle. L'objectif de notre travail a été de contribuer à l'amélioration de la stabilité des cellules solaires non pas au niveau de son encapsulation mais au niveau de l'architecture du dispositif.

Dans un premier temps, nous avons réalisé des cellules solaires à base de petites molécules (CuPc:C₆₀) et à base de polymère (P3HT:PCBM) avec de nouvelles géométries du dispositif pour diminuer la puissance dissipée dans les cellules, provoquant d'une part des améliorations des paramètres photovoltaïques et d'autre part une augmentation de la durée de vie. Pour mener à bien cet objectif nous avons développé de nouvelles structures d'anode tri-couches insérant une fine couche de métal entre deux couches d'oxyde transparent conducteur, afin de diminuer substantiellement les résistances de contact au niveau de cette

¹- F.C. Krebs, K. Norrman, Prog. Photovolt: Res. Appl. 15 (2007) 697-712

anode. Nous avons également eu pour but d'encapsuler les cellules photovoltaïques organiques par leur propre cathode, ce qui offre l'avantage de ne pas ajouter de couche fonctionnelle supplémentaire au dispositif, ni d'étape de procédé, pour garder la souplesse de la cellule sans augmenter son coût de fabrication.

Ce mémoire est ainsi divisé en cinq chapitres :

Chapitre I : Généralité sur les cellules photovoltaïques organiques

Dans ce chapitre, nous rappelons les différentes bases bibliographiques nécessaires à la compréhension des travaux présentés. Nous commençons d'abord par des notions simples concernant l'effet photovoltaïque et le principe de fonctionnement des cellules solaires « tout organique ». Nous présentons également les circuits électriques équivalents, les modules solaires et les paramètres photovoltaïques. Dans un deuxième temps, nous décrivons l'état de l'art pour les différents types de cellules photovoltaïques organiques et nous détaillons les études sur les phénomènes de vieillissement et de dissipation dans ces dispositifs, pour terminer sur les techniques d'encapsulation.

Chapitre II : Techniques de réalisation et des caractérisations des dispositifs

Dans le deuxième chapitre, Nous décrivons dans un premier temps la mise en œuvre du dispositif expérimental de la technologie IBS (Ion Beam Sputtering) avec laquelle nous avons réalisé les anodes tri-couches développées au cours de nos travaux. Nous présentons également les matériaux organiques utilisés pour l'élaboration des couches actives des cellules solaires ainsi que les techniques de réalisation et de caractérisation, jusqu'à la mesure de la durée de vie.

Chapitre III : Elaboration et Caractérisation d'anodes tri-couches obtenues par IBS – Application aux cellules solaires organiques

Le troisième chapitre décrit l'optimisation des caractéristiques optiques et électriques de l'anode tri-couches (oxyde-métal-oxyde). Au début nous présentons l'état de l'art sur ce type d'anode en oxyde conducteur transparent. Ensuite, nous montrerons les caractéristiques électro-optiques et les applications sur les cellules solaires organiques des anodes ITO-Ag-ITO et ITO-Au-ITO déposées par la technique IBS sur des substrats en verre et en plastique. Ensuite, nous présenterons les premiers résultats concernant le remplacement de l'ITO par le ZnO et montrerons les caractéristiques optiques et électriques de l'anode ZnO-Ag-ZnO ainsi que les premiers résultats obtenus pour des cellules photovoltaïques avec ce type d'anodes. En fin, nous avons réalisé des cellules solaires sur substrat plastique avec des anodes ITO-Ag-

ITO. Nous avons également étudié l'effet d'un recuit thermique sur la transmission et la conductivité de l'anode ITO-Ag-ITO ainsi que son influence sur les performances de cellules photovoltaïques à base de P3HT-PCBM.

Chapitre IV : Modélisation des cellules photovoltaïques organiques

Dans le quatrième chapitre, nous détaillons un calcul analytique des pertes dissipatives dans les anodes en oxyde transparent conducteur des composants optoélectroniques, puis nous représentons les logiciels informatiques que nous avons utilisés pour modéliser les lignes de champs électromagnétiques et la puissance dissipée dans l'anode. Ces outils nous ont permis d'évaluer les pertes dissipatives pour différentes géométries d'électrodes. Nous avons réalisé des cellules photovoltaïques organiques à base de petites molécules et à base de polymère selon ces géométries, afin d'évaluer leur intérêt notamment pour augmenter la surface des cellules solaires et de limiter les pertes lors de leur mise en module. Finalement, nous présentons deux associations de cellules solaires organiques formées chacune de quatre cellules connectées en série. L'un de ces modules est optimisé selon le travail précédent alors que l'autre est réalisé selon une géométrie classique. Les performances de ces modules sont comparées, montrant l'intérêt de minimiser la dissipation dans les électrodes.

Chapitre V : Auto-protection des cellules photovoltaïques organiques

Nous consacrons le cinquième chapitre à l'étude d'une architecture encapsulante des composants optoélectroniques organiques. Dans un premier temps nous présentons une étude du vieillissement de cellules solaires avec une structure classique, employée par un grand nombre de laboratoires, en fonctionnement sous illumination. Cette étude nous a permis par la suite d'évaluer les améliorations que l'on peut apporter en changeant l'architecture du dispositif. Une première partie traite les problèmes et les solutions que nous avons apportées pour réaliser une structure auto-encapsulante où la cathode limite la diffusion de l'oxygène et de l'humidité vers la couche active. Nous reportons l'étude du vieillissement obtenue avec cette structure. Nous représentons dans une seconde partie les avantages d'insérer une couche tampon organique entre la couche active et la cathode sur la durée de vie et les paramètres photovoltaïques. Pour terminer, nous présentons les premiers résultats relatifs à l'utilisation du dépôt assisté par faisceau d'ions de la cathode sur la durée de vie des cellules auto-encapsulantes.

Chapitre I

| |
|--|
| <p>Généralité sur les cellules photovoltaïques organiques</p> |
|--|

I. Introduction

Les semi-conducteurs organiques constituent une famille particulière parmi les matériaux organiques (formés de molécules à base de carbone). Il s'agit de molécules π -conjuguées, dont l'ossature de carbone est constituée d'une alternance de doubles et simples liaisons carbone-carbone. Cette propriété est explicable du fait que chaque atome de carbone ne possède que trois voisins au lieu de quatre nécessaires pour satisfaire la valence du carbone (de quatre). Il en résulte un état d'hybridation sp^2 des 4 orbitales électroniques p du carbone, où trois électrons forment les liaisons covalentes avec les 3 carbones voisins et le quatrième électron est délocalisé dans une liaison π . Le recouvrement des orbitales électroniques dans cette liaison est faible et perpendiculaire au plan des carbones, ce qui fait que la différence d'énergie entre les états liants (π) et anti-liants (π^*) est relativement faible et détermine ainsi la valeur du gap électronique de ces molécules. Ces matériaux possèdent ainsi des propriétés similaires aux semi-conducteurs inorganiques: la présence d'une bande interdite, ainsi que la conduction par des charges positives et négatives. Une propriété remarquable de ces matériaux est que cette bande interdite est comprise entre 1 et 3 eV, l'absorption et l'émission de ces matériaux recouvrant une grande partie du spectre visible. Il en résulte de nombreuses possibilités d'applications en optoélectronique, dans le domaine des émetteurs (diodes électroluminescentes organiques (OLEDs), Lasers...) et des capteurs (cellules solaires, photodiodes...). Les molécules conjuguées sont de petites tailles (quelques dizaines à une centaine d'atomes) et peuvent être juxtaposées sous forme d'un matériau solide (matériau moléculaire) ou reliées entre elles par des liaisons covalentes pour former un polymère. Les matériaux ainsi formés peuvent être déposés en couches minces et sur de grandes surfaces par des procédés bas coût et possèdent d'intéressantes propriétés mécaniques (légèreté, flexibilité). Les champs d'application les plus aboutis concernent l'affichage par écrans OLEDs, les revêtements antistatiques. De forts espoirs sont misés pour l'utilisation à grande échelle des semiconducteurs organiques dans le domaine des cellules photovoltaïques et des transistors [1].

Les cellules solaires photovoltaïques organiques ont un potentiel de développement important dans la réalisation de modules bas coût pour la production d'électricité domestique. Ces cellules présentent beaucoup d'avantages : faible coût prévisible en cas de fabrication à

grande échelle, matière première illimitée, facilité de mise en œuvre, technologies basse température, grandes surfaces, dispositifs souples...

Dans ce chapitre nous présentons des généralités sur la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire en électricité, puis le principe de fonctionnement de cellules photovoltaïques organiques. Nous exposerons les données nécessaires à l'étude des cellules solaires : les paramètres photovoltaïques, le circuit équivalent d'une cellule solaire, les branchements en série et en parallèle des cellules pour leur mise en module. Ensuite, nous décrirons l'état de l'art pour les différents types des cellules photovoltaïques organiques. En relation directe avec le but de notre travail, nous détaillerons finalement les phénomènes de vieillissement, de dissipation et l'état de l'art mondial dans le domaine de l'encapsulation des dispositifs organiques.

II. Energie et spectre solaire

Le soleil est l'étoile la plus proche étoile de la terre, à une distance de 150.000.000 km, d'un diamètre de 1.392.000 km (109 fois le diamètre de terre). Le soleil est la principale source d'énergie, de lumière et de chaleur dans le système solaire, ce qui permet de vie sur terre. Ainsi la densité thermique à la surface de la Terre est en moyenne à 99,97 % ou 99,98 % d'origine solaire. Dans le noyau du soleil, où l'énergie solaire est créée, la pression est 220 millions de fois plus élevée que la pression terrestre au niveau de la mer qui est de 1033 hecto-Pascal, entraînant une température de 15 millions K, et plusieurs millions de degrés dans les couches de son atmosphère [2].

L'énergie solaire nous est transmise sous la forme d'ondes électromagnétiques bien que ce soit sous son aspect corpusculaire (les photons) que la lumière intervient dans la conversion photovoltaïque. Le spectre solaire (figure I-1) est très étendu, depuis les rayonnements radio jusqu'au rayon X. Seulement une petite partie de ce spectre sera converti par les cellules solaires (du domaine visible jusqu'au proche infrarouge selon le type de cellule solaire).

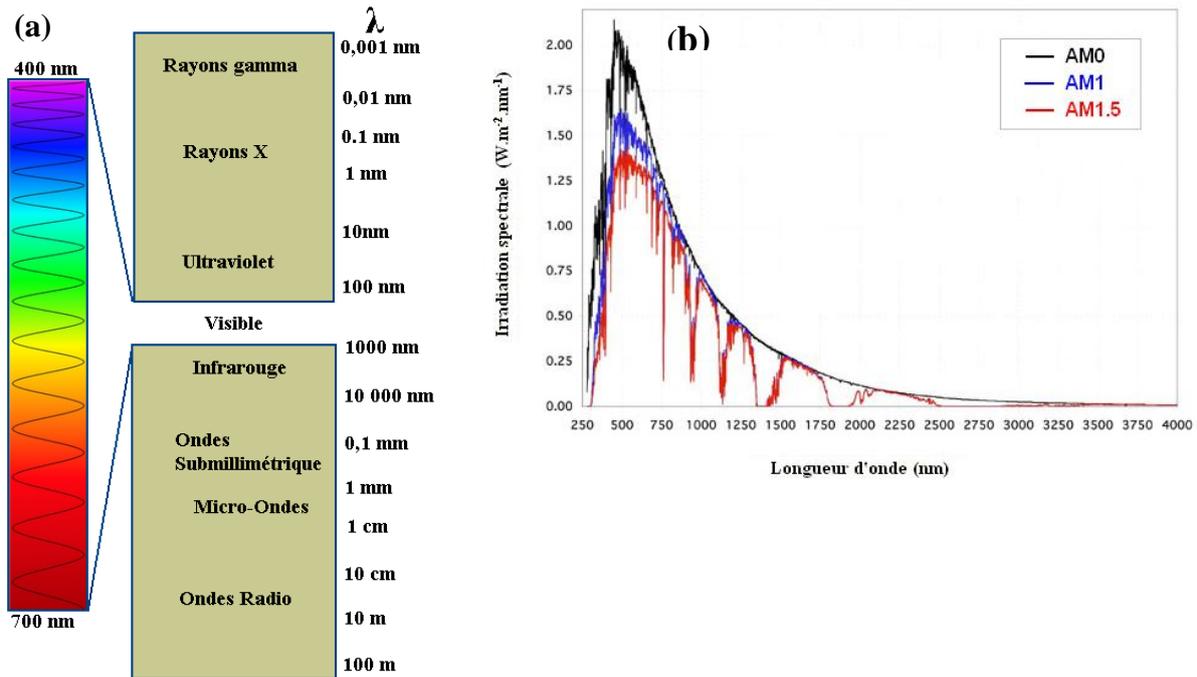


figure I-1: (a) Spectre solaire, (b) Rayonnements AM0, AM1 et AM1.5.

On appelle constante solaire la puissance reçue du soleil, hors atmosphère, par une surface de 1 m^2 , placée perpendiculairement au rayonnement du soleil. Cette constante est approximativement d'une valeur de $1,4 \text{ kW/m}^2$ au-dessus de la couche d'atmosphérique. Lorsque le rayonnement solaire traverse l'atmosphère, il est affaibli par l'absorption et la diffusion par les molécules gazeuses et les particules atmosphériques. Ce rayonnement est réduit à la surface de la Terre à 1 kW/m^2 . Pour caractériser cet affaiblissement dans le domaine de l'énergie solaire, l'acronyme AMx est utilisé (AM pour Air Mass ou masse d'air optique), x étant défini par : $x = 1/\sin\theta$, θ étant l'angle entre l'incidence des rayons lumineux et l'horizontale à la terre (figure I-2).

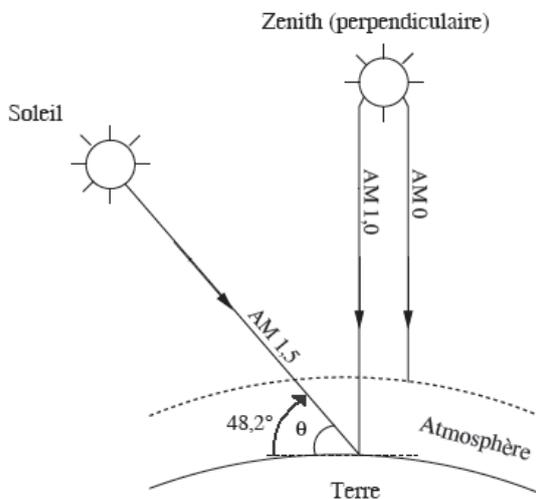


figure I-2 : Description du nombre de masse d'air.

La désignation AM0 correspond à une masse d'air nulle pour la lumière arrivant au-dessus de la couche atmosphérique à incidence normale, AM1 lorsque cette lumière arrive à la surface de la terre. Le terme AM1.5 désigne la masse d'airs rencontrés par la lumière arrivant obliquement ($48,2^\circ$) sur la surface de la terre, soit une lumière plus faible du fait que l'épaisseur de la couche atmosphérique traversée est plus grande. Les modules photovoltaïques sont caractérisés sous une irradiation 1000 W.m^{-2} avec un spectre solaire AM1.5.

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

III. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique.

III.1. Rappel sur le fonctionnement d'une cellule solaire

La conversion photovoltaïque est un processus photoélectronique qui fait intervenir l'interaction entre un photon (quantum d'énergie lumineuse) et un électron. On peut donc dire que le processus générique à cette conversion est l'effet photoélectrique décrit par Einstein en 1905 dans les Annales de Physique. En réponse, les solides peuvent réagir de différentes façons, en produisant par exemple une photoconduction (conduction du matériau sous irradiation) ou un effet photovoltaïque, génération d'une tension sous illumination, ce dernier phénomène ayant été initialement présenté à l'Académie des Sciences par Antoine Becquerel en 1839. C'est l'effet photovoltaïque que l'on utilise aujourd'hui dans le cas des semiconducteurs pour la conversion de l'énergie solaire en électricité. Nous allons décrire cet effet dans le cas particulier des cellules solaires organiques.

De façon générale, suite à l'exposition d'un semi-conducteur à un rayonnement optique, les porteurs de charge peuvent être générés par :

- Les transitions bande à bande (bande de valence – bande de conduction) des électrons.

- Les transitions d'électrons depuis des états localisés dans la bande interdite jusqu'à la bande de conduction, ou de la bande de valence à des états localisés vide du gap.
- La création des excitons, suivie de leur dissociation ou de leur ionisation. On précisera que les excitons sont des paires électron-trou, excitée par rapport à leur états de séparation : électron dans la bande conduction et trou dans la bande de valence ; cet états de séparation peut êtres obtenue sous l'effet d'un champs électrique (interne) qui attire (et sépare) dans des directions opposées les charges (électron et trou) constituant l'exciton ; dans cet état excitonique, l'électron et le trou sont liés par une force électrostatique (inversement proportionnelle à la permittivité diélectrique relative ϵ_r) importante dans les milieux organiques (où ϵ_r est petit et de l'ordre de 2) et bien inférieure à celle des semi-conducteur inorganiques ($\epsilon_r \approx 10$).

Majoritairement, le premier processus est rencontré dans les solides inorganiques cristallins ; le deuxième processus se rencontre dans les inorganiques amorphes, alors que le troisième est essentiel dans les solides organiques.

Quoi qu'il en soit, l'effet photovoltaïque requiert en fait 3 étapes :

- La photo-génération des charges (par l'un des trois mécanismes précédents).
- La séparation des charges photo-générées et leur transport (et éventuellement leur multiplication) aux bornes du composant.
- La réalisation de contacts électriques aux électrodes où soit la tension V_{CO} est photogénérée en circuit ouvert, soit le courant I_{CC} est collecté en court circuit.

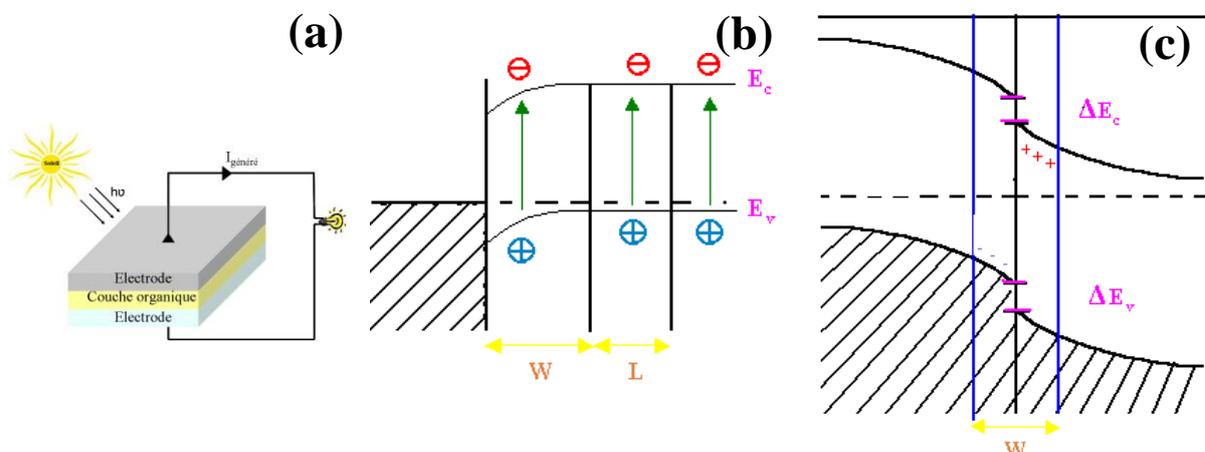


figure I-3 : (a) Cellule solaire organiques en structure sandwich, (b) Contact Schottky sous éclairement (c) contact Jonction p-n entre SC-p et SC-n.

Très schématiquement, une cellule solaire organique est une structure sandwich, représentée figure I-3-a, constituée d'une couche active organique qui absorbe la lumière et de deux électrodes. La lumière pénètre par l'anode qui est un oxyde conducteur transparent (l'ITO est le plus utilisé) sur un substrat transparent (verre ou couche barrière plastique souple), puis est absorbée par la couche active. Quand un photon est absorbé par la couche active, une paire électron-trou (qui constitue un exciton) est créée par l'excitation bande à bande d'un électron (de la bande de valence vers la bande de conduction). Il convient alors de séparer les deux charges de cette paire et de les acheminer vers leur électrode respective, le trou vers l'anode et l'électron vers la cathode. Pour assurer cette séparation il est donc nécessaire d'avoir recours à un champ électrique interne au dispositif, qui puisse compenser l'interaction coulombienne de la paire électron-trou. Ce champ électrique interne est disponible à la zone de charge d'espace créée soit à l'interface d'un contact métal semi-conducteur, et l'effet photovoltaïque est limité à la surface du semi-conducteur (il s'agit alors d'une diode Schottky, figure I-3-b-), soit à l'interface d'une jonction pn, et l'on obtient un effet photovoltaïque dans le volume du semi-conducteur, figure I-3-c-. Nous nous intéresserons plus particulièrement à cette deuxième option.

Un semi-conducteur organique est un composé organique, sous la forme d'un film moléculaire ou polymère, qui montre des propriétés similaires aux semi-conducteurs inorganiques. Ces propriétés sont la conduction par les électrons et les trous, ainsi que la présence d'une bande HOMO (pour « Highest Occupied Molecular orbital ») qui est l'homologue de la bande de valence pour les SC inorganiques, d'une bande LUMO (pour « Lowest Unoccupied Molecular Orbital »), l'homologue de la bande de conduction des SC inorganiques, et d'une bande interdite. Ces matériaux ont donné naissance à l'électronique organique, ou électronique plastique. Par organique, on entend que les molécules utilisées sont à base de carbone. On dit organique par opposition aux semi-conducteurs inorganiques comme le silicium ou l'arséniure de gallium par exemple. Les semi-conducteurs organiques offrent plusieurs avantages comme : légèreté, flexibilité, facilité de fabrication et l'auto-assemblage et jetable, mais cette technologie présente cependant une limitation due au temps de vie cela est dû à la sensibilité des matériaux organiques vis à vis de l'humidité et de l'oxygène, et parfois à la durée de vie des matériaux eux même.

Au préalable quelques précisions s'imposent sur la définition d'une jonction pn dans le cas des cellules solaires organiques. Dans la plupart des cas ces cellules solaires sont fabriquées à partir de matériaux non dopés. Pris isolément et dans le cas idéal (en l'absence de

toute impureté) ces matériaux ne sont ni de type n, ni de type p. Bien que leur dopage soit possible, il est très difficile d'obtenir une jonction pn avec un seul de ces matériaux. Il est toutefois possible d'obtenir cette jonction par la juxtaposition de deux matériaux différents. Il s'agit dans ce cas d'une hétérojonction, où l'un des matériaux est « donneur » d'électrons et l'autre est « accepteur » d'électron. Une telle appellation ne peut s'établir qu'en comparant les niveaux d'énergie d'un matériau par rapport à l'autre. Une jonction donneur-accepteur est représentée figure I-4-a-.

Le matériau donneur a son niveau LUMO (lowest unoccupied molecular orbital, ce qui correspond au bas de la bande de conduction) à un niveau d'énergie potentiel plus élevé que le matériau accepteur. Lors de la juxtaposition de ces deux matériaux, un électron dans la bande LUMO du matériau donneur, à proximité de l'interface, migrera préférentiellement vers le matériau accepteur dont la bande LUMO est à un potentiel inférieur.

Réciproquement, le matériau accepteur a son niveau HOMO (Highest occupied molecular orbital, ce qui correspond au haut de la bande de valence) à un niveau d'énergie potentiel plus bas que le matériau donneur. Lors de la juxtaposition de ces deux matériaux, un trou dans la bande HOMO du matériau accepteur, à proximité de l'interface, migrera préférentiellement vers le matériau donneur dont la bande HOMO est à un potentiel supérieur.

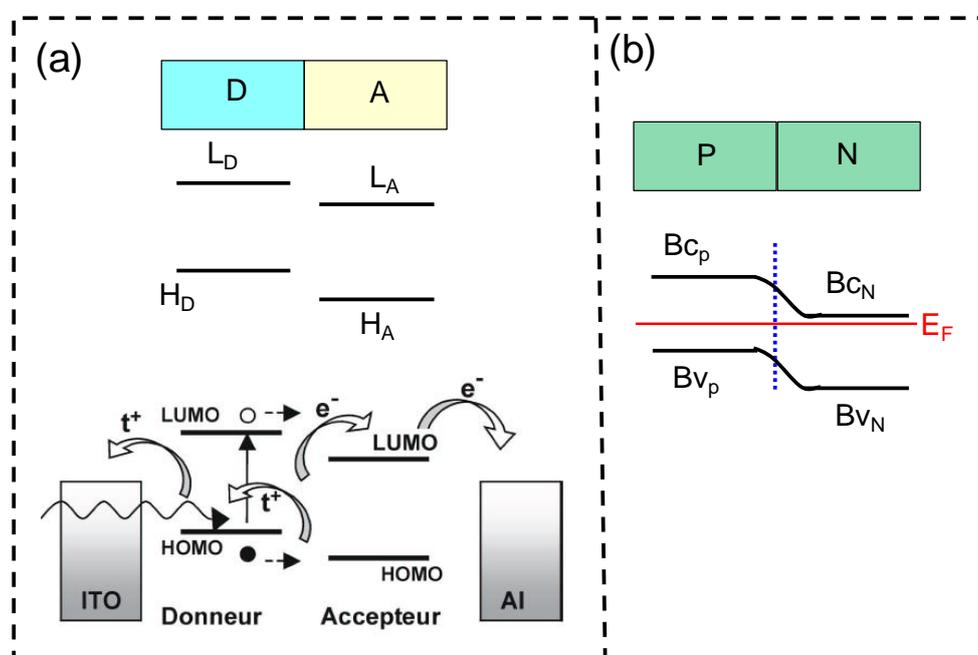


figure I-4 : Vue en coupe (a) d'une cellule hétérojonction (L: LUMO, H: HOMO, D: Donneur et A: Accepteur), (b) d'une cellule homojonction (Bc: Bande de conductance, Bv: Bande de valence et E_F : Energie de niveau de Fermi).

Il en résulte la création d'une charge d'espace similaire à celle que l'on rencontre dans une homojonction pn. En comparant cette hétérojonction avec l'homojonction figure I-4-b, il apparaît que l'accepteur d'électron agit comme un semi-conducteur de type n, et le donneur d'électron comme un semi-conducteur de type p. Du point de vue de la physique, la formation de la jonction pn est explicable de la même manière que pour les semi-conducteurs inorganiques: les matériaux (donneur et accepteur) étant considérés comme intrinsèques, leur niveau de Fermi respectifs se trouvent au milieu de la bande d'énergie interdite. La mise en contact des deux matériaux conduira donc à un alignement des niveaux de Fermi avec création d'une charge d'espace à l'interface.

III.2. Principe de l'effet photovoltaïque dans les milieux organiques [3]:

Entre l'étape initiale où la lumière pénètre dans un convertisseur photovoltaïque organique et la dernière étape où les électrons sont collectés sur les électrodes, plusieurs processus agissent successivement. Dans les structures organiques de type hétérojonction, les diverses étapes de la conversion photovoltaïque sont décrites à la figure I-5, où les matériaux donneur et accepteur présentent une interface susceptible de séparer les charges (constituant l'exciton) [4]. Plusieurs types de rendements (η) interviennent, et on a successivement :

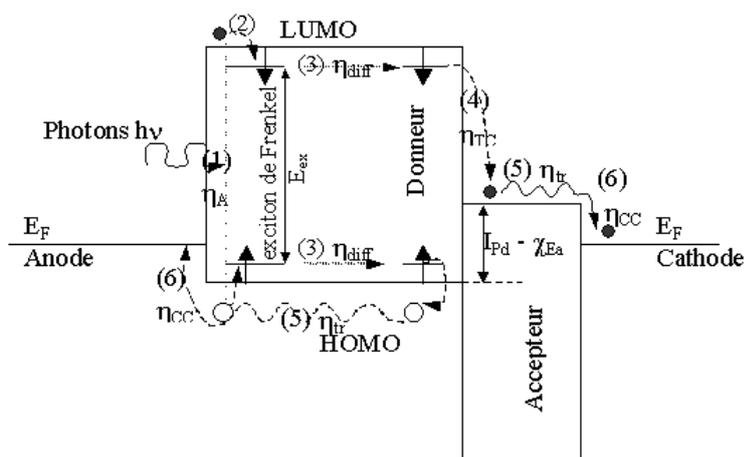


figure I-5 : Mécanismes de la génération de photoporteurs dans une hétérojonction organique.

(1) Absorption photonique (η_A) : la lumière incidente génère des paires électron-trou dans le matériau de type P dues aux transitions électronique des bandes de valence (π -HOMO) aux bandes de conduction (π^* -LUMO). η_A dépend de la valeur du coefficient d'absorption optique et de l'épaisseur du matériau donneur.

(2) Génération des excitons : la génération d'une paire électron-trou par photoexcitation résulte d'un état excité mais globalement neutre avec une durée de vie définie. Cet état est ce que l'on a appelé un exciton qui consiste en un électron et un trou liés par des états excités énergétiques (E_{ex}) dans les limites de bande permise : bandes dites en chimie quantique LUMO (états les plus bas en énergie et inoccupés) correspondant à la bande de conduction, et bande HOMO (états les plus hautes en énergie occupés) correspondant à la bande de valence respectivement. L'occupation des états excités, LUMO pour l'électron et HOMO pour le trou, est présentée sous la dénomination d'exciton non-recombiné observé dans les matériaux organiques.

(3) Diffusion des excitons (η_{diff}) : cette quasi-particule diffuse à travers le donneur aussi longtemps que les processus de recombinaison du pair électron-trou n'entravent pas sa diffusion. Différents types de transferts (à longue distance : dit de Förster) ou entre molécule adjacentes (dit de Dexter) peuvent avoir lieu entre la molécule excitée et une autre molécule prête à recevoir l'excitation. $\eta_{diff} < 1$ à cause des diverses recombinaisons apparaissant dans l'épaisseur du donneur.

(4) Séparation des charges (dissociations de l'excitons, η_{TC}) : si la durée de vie de l'excitation est suffisante pour que l'exciton rencontre un champ interne, il se produit une séparation du trou et de l'électron. Le champ interne est créé à l'interface donneur-accepteur lorsque le niveau de la bande LUMO de l'accepteur est plus bas que l'état excitonique localisé en bas de la bande de conduction du donneur. Plus précisément, Peumans [5] indique que la condition à remplir est : $E_{ex} > I_{pd} - \chi_{Ea}$, où E_{ex} est l'écart de l'énergie entre l'électron et le trou constituant l'excitons, I_{pd} est l'énergie d'ionisation du donneur et χ_{Ea} est l'affinité électronique de l'accepteur. $(I_{pd} - \chi_{Ea})$ est l'énergie de séparation de l'électron et du trou juste après le transfert de charge à l'interface donneur-accepteur. Dans ces conditions $\eta_{TC} \approx 1$.

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

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

Suite à cette description des principaux mécanismes impliqués dans la génération des porteurs, on peut proposer le schéma de la figure I-6 [6] pour représenter les différentes étapes de la conversion photovoltaïque dans les milieux organiques. Pour matérialiser l'origine des pertes optiques, l'échantillon est présenté sur la gauche de ce schéma en fonction de son épaisseur, alors que sur la partie droite il est représenté en fonction de l'énergie du rayonnement. De plus, les différents processus introduits à la figure I-5 sont reportés sur cette figure I-6 avec le même numéro de repérage ; pour chaque étape, l'origine des pertes est brièvement indiquée.

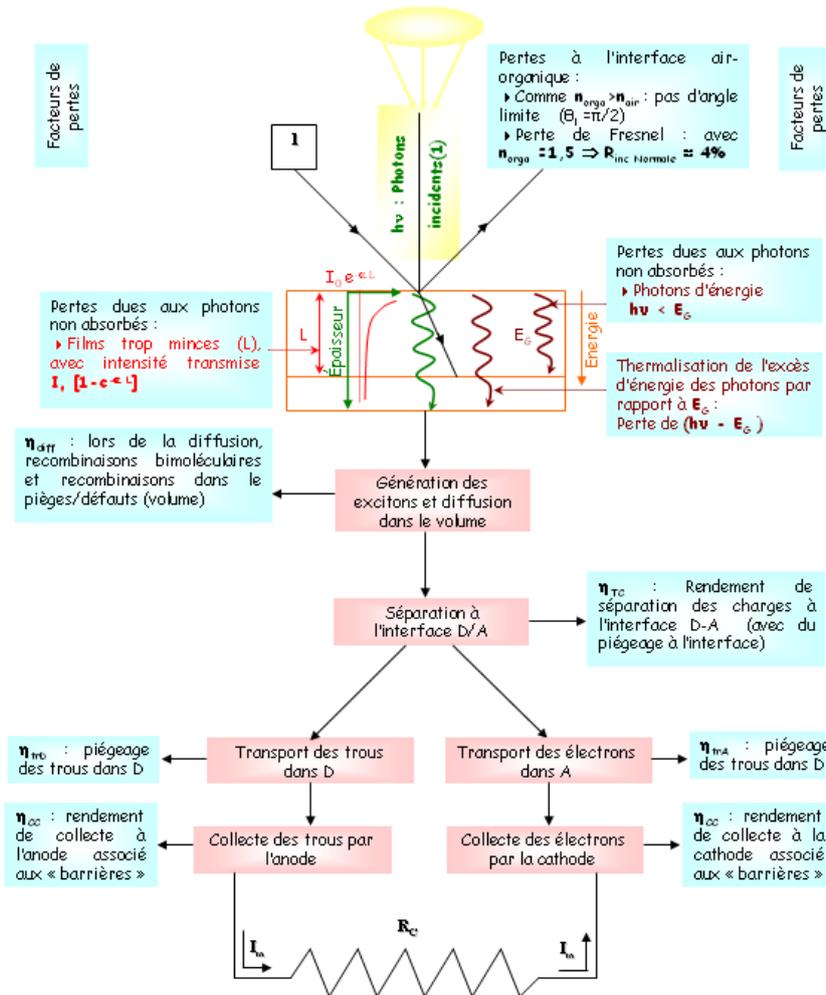


figure I-6: Représentation schématique de la photo-génération des charges dans les structures organiques.

IV. Circuit équivalent des cellules photovoltaïques

La figure I-7 représente une caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque à jonction PN. Nous pouvons considérer que le courant de la cellule photovoltaïque résulte de la superposition d'un courant d'une diode non éclairée I_D et d'un courant I_L généré par l'éclairement.

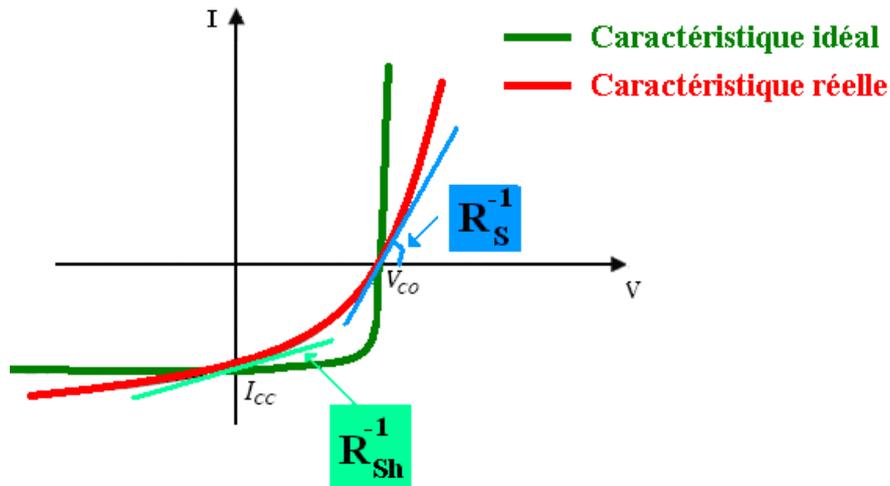


figure I-7: Valeurs inverses des résistances série (R_s^{-1}) et shunt (R_{sh}^{-1}) liées aux pentes de la caractéristique $I(V)$ à $V=V_{co}$ et $V=0$ respectivement.

Dans l'obscurité, une cellule solaire organique suit le comportement d'une diode classique. Selon que la tension appliquée est supérieure ou inférieure à une tension de seuil, la diode est respectivement passante ou bloquante. Le courant I_D dans la diode suit une équation de type Schottky [7,8] :

$$I_D = I_s \left[\exp\left(\frac{eV}{nKT}\right) - 1 \right] \quad (1)$$

Avec I_s : le courant de saturation sous polarisation inverse ; q : la charge de l'électron ; k : la constante de Boltzmann ; T : la température et n : le facteur d'idéalité ($1 < n < 2$, le cas idéal étant $n=1$).

On modélise sous éclairement le courant de la cellule solaire en ajoutant un terme I_L qui représente le photocourant généré sous illumination:

$$I = I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] - I_L \quad (2)$$

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent les électrons sont collectés à la cathode et les trous à l'anode et le courant photogénéré est donc un courant inverse par

rapport au fonctionnement de la diode, ce qui est matérialisé par le signe (-) affecté à I_L au niveau de l'expression (2). Finalement le schéma équivalent d'une cellule solaire réelle sous illumination comporte une diode (caractéristique de la cellule idéale dans l'obscurité), un générateur de courant représentant le courant photogénéré, et trois résistances R_S , R_{sh} et R_L dont nous donnons la signification (figure I-8) :

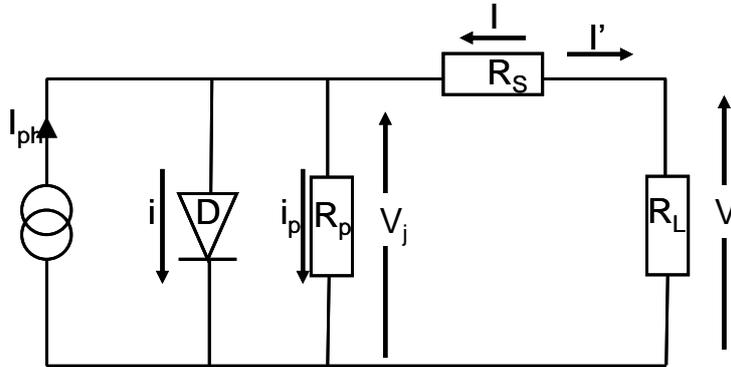


figure I-8: Schéma équivalent d'une cellule solaire organique sous éclairage

D : la diode D représente la conductivité asymétrique dans la cellule photovoltaïque. Elle est due au contact bloquant à l'interface semi-conducteur/électrode ou au champ induit à l'interface donneur-accepteur. R_L : représente la résistance de charge quand la cellule est connectée à un circuit externe. Cette résistance est infinie lorsque la cellule est en circuit ouvert, nulle lorsque la cellule est court-circuitée. Effectuer la caractérisation d'une cellule solaire dans le 4^{ème} quadrant d'un diagramme $I(V)$ revient à faire varier cette résistance de charge de 0 à l'infini.

Lorsque les résistances de contacts (résistivité des électrodes et des interfaces métal-matériaux organiques) et les pertes ohmiques (dues à la résistivité des couches organiques) génèrent une résistance non négligeable par rapport à la résistance de charge, nous devons associer au schéma équivalent une résistance série (R_S) (figure I-8). Si on note V_j la tension à travers la jonction, la tension V à travers la cellule est réduite à : $V = V_j - R_S I'$. Dans le premier quadrant nous avons :

$$I' = I_{ph} - I_s \left[\exp\left(\frac{qV_j}{kT}\right) - 1 \right] = I_{ph} - I_s \left[\exp\left(\frac{q[V + R_S I']}{kT}\right) - 1 \right] \quad (3)$$

De plus, lorsque des courants de fuite (des courants de court-circuit) apparaissent à travers la cellule, nous pouvons prendre en compte cette nouvelle composante en insérant une résistance parallèle (R_p résistance liée également aux recombinaisons volumiques des charges)

telle que $R_p \rightarrow \infty$ lorsque ces courants de fuite vérifient $i_p \approx 0$ (ou lorsqu'il n'y a pas de recombinaisons des charges). Nous obtenons ainsi :

$$I' = I_{ph} - i - i_p = I_{ph} - I_s \left[\exp\left(\frac{qV_j}{kT}\right) - 1 \right] - \frac{V_j}{R_p} \quad (4)$$

En remplaçant V_j par $V_j = V + R_s I'$, nous obtenons :

$$I' = I_{ph} - I_s \left[\exp\left(\frac{q(V + R_s I')}{kT}\right) - 1 \right] - \frac{V + R_s I'}{R_p} \quad (5)$$

Alors que dans le cas idéal on a $R_s=0$ et $R_p \rightarrow \infty$, ces résistances donnent dans le cas réel une évaluation des imperfections de la diode ; en considérant que R_s présente une valeur faible et que $R_s \ll R_p$, nous pouvons estimer les valeurs de R_s et R_p . Par différenciation de l'expression (5) :

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

- Pour une tension de polarisation élevée V , $R_s^{-1} = \left[\frac{dI}{dV} \right]_{I=0}$. Dans ce cas la diode est passante et devient plus conductrice que la résistance shunt R_p en parallèle qui peut être négligé dans ce cas. Globalement seule la résistance R_s donne alors la mesure, en modélant la forme de la courbe dans ce domaine de tension.

- Pour une faible tension de polarisation V , $R_p^{-1} = \left[\frac{dI}{dV} \right]_{V=0}$ et la diode n'est que peu conductrice, et le courant global I est principalement conditionné par la série des résistances $R_p + R_s \approx R_p$.

En générale, pour une bonne cellule solaire, la valeur de R_{sh} est plus grande que R_s d'au moins un ordre de grandeur. Pour minimiser les pertes, il faut diminuer R_s et augmenter R_{sh} . Le cas idéal est représenté par R_{sh} tendant vers l'infini (pas de recombinaison des charges photogénérées à l'intérieur de la cellule), et R_s égale à zéro (contacts ohmiques, résistivité de la couche active négligeable).

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 I-7) [4]. Lorsque R_S augmente, la pente de la caractéristique décroît dans le premier quadrant et I_{CC} diminue aussi. Lorsque R_{sh} décroît, la pente augmente dans le 4^{ème} quadrant, et la tension V_{CO} diminue.

D'un point de vue physique [9], la résistance série R_S fait intervenir la conductivité des matériaux, et donc la mobilité des porteurs dans leur couche respective (mobilité de l'électron dans l'accepteur et des trous à travers la couche de type P). La mobilité peut être affectée par les charges d'espace, les pièges ou d'autres barrières énergétiques à franchir par saut. La résistance série varie évidemment selon la distance que doivent parcourir les porteurs (R_S augmente lorsque les couches sont plus épaisses) et l'épaisseur de la couche active des cellules solaires organiques et bien souvent limitée à une centaine de nanomètres, au détriment de l'absorption de la couche active et finalement de la valeur du courant photogénéré.

V. Paramètres d'une cellule photovoltaïque.

V.1. Rendement théorique (rendement énergétique externe)

Le tracé de la variation de la densité de courant en fonction de la tension d'une cellule photovoltaïque, dans l'obscurité et sous éclairage (figure I-9), permet d'accéder à différents paramètres physiques caractéristiques du composant :

- V_{CO} : est la tension de circuit ouvert sous illumination, elle est fixée par différents paramètres étroitement liés à la nature de la cellule (type de cellule, matériaux de la couche active et la nature du contact couche active électrode).
- I_{CC} : le courant de court-circuit égal au courant photo-généré. Il dépend de l'intensité d'illumination, de la surface éclairée, de la largeur du spectre du rayonnement incident, de la température et de la mobilité des porteurs.

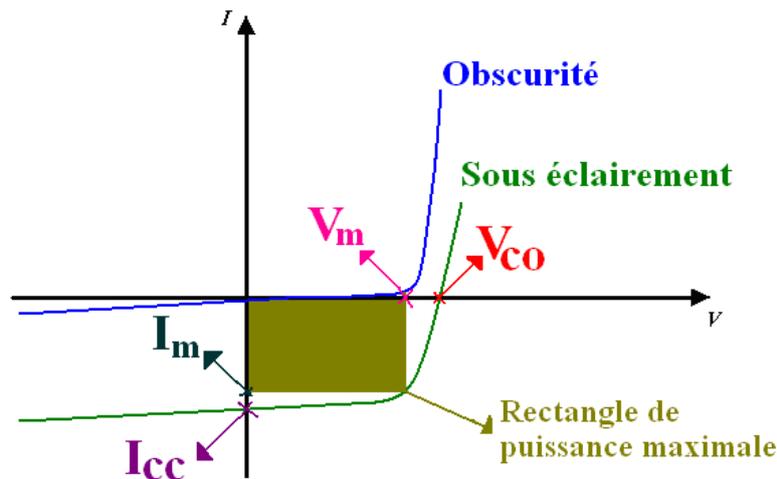


figure I-9: Caractéristique $I(V)$ et définitions des paramètres PV.

- La tension V_m et le courant I_m sont définis dans le 4^{ème} quadrant d'une courbe $I(V)$ à partir du rectangle de puissance maximum, comme indiqué sur la figure I-9, de telle sorte que le produit $P_m = |I_m \times V_m|$ soit maximal
- FF, facteur de remplissage (Facteur de Forme) : il représente la mesure de la qualité de l'allure de la caractéristique $I(V)$. Il est défini par la relation suivante :

$$FF = \frac{P_m}{V_{CO} \times I_{CC}} = \frac{I_m \times V_m}{V_{CO} \times I_{CC}} \quad (6)$$

On remarque que $FF = 1$ pour une diode idéale et va être dépendant des résistances du schéma électrique équivalent défini précédemment.

- Le rendement théorique (maximum) est alors défini par :

$$\eta_{\max} = \frac{\text{(Puissance maximale débitée par unité de surface)}}{\text{(Puissance totale incidente par unité de surface)}} = \frac{P_m}{\Phi_{et}} = \frac{V_m \times I_m}{\Phi_{et}} = \frac{FF \times I_{CC} \times V_{CO}}{\Phi_{et}} \quad (7)$$

Φ_{et} est le flux énergétique total défini par $E_{et} = \frac{\Phi_{et}}{S}$, où S est la surface de la cellule.

Pour optimiser le rendement, on doit rechercher à avoir des valeurs maximales pour les trois termes du numérateur.

V.2. Le rendement quantique interne (IQE)

Dans les cellules organiques, il est tel que $IQE = \eta_{diff} \times \eta_{TC} \times \eta_{tr} \times \eta_{CC}$ où ces différents rendements sont respectivement associé à :

- (i) : La diffusion excitonique : η_{diff}
- (ii) : La séparation des charges (dissociation excitonique) : η_{TC}
- (iii) : Le transport des charges : η_{tr}
- (iv) : La collecte des charges aux électrodes : η_{CC}

Ce rendement prend donc en compte tous les mécanismes de la cellule excepté son absorption.

V.3. Le rendement quantique externe (EQE)

L'expression du rendement quantique externe est défini par : $\text{EQE} = \eta_{\text{A}} \times \text{IQE}$, où η_{A} est le rendement d'absorption photonique. L'EQE est le produit de tous les rendements mis en jeu dans le mécanisme photovoltaïque ; il représente le rapport entre le nombre d'électrons photo-générés et le nombre de photons incidents. Ce coefficient est aussi nommé IPCE, pour « Incident photon-to-Current Efficiency ». Il représente le rapport entre :

- Le photocourant mesuré à la longueur d'onde λ d'excitation, exprimé comme étant le nombre d'électron collectés par unité de temps et de surface :

$$\frac{I_{\text{CC}}(\lambda)/S}{e} = \frac{J_{\text{CC}}}{e} = n_e(\lambda) \quad (8)$$

Où $J_{\text{CC}} = I_{\text{CC}}/S$ est la densité de courant en A/cm².

- Et l'intensité de la lumière chromatique incidente exprimée comme étant le nombre de photons de longueur d'onde λ par unité de temps et de surface :

$$\frac{\phi_e/S}{hc/\lambda} = \frac{E_e}{hc/\lambda} = n_{\text{ph}}(\lambda) \quad (9)$$

$\phi_e(\lambda)$ est le flux énergétique incident (exprimé en Watt) à la longueur d'onde λ et $E_e(\lambda)$ est l'éclairement à cette longueur d'onde défini par : $E_e(\lambda) = \phi_e(\lambda)/S$ (en W/cm²).

$$\text{Nous obtenons donc } \text{EQE} = \text{EQE}(\lambda) = \frac{n_e(\lambda)}{n_{\text{ph}}(\lambda)} = \frac{I_{\text{CC}}(\lambda)}{\phi_e(\lambda)} \times \frac{hc}{e\lambda} = \frac{J_{\text{CC}}(\lambda)}{E_e(\lambda)} \times \frac{hc}{e\lambda}$$

numériquement, avec la longueur d'onde exprimé en μm , EQE est aussi désigné sous le terme d'IPCE. En remplaçant les trois constantes par leur valeur numérique (h est la constante de

Planck ($J \cdot s$), c est la vitesse de la lumière ($\mu m \cdot s^{-1}$) et e est la charge électronique (C)], on obtient [10]:

$$IPCE = (1,2398) \times \frac{J_{sc} [mA/cm^2]}{\lambda [nm] \times \phi(\lambda) [W/m^2]} \times 100 \quad (10)$$

VI. Mise en module des cellules solaires

Une partie de notre travail, décrite au chapitre IV, a consisté à étudier la dissipation de la puissance dans les électrodes des cellules solaires. La dissipation par effet Joule est en effet un facteur pénalisant lors de leur mise en module, et l'on observe en général une dégradation des paramètres photovoltaïques par rapport à une cellule unique. La cellule solaire est l'élément de base, un ensemble de cellules forme un module solaire où elles sont reliées électriquement entre elles et encapsulées. Plusieurs modules forment un panneau solaire. Plusieurs panneaux forment un système solaire. L'assemblage série/parallèle de cellule solaire est étudié spécifiquement pour chaque application électrique. Nous nous limiterons aux associations de cellules en série et en parallèle :

- Les cellules solaires en série (figure I-10-a-) : ce type de branchement permet d'obtenir une tension plus élevée (les tensions s'additionnent), alors que le courant est limité par la cellule connectée en série délivrant le plus faible courant. Deux cas sont envisageables : (i) cellules identiques (figure I-10-b-) : $V = V_A + V_B$ et $I = I_A = I_B$, (ii) cellules non identiques (figure I-10-c-) $V = V_A + V_B$ et $I \neq I_A \neq I_B$. Bien évidemment des cellules non identiques génèrent à leur connexion plus de pertes que deux cellules identiques, ce qui impose une contrainte de reproductibilité dans la fabrication des cellules.

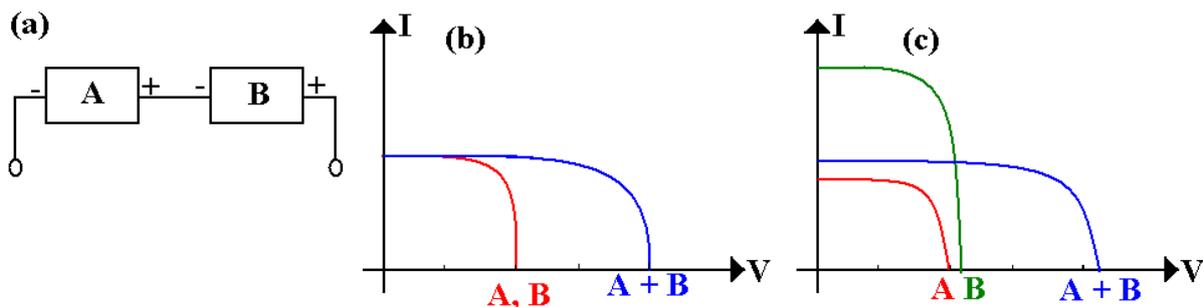


figure I-10: (a) Module en série (b) Module série identique (c) module série non identique.

- Les cellules solaires en parallèle (figure I-11-a-) : l'intensité fournie par l'ensemble est égale à la somme des intensités fournies par chaque cellule. C'est le montage qui convient quand on a besoin d'une intensité importante. La tension en circuit ouvert des modules est approximativement égale à la moyenne des tensions en circuit ouvert des deux cellules. Dans ce type d'association on a deux cas : (i) cellules identiques (figure I-11-b-) $V = V_A = V_B$ et $I = I_A + I_B$, (ii) cellules non identiques (figure I-11-c-) $V \neq V_A \neq V_B$ et $I = I_A + I_B$.

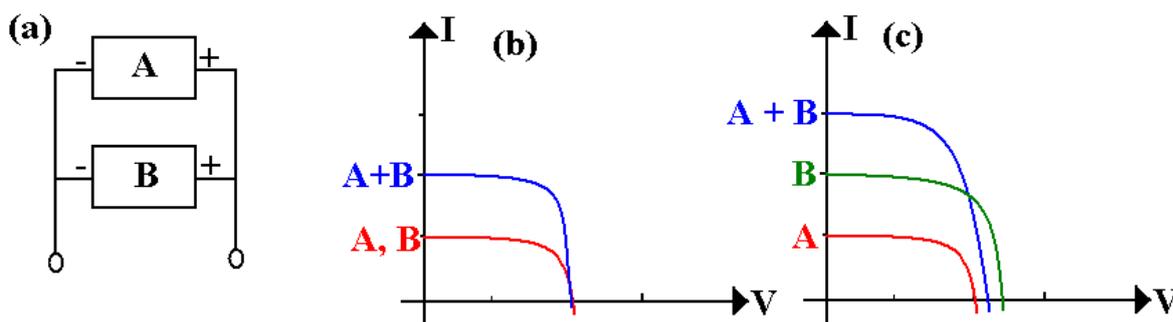


figure I-11: (a) Module en parallèle (b) Module solaire identique (c) Module non identique.

- Les modules solaires mixtes série – parallèle : Dans ce cas, on montre en dérivation des ensembles de cellules montées en série (on peut aussi monter en série des ensembles de cellules montés en dérivation).

Plusieurs équipes de recherche réalisent actuellement des modules en cellules photovoltaïques organiques plastiques et encapsulées avec différents techniques [11].

La société « KONARKA » utilisant la technologie des cellules photovoltaïques organiques est la seule actuellement dans le monde à proposer des produits commercialisés depuis 2009. Alors que le rendement de cellules individuelles est démontré à plus de 5 %, les modules n'excèdent pas un rendement de conversion de plus de 2 %.

VII. Courte revue bibliographique :

Le but de notre travail est focalisé sur les problèmes de dissipation et de stabilité des cellules solaires et l'étude de leur auto-encapsulation. Nous ne faisons ici qu'une revue a minima des différentes réalisations de cellules solaires organiques, ce domaine étant en importante expansion aujourd'hui. Nous approfondirons plus les aspects vieillissement, dissipation et encapsulation dans les prochains paragraphes.

Les semi-conducteurs organiques constituant la couche active des composants organiques (OLEDs, OFETs, cellules solaires organiques...), peuvent être classés en deux types de semi-conducteur :

- Certaines molécules de faible masse moléculaires couramment appelées « petites molécule » (dérivés du pérylène, phtalocyanines, pentacène, fullerène et ses dérivés, etc...) se comportent comme semi-conducteurs [12,13]. J. Simon et J.J. André ont présenté de manière exhaustive les semi-conducteurs moléculaires [14]. Ces molécules peuvent être de type p ou n suivant que les porteurs majoritaires sont respectivement des trous ou des électrons. La technique la plus souvent employée pour déposer les petites molécules organiques conjuguées en films minces est la sublimation sous vide.
- Les polymères ont souvent une bonne stabilité thermique et ils sont déposés par la technique de la tournette (généralement facile) sur de grandes surfaces; en contre partie ils nécessitent l'usage de solvants, qui rendent délicat la réalisation de structures multicouches polymère de bonne qualité [15].
- Comme nous l'avons mentionné au paragraphe III.1, l'effet photovoltaïque peut être obtenu à la surface du semi-conducteur (jonction Schottky avec un seul type de semi-conducteur) ou dans le volume de la couche active (hétérojonction pn).

VII.1. Un seul type de semi-conducteur (type N ou P)

Ce type des cellules à été décrit comme étant de type de Schottky, car une couche de matériau organique est prise en sandwich entre deux électrodes asymétriques, une seule présentant un contact ohmique et l'autre un contact redresseur (figure I-12). En générale, les cellules de type Schottky se présentent sous la forme de ITO/semi-conducteur organique/métal. La dissociation des porteurs photo-générés s'effectue à l'interface du semi-conducteur et de l'électrode métallique.

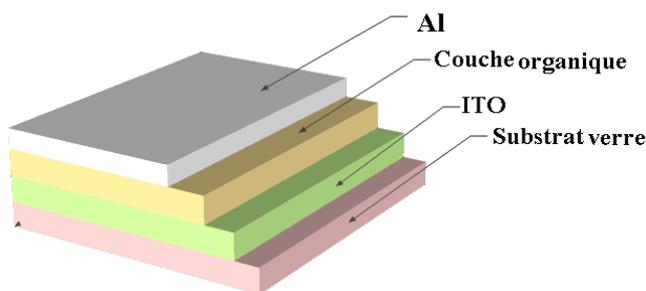


figure I-12: Structure monocouche.

Dans ce type de structures, les propriétés de la cellule sont fortement liées aux électrodes. La différence entre les travaux de sortie des deux électrodes et/ou la barrière de Schottky formée à l'un des deux contacts métal/organique sont à l'origine de la création d'une barrière de potentiel. Le choix des métaux est déterminant pour réaliser un contact ohmique d'un côté et un contact non-ohmique de l'autre [16].

Les inconvénients de ce type de structure sont les faibles épaisseurs de la région phot-active et la migration de charge dans le même matériau, ce qui implique une importante recombinaison des charges [17]. La partie active est également proche de l'interface métal-semi-conducteur où de nombreux pièges peuvent exister. De plus, cette structure présente un faible facteur de forme FF.

VII.1.1. A base de petites molécules :

En 1974, A. K. Ghosh et al. ont réalisé une cellule solaire organique avec une couche phthalocyanine de magnésium entre une électrode Al et une électrode Ag. Sous un éclairage monochromatique à 690 nm, ils ont obtenu un rendement voisin de 10^{-2} % [18].

En 1978, D. L. Morel et al. ont présenté une cellule photovoltaïque organique ayant un rendement de 0,7% sous éclairage AM1 [19,20].

Des structures monocouche présentant un rendement de conversion en puissance de 8% (sous illumination avec une lumière monochromatique de faible intensité) ont été reportées [21]. 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 photo-courant obtenu dans ce cas est dû à la photo-corrosion de l'aluminium [22,23].

On peut mentionner qu'en 2000, J.H. Schön et al. ont développé une cellule photovoltaïque monocouche basée sur le pentacène dopé (iode ou brome) avec un rendement $\eta = 2,4\%$ [24], toutefois cette publication a fait l'objet d'un retrait en 2003.

VII.1.2. A base de polymère

Dans les années 1980, le groupe de F. Garnier a présenté la première cellule de type Schottky à base de polymère. Le polythiophène et ses dérivés [poly(3-méthylthiophène) ou P3MT] ont été utilisés [25,26] dans la structure ITO/polymère/Al avec un faible effet photovoltaïque et un rendement de conversion de 4 % sous une faible illumination

monochromatique, ce rendement étant réduit à 0,007 % sous illumination polychromatique de 1 mW/cm².

En 1993, W. Rieβ et al. ont réalisé une structure monocouche ITO/PPV/Al à base de poly(p-phénylène vinylène) (PPV) [27]. L'étude met en évidence la caractéristique Schottky du dispositif et un effet photovoltaïque est observé avec une V_{co} de 1,3 V.

VII.2. Hétérojonctions pn

La structure ainsi constituée est dite de type hétérojonction p-n ou Donneur/Accepteur, et la dissociation des porteurs photo-générés s'effectue alors à l'interface des deux semi-conducteurs. Cette même jonction peut être réalisée par « structure bicouche » ou par « réseau interpénétré ». Elle possède l'énorme avantage par rapport à la structure Schottky de présenter une charge d'espace loin des électrodes, ce qui limite le piégeage des excitons.

VII.2.1. Structure Bicouche :

La structure d'une cellule bicouche est présentée sur la figure I-13. Elle est composée de deux matériaux de natures différentes (donneur et accepteur) mis en contact entre deux électrodes.

Les électrodes sont choisies de telle sorte que l'on obtienne des contacts ohmiques avec les matériaux organiques. L'ITO est souvent utilisée comme électrode transparente car il présente un contact ohmique avec certains matériaux transporteur de trou (MPC, PTCDA) [28]. L'autre électrode est constituée des métaux comme Al, Ag, Au etc... qui permettent d'obtenir un contact ohmique avec les matériaux de type n [29].

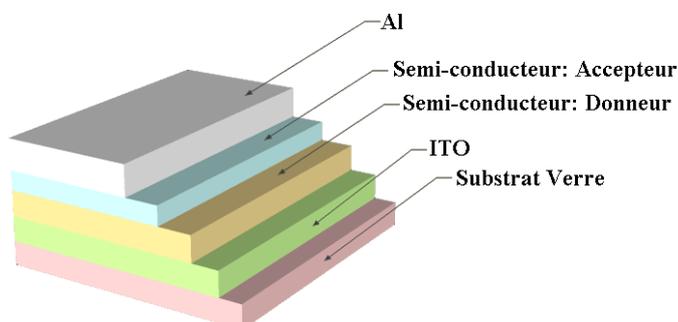


figure I-13: Structure Bicouche.

L'interface entre le donneur et l'accepteur est la zone active pour la conversion photovoltaïque dans ce type de cellule. Une zone de charge d'espace due à la différence des niveaux de Fermi des deux matériaux utilisés crée un champ électrique interne qui permet la

séparation des excitons photogénérés. Les charges libres séparées à cette interface vont migrer vers leurs électrodes respectives : les électrons seront transportés dans l'accepteur vers la cathode et les trous dans le donneur vers l'anode. La V_{CO} maximale que l'on peut obtenir est due à la différence entre le potentiel d'ionisation du donneur et l'affinité électronique de l'accepteur. Cette structure bicouche représente un net progrès par rapport aux diodes Schottky et est à l'origine des dispositifs photovoltaïques organiques actuels.

VII.2.1.a. Structure bicouche à base de petite molécule :

Au début des années 80 les chercheurs ont commencée à développer des cellules photovoltaïques organiques bicouche. Le tableau I-1 montre l'évolution significative des résultats au cours des dernières années. Le fait le plus marquant est la cellule de Tang (1985) qui fut la première à démontrer un rendement de conversion en énergie significatif de 1 % sous éclairage polychromatique à une intensité proche de celle du rayonnement solaire.

| Année | Auteurs | Structure | η (%) | éclairage | Ref |
|-------|--------------------|---|---|---|------|
| 1980 | Y. Harima et al. | ITO/ZnPc/TPyP/Al | 2 | monochromatique (430nm), 10 μ A/cm ² | [30] |
| 1985 | C.W. Tang | ITO/CuPC(30nm)/PTCBI(50 nm)/Ag | 1 | 75 mW/cm ² | [31] |
| 1990 | M. Hiramoto et al. | ITO/Me-PTCDI/H ₂ Pc/Au étudie l'effet d'introduction de gaz (O ₂ , H ₂ ...) | *0,56 (H ₂) *0.34 (NH ₃) | 76 mW/cm ² | [32] |
| 1995 | D. Wöhrle et al. | ITO/D1P(25nm)/ZnPc(50nm)/Au | 0,43 | 100 mW/cm ² | [33] |
| 2000 | Rostalski et al. | ITO/MPP(20 nm)/ZnPc(220 nm)/Au | 0,5% | 82 mW/cm ² | [34] |
| 2001 | Peumans et Forrest | ITO/PEDOT :PSS/CuPc/C ₆₀ /BCP/Al | 3,6% | 150 mW/cm ² | [35] |

tableau I-1 : Etat de l'art de la structure bicouche à base de petite molécule.

VII.2.1.b. Structure bicouches à base de polymères :

De manière générale, ces cellules présentent des faibles rendements de conversion et cela est dû au problème de la recombinaison des porteurs photo-générés. En effet cela se produit quand il y a une forte différence de mobilité pour les trous et les électrons : la mobilité des électrons dans les polymères utilisés est faible par rapport à celle des trous [36].

On peut remarquer qu'une difficulté réside dans la réalisation de structures bicouches polymère/polymère, du fait de la nécessité d'utiliser des solvants « orthogonaux » (le solvant de la seconde couche ne devant pas resolubiliser la première couche de polymère déposée. Souvent on utilise plutôt une couche mixte, d'abord le polymère donneur déposé par la tournette, suivi d'une sublimation de l'accepteur qui est une petite molécule conjuguée (C₆₀).

| Année | Auteurs | Structure | η (%) | Eclairement | Ref |
|-------|-------------------|---------------------|------------|--|------|
| 1993 | Sariciftci et al. | ITO/MEH-PPV/C60/Au | 0,04 | Monochromatique (514 nm) | [37] |
| 1996 | Halls et al. | ITO/MEH-PPV/C60/Al | | Longueur de diffusion excitonique $\approx 7 \pm 1$ nm | [38] |
| 2002 | Breeze et al. | ITO/PBI/M3EH-PPV/Au | 0,71 | 80 mW/cm ² | [39] |

tableau I-2 : Etat de l'art de la structure bicouche à base de polymère.

VII.2.2. Structure à réseau interpénétré

Ce réseau est constitué d'une couche qui est un mélange de deux matériaux organiques, l'un donneur (D) et l'autre accepteur (A), déposée entre deux électrodes : l'une est l'anode (ITO) et l'autre cathode (aluminium) figure I-14.

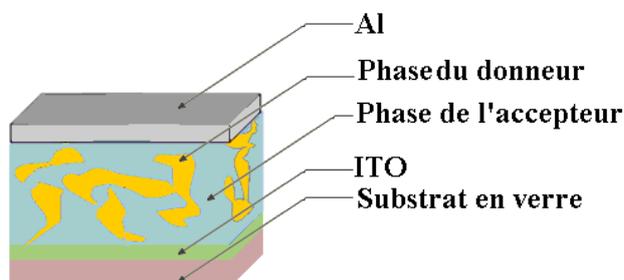


figure I-14: Structure d'une hétérojonction dans le volume.

A cause de la faible longueur de diffusion des excitons dans les matériaux organiques (de l'ordre de la dizaine de nm), la zone active des jonctions pn planaires précédentes est limitée à une faible épaisseur de part et d'autre de l'interface DA, qui limite le rendement de ces jonctions. On utilise le réseau interpénétré pour distribuer l'interface entre le donneur et l'accepteur sur tout le volume de la couche active et avec un contrôle rigoureux de la morphologie du mélange, il est possible d'augmenter le taux de dissociation des excitons [40,41,42].

VII.2.2.a. Cellules solaires à réseau interpénétré

Dans le cas des cellules solaires à base de petites molécules le mélange Phtalocyanine : C₆₀ obtenu par cosublimation des deux matériaux reste le système le plus largement étudié par plusieurs équipes [43, 44, 45, 46] .

L'équipe leader dans ce domaine est celle de Forrest (Université de Princeton), qui a obtenu rendement de 3,5% avec la structure ITO/CuPc:C₆₀(33 nm 1 :1)/C₆₀(10nm)/BCP(7,5 nm)/Ag(100 nm) [47]. Avec l'insertion de couches vierges de CuPc et de C₆₀, le dispositif ainsi réalisé est du type PIN, ce qui améliore le transport des charges vers les électrodes. La structure ITO/CuPc(15nm)/CuPc :C₆₀(10nm 1 :1)/C₆₀(35 nm)/ BCP(10 nm)/Ag(100 nm), permet d'obtenir ainsi un rendement de 5% [48].

Ce concept de jonction PIN est actuellement intensivement développé par Heliatek, une start-up émanant de l'IAPP (Institut of Applied Photo Physics de l'Université de Dresde). Une cellule solaire a été réalisée avec un rendement de 6,07% certifié par le Fraunhofer ISE [49]. Il s'agit d'une cellule tandem (constitué de deux cellules PIN présentant des absorptions complémentaires). Cette annonce fait suite à un autre record précédemment certifié en juin 2009 [50] par le NREL de 5,9% sur une cellule de 2 cm². Les courtes longueurs d'ondes sont absorbées par un oligomère développé conjointement par Heliatek et l'Université d'Ulm, les grandes longueurs d'ondes par un pigment synthétisé par BASF. Ces absorbeurs constituent la zone I intrinsèque de chaque jonction, les zones P et N étant des petites molécules dopées. Il s'agit dans ce cas d'un véritable dopage électronique où les dopants sont co-sublimés avec le matériau de base. Ces dopants proviennent de Novaled, l'autre start-up émanant de l'IAPP, qui est un leader pour le développement des OLEDs. Ces résultats récents montrent tout l'intérêt de la filière des cellules solaires à base de petites molécules organiques.

M. Y. Chan et al. ont également dopé le CuPc et C₆₀ par 6,6,11,12-tetraphénylanthracène (rubrene) [51] et ont réalisé la cellule ITO/ CuPc(10 nm)/50% rubrene :CuPc (10nm)/ 50% rubrene :C₆₀ (10nm)/ C₆₀(30 nm)/BPhen(5 nm)/Al, en obtenant un rendement de 5,58%.

Le mélange d'un polymère conjugué semi-conducteur de type donneur et un semi-conducteur de type accepteur tel que le Buckminsterfullerène, C₆₀, est à l'origine des cellules solaires organiques à réseau interpénétré, et a été observé en 1990 par N.S. Saricifitci et l'équipe de Heeger à l'Université de Santa-Barbara. Ils ont montré que le mélange de

polymère conjugué avec le C₆₀ permet un transfert de charge photo-induit ultrarapide et réversible des électrons du polymère conjugué (l'absorbeur) vers le C₆₀ à l'état solide [52,53].

Brabec et al. ont obtenu une cellule solaire avec un rendement de 3% avec le mélange du polymère conjugué (poly((2-methoxy-5-(2'-ethylhexoxy)-p-phenylene) vinylene) (MEH-PPV) et le C₆₀ [54]. Les électrons photoexcités du MEH-PPV se transfèrent au C₆₀ en des temps inférieurs à la picoseconde après excitation [52,55]. Des résultats similaires sont obtenus par Alem et al, avec la structure interpénétrée constituée de (MEH-PPV) et 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl-(6,6) C₆₁(PCBM) [56].

Une grande avancée dans les performances a été possible en remplaçant le PPV par le poly(3-hexylthiophene) (P3HT) régiorégulier. Ce polymère mélangé avec le PCBM montre une augmentation des performances des cellules solaires après traitement thermique. Cela a été attribué à une modification de la morphologie du polythiophène qui évolue vers des domaines de structure fibrillaire où la mobilité des trous est augmentée [57]. Des rendements de près de 5% ont été obtenus pour ces mélanges [58,59,60], et même de 6.1%, par David L. Carroll et son équipe, après un recuit thermique de la structure composée du mélange P3HT : PCBM et avec une proportion en masse polymère /PCBM de 1 :0,6 [61]. Des nombreuses études menées sur les cellules à base de P3HT-PCBM, il ressort que les performances obtenues dépendent essentiellement de la morphologie de la couche composite, qui doit idéalement présenter des domaines donneurs et accepteurs de l'ordre de la longueur de diffusion des excitons (environ une dizaine de nanomètres), avec l'existence de chemins de percolation entre chaque domaine de même nature pour permettre l'acheminement des charges vers les électrodes. De ce fait les conditions expérimentales, nature du solvant, rapport massique polymère/PCBM, étape de recuit, et même de la cinétique de ségrégation de phase lors de la mise en solution sont des détails importants. Des paramètres tels que la vitesse d'étalement à la tournette, le temps entre chaque étape du protocole de fabrication contribuent également à changer la nature de la morphologie du mélange. Il en résulte une grande difficulté à obtenir des résultats totalement reproductibles.

VII.2.2.b. Les progrès récents

Le système P3HT-PCBM reste limité par deux points principaux :

- Le gap de 1,9 eV du P3HT est trop large et une importante partie du spectre solaire (les grandes longueurs d'ondes) n'est pas absorbée par la cellule photovoltaïque. Il en

résulte une densité de courant en court-circuit qui n'excède guère 12 mA/cm² pour toutes les études citées.

- La V_{co} est également limitée par sa valeur théorique qui ne peut excéder $LUMO_{acc} - HOMO_{don}$, et les meilleures cellules réalisées ne présentent pas de V_{CO} supérieure à 0,7 V.

D'importantes avancées concernent la synthèse de nouveaux matériaux donneurs d'électrons à faible gap, permettant d'élargir le spectre d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes du spectre solaire, et dont les niveaux d'énergie sont mieux adaptés que ceux du P3HT pour former des mélanges avec le PC₆₁BM susceptibles de présenter des tensions en circuit ouvert plus importantes [62]. Toutefois cette diminution du gap optique doit se faire plutôt par l'abaissement de l'énergie de la LUMO du matériau donneur, et si possible de maintenir, voire d'abaisser autant que faire se peut, la HOMO afin de favoriser une grande valeur de la tension en circuit ouvert (qui peut être approximée comme étant la différence entre la LUMO de l'accepteur et la HOMO du donneur). Avec de telles précautions la limite du rendement de conversion en énergie théorique peut être reportée à des valeurs au-delà de 10 % [63].

La synthèse de ces matériaux, résultant d'une approche concertée entre la chimie et la modélisation des dispositifs [63], notamment menée par les groupes de M. Leclerc à l'Université de Laval [62], de Y. Yang à l'Université de Los Angeles [64] ainsi que celui de L.P. Yu à l'Université de Chicago [65], s'avère fructueuse avec des réalisations de dispositifs démontrant une progression significative des records de conversion en énergie. Les réalisations des cellules solaires sont à l'actif des groupes de A.J. Heeger à l'Université de Californie - Santa Barbara (UCSB) et au Gwangju Institute of Technology (South Korea) avec les matériaux issus de l'Université de Laval, avec un rendement certifié NREL de 6% [66], et du groupe de Y. Yang associé à Solarmer avec les matériaux issus de l'Université de Chicago, avec un rendement certifié NREL de 6,77% [67]. Très récemment, cette dernière équipe vient de pulvériser le record avec un rendement de 7,9% [68] certifié NREL, la plus haute performance avérée sur des cellules solaires organiques à ce jour.

Le concept de polymère à faible gap repose sur la réalisation d'un copolymère dont l'unité de base est formée d'un motif riche en électron relié à un deuxième motif accepteur d'électron, entre lesquels se produit un transfert de charge interne.

Toutefois, des précautions doivent être prises, notamment de garder la HOMO à un niveau relativement plus bas que le seuil d'oxydation de l'air (autour de $-5,3$ eV), afin d'obtenir un matériau stable [62].

VIII. Vieillessement, Dissipation et dégradation des cellules photovoltaïques organiques

VIII.1. Introduction

Le but de nos travaux vise à améliorer la stabilité des cellules solaires organiques. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à un aspect de modélisation de la dissipation dans les dispositifs (chapitre IV) et à une solution d'encapsulation de la cellule solaire par sa cathode (chapitre V). Nous présentons dans les paragraphes qui suivent ces deux aspects.

VIII.2. Vieillessement

Bien que les cellules photovoltaïques organiques présentent des avantages sur les cellules photovoltaïques à base de silicium (faible coût, matières illimitées, flexibilité, facilité de mise en œuvre, technologie basse température, grandes surfaces, etc...), elles présentent aussi un inconvénient : la durée de fonctionnement de ces composants est courte, à cause de la faible stabilité des matériaux organiques vis-à-vis de l'humidité et de l'oxygène.

Les études sur la stabilité des cellules photovoltaïques organiques se sont typiquement focalisées sur l'optimisation des couches encapsulantes. Cependant la plupart des technologies peu coûteuses d'encapsulation offrent seulement une protection limitée contre l'attaque de l'eau et de l'oxygène.

La durée de vie des cellules solaires (parfois appelée la demi vie) est le temps que prend le dispositif sous illumination continue pour atteindre la moitié de sa valeur initiale de rendement de conversion. La durée de vie espérée pour les applications peut varier de 5000 heures (applications de niche, sur des appareils nomades), à 20000 heures pour une intégration dans l'habitat. Cela correspond à une période de fonctionnement de plus de 10 ans afin d'obtenir des dispositifs concurrentiels au silicium [8]. Plusieurs mécanismes (figure I-15) peuvent contribuer à la dégradation des cellules solaires [69] :

- Vieillessement intrinsèque des matériaux: c'est le vieillissement du matériau hors exposition à l'eau et à l'oxygène, mais sous éclairage. La dégradation est appelée photolyse.
- Vieillessement extrinsèque des matériaux: O_2 et H_2O peuvent réagir avec les matériaux organiques et les métaux des électrodes. Le principal mécanisme de vieillissement est la photo-oxydation.
- Vieillessement de la cellule: ce vieillissement prend en compte la dégradation des interfaces suite à la mise en contact de matériaux différents (couche active-électrode par exemple) avec pour conséquence la diffusion d'impuretés de part et d'autre de l'interface. Ces dégradations sont en général accélérées en présence de l'eau, de l'oxygène et sous illumination. Une autre cause provient du fonctionnement même du dispositif par le biais de la dissipation thermique dans la cellule solaire (due à l'exposition au soleil et au passage du courant dans la cellule solaire).

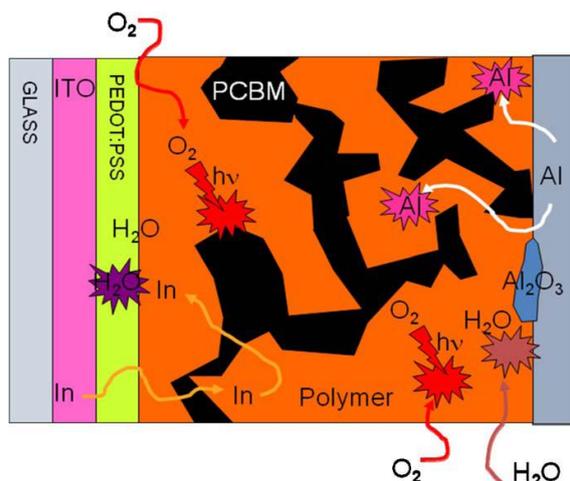


figure I-15: Le processus de dégradation de polymère dans les cellules photovoltaïques organiques [70].

Des trois causes de dégradations évoquées précédemment, les deux premières font l'objet plus particulièrement de travaux développés dans le cadre de la science des matériaux. Dans le cadre du contrat qui fait l'objet de cette étude, les causes du vieillissement intrinsèque et extrinsèque des matériaux sont étudiées par le LPMM de l'Université de Clermont-Ferrand. Nous mentionnerons simplement les travaux de cette équipe sur les mécanismes de dégradation sous illumination des polymères MDMO-PPV et P3HT couramment employés dans les cellules solaires organiques. Les dégradations du MDMO-PPV sont provoquées par une réaction de l'oxygène singulet en présence de lumière sur le groupe latéral ester du MDMO-PPV, le produit de dégradation étant ensuite responsable de l'oxydation du groupe vinyle sur la chaîne du polymère. Il en résulte une coupure de chaîne, d'où une diminution de la longueur de conjugaison de la chaîne, ce qui entraîne une baisse de l'absorption du

matériau [71]. Toutefois ce processus de vieillissement est fortement ralenti lorsque le matériau est mélangé au PCBM, le transfert de charge photo-induit limitant la durée de vie de l'état excité du polymère [72]. Dans le cas du P3HT l'oxydation du groupement latéral hexyle et du noyau thiophénique est constatée [73], mais la photo-stabilité de ce polymère est bien meilleure que celle du MDMO-PPV et elle est aussi nettement améliorée lorsque le P3HT est mélangé avec le PCBM [74]. Des études actuelles portent sur le développement de polymères réticulables de très haute stabilité. Un bon candidat serait le P3CT, un polythiophène thermo-réticulable insoluble, mais avec lequel des jonctions planaires ont pu être réalisées. Ces cellules solaires de performance très modeste montrent une durée de vie exceptionnelle autour de 10000 heures [75].

Nous allons focaliser notre étude bibliographique sur le troisième aspect, qui concerne la dégradation de la cellule solaire et plus particulièrement de ses interfaces.

VIII.2.1. Dégradations des cellules en l'absence d'eau et d'oxygène

Ces causes de dégradation des cellules solaires organiques, en particulier de la couche active, sont dues aux réactions des couches organiques avec la cathode (en aluminium) et avec l'anode (en ITO), en l'absence d'oxygène et d'eau.

VIII.2.1.a. Côté cathode

L'aluminium de la cathode peut réagir fortement avec les molécules de fullerènes et les polymères conjugués, allant jusqu'à créer des liaisons covalentes avec ces matériaux, comme le montre les deux exemples suivants.

J. Nishinaga et al. ont montré que les spectres de photoluminescence de films de C_{60} pur ou dopé par des atomes d'aluminium sont différents (Figure I-15). Dans le cas du C_{60} dopé, un pic à 1,95 eV est caractéristique d'une transition bande à bande HOMO-LUMO qui est normalement interdite du fait de la symétrie de la molécule. Les auteurs en ont déduit que la rupture de symétrie provenait de la formation d'une véritable liaison covalente entre le C_{60} et l'aluminium [76].

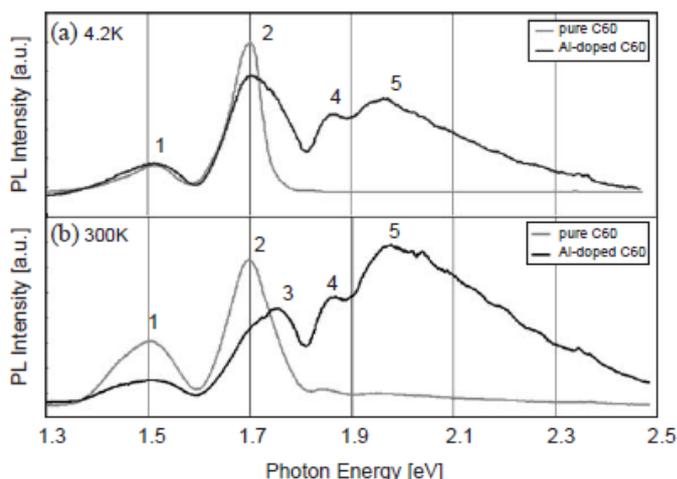


figure I-16: Le spectre PL (photoluminescence) du film C₆₀ pure et les films Al-C₆₀ (a) température 2.4k (b) température ambiante.

M. Lögdlund et J. L. Brédas, ont étudié l'interaction entre l'aluminium et le poly(p-phenylenevinylene) et ses dérivés, et les étapes initiales de formation de l'interface métal/polymère conjugué [77], dans le cas des OLEDs. L'aluminium réagit et forme des liaisons covalentes avec les ponts vinyliques dans le poly(p-phenylenevinylene), le poly(2,5-dimethoxy-p-phenylenevinylene) et le poly(2,5-dialdehyde-p-phenylenevinylene). Dans les trois cas l'aluminium induit des modifications importantes sur les chaînes du polymère. Les auteurs indiquent qu'un transfert d'électron des atomes d'aluminium vers les chaînes de polymère rend le polymère ainsi réduit plus réactif à l'oxygène ou à des traces d'eau pouvant notamment provenir de couches de PEDOT constituant les dispositifs.

VIII.2.1.b. Côté anode

K. Norrman et al. ont étudié l'influence de la couche de PEDOT:PSS sur la dégradation de cellules photovoltaïques organiques dans la structure verre/ITO/PEDOT:PSS/C₁₂-PSV/C₆₀/Al. Ils ont montrés que le PSS qui a un caractère acide migre vers l'interface C₁₂-PSV/C₆₀, où il réagit avec C₁₂-PSV formant des particules de PSS:HBA. Ils ont constatés que la couche C₆₀ est elle aussi très sensible vis à vis de la couche PEDOT:PSS et est vraisemblablement responsable de la production des particules (PSS:HBA). Toutefois les particules détectée par microscopie de fluorescence ne semblent présenter aucune incidence sur les propriétés photovoltaïques des cellules [78]. Un mécanisme possible de dégradation pour le dispositif photovoltaïque en présence d'humidité est la diffusion de l'excès de PSS provenant du PEDOT sur toute l'épaisseur de la couche active.

VIII.2.2. Causes extrinsèques

L'eau et l'oxygène jouent un rôle très important au niveau de la stabilité des cellules photovoltaïques organiques, car ils peuvent réagir aussi bien avec les matériaux organiques et qu'avec les métaux des électrodes. Comme nous allons le voir, O₂ et H₂O diffusent principalement à travers les électrodes (ITO et Al).

VIII.2.2.a. Côté cathode

L'équipe de F.C. Krebs au RISØ (Danemark) a procédé à l'analyse détaillée par spectroscopie de masse SIMS de cellules solaires (avec une couche active soit en MEH-PPV:PCBM, soit en P3HT-PCBM) ayant été exposées à une atmosphère avec une teneur calibrée en isotopes ¹⁸O₂ et H₂¹⁸O, avec ou sans illumination. Il en ressort que l'oxygène atmosphérique diffus à travers la cathode en aluminium, donnant lieu à une augmentation de l'oxygène (¹⁸O₂) dans la couche active près de l'interface. Cette diffusion se fait par des microporosités de la couche d'aluminium. Les faces latérales des dispositifs sont également un lieu de prédilection pour la diffusion des impuretés. Il a été également mis en évidence que l'aluminium ayant diffusé dans la couche active réagit avec les molécules d'oxygène. Cela implique finalement deux mécanismes de dégradation simultanés : (1) photo-oxydation (l'oxygène réagit avec la couche active) (2) photo-réduction (l'aluminium diffuse dans la couche active et réagit avec l'oxygène) [79]. Ces études montrent également que la vapeur d'eau diffuse entre les joints de grains de l'électrode d'aluminium, mais de manière différente : alors que pour l'oxygène la contamination reste confinée à proximité des microporosités à l'interface cathode/couche active, l'eau diffuse dans la totalité du dispositif [80], cette diffusion dégradant toutes les interfaces à l'obscurité ou sous éclairage (atmosphère/Al, Al/Couche active, Couche active/PEDOT:PSS et PEDOT:PSS/ITO). En conclusion l'oxydation provoquée par l'action simultanée de l'oxygène et de l'eau est commune à tout type de cellule, avec ou sans illumination, et il a été établi une échelle de stabilité des couples donneur-accepteur, du plus stable au plus vulnérable selon les conditions d'illumination [81] : P3HT:PCBM (dans l'obscurité) > P3HT:PCBM (sous illumination) > MEH-PPV:PCBM (dans l'obscurité) > MEH-PPV:PCBM (sous illumination).

VIII.2.2.b. Côté anode

Des études ont été menées par K. Kawano et al. sur la durée de vie de cellules photovoltaïques ITO/PEDOT:PSS/MDMO-PPV:PCBM/Al avec ou sans PEDOT:PSS, sans encapsulation, sous atmosphère contrôlée (0% O₂ et plus de 40% RH d'humidité) et à l'obscurité. Ils ont montré que l'exposition à l'air d'une cellule solaire organique, quelle que soit l'illumination, conduit à une dégradation rapide de l'efficacité du dispositif. Les études en fonction des conditions atmosphériques mettent en évidence une dégradation qui résulte de l'exposition du dispositif à l'eau. Les études des cellules avec et sans couche de PEDOT-PSS indiquent que la dégradation est associée à l'absorption d'eau par cette couche. Les mesures de mobilité sur la couche de PEDOT-PSS ont montré que l'effet de l'eau est d'augmenter sa résistance série (figure I-17) sans affecter les mobilités des charge de la couche active. Cette dégradation de la couche PEDOT:PSS semble être non homogène, associée à la formation de zones isolantes ayant pour résultat la diminution de la collecte des trous et donc de l'efficacité du dispositif [82].

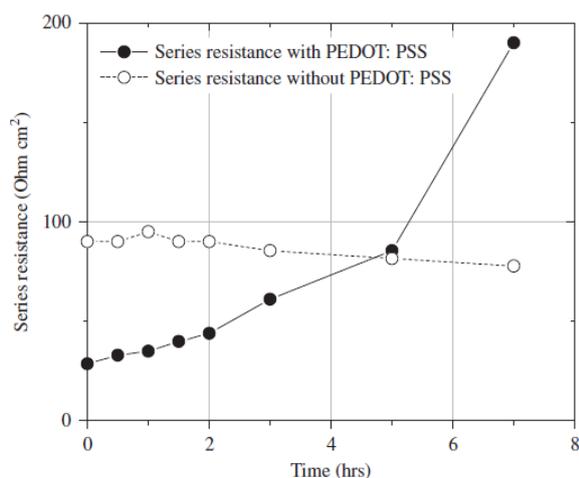


figure I-17: Variation de R_s en fonction de temps avec et sans PEDOT:PSS, sous atmosphère contrôlée (0% O₂ et > 40% RH) et à l'obscurité. La résistance Série est déterminée à partir la pente de la courbe $I(V)$ en V_{oc} [82].

Ainsi l'insertion de couches tampon au niveau de l'anode comme le PEDOT:PSS peut améliorer les performances des cellules organiques, mais parfois au détriment de leur stabilité. Le PEDOT:PSS a une forte capacité d'absorption de la vapeur d'eau de l'environnement et le PSS diffuse très facilement dans les autres couches organique [83].

Une des causes de la dégradation des polymères est également la diffusion d'oxygène provenant de l'ITO (indium-tin-oxide) de l'anode. Ce problème serait résolu par l'intercalation de la couche barrière PEDOT:PSS entre l'ITO et les polymères, mais cet interface ITO/PEDOT:PSS n'est pas stable car l'ITO est très sensible au caractère acide du PSS. Une analyse élémentaire par RBS révèle la diffusion d'atomes d'indium dans la couche

de PEDOT-PSS [84]. Le recuit de cette couche à 100°C sous atmosphère d'azote pendant 2500h conduit à une augmentation de la concentration atomique d'indium de 0,02% à 0,2%, et le suivi de cette concentration sous exposition à l'air conduit à une dégradation plus dramatique de l'interface ITO/PEDOT:PSS : après plusieurs jours à l'air la concentration de l'indium augmente jusqu'à la valeur de saturation de 1,2% (figure I-18).

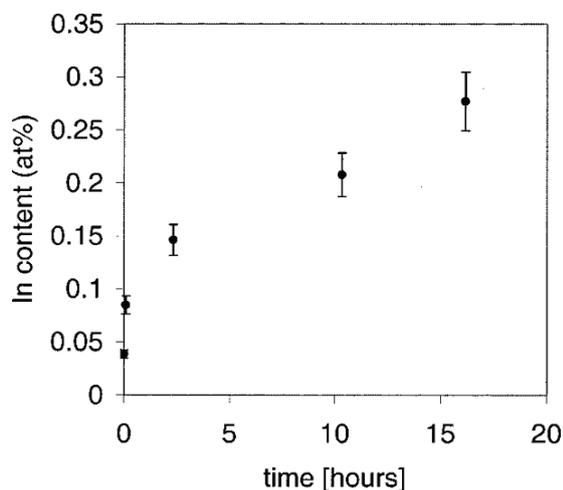


figure I-18: variation de la concentration atomique d'Indium dans le PEDOT:PSS en fonction de temps à l'air libre [84].

M. Girtan et M. Rusu ont réalisé des cellules solaires organiques avec ou sans ITO et des cellules avec ou sans PEDOT :PSS. Ils ont conclu que la diminution du courant de court-circuit J_{CC} des cellules sans ITO est due à la dégradation de la couche PEDOT: PSS ou plus précisément à l'augmentation de la résistivité de ces films. Il est possible que, par encapsulation, les propriétés du PEDOT: PSS pourraient être maintenues [85].

VIII.2.3. Dégradation des cellules sous illumination

Bien que le suivi de l'évolution au cours du temps des caractéristiques I(V) des cellules solaires sous illumination ne permette pas d'obtenir directement des données sur les mécanismes de dégradation des matériaux, c'est toutefois la méthode la plus appropriée pour observer le vieillissement des dispositifs dans leur globalité. C'est principalement cette méthode d'investigation que nous avons choisie dans le cadre de notre étude sur la stabilité des cellules solaires au chapitre V.

L'équipe de T.S. Jones à l'Impérial College a réalisé des cellules à base de petites molécules (ITO/Pentacène(43 nm)/C₆₀(40nm)/BCP(10nm)/Al) et étudié la durée de vie de ces cellules à l'air libre et sous vide (figure I-19). Les auteurs ont conclu qu'il y a deux mécanismes de dégradation : i) une oxydation de la couche active par l'oxygène, responsable de la décroissance du courant photogénéré dans les cellules ii) une dégradation par la lumière indépendamment de la présence d'oxygène [86]. Cette dégradation est due à un effet de recuit

par les UV qui tend à réarranger les molécules de pentacène de telle manière qu'un espacement vide entre l'anode et cette couche détériore le contact. Cette dégradation est toutefois fortement atténuée en utilisant un filtre UV coupant les longueurs d'ondes inférieures à 400 nm lors de l'illumination du dispositif.

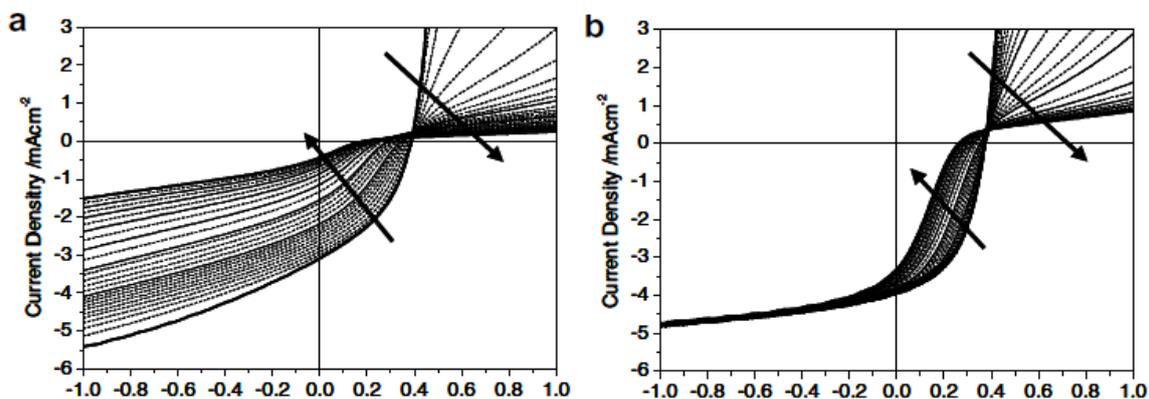


figure I-19: Variation $J(V)$ pour cellule hétérojonction (ITO/Pn(43nm)/C60(40nm)/BCP(10nm)/Al) (a) à l'air (b) sous vide [86].

Dans une étude antérieure et dans le cas de cellules à base de CuPc-C₆₀, la même expérience montre que la variation de $J(V)$ en fonction du temps (120 min sous éclairage continue AM1.5 100mW/cm²) à l'air libre et sous vide (figure I-20) n'est sensible qu'à l'oxygène avec un effet de dégradation de la couche active, mais que l'illumination ne conduit pas à une diminution de rendement [87]. Ces deux études montrent l'importance de la stabilité intrinsèque des matériaux constitutifs de la cellule, la CuPc se montrant beaucoup plus stable que le pentacène [86].

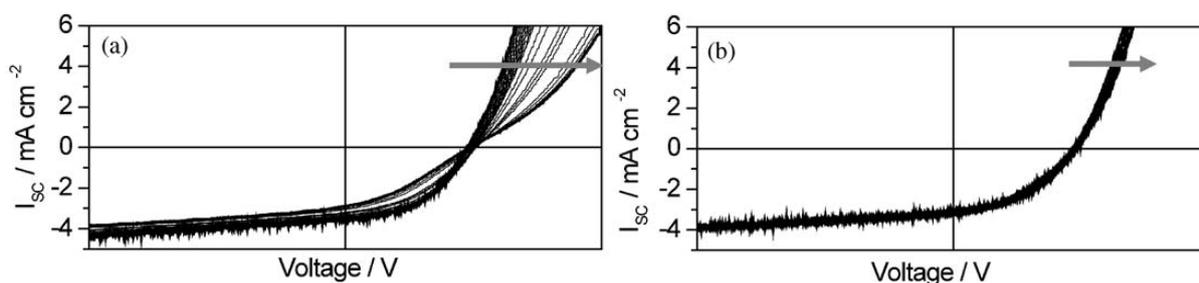


figure I-20: Variation $J(V)$ pour cellule hétérojonction (ITO/CuPc(35nm)/C₆₀(40nm)/BCP(12nm)/Al) (a) à l'air (b) sous vide [87].

Dans le cas des cellules solaires polymères, le groupe de K. Kawano a mesuré la durée de vie sous éclairage (AM1.5 100mW/cm²) et à l'obscurité et sous différentes atmosphères de cellules (ITO/PEDOT-PSS/MDMO-PPV:PCBM/Al) sans encapsulation. L'irradiation par la lumière entraîne une accélération de la dégradation par rapport au comportement dans

l'obscurité, mais la vitesse de dégradation reste insignifiante par rapport à celle observée sous atmosphère ambiante [82].

Ces études montrent bien un vieillissement des cellules solaires sous illumination. Toutefois elles s'avèrent beaucoup plus faciles dans le cas de dispositifs à base de petites molécules, et plus particulièrement les jonctions planaires, du fait d'une structure beaucoup plus reproductible et où les réarrangements morphologiques de la couche active restent bien moins importants que dans le cas des mélanges polymère PCBM [78].

VIII.2.4. Température et test d'accélération:

Comme on vient de le montrer la dégradation des cellules solaires organiques est causée par l'exposition à l'oxygène, l'eau et la lumière. Elle est également accélérée par la température.

Actuellement, la plupart des durées de vie des cellules solaires organiques est de quelques heures à l'air libre et il est possible de les mesurer directement. Dans le cas de cellules solaires plus stables ou encapsulées, la solution est d'utiliser la méthode dite « test d'accélération » (Accelerated testing en anglais).

Cette méthode « test d'accélération » se résume par une augmentation de température ou de différents paramètres qui influencent la durée de vie des cellules photovoltaïques organiques. Quand le processus d'affaiblissement des paramètres photovoltaïques qui est de nature chimique suit une loi de type Arrhenius, la vitesse d'affaiblissement est déterminée par [70]: $K_{\text{deg}} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$ avec, T la température en Kelvin, E_a l'énergie d'activation et A la constante de réaction. Il est évident de dire que cette vitesse K_{deg} dépend essentiellement

de la température et elle peut être exprimé par : $K = \frac{K_{\text{deg}}(T_1)}{K_{\text{deg}}(T_2)} = \exp\left[\frac{E_a}{K_B} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right]$. Le

facteur d'accélération K est le rapport entre la vitesse d'accélération à deux températures (T_1 et T_2) et K_B constant de Boltzmann.

Bien que la méthode « test d'accélération » est probablement la seule méthode à être utilisée pour calculer la durée de vie quand les OPVs sont stables, cette méthode ne permet pas de connaître dans tous le cas comment évolue la dégradation de la cellule sous les conditions normale de travail. Deux mécanismes de dégradation à lier à la température sont:

1. si la température est faible, c'est la dégradation par la lumière UV qui domine,

2. si la température est élevée, c'est le processus de diffusion qui domine.

A titre d'exemple Bettignies et al. ont étudié la durée de vie de cellules solaires à couche active P3HT:PCBM et ont trouvé une diminution de J_{CC} de 15% après 200h de fonctionnement à 60°C. Ils ont utilisé la formule d'Arrhenius pour calculer le facteur de dégradation à 60°C et pour déduire la variation de J_{CC} et du rendement à 25°C d'après la formule : $J_{CC}(t) = J_{CC}(0) \cdot (1 - K_{deg} \cdot t)$. Avec ces calculs un fonctionnement pendant 200 h à 60°C correspond à 1000 h à 25°C [88].

VIII.3. Dissipation

Un des avantages souvent mis en avant des cellules photovoltaïques organiques est la possibilité de réaliser des dispositifs de grande surface du fait de la facilité de mise en œuvre des matériaux plastiques. Beaucoup d'études sont menées sur les différents mécanismes de pertes dans les cellules solaires organiques, mais un peu de travaux concernent les problèmes des grandes surfaces. M. Baldo et al. [89] ont montrés la dégradation des paramètres photovoltaïques en fonction de l'augmentation de la surface, ce problème provenant de la puissance dissipée dans les résistances de contact de dispositifs. Notamment l'électrode en oxyde transparent conducteur présente une conductivité nettement inférieure à celle de la cathode et est en grande partie responsable des pertes dissipatives. Pour remédier à ce problème la solution la plus évidente est d'essayer d'obtenir le meilleur compromis possible conductivité/transmission de cet oxyde transparent conducteur. C'est le but que nous nous sommes assigné d'atteindre au chapitre III où nous dresserons un état de l'art dans ce domaine. Nous relatons seulement ici la modélisation des pertes dissipatives du point de vue de l'électromagnétisme.

La modélisation de l'effet de taille dans les cellules photovoltaïques organiques a déjà été étudiée au laboratoire [90,91]. Elle consiste à étudier la répartition des lignes de courant dans les cellules photovoltaïques organiques (figure I-21), et montre que les paramètres photovoltaïques dépendent fortement de la géométrie de la zone active : ils sont fortement altérés lorsque la longueur de la cellule devient supérieure à ℓ · longueur limite (voir figure I-

20) donnée par l'équation suivante : $\frac{R^W}{3} \ell^2 \ll \frac{V_{max}}{J_{max}}$, où R^W est la résistance carré de l'ITO,

$V_{max} \approx V_{charge}$ et J_{max} sont la tension et la densité de courant délivrées à la charge extérieure autour du point de fonctionnement en puissance maximale. Dans le cas de cellules à base de

petites molécules prises en exemple lors de cette étude ($V_{\max} = 0,4 \text{ V}$ et $J_{\max} \approx 4 \text{ mA/cm}^2$ et $R^w = 30 \Omega/\square$), cette longueur limite est de l'ordre de 1 cm.

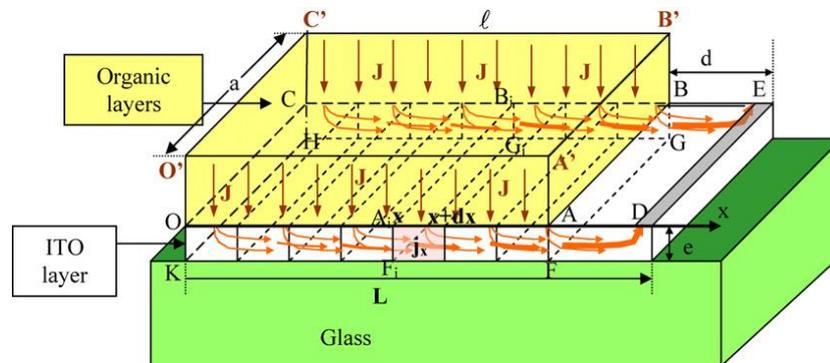


figure I-21: Géométrie d'une cellule photovoltaïque organique [90].

Les calculs s'appuient sur l'hypothèse d'une seule ligne de collecte du courant acheminé par l'électrode (à la droite du dispositif figure I-21), le flux de courant photogénéré sortant de la couche active est uniforme sur l'aire $OABC$, tandis que dans la couche d'ITO la section des tubes de courant est définie par le rectangle $A_i B_i G_i F_i$ pour le flux de courant sortant. La valeur limite de la longueur de la cellule est calculée en imposant que la puissance dissipée dans l'électrode ne doit pas excéder 10 % de la puissance utile. D'une manière plus simple, cet effet provient de la configuration planaire des dispositifs, où l'on peut s'apercevoir que la section parallèle au plan de la couche active où circule le courant photogénéré est de l'ordre du cm^2 , alors que la section de l'électrode perpendiculaire au plan du composant où circule ce même courant extrait vers le circuit extérieur, est en général de 5 à 6 ordres de grandeur inférieure (du fait à la faible épaisseur d'une centaine de nanomètres de cette électrode). Il en résulte donc une densité de courant dans l'électrode d'extraction supérieure de 5 à 6 ordres de grandeurs à celle existant dans la couche active, qui n'est pas compensée par une conductivité suffisante de l'électrode, d'où l'importance des pertes dissipatives. Il ressort de cette étude que la puissance dissipée dans l'électrode ne dépend pas de la largeur de la cellule mais seulement de sa longueur.

Une autre étude sur la dissipation par l'électrode d'ITO a été menée par S. Choi et al [92], dans le cas d'une cellule photovoltaïque de grande surface à base de pentacène/ C_{60} , en tenant compte de la globalité de la résistance série (électrodes plus couche active):

$P_R = R_S A J_{\max}^2$ où A est la surface du couche active et R_S la résistance série. D'après la figure

I-22-a- la perte de puissance est : $P_R = P_{ITO} + P_{organique} + P_{contacts} + P_{Al}$ avec :

- $P_{ITO} = \frac{1}{\alpha} J_{\max}^2 L^2 R_{\text{sheet-ITO}}$ où α est déterminé par le nombre de lignes de collecte du courant, L est la longueur de la couche active et $R_{\text{sheet-ITO}}$ est la résistance carré de l'ITO.
- $P_{\text{organique}} = J_{\max}^2 (\rho_{\text{pentacene}} t_{\text{pentacene}} + \rho_{C60} t_{C60})$ avec ρ la résistivité et t l'épaisseur du semi-conducteur organique.
- P_{contacts} est la perte de la puissance dans l'interface organique/métal et organique/organique, indépendante de la surface de la couche active car le courant et suivant l'axe vertical.
- P_{Al} est la puissance perdue dans l'aluminium, négligeable devant P_{ITO} car la résistivité de l'Al est très petite devant celle de l'ITO.

Alors $R_S A = \frac{P_R}{J_{\max}^2} = \frac{1}{\alpha} L^2 R_{\text{sheet-ITO}} + (t_{\text{pentacene}} \rho_{\text{pentacene}} + t_{C60} \rho_{C60})$, et les auteurs concluent,

comme nous l'avons également publié [90] que la puissance dissipée ne dépend que de la longueur de la cellule et que pour réduire la puissance perdue il faut diminuer la résistance carré de l'ITO.

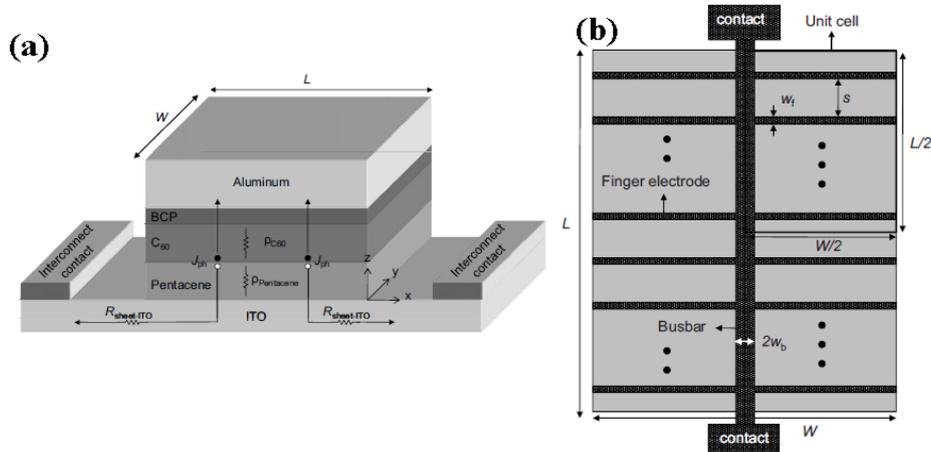


figure I-22: (a) description du courant dans la cellule organique (b) cellule de grande surface avec le réseau métallique [92].

La solution proposée par S. Choi et al. [99] pour diminuer la perte de puissance est d'intégrer un réseau métallique (d'épaisseur 3,4µm) sur l'ITO avec une couche d'isolation (silicone) pour éviter les courts-circuits. Le réseau métallique est formé de doigts (finger) et d'un bras (busbar) qui est relié directement au contact extérieur (figure I-22-b). L'équation de la puissance perdue est : $P_R^{grid} = P_{ITO}^{grid} + P_{\text{organique}} + P_{\text{contact}} + P_{Al} + P_{\text{finger}} + P_{\text{busbar}}$

- $P_{ITO}^{grid} = \frac{1}{12} R_{sheet-ITO} s^2 J_{max}^2$ est la puissance perdue dans l'ITO avec le réseau (grid) où s est la distance entre les doigts (finger).
- $P_{finger} = \frac{1}{12} W^2 R_{smf} \frac{s}{w_f} J_{max}^2$ est la puissance perdue dans un doigt (finger) où R_{smf} est la résistance carrée du doigt (finger) et w_f est la largeur du doigt.
- $P_{busbar} = \frac{1}{24} L^2 W \frac{R_{smb}}{wb} J_{max}^2$ est la puissance perdue dans le bras (busbar) où R_{smb} est la résistance carrée de bras et w_b est la largeur du bras.
- $P_{contact} = r_{specific} \frac{s}{w_f} J_{max}^2$ est la puissance perdue entre le contact de l'ITO avec le réseau où $r_{specific}$ est la résistance de contact entre l'ITO et le réseau.

Enfin la résistance série du réseau est :

$$R_s^{grid} A = \frac{1}{12} s^2 R_{sheet-ITO} + (t_{pentacene} \rho_{pentacene} + t_{C60} \rho_{C60}) + r_{specific} \frac{s}{w_f} + \frac{1}{12} W^2 R_{smf} \frac{s}{w_f} + \frac{1}{24} L^2 W \frac{R_{smb}}{wb}$$

Par comparaison entre $R_s A$ (sans réseau) et $R_s^{grid} A$ (avec réseau), la résistance de l'ITO dépend de « s », la distance entre les doigts, et ne dépend plus de L , et dépend de R_{smf} et R_{smb} égales à la résistance carrée du métal (faible résistivité). Le réseau métallique réduit la résistance série et donc la puissance perdue dans la cellule photovoltaïque par rapport aux simples cellules (sans réseau). Le rendement de cellule de 7cm^2 de surface de couche active à base de Pn/C₆₀ est ainsi augmenté de 0,41% à 0,77%.

VIII.4. Encapsulation

Comme nous l'avons exposé tout au long de ce chapitre, les cellules photovoltaïques organiques ne sont pas stables à l'air, d'où la nécessité de les encapsuler, pour empêcher le contact direct des matériaux organiques avec l'air ambiant. Deux types de dégradations des matériaux organiques (vue dans le paragraphe précédent §VII.1) peuvent être atténués par des solutions technologiques:

- 1) L'encapsulation : pour éliminer la diffusion de l'oxygène et de l'eau à travers l'interface Couche-Active/Electrode.
- 2) Les couches barrières : pour empêcher les réactions entre les électrodes et la couche organique.

VIII.4.1. Encapsulation

L'encapsulation des cellules solaires organiques par des couches barrières dépasse le cadre de notre travail pour lequel nous nous sommes assigné de réaliser des dispositifs auto-protégés par leur cathode. Nous dressons toutefois un aperçu de ce sujet. Différentes techniques d'encapsulation des cellules solaires organiques sont utilisées pour éviter le contact entre l'air ambiant et la couche organique. La protection des dispositifs organique fait l'objet de recherches intensives, avec des solutions abouties notamment pour la réalisation d'écrans OLEDs. Toutefois les solutions envisagées dans le cas des OLEDs ne sont en général pas transposables aux cellules solaires organiques pour deux raisons principales:

- la première est que les couches barrières employées dans le cas des OLEDs sont coûteuses, ce qui n'est pas pénalisant pour des produits à haute valeur technologique ajoutée tels que les écrans et les afficheurs, mais n'est pas concevable dans le cas des cellules solaires qui doivent rester un produit bas coût,
- les surfaces envisagées pour les panneaux solaires sont beaucoup plus importantes que celles des produits à base d'OLEDs,

Tout d'abord il est nécessaire de connaître les ordres de grandeur des perméabilités à l'eau et à l'oxygène acceptables pour avoir une protection efficace. Les valeurs communément admises pour obtenir une durée de vie de 10000 heures sont pour la vapeur d'eau de $10^{-6} \text{ g.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$ et pour l'oxygène de $10^{-3} \text{ cm}^3.\text{m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$. Pour situer la difficulté de trouver une barrière efficace, il faut savoir que les meilleures protections plastiques (pour l'emballage alimentaire) ont des valeurs de perméabilités à l'eau plus importantes de 5 ordres de grandeur, et plus importantes de 2 ordres de grandeur pour la perméabilité à l' O_2 [93].

D'une manière générale il faut distinguer au départ la fonction de la cellule à protéger. Si cette cellule est réalisée sur un substrat rigide (le verre), la solution la plus simple reste d'utiliser une protection également en verre, qui constitue encore aujourd'hui la couche barrière la plus efficace. Cette lame de verre protectrice est collée sur la cellule à l'aide d'une résine époxy [94,95]. Le problème reste toutefois entier si l'on utilise un substrat souple. On

va présenter dans ce paragraphe quelques techniques génériques employées dans le cas des substrats souples.

En 2006 l'équipe de N.S. Sariciftci [93] a présenté une technique d'encapsulation des cellules photovoltaïques organiques à base de MDMO-PPV:PCBM. Cette technique consiste à sceller une barrière flexible (le même matériau que le substrat) au-dessus de la cathode à l'aide d'une résine époxy (figure I-23 –a et b-). Cette barrière souple est une multicouche organique-inorganique PEN/(SiO_x/PEN)*5, développée par Novaplasma (start-up du Canada), d'une épaisseur de 500 nm pour une transmission dans le visible d'environ 85 %. L'efficacité de ces multicouches développées initialement au Pacific Northwest National Laboratory (USA) est fondée sur un concept décrit par J.D. Affinito [96] : l'effet barrière est attribué aux fines couches d'oxyde, alors que les couches polymères intercalées entre ces couches d'oxyde permettent de décorréliser les défauts inhérents aux oxydes (porosités dues à des dislocations, lacunes...). Les impuretés diffusantes doivent ainsi parcourir un chemin bien plus important que l'épaisseur réelle de la couche barrière pour atteindre le dispositif. Des couches hyper-barrières reposant sur ce principe sont actuellement développées par la société Vitex aux USA sous l'appellation commerciale Barix™ [97].

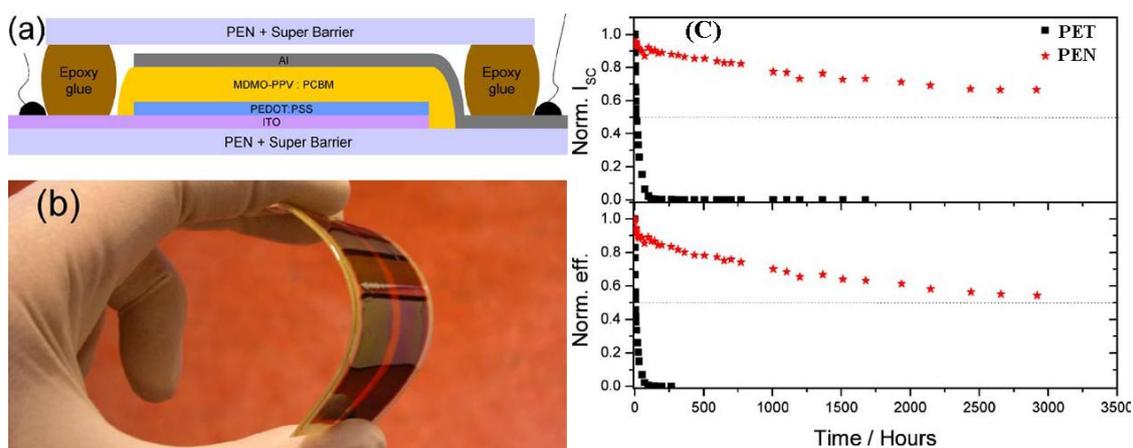


figure I-23: (a) Coupe transversal de la cellule étudiée, (b) Image de la flexibilité de cellule, (c) Valeur normalisée de η et I_{sc} de cellule encapsulé [93].

Deux cellules, l'une encapsulée par du poly(éthylène téréphtalate) (PET) et l'autre avec l'hyper-barrière sur un substrat poly(éthylène naphthalate) (PEN) ont été soumises à une illumination constante. Pour la cellule encapsulée par l'hyper-barrière la durée de vie est de 3000 h, comparée à 6h pour la cellule encapsulé par PET (figure I-23-c-).

Les mêmes auteurs ont par la suite étudié la durée de vie de cellules à couche active P3HT-PCBM de grande surface (des modules de 2 ou 3 cellules en série, avec une surface de couche active de 11 cm²) avec la même barrière. Une durée de vie de 6000 heure a pu être

ainsi obtenue, similaire à celle obtenue avec une encapsulation rigide entre deux lames de verre [95,98]. Toutefois, comme nous l'avons remarqué en introduction à ce paragraphe, les multicouches doivent être simplifiées afin d'obtenir un produit bas coût. Une des avancées actuellement suggérée est de n'utiliser qu'une seule couche d'oxyde très dense et sans défauts obtenue par ALD (acronyme anglais pour atomic layer deposition), combinée à une seule couche organique qui protège cet oxyde dense. Un tel système a été développé à Georgia Tech [99] et présente la structure tricouches SiO_x 100 nm (ou SiN_x) déposé par PECVD/ Al_2O_3 10 à 50 nm déposé par ALD/parylène 1 μm déposé par VDP (Vapor deposition polymerization, technique de dépôt souvent référencée comme CVD des polymères). La couche tampon d'oxyde ou de nitrure de silicium a pour rôle d'aplanir la surface du dispositif, l'effet barrière est obtenue par la couche d'alumine dense, elle-même protégée par la couche de parylène. Une perméabilité comparable à une hyper-barrière (perméabilité à la vapeur d'eau de $2 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{jour}^{-1}$) a pu être mesurée par test d'oxydation d'une couche de calcium. Avec cette encapsulation les auteurs ont réalisé une cellule solaire ITO/pentacene/ C_{60} /BCP/Al présentant un rendement de 3,4% au départ, légèrement amélioré par le recuit dû à la température de dépôt de 110°C . La durée de vie finalement obtenue est supérieure à 5000 heures (figure I-24) Les résultats sont encourageants mais il reste à évaluer la potentialité du procédé d'ALD dans le cas des grandes surfaces.

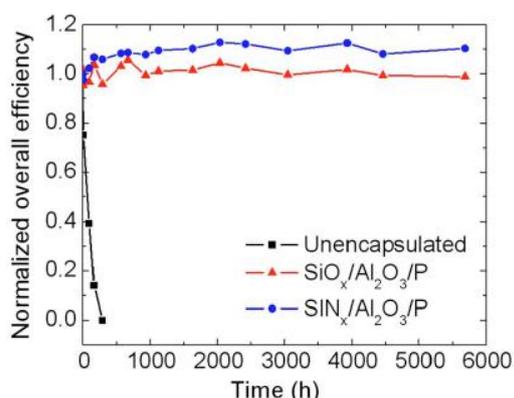


figure I-24 : Evolution du rendement de conversion en énergie de cellules ITO/pentacene/ C_{60} /BCP/Al avec ou sans encapsulation [99].

A l'échelle du laboratoire, F.C. Krebs a détaillé un prototype d'encapsulation de cellule photovoltaïque organique susceptible de permettre le transfert de cellules sans avoir de dégradations trop importantes [100]. Cette technique consiste à préparer une cellule entre deux substrats de verre on utilisant l'époxy « Perperg » (figure I-25-a-), puis de la sceller dans une ampoule de verre sous vide avec un report des contacts électriques à travers des passages étanches (figure I-25-b-).

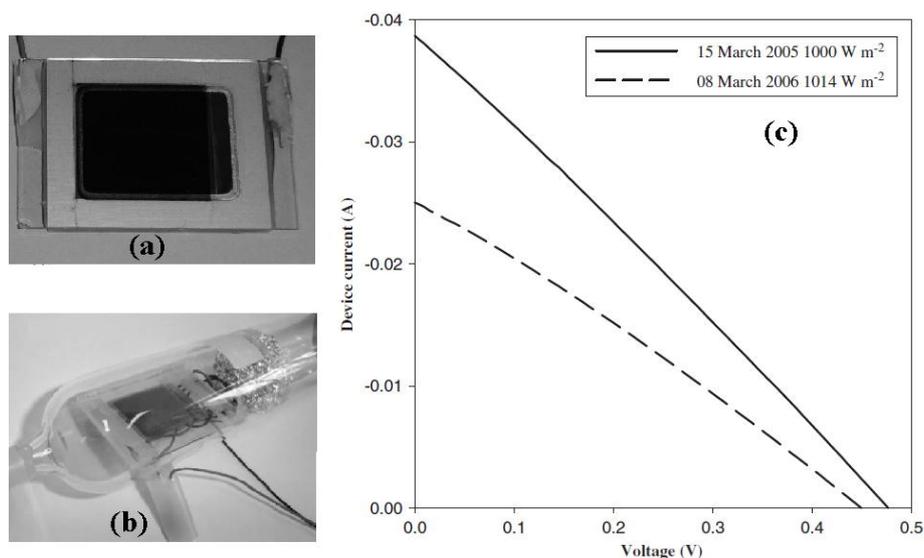


figure I-25: (a) Cellule encapsule, (b) ampoule verre sous vide avec le passage étanche, (c) Courbe $I(V)$ après un an d'éclairement discontinu.

La comparaison des paramètres photovoltaïques initiaux (15 mars 2005 : $V_{OC} = 0.475V$, $I_{SC} = 3,87mA/cm^2$, $FF = 0,264$ et $\eta = 0,48\%$) avec les paramètres obtenus après un an d'éclairement ($100 mW/cm^2$) discontinu (08 mars 2006 : $V_{OC} = 0,445V$, $I_{SC} = 2,5mA/cm^2$, $FF = 0,278$ et $\eta = 0,31\%$), montre qu'il y a seulement une réduction de 35% entre les deux valeurs (figure I-25-C-).

VIII.4.2. Couche tampon entre la couche active et les électrodes

La couche tampon est une fine couche (dans la plupart des cas) insérée entre l'électrode et la couche organique dans différents dispositifs organique (OLED, OPVs ...). Elle permet d'augmenter la stabilité des OPVs en empêchant la réaction chimique entre la cathode en aluminium et la couche organique et d'éviter la pénétration des atomes d'aluminium dans la couche active. Initialement ces couches ont été employées pour limiter la diffusion des excitons vers la cathode (cas du BCP pour les cellules à base de CuPc-C₆₀ [35]) ou en tant que couche dipolaire pour faciliter l'extraction des charges (cas du LiF pour les cellules P3HT-PCBM [101]).

VIII.4.2.a. Couches tampons de BCP et de TPBI

H.R. Wu et al. ont comparé la durée de vie de cellules à base de CuPc/C₆₀ avec deux couches tampons différentes à la cathode: le BCP et 1,3,5-tri(2-N-phenylbenzimidazolyl) benzène (TPBI). Ils ont trouvé que le TPBI est plus stable que le BCP, car celui-ci a tendance à cristalliser dans l'atmosphère. Cette cristallisation du BCP a 2 effets sur le C₆₀: (1) le

transport des électrons photogénérés est plus difficile à travers cette couche cristallisée, (2) elle facilite la diffusion de O_2 dans le C_{60} en induisant des pièges pour les électrons. Dans le cas de la couche tampon TPBI les électrons générés atteignent plus facilement la cathode en raison de la forte mobilité des porteurs dans le TPBI. Toutefois cette couche tampon n'empêche pas la diffusion de l'oxygène vers la couche active [102].

VIII.4.2.b. Couche tampon en Alq3

Plusieurs équipes utilisent l'Alq3 comme couche tampon insérée entre la couche de C_{60} et la cathode. Comme les niveaux LUMO et HOMO de l'Alq3 sont plus élevés que ceux du C_{60} , il est possible que l'Alq3 agisse comme couche de blocage des excitons.

Q. L. Song et al. ont montré que le BCP se dégrade beaucoup plus rapidement que la couche tampon Alq3 en présence de l'oxygène et de l'eau (figure I-26), d'après les mesures de la variation des paramètres photovoltaïques à l'air ambiant et sous boîte à gants [103]. Il est important de noter dans cette comparaison entre le BCP et l'Alq3 que la durée de vie du dispositif est multipliée par un facteur 100 lorsque la couche tampon Alq3 est employée.

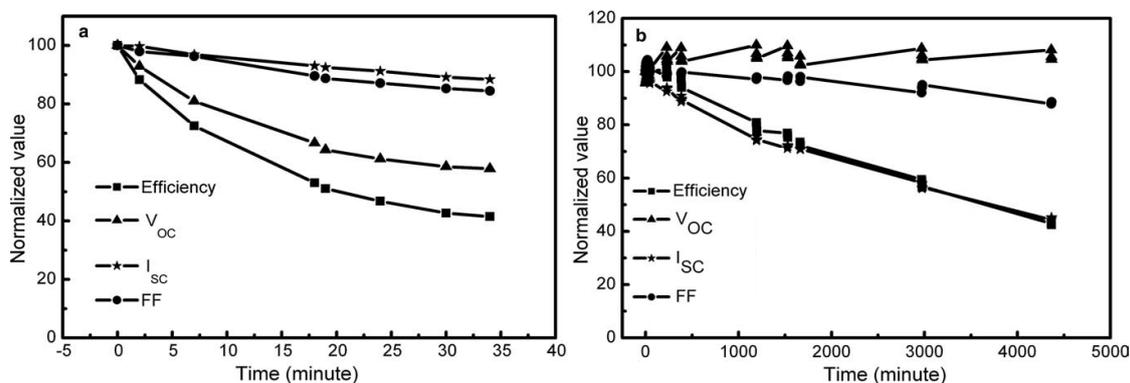


figure I-26: Dégradation de cellule ITO/CuPc(31 nm)/C60(31 nm)/(couche tampon)/Al à l'air ambiant (a) avec BCP et (b) avec Alq3.

La couche tampon d'Alq3 a été employée par P. Vivo et al. avec le double objectif d'utiliser une cathode en or beaucoup moins réactive à l'air ambiant que l'aluminium et de bloquer la diffusion d'atomes de cette cathode, ainsi que l'oxygène et l'eau vers les couches organiques. Ils ont augmenté la durée de vie à l'air ambiant de cellules OPVs à couche active CuPc/ C_{60} d'un facteur 60 par rapport aux cellules sans Alq3 et avec une cathode d'aluminium (7 semaines dans le cas d'Al et 61 h pour la cathode d'Al) [104]. Le rôle d'Alq3 est de réduire le travail de sortie de l'or, ce qui facilite l'extraction des électrons par cette cathode.

VIII.4.2.c. Structure inversée (Couche tampon C₆₀) :

Il est intéressant au niveau de la stabilité de faire des cellules de structure inversée, l'anode étant plus stable à l'air que la cathode du fait que son travail de sortie est plus élevé [105]. Pour les cellules photovoltaïques organiques à base de CuPc:C₆₀, l'un des plus importants facteurs de dégradation est la pénétration de l'oxygène directement dans le C₆₀ dans la structure classique conventionnelle (ITO/CuPc/C₆₀/couche tampon/Métal). Dans la structure inversée (ITO/Alq3/C₆₀/CuPc/C₆₀/Métal), où l'ITO fait office de cathode, l'oxygène pénètre d'abord la couche de CuPc puis le C₆₀. Donc le temps pour que l'oxygène diffuse vers la couche de C₆₀ est retardé en présence de la couche CuPc [106,107].

Il est alors nécessaire d'insérer une couche d'Alq3 (2 nm) entre la couche de C₆₀ et l'ITO pour réduire le travail de sortie de l'ITO (qui fait office de cathode) ce qui améliore la performance de la cellule inversée. Dans ce type de cellule l'évolution du rendement en fonction du temps montre qu'il y a d'abord augmentation d'environ 10% de ce rendement due au dopage de CuPc par l'oxygène durant les premières heures de fonctionnement, puis une diminution progressive de ce rendement. Cette diminution de rendement est due à [100,108]:

1. La diminution de V_{CO} si l'anode de la cellule est une métallisation or
2. La diminution de I_{SC} si l'anode de la cellule est une métallisation aluminium

VIII.4.2.d. Couche tampon TiO_x

L'utilisation d'un oxyde semi conducteur inorganique comme l'oxyde de titane (TiO_x) peut être une solution intéressante. Cet oxyde est en effet très stable en présence d'air ou d'humidité et présente également l'avantage d'être transparent dans la région visible du spectre.

Plusieurs équipes [109,110] ont inséré une couche de TiO₂ (remplaçant la couche de PEDOT-PSS) entre la couche active et l'anode pour réduire le risque de diffusion d'indium dans le polymère conjugué. Avec cette couche TiO₂ au-dessus de l'ITO, ils ont amélioré tous les paramètres photovoltaïques ainsi que le vieillissement.

La couche de TiO_x située entre la cathode d'Al et le polymère conjugué constitue une couche interfaciale de protection dans le cas et où cette couche est un isolant de faible épaisseur. L'équipe de K. Lee a montré que la couche interfaciale de TiO_x a deux rôles dans les dispositifs organiques :

- Amélioration de la durée de vie des dispositifs organiques (OLED et Cellule photovoltaïque organique) à l'air libre, grâce la stabilité de TiO_x par rapport à l'oxygène et l'eau [111].
- Amélioration de paramètres photovoltaïques (avec couche TiO_x : $I_{SC} = 11,1 \text{ mA/cm}^2$, $V_{OC} = 0,61 \text{ V}$, $FF = 0,66$ et $\eta = 5\%$; sans couche TiO_x : $I_{SC} = 7,5 \text{ mA/cm}^2$, $V_{OC} = 0,51 \text{ V}$, $FF = 0,54$ et $\eta = 2,3\%$). Le spectre d'IPCE (figure I-27) montre un rendement quantique externe plus important pour la cellule avec TiO_x , cette couche devant jouer le rôle de confinement optique dans la couche active [112]. On peut également noter que l'oxyde de titane employé est sous stœchiométrique et fait office de piège pour l'oxygène diffusant à travers la cathode.

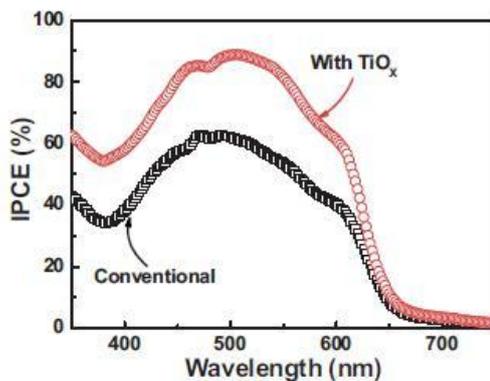


figure I-27: IPCE des cellules ITO/PEDOT-PSS/P3HT:PCBM/(avec et sans)TiO_x [112].

VIII.4.2.e. Couche tampon : LiF

Finalement la couche tampon la plus utilisée est une couche très fine ($\approx 1 \text{ nm}$) de LiF. Plusieurs mécanismes de fonctionnement du LiF ont été proposés [113] :

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

Toutefois la faible épaisseur requise pour cette couche rend sa croissance difficilement contrôlable, au détriment de la reproductibilité des dispositifs.

IX. Stratégie de notre laboratoire

L'équipe Optoélectronique/Electronique Plastique (OptoPlast) est impliquée dans la recherche expérimentale et amont sur l'électronique organique, depuis la réalisation technologique des dispositifs et leur caractérisation optoélectronique, jusqu'à la modélisation de leurs propriétés physiques. Les trois briques de base étudiées sont les diodes électroluminescentes (OLEDs), les transistors organiques (OFETs) et les cellules solaires organiques (OPVs). Le groupe s'est spécialisé dans la mise au point de procédés innovants de fabrication faisant notamment intervenir des faisceaux d'ions (pulvérisation ionique IBS, dépôts assistés par faisceaux d'ions IBAD) ainsi que la croissance de couches organiques par CVD). Des modèles physiques décrivant le fonctionnement des dispositifs sont finalement étudiés.

Par rapport aux cellules solaires la stratégie de notre équipe consiste à résoudre deux problèmes: l'efficacité des dispositifs et leur stabilité.

i - Efficacité :

Les premiers résultats obtenus dans notre laboratoire par B. Brousse [114] dans le domaine des OPVs étaient basés sur des cellules à couche active à base de petites molécules [46, 115].

Les travaux d'optimisation poursuivis avec le couple CuPc-C₆₀ par W. Hojeij [91] ont conduit à la structure finale optimisée ITO(100nm)/ PEDOT:PSS(30 nm)/ CuPc(25 nm)/ C₆₀(40 nm)/ BCP(2,5 nm)/Al qui a donné comme résultats $V_{OC} = 0,47V$, $J_{CC} = 7,63 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 0,4$ et $\eta = 1,73\%$ sous éclairement de 100 mW/cm^2 .

Les cellules solaires organiques à hétérojonction volumique à base de polythiophène et de fullerènes (P3HT:PCBM) ont été réalisées par R. Radbeh [116]. Elle a optimisé l'effet de recuit avant et après la métallisation des dispositifs, la formulation des mélanges composites P3HT:PCBM, et l'effet des nanotubes de carbone sur le mélange P3HT:PCBM. La structure finale obtenue par R. Radbeh est : ITO/PEDOT-PSS(30nm)/P3HT(30mg):PCBM(24mg)/Al recuite à 100°C pendant 10 minutes après une métallisation lente (15 nm/min) par la technique IBAD (Ion Beam Assisted Deposition). Les paramètres photovoltaïques obtenus pour cette structure ont donné $\eta = 6,6\%$ et $FF = 0,41$ sous éclairement de 100 mW/cm^2 pour le meilleur dispositif.

ii - Stabilité

Les travaux concernant la stabilité de cellules photovoltaïques organiques à base de CuPc:C₆₀ ont été menés par M. Chakaroun [117]. Il a montré que les dispositifs organiques avec une cathode déposée avec l'assistance d'un faisceau d'ions présentent des paramètres photovoltaïques améliorés et que ce procédé de métallisation limite les phénomènes de dégradation. M. Chakaroun il a ainsi réalisé une cellule avec la structure ITO/ PEDOT:PSS(30nm)/ CuPc(25nm)/ C₆₀(40nm)/ BCP(2,5nm)/ Al, la cathode étant déposée avec l'assistance ionique. La meilleure cellule obtenue montre un rendement de 1,3%, et une durée de vie 30 fois plus grande que celle d'une cellule de même structure avec une cathode d'aluminium classique.

Dans la continuité des travaux précédents, et en partant de la structure optimisée (ITO(100nm)/ PEDOT:PSS(30 nm)/ CuPc(25 nm)/ C₆₀(40 nm)/ BCP(2,5 nm)/Al), mon travail de thèse a consisté à résoudre les problèmes de stabilité des cellules photovoltaïques organiques causés par la diffusion de l'oxygène et de la vapeur d'eau à travers l'interface organique/aluminium. Cela m'a amené à considérer une nouvelle architecture de cellule solaire où la cathode fait office de couche de protection. L'optimisation de cette architecture m'a conduit à résoudre un autre problème important, celui de la dissipation dans les cellules solaires. Les solutions envisagées impliquent des anodes et des couches actives organiques dont les géométries particulières nécessitent l'emploi d'une méthode de croissance à travers des masques. La technologie IBS se prête bien à cette contrainte pour la croissance de l'ITO, ainsi que l'utilisation de couches actives à base de petites molécules organiques déposées par sublimation. Toutefois les cellules solaires à base de petites molécules organiques ne donnent pas au laboratoire de rendements comparables à ceux obtenus avec des cellules P3HT-PCBM. Rappelons que le but de notre travail concerne essentiellement la stabilité des dispositifs et non leur efficacité.

X. Référence bibliographiques du « chapitre I »

-
- 1 - A. MOLITON, « Optoélectronique moléculaire et polymère : des concepts aux composants », Chapitre 3 : « Structure électronique et structure de bande des solides organiques parfaits », Springer-Verlag, Paris, 2003, 69-83
 - 2 - jcboulay.free.fr/astro/sommaire/astronomie/univers/galaxie/etoile/systeme_solaire/soleil/page_soleil.htm
 - 3 - A. MOLITON, B. RATIER, J.J. SIMON, F. MONESTIER, “Les cellules solaires organiques: intérêt, principe de fonctionnement et modélisations”, Revue de l'Electricité et de l'électronique, Dossier Nanosciences et Radioélectricité, 8 (2007) 66.
 - 4- A. Moliton, R. Antony, B. Lucas, B. Ratier, R. Hiorns, Series in Applied physic, Tome 6, Chapter 11 « Progress in organique Optoelectronics ».
 - 5- P. Peumans, A. Yakimov, S.R. Forrest, J Appl Phys 93 :3693(2003).
 - 6- A. Moliton, propriété électriques et optiques des polymères, conference JIREC, mai 2006, Strasbourg-France.
 - 7- S.M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, Wiley, 1981.
 - 8- J.M. NUNZI, Comptes Rendus Physique, Vol3, pp. 523-542, 2002.
 - 9- K. Petritsch, « organic solar cell architectures » thèse d'université Graz, 2000.
 - 10- Heimer, T. A., Bignozzi, C. A. and Meyer, G. J., J. Phys. Chem., 1993.97, 11987.
 - 11- J. A. Hauch, P. Schilinsky, S. A. Choulis, R. Childers, M. Biele, C. J. Brabec, Solar Energy Materials & Solar Cells 92 (2008) 727–731.
 - R. Steim, P. Schilinsky, S. A. Choulis, C. J. Brabec, Solar Energy Materials & Solar Cells 93 (2009) 1963–1967.
 - B. Zimmermann, M. Glatthaar, M. Niggemann, M.K. Riede, A. Hinsch, A. Gombert, Solar Energy Materials & Solar Cells 91 (2007) 374–378
 - F. C. Krebs, Solar Energy Materials & Solar Cells 93 (2009) 465–475.
 - R. Tipnis, J. B. Kopf, S. Jia, J. Krieger, S. Li, M. Storch, D. Laird, Solar Energy Materials & Solar Cells 93 (2009) 442–446.
 - 12- L. Sicot, C. Fiorini, A. Lorin, P. Raimond, C. Sentein, J-M. Nunzi, Solar Energy Materials and Solar Cells, 63, (2000) 49.
 - 13- J.Y. Kim, A.J. Bard, , Chem. Phys. Lett. 383, (2004),11-15.
 - 14- J.Simon, J.J. André, Molecular semiconductors-Photoelectrical properties and Solar Cells, Springer Verlag (1985)

-
- 15- A.Moliton, Optoélectronique moléculaire et polymère : des concepts aux composants, Springer, Paris, (2003)
 - 16- M. OUKACHMIH, thèse doctorat; Université de Paul Sabatier, 2003.
 - 17- D ; Hatem, F. Nemmar, M.S. Belkaid, Revue des Energies Renouvelables, Vol 12, N°1 (2009) 77-86.
 - 18- A.K.Ghosh, D.L.Morel, T.Feng, R.F.Shaw, C.A.Rowe, J. Appl. Phys. 45 (1974), 230.
 - 19- 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
 - 20- A. K. Ghosh, T. J. Feng, Merocyanine organic solar cells, J. Appl. Phys. 49, (1978) 5982.
 - 21 - R.O. Loutfy, J.H. Sharp, Photovoltaic properties of metal-free phthalocyanines. I. Al/H₂Pc Schottky barrier solar cells, J. Chem. Phys. 71 (1979).
 - 22- K. Murata, S. Ito, K. Takahashi, B.M. Hofman, Appl. Phys. Lett. 71, (1997), 674.
 - 23- K. Takahashi, T. Terada, T. Yamaguchi, T. Komura, K. Murata, J. Electrochem. Soc.146, (1999), 1717
 - 24- J.H. Schön, Ch. Kloc, E. Bucher and B. Batlogg, Nature, Vol. 403, pp. 408 – 410, 2000.
 - 25- S. Glenis, G. Horowitz, G. Tourillon, F. Garnier, Thin Solid Films, 111, (1984) 93.
 - 26- S. Glenis, G. Tourillon and F. Garnier, Thin Solid Films, 139, (1986), 221.
 - 27- W. Rieb, S. Karg, V. Diakonov, M. Meier, M. Schweorer, J. Luminescence, 60-61, 906 (1994).
 - 28- C.W. Tang, ‘Two-Layer Organic Photovoltaic Cell’, Applied Physics Letters, Vol. 48, N°2, pp. 183 - 185, 1986.
 - 29- K. Seki, N. Hayashi, H. Oji, E. Ito, Y. Ouchi and H. Ishii, Thin Solid Films, Vol. 393, N°1-2, pp. 298 – 303, 2001.
 - 30- Y.Harima, K.Yamashita, H.Suzuki, Appl. Phys. Lett. 45 (1984), 1141.
 - 31- C.W.Tang, “Two-layer organic photovoltaic cell”, Appl. Phys. Lett. 48 (1986),183.
 - 32- Hiramoto M., Kishigami Y. and Yokoyama M., Doping effect on the two-layer organic solar cell, Chem. Lett. 1990, 119-122.
 - 33- Wöhrle D., Kreienhoop L., Schnurpfeil G., Elbe J., Tennigkeit B., Hiller S. and Schlettwein D., J. Mater. Chem. 1995, 5, 1819-1829.

-
- 34- J. Rostalski, D ; Meissner, *Solar Energy Materials & solar Cells*, 63, 37 (2000).
- 35- P. Peumans, S. R. Forrest, *App. Phys. Lett.*, 79, 126 (2001).
- 36- W. A. Gazzotti, A. F. Nogueira, E.M. Giroto, L. Micaroni, M. Martini, S. das Neves; M.-A. De Paoli, *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, Editora: Academic Press, 53-98 (2000).
- 37- N. S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, G. Stucky and F. Wudl, *Appl. Phys. Lett.*, 62, 585 (1993).
- 38- J. J. M. Halls, K. Pichler, R. H. Friend, S. C. Moratti and A. B. Holmes, *Appl. Phys. Lett.*, 68, 3120 (1996).
- 39- A. J. Breeze, A. Salomon, D. S. Ginley, B. A. Gregg, H. Tillmann and H.-H. Hörhold, *Appl. Phys. Lett*, 81, 3085 (2002).
- 40- André MOLITON, *Propriétés Electric et Optique des Polymères*, JIREC – Mai 2006 – Strasbourg.
- 41 - Pierre DESTRUEL et Isabelle SEGUY, *les cellules photovoltaïques organiques*, *Technique de l'ingénieur*, 11-2004, RE25-1.
- 42- P.F. van Hutten, G. Hadziioannou, 'The role of interfaces in photovoltaic devices', in 'Molecular Materials and functional polymers', Ed. W. J. Blau, P. Lianos, U. Schubert, Springer, 2001, p. 129.
- 43- P. Peumans, A. Yakimov, S.R. Forrest, *J. Appl. Phys.*, 93(7), 2003, 3693.
- 44- S. Heutz et al, *Solar Energy materials & Solar Cells* 83 (2004) 229-245.
- 45- T. Toccoli et al., *Synthetic Metals* 138 (2003) 3 – 7.
- 46- B. Brousse, B. Ratier, A. Moliton, *Thin Solid Films* 451-452 (2004) 81-85.
- 47- S. Uchida, J. Xue, B.P. Rand and S.R. Forrest, *Appl. Phys. Lett*, 84, 4218 (2004).
- 48- J. Xue B.P. Rand S. Uchida, S.R. Forrest, *Advanced materials*, vol. 17, n° 1 p. 66-71 (2005).
- 49 http://www.printedelectronicsnow.com/news/2009/08/31/heliatek:_organic_solar_cells_reach_6_percent_confirmed_efficiency__
- 50 <http://social.opvtoday.com/news/organic-pin-type-tandem-solar-cells-achieve-record-efficiency>
- 51- M. Y. Chan, S. L. Lai, M. K. Fung, C. S. Lee, S. T. Lee, *APPLIED PHYSICS LETTERS* 90, 023504 (2007).

-
- 52- N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science*, 258, (1992), 1474.
- 53- N. S. Sariciftci et al., *Appl. Phys. Lett.* 62, (1993), 585.
- 54- C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, J.C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.*, 11,1,(2001),15.
- 55- N. S. Sariciftci et al. *Appl. Phys. Lett.*, 62, 585 (1993).
- 56- S. Alem, R. de Bettignies, J.-M. Nunzi, and M. Cariou, *Appl. Phys. Lett.*, 84, 2178 (2004).
- 57- T.J. Savenije, J.E. Kroeze, X. Yang, J. Loos, *Thin Solid Films*, 511-512, 2 (2006).
- 58- M. Reyes-Reyes, K. Kim, J. Dewald, R. López-Sandoval, A. Avadhanula, S. Curran, D.L. Carroll, *Org. Lett.* 7, (2005), 5749
- 59- M. Reyes-Reyes, K. Kim, and D. L. Carroll, *Appl. Phys. Lett.* 87, (2005), 083506.
- 60- W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger, *Thermally stable*, *Adv. Funct. Mater.* 15, (2005), 1617.
- 61- Kyungkon Kim, Jiwen Liu, Manoj A.G. Namboothiry, and David L. Carroll, *Appl. Phys. Lett.* 90, (2007), 163511.
- 62- N. Blouin, A. Michaud, D. Gendron, S. Wakim, E. Blair, R. Neagu-Plesu, M. Bellette, G. Durocher, Y. Tao, M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.* 130, 732 (2008).
- 63- M.C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A.J. Heeger, C.J. Brabec, *Adv. Mater.* 18, 789 (2006).
- 64- J. Hou, M.H. Park, S. Zhang, Y. Yao, L.M.Chen, J.H. Li, Y. Yang, *Macromolecules* 41, 6012 (2008).
- 65- Y. Liang, Y. Wu, D. Feng, S.T. Tsai, H.J. Son, G. Li, L. Yu : *J. Am. Chem. Soc.* 131, 56 (2009).
- 66- S.H. Park, A. Roy, S. Beaupré, S. Cho, N. Coates, J.S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, A.J. Heeger : *Nature Photonics* 3, 297 (2009).
- 67- H.Y. Chen, J.Hou, S. Zhang, Y. Liang, G. Yang, Y.Yang, L. Yu, Y. Wu, G. Li, *Nature Photonics* 3, 649 (2009).
- 68- www.pv-tech.org/news/a/solarmer_breaks_organic_solar_pv_cell_conversion_efficiency_record_hits_nre/
- 69- B. RATIER, Vieillissement des cellules solaires Mesures / Solutions, NANORGASOL, Limoges, 21-22 septembre 2009.

-
- 70- M. Jørgensen, K. Norrman, F. C. Krebs, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 (2008) 686–714
- 71- S. Chambon, A. Rivaton, J.L. Gardette, M. Firon, L. Lutsen, L., *Journal of Polymer science Part A: Polymer Chemistry* 45 (2007) 317–331.
- S. Chambon, M. Manceau, M. Firon, A. Rivaton, J.L. Gardette, *Polymer*, 49 (2008) 3288– 3294.
- 72- S. Chambon, A. Rivaton, J. L. Gardette, M. Firon, *solar energy materiel and solar cells* 91 (2007) 394 – 398.
- 73- M. Manceau, A. Rivaton, J.-L. Gardette, *Macromol. Rapid Commun.* 29 (2008) 1823-1827.
- 74- M. Manceau, A. Rivaton, J.L. Gardette, S. Guillerez, N. Lemaitre, *Polymer Degradation and Stability* 94 (2009) 898-907.
- 75 M. Glatthaar, M. Riede, N. Keegan, K. Sylvester-Hvid, B. Zimmermann, M. Niggemann, A. Hinsch, A. Gombert, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 91 (2007) 390.
- 76- J. Nishinaga, T. Aihara, H. Yamagata, Y. Horikoshi, *Journal of Crystal Growth* 278 (2005) 633–637.
- 77- M. Lijgdlund and J. L. Brkdas, *J. Chem. Phys.*, 101 (2004), 4357.
- 78- K. Norrman, N.B. Larsen, F.C. Krebs, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 (2006) 2793–2814
- 79- K. Norrman, F.C. Krebs, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 (2006) 213–227
- 80- F.C. Kerbs, K. Norrman, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 15 (2007) 697-712
- 81- K. Norrman, S.A. Gevorgyan, F.C. Krebs, *Applied Materials and Interface* 1 (2009) 102-112.
- 82- K. Kawano, R. Pacios, D. Poplavskyy, J. Nelson, D. D.C. Bradley, J. R. Durrant, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 (2006) 3520–3530.
- 83- X. Xi, Q. Meng, F. Li, Y. Ding, J. Ji, Z. Shi, G. Li, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94 (2010) 623-628.
- 84- M. P. de Jong, L. J. van IJzendoorn, and M. J. A. de Voigt, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 77, 2255, (2000).
- 85- M. Girtan, M.Rusu, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94 (2010) 446–450.
- 86- P. Sullivan, T.S. Jones, *Organic Electronics* 9 (2008) 656–660.

-
- 87- S. Heutz, P. Sullivan, B.M. Sanderson, S.M. Schultes, T.S. Jones, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 83 (2004) 229–245.
- 88- R. De Bettignies, F. Leroy, M. Firon, C. Sentein, *Synth. Met.* 156 (2006) 510.
- 89- M. Baldo, M. Deutsch, P. Burrows, H. Gossenberger, M. Gerstenberg, V. Ban, S. Forrest, *Adv. Mater.*, 10, 18, 1505-1514 (1998).
- 90- A. K. Pandey, J. M. Nunzi, B. Ratier, A. Moliton, *Physics Letters A* 372 (2008) 1333–1336
- 91- W. HOJEIJ, Université de LIMOGES, Thèse numéro 44-2007.
- 92- S. Choi, W. J. Potscavage, Jr., B. Kippelen, *J. Appl. Phys.* 106, 054507 (2009)
- 93 - G. Dennler, C. Lungenschmied, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, M. Latrèche, G. Czeremuszkin, M.R. Wertheimer, *Thin Solid Films* 511 – 512 (2006) 349 – 353.
- 94- P. E. Burrows, V. Bulovic, S. R. Forrest, L. S. Sapochak, D. M. McCarty, M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* 65, 2922 (1994)
- 95- H. Neugebauer, C.J. Brabec, J. Hummelen, N. Sariciftci, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 61 (2000) 35.
- 96- J.D. Affinito, P.M. Martin, M.E. Gross, C.A. Coronado, E.N. Greenwell, *Thin Solid Films*, 270 (1995) 43.
- 97- http://www.vitexsys.com/barix_barrier_film.html
- 98- C. Lungenschmied, G. Dennler, H. Neugebauer, S. N. Sariciftci, M. Glatthaar, T. Meyer, A. Meyer, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91 (2007) 379–384.
- 99- N. Kim, W.J. Potscavage, B. Domercq, B. Kippelen, S. Graham : *Applied Physics Letters* 94, 163308 (2009).
- 100- F. C. Krebs, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 (2006) 3633–3643.
- 101- C. J. Brabec, S. E. Shaheen, C. Winder, N. S. Sariciftci, P. Denk, *Appl. Phys. Lett* 80 (2002) 1288.
- 102- H.R. Wu, Q.L. Song, M.L. Wang, F.Y. Li, H. Yang, Y. Wu, C.H. Huang, X.M. Ding, X.Y. Hou, *Thin Solid Films* 515 (2007) 8050–8053.
- 103- Q.L. Song, F.Y. Li, H. Yang, H.R. Wu, X.Z. Wang, W. Zhou, J.M. Zhao, X.M. Ding, C.H. Huang, X.Y. Hou, *Chemical Physics Letters* 416 (2005) 42–46.
- 104- P. Vivo, J. Jukola, M. Ojala, V. Chukharev, H. Lemmetyinen, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 (2008) 1416– 1420.

-
- 105 - SAHIN Yücel; ALEM Salima; DE BETTIGNIES Rémi; NUNZI Jean-Michel; *Thin Solid Films*, 2005, vol. 476, no2, pp. 340-343
- 106- Q.L. Song, M.L. Wang, E.G. Obbard, X.Y. Sun, X.M. Ding, X.Y. Hou, C.M. Li, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 251118.
- 107- M.L. Wang, Q.L. Song, H.R. Wu, B.F. Ding, X.D. Gao, X.Y. Sun, X.M. Ding, X.Y. Hou, *Organic Electronics* 8 (2007) 445–449
- 108- C. M.Chen, M. H. Chung, T. E. Hsieh, M. O. Liu, J. L. Lin, W. P. Chu, R. M. Tang, Y. S. Tsai, F. S. Juang, *Composites Science and Technology* 68 (2008) 3041–3046.
- 109- A. C. Arango, L. R. Johnson, V. N. Bliznyuk, Z. Schlesinger, S. A. Carter, H Hörhold, *Adv. Mater.* 2000, 12, No. 22.
- 110- C. Li, T. Wen, T. Lee, T. Guo, J. Huang, Y. Lin, Y. Hsu, *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, 1643–1647.
- 111- K. Lee, J. Y. Kim, S. H. Park, S. H. Kim, S. Cho, and A. J. Heeger, *Adv. Mater.* 2007, 19, 2445–2449.
- 112- J. Y. Kim, S. H. Kim, H. Lee, K. Lee, W. Ma, X. Gong, and Alan J. Heeger, *New Architecture for High-Efficiency Polymer Photovoltaic Cells Using Solution-Based Titanium Oxide as an Optical Spacer* *Adv. Mater.* 2006, 18, 572–576.
- 113- C. J. Brabec, S. E. Shaheen, C. Winder, N. S. Sariciftci, P. Denk, *Appl. Phys. Lett* 80 (2002) 1288.
- 114- B. Brousse, Université de LIMOGES, Thèse numéro 54-2004.
- 115- B. Brousse, B. Ratier, A. Moliton, *Synthetic Metals* 147 (2004) 293–298.
- 116- R. RADBEH, Université de LIMOGES, Thèse numéro 71-2008.
- 117- Mahmoud Chakaroun, « Composants Optoélectroniques Organiques : Etudes des effets de l'assistance ionique sur le dépôt de la cathode » Université de LIMOGES, thèse numéro 38-2008.

Chapitre II

**Techniques de réalisation et de
caractérisation des dispositifs**

La première partie de ce chapitre présente les techniques d'élaboration et de caractérisation des oxydes transparents et conducteurs. La maîtrise de ces dépôts, et en particulier de la tri-couche ITO/Ag/ITO obtenue par la technologie IBS (Ion Beam Sputtering), nous a permis d'évaluer les performances des cellules photovoltaïques plastiques.

Dans la deuxième partie, nous décrivons d'une part, la procédure de mise en œuvre des cellules photovoltaïques organiques, et d'autre part, les bancs expérimentaux de caractérisation des cellules solaires.

I. Présentations des techniques d'élaboration et de caractérisation des oxydes transparents et conducteurs

I.1. Matériaux utilisés

ITO

L'ITO (Oxyde d'indium et d'étain) est l'oxyde le plus utilisé en tant qu'anode dans des dispositifs optoélectroniques (OLEDs, cellules photovoltaïques, transistor organiques ...), en raison de sa faible résistivité et de sa forte transmission dans le visible. En fait, il s'agit d'un oxyde d'indium dopé à l'étain. Les cibles de pulvérisation ou les charges d'évaporation sont composées de 5 à 10% de SnO_2 et 90% à 95% d' In_2O_3 . La figure II-1 représente la structure cristalline de l'oxyde d'indium.

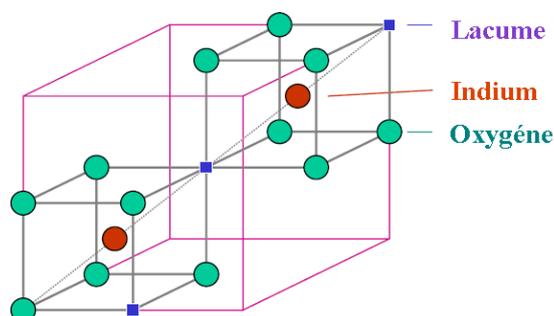


figure II-1: Oxyde d'indium, structure cubique de type bixbyite [1].

Généralement, la résistivité de l'ITO est de l'ordre de $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ et sa transmission dans le visible et l'infrarouge autour de 85% [2], il est catalogué de conducteur dégénéré de type n. Typiquement la résistivité est liée à la transmission, ces deux grandeurs sont dépendantes du degré d'oxydation de la couche : des couches très oxydées vont produire à la fois une forte transmission et une grande résistivité. Le travail de sortie de l'ITO varie entre 4,7 et 5,2 eV

selon la technique et les paramètres de dépôt (pression d'oxygène, traitement thermique) [3] ; de plus, l'ITO est un matériau à large gap entre 3,38 eV et 4,3 eV qui varie en fonction de l'épaisseur du film [4].

ZnO

L'Oxyde de zinc (ou ZnO) est un semi-conducteur de type n à large bande interdite autour de 3,3 eV, il a une grande énergie de liaison excitonique de l'ordre 60 meV [5]. Le ZnO à l'état dopé fait partie des oxydes transparents et conducteurs possédant une conductivité électrique élevée, une grande transmission optique dans le visible et une forte réflexion dans l'infrarouge [6].

Le ZnO présente une structure hexagonale de type wurzite (figure II-2) avec une orientation cristallographique imposée par les paramètres de dépôt tel que la vitesse de dépôt et la température de dépôt du substrat [2]. Les orientations cristallographiques sont de deux types, soit avec l'axe C parallèle au substrat, soit normal à la surface de la couche.

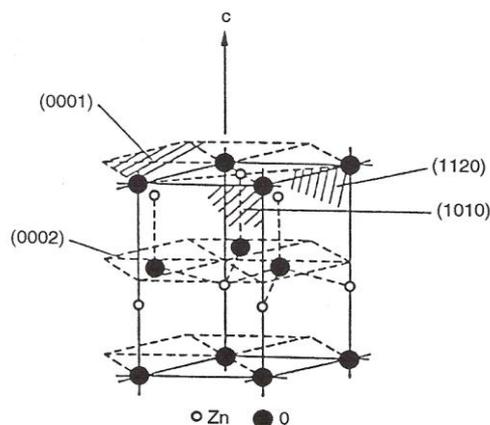


figure II-2: Structure d'un mono-cristal de ZnO.

I.2. La technologie IBS

Au sein du laboratoire, nous réalisons les films minces d'ITO ou de ZnO par la technique IBS (Ion Beam Sputtering) (figure II-3). Cette technique consiste à pulvériser une cible par un faisceau d'ions et à récupérer les atomes éjectés sur un substrat ; elle permet de bien contrôler et de quantifier de façon indépendante les paramètres de faisceau (énergie des ions, densité de courant des ions et nature des ions incidents). De plus, on peut ajuster, d'une part, l'angle d'incidence des ions sur la cible pour optimiser le taux de pulvérisation (ou la vitesse de dépôt maximale), et d'autre part, la distance entre la cible et le substrat ainsi que

l'orientation de ce dernier afin d'obtenir un dépôt uniforme sur la plus grande surface possible. Ces diverses possibilités permettent une exploration très large des paramètres de faisceau et de géométrie pour réaliser des couches minces, avec plus de souplesse qu'une autre technique de dépôt ne le permettrait. Des études antérieures ont permis d'optimiser ces différents paramètres et ont montré des résultats encourageants pour la poursuite de travaux sur la réalisation d'OTCs par IBS [7].

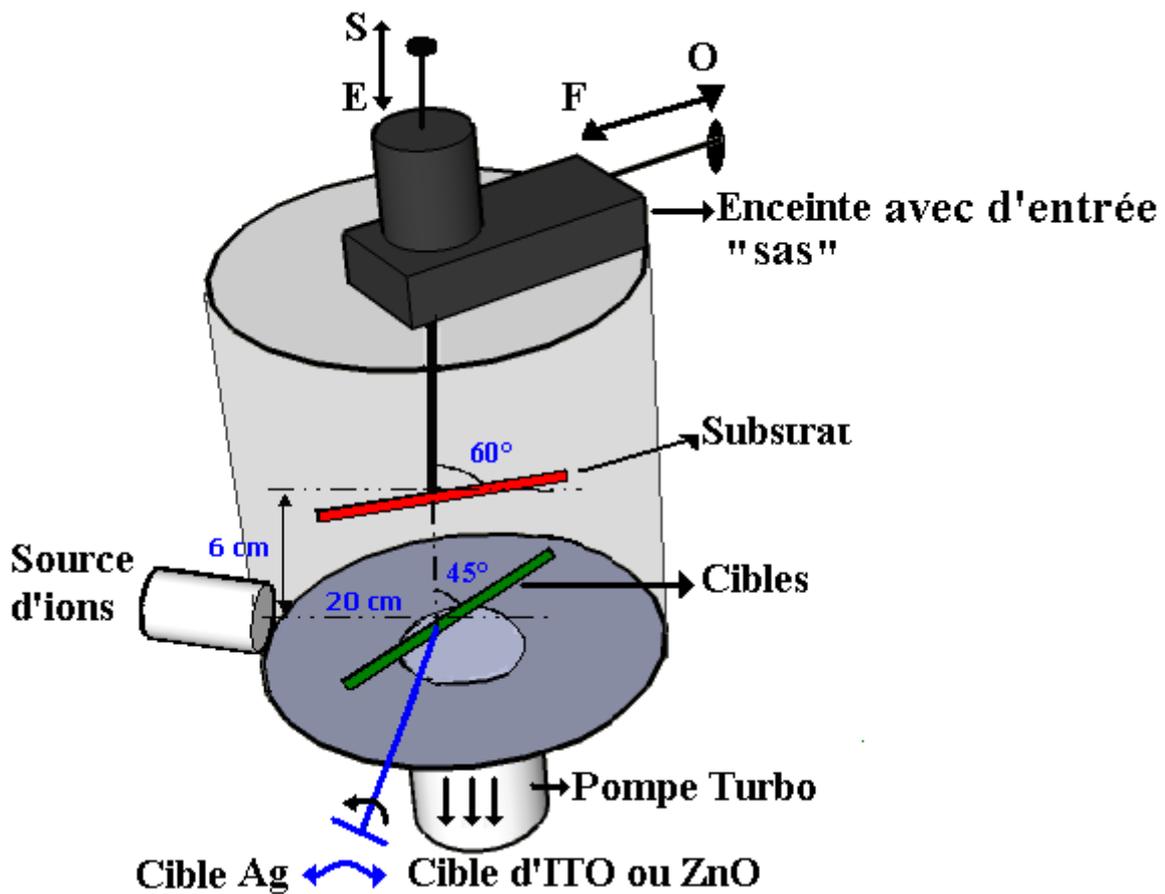


figure II-3: Géométrie des différents éléments dans l'enceinte.

Pour réaliser des électrodes tri-couches de type ITO/Ag/ITO ou ZnO/Ag/ZnO par IBS, nous avons mis en place un système de rotation des cibles (ITO, ZnO, Ag ...) pour pouvoir effectuer trois dépôts successifs sans remise à l'air de l'enceinte sous vide. Les cibles sont bombardées par un faisceau d'ions accéléré à 6 KeV, avec une densité de courant de l'ordre de 1 mA/cm² et le dépôt pour toutes les couches est effectué à température ambiante. Pour le dépôt de la couche d'ITO, il est souvent nécessaire d'ajouter un flux d'oxygène dans la direction du substrat pour compenser la perte d'oxygène pendant la pulvérisation.

I.3. Caractérisation des oxydes transparents et conducteurs

I.3.1. Mesure de la résistance carrée (ou de la résistivité ou de la conductivité)

Les films minces (ITO, ZnO) et les tri-couches (ITO/Métal/ITO et ZnO/Métal/ZnO) ont été caractérisés en terme de résistance carrée. Pour mesurer la résistance carrée, on détermine la conductivité électrique « σ » par la méthode des pointes de Valdès. Il existe deux façons de procéder :

1- quatre pointes en ligne : $\sigma = \frac{1}{\rho} = 0,22 \frac{I}{V \times e}$ (S.cm⁻¹).

2- quatre pointes en carré : $\sigma = \frac{1}{\rho} = 0,11 \frac{I}{V \times e}$ (S.cm⁻¹).

où ρ est la résistivité, e l'épaisseur de la couche conductrice, I l'intensité et V la tension.

Par exemple, pour la méthode des quatre pointes en ligne (figure II-4) : les deux pointes extérieures servent à injecter un courant et les deux autres pointes servent à mesurer la différence de potentiel.

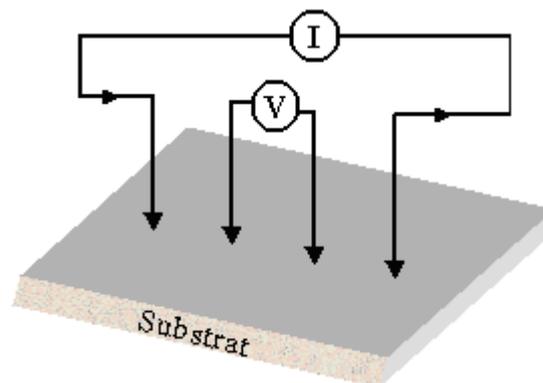


figure II-4: Méthode des quatre pointes de Valdès.

De façon pratique, la résistance carrée d'une couche est définie comme la résistance que l'on mesure entre deux électrodes coplanaires larges de 1 cm et distantes de 1 cm :

$$R_c = \frac{\rho}{e} = \frac{1}{\sigma \times e} = \frac{1}{0,22} \times \frac{V}{I} \text{ (pour une couche uniformément dopée d'épaisseur } e \text{).}$$

I.3.2. Mesure de la transmission optique

La transmission optique T_r des différentes couches étudiées a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV – visible – proche IR (SAFAS 200 DES) à double faisceau couvrant la gamme de longueurs d'onde 170 nm à 1010 nm avec une résolution de 1 nm.

Par ailleurs, pour calculer le gap optique des différents couches obtenues, on utilise la relation de Tauc [8]: $\alpha h\nu \approx \sqrt{(h\nu - E_g)}$ où $h\nu$ est l'énergie du photon, E_g le gap optique et α le coefficient d'absorption. Le tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons nous permet de déterminer E_g : il suffit de tracer la pente dans la région du pic d'absorption et l'intersection de cette dernière avec l'axe des abscisses ($\alpha h\nu=0$) donne directement la valeur de gap optique du matériau.

I.3.3. Mesure AFM

Les caractérisations morphologiques de nos échantillons ont été réalisées à l'aide d'un AFM (microscope à force atomique) ; les images AFM permettent d'obtenir des analyses 3D des rugosités avec une bonne résolution verticale.

Le principe d'un microscope à force atomique consiste à balayer la surface de l'échantillon avec une pointe dont l'extrémité est de dimension atomique, et toute déflexion de la pointe permet de mesurer les forces d'interaction entre pointe et surface. Cette analyse permet ainsi de reconstituer la topographie de l'échantillon.

I.3.4. Analyse par diffraction de Rayon X

La diffraction des rayons X est une caractérisation structurale des couches minces qui permet d'avoir des informations à la fois sur les déformations, la taille, la forme des cristaux ainsi que sur leur distribution.

Cette technique d'analyse repose sur l'interaction élastique d'un faisceau monochromatique de photons X avec la matière cristallisée ou amorphe et permet la détermination des distances interatomiques des plans de diffraction dans les réseaux cristallins.

II. Mise en œuvre et caractérisation des dispositifs photovoltaïques organiques

Pour évaluer les électrodes tri-couches (chapitre III), leur géométrie (chapitre IV) et l'encapsulation des composants photovoltaïques (chapitre V), nous avons élaboré un composant photovoltaïque avec différentes couches organiques optimisées dans la thèse de W. Hojeij [9]. La structure de la cellule photovoltaïques se compose des couches suivantes : anode/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(25 nm)/C₆₀(40 nm)/BCP(2,5 nm)/cathode (Al). Les différentes couches sont obtenues par des méthodes de dépôt classiques comme la pulvérisation, l'évaporation thermique et le dépôt à la tournette ; en général, ces techniques sont compatibles avec les substrats en verre et en plastique.

Ici, nous allons, dans un premier temps, présenter les différents matériaux associés à leur technique de dépôt. Pour finir, nous présenterons les bancs de caractérisation photovoltaïque.

Le diagramme des niveaux d'énergie d'une cellule bicouche utilisant le couple donneur-accepteur CuPc-C₆₀ et l'ITO comme anode est illustré sur la figure II-5. Les valeurs des niveaux HOMO et LUMO du CuPc, du C₆₀ et du BCP du potentiel d'ionisation du PEDOT:PSS et du BCP et des travaux de sortie des électrodes sont issues de données bibliographiques [10]. La couche de BCP est insérée entre la couche organique et l'aluminium afin d'éviter la recombinaison des excitons à l'interface matériau organique/métal.

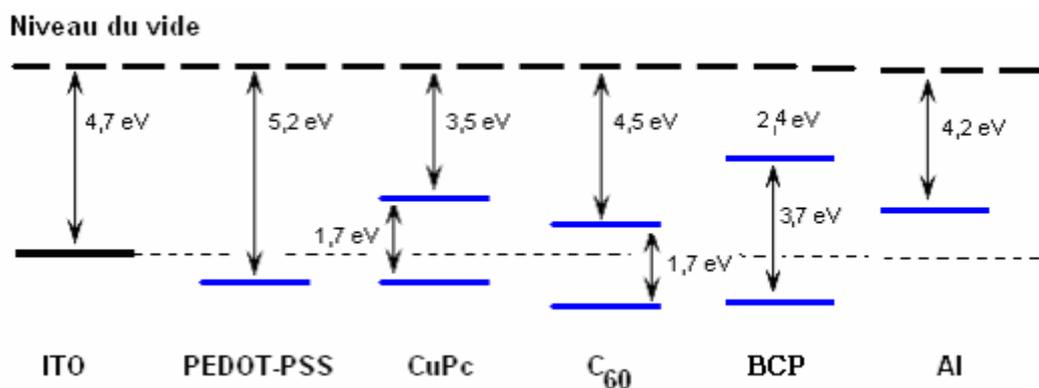


figure II-5: Niveaux d'énergie de la structure ITO/PEDOT:PSS/CuPc/C₆₀/BCP/Al.

II.1. L'anode

Nous avons utilisé des anodes tri-couches (dont nous présenterons les caractéristiques dans le chapitre III) et les électrodes en ITO (de chez VisionTeck). En ce qui concerne l'ITO de chez VisionTeck, il présente les caractéristiques suivantes :

- Une résistance carrée de l'ordre de $12 \Omega/\square$.
- Une transmission en moyenne dans le visible de l'ordre de 85%.

De plus, pour l'ITO commercial, une étape de gravure et de nettoyage est toujours nécessaire avant de déposer des couches organiques sur le substrat verre/ITO.

II.1.1. Gravure de l'ITO « VisionTeck »

La gravure de l'ITO a pour but d'éviter les courts-circuits entre la cathode et l'anode et d'améliorer le contact de la cathode (le film d'aluminium déposé sur un plot d'ITO). On grave l'ITO de façon à obtenir deux bandes d'ITO séparées par une bande de verre de largeur 2 mm (figure II-6-b-). La petite bande d'ITO de largeur 1 mm est suffisante pour obtenir une bonne adhérence de l'Al, et ainsi réaliser de bons contacts électriques pour la caractérisation des cellules (figure II-6-c-).

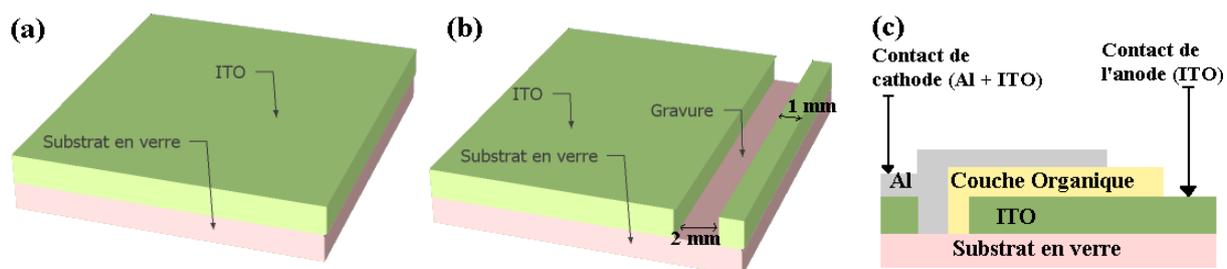


figure II-6: (a) Substrat en verre recouvert d'ITO, (b) ITO gravé, (c) Schéma en coupe montrant les contacts.

La procédure utilisée pour la gravure de l'ITO VisionTeck est la suivante :

- on recouvre les échantillons d'une couche de vernis excepté la partie que l'on gravera chimiquement,
- on met l'échantillon dans un bain d'acide HCL chauffé à 90°C pendant 3 minutes,
- une fois l'attaque terminée, on enlève le vernis dans un bain d'acétone.

II.1.2. Nettoyage de l'ITO

Une étape de nettoyage de l'ITO est nécessaire pour finir de dégraisser la surface de ses impuretés [11]. Pour effectuer ce traitement de l'ITO, on utilise trois bains consécutifs : acétone, éthanol et eau désionisée pendant 5 minutes chacun dans une cuve à ultrasons, pour terminer, on sèche les échantillons à l'azote.

II.2. Les couches organiques

II.2.1. PEDOT:PSS

Le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) dopé au poly(styrene sulfonate) ou PEDOT:PSS (figure II-7) est un polymère conducteur. L'insertion d'une couche de PEDOT:PSS entre l'anode d'ITO et la couche active joue un rôle de couche tampon. Elle favorise une meilleure collecte des charges (trous) [12]. De plus, cette couche diminue la diffusion des impuretés dans les couches actives qui peuvent agir comme des pièges ou des centres de recombinaison pour des excitons photogénérés [13] ; par ailleurs, elle peut diminuer la rugosité de l'ITO pour éviter des courts-circuits.

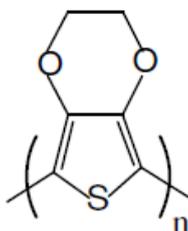


figure II-7: Structure de la molécule de PEDOT.

Le PEDOT:PSS est déposé par spincoating qui est une méthode de dépôt par centrifugation (figure II-8 -a-). Le dépôt du PEDOT:PSS se décompose en 3 étapes :

- filtrage du PEDOT:PSS à l'aide d'une seringue : on met dans la seringue 30 ml de la solution puis on le filtre goutte à goutte.
- on place l'échantillon sur la tournette, qui est fixé par un dispositif d'aspiration, et à l'aide d'une pipette, on dépose plusieurs gouttes de PEDOT:PSS filtré sur le substrat. On lance la tournette suivant les spécifications suivantes : une accélération de 8000 Tour/Min/Sec, une vitesse de 5000 Tour/Min, pour un temps de 50s (ces paramètres de tournette sont optimisés pour une épaisseur de 30nm [9]).
- l'échantillon recouvert de PEDOT:PSS est placé dans un four à 100°C pendant une heure afin d'éliminer toute trace de solvant.

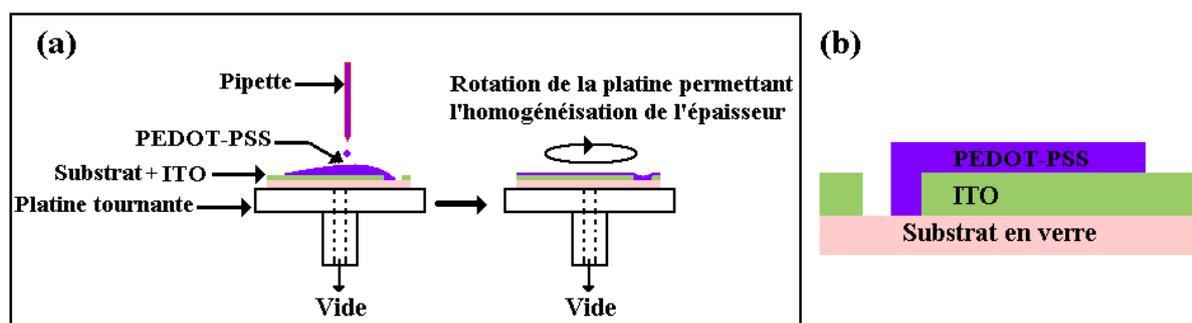


figure II-8: (a) Les différentes étapes de dépôt à la tournette (b) Substrat recouvert de PEDOT:PSS.

II.2.2. Couches actives

CuPc

La phthalocyanine de cuivre (CuPc) se comporte comme un semi-conducteur de type p. Du fait de sa large diffusion bibliographique et de ses preuves expérimentales en tant que donneur dans les dispositifs photovoltaïques, cette molécule s'est très vite imposée dans les cellules solaires. L'épaisseur du CuPc a été optimisée autour de 25 nm ; elle correspond à une épaisseur suffisante pour prévenir toute fuite à travers la couche. La CuPc (figure II-9) est une molécule de faible poids moléculaire qui s'évapore facilement; sa bande HOMO est à 5,4 eV et sa bande LUMO à 3,8 eV.

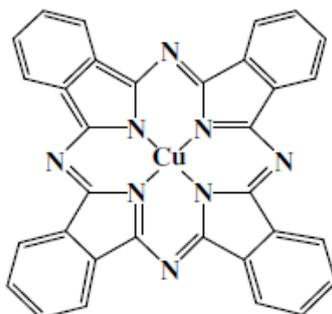


figure II-9: Structure de la molécule CuPc.

C₆₀

Le fullerène ou C₆₀ (figure II-10) est une molécule acceptrice d'électrons [14] de type n qui a une forte affinité électronique ; de plus, sa structure sphérique lui confère une conductivité isotrope. Cette molécule possède un fort poids moléculaire (800g/mol), ce qui implique une forte énergie pour sa sublimation. Ainsi, pour la mise en œuvre du C₆₀, une température d'au moins 400°C est nécessaire pour que la molécule puisse s'évaporer. L'épaisseur optimale du C₆₀ est 40 nm pour nos cellules solaires.



figure II-10: Structure de la molécule de C₆₀

BCP

Le bathocuproïne ou BCP (figure II-11) est une couche de blocage de trous afin de confiner ces derniers et d'augmenter leur recombinaison dans la couche émissive ; la bande HOMO est située à 6,1 eV et la bande LUMO à 2,4 eV [10]. Le rôle du BCP est d'améliorer les performances des cellules photovoltaïques organiques en limitant les recombinaisons des excitons à l'interface organique/métal, son épaisseur doit être de quelques nm (< 5 nm) pour un rôle optimal [15]. Cette molécule s'évapore très facilement.

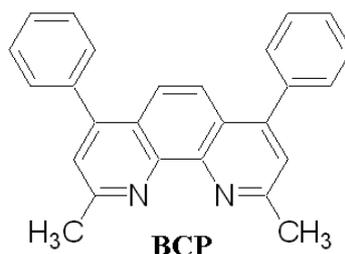


figure II-11: Structure de la molécule de BCP.

II.2.3. Technique de dépôt associé aux petites molécules

Nous avons déposé les couches organiques par l'évaporation thermique sous vide dans un bâti dédié à ce type d'application (figure II-12). Ce bâti permet de déposer quatre matériaux organiques de façon successive par effet Joule. Le système est équipé d'une unité de pompage constituée d'une pompe à palette primaire et d'une pompe turbomoléculaire performante (débit 400 l/s) permettant d'obtenir un vide de l'ordre de $2 \cdot 10^{-6}$ mbar. Le système multicreuset est composé d'une platine en cuivre, de quatre nacelles, de plots d'alimentation en cuivre, et de deux contacts non solidaires pour alimenter une de ces quatre nacelles ; la rotation de 360° de la platine permet d'alimenter successivement toutes les nacelles. Les deux premières nacelles servent à évaporer le donneur et l'accepteur, une 3^{ème} nacelle permet d'insérer une couche tampon (BCP ou Alq3 ou TPBI) à l'interface

accepteur/cathode. La vitesse de dépôt et l'épaisseur désirée pour chaque couche sont contrôlées par le boîtier de commande du quartz.

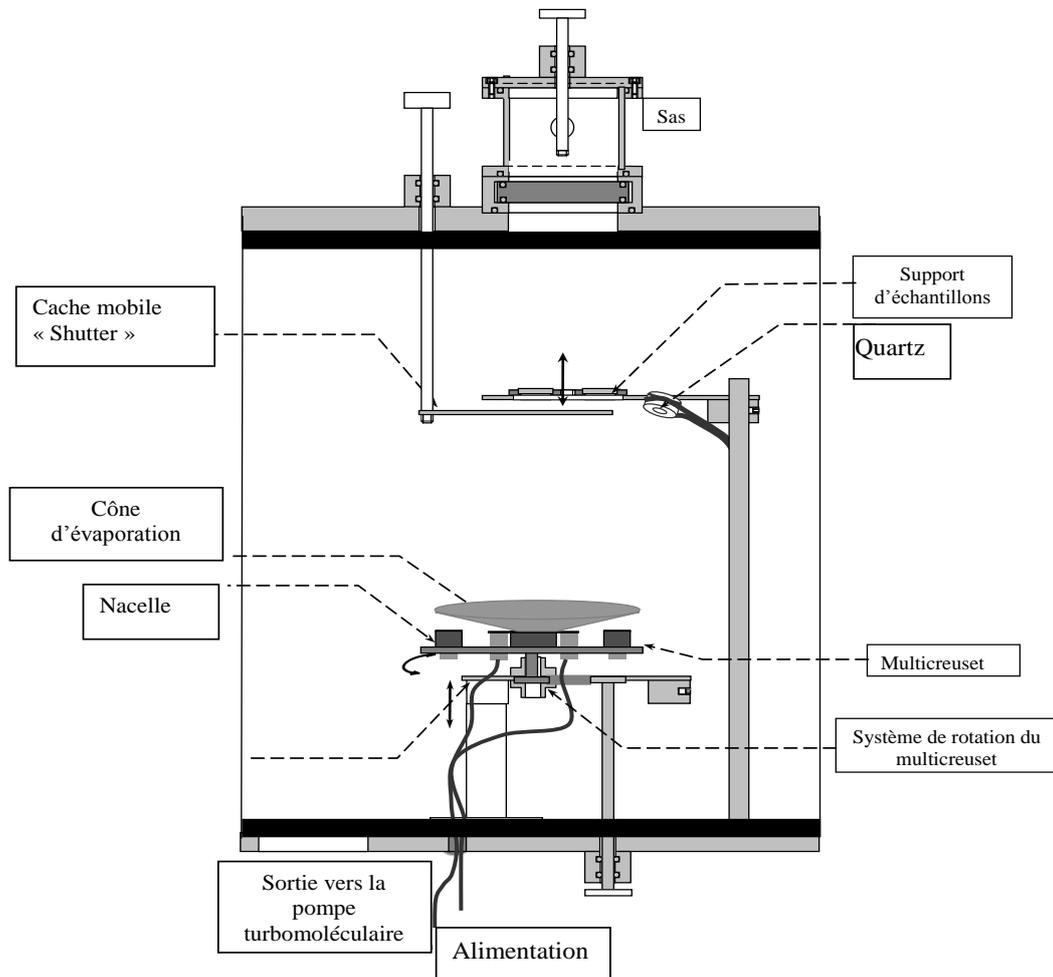


figure II-12: Schéma simplifié de l'enceinte de dépôt pour les matériaux organiques [16].

II.3. La cathode

Après le dépôt des couches organiques, les échantillons sont transférés dans un « sas » étanche (figure II-13) vers un autre bâti d'évaporation sous vide pour la métallisation aluminium de la cathode.

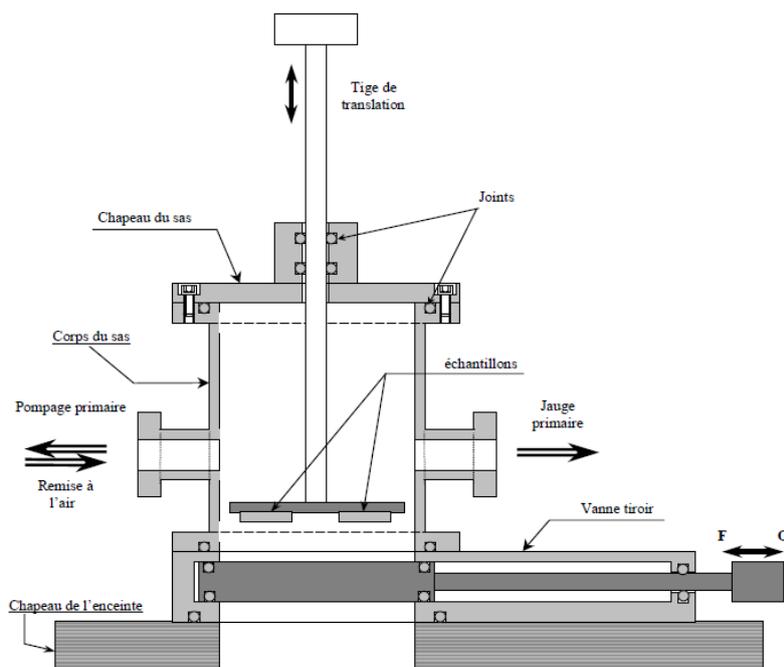


figure II-13: Schéma du sas de transfert [17].

Ce sas de transfert est ensuite installé sans remise à l'air sur le capot d'un nouveau bâti d'évaporation où une vanne tiroir fixée sur l'enceinte assure l'étanchéité entre le sas et cette dernière avant son ouverture à la pression de l'enceinte. Au sein du laboratoire, deux techniques de dépôts existent pour les métaux :

II.3.1. Métallisation classique

Nous n'allons pas revenir sur cette technique de dépôt conventionnelle qui reprend les grandes lignes décrites précédemment avec les organiques.

II.3.2. Dépôt assisté par faisceau d'ions (IBAD)

La méthode IBAD (Ion Beam Assisted Deposition) consiste à bombarder un film durant sa croissance avec un faisceau d'ions de faible énergie ($< 1 \text{ keV}$). Cette technique permet de modifier la microstructure et les propriétés physiques des couches. L'IBAD a été très peu utilisée avec des matériaux organiques [18], cette technique est plus connue dans le cas des dépôts métalliques. Les effets de l'assistance ionique sur les propriétés des couches sont nombreux et on peut en citer quelques uns [16,17,18]:

- Changement de la microstructure de la couche: Le bombardement par des ions énergétiques pendant la croissance de la couche peut entraîner une augmentation de la densité spatiale des îlots de la surface, une variation de la dimension des grains,

une orientation cristalline préférentielle ainsi qu'une diminution de la porosité des couches.

- Changement de la composition chimique de la couche : Le phénomène de désorption qui a lieu à la surface de la couche mince bombardée, apporte des modifications dans la nature chimique des couches. Avec l'apport d'une assistance ionique réactive, des réactions chimiques en surface ont lieu et modifient la composition chimique de la couche, et par conséquent ses propriétés.
- Diminution de la rugosité de la couche: L'assistance par des particules très énergétiques conduit à une topographie de surface plus adoucie avec une diminution de la rugosité.
- Augmentation de la densité: Les ions énergétiques vont céder une partie de leur énergie aux adatoms, ces derniers vont pénétrer d'avantage dans la couche bombardée grâce à une mobilité plus importante, ce qui permet d'obtenir une meilleure adhérence, une nucléation plus importante, et une couche mince plus dense. De plus, une meilleure adhérence entraîne une augmentation des sites d'accrochage entre la couche bombardée et la couche préalablement déposée.

II.4. Caractérisation des cellules photovoltaïques

II.4.1. Cellule de mesure

Les contacts avec l'anode et la cathode sont assurés par des pointes en tungstène qui sont positionnées à l'aide de blocs de téflon. Une petite masse en plomb et un ressort sont utilisés pour maintenir une bonne pression de contact. L'éclairement de la cellule se fait à travers un hublot en verre. Cette cellule de mesure est adaptée au banc de caractérisation électrique et au banc de mesure d'IPCE (Incident Photon to Current efficiency) elle est représentée ci-après sur la figure II-14.

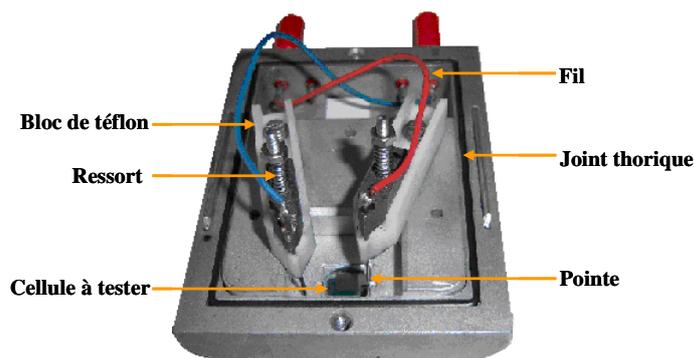


figure II-14: Cellule de mesure.

II.4.2. Caractéristiques I(V) et I(V,t)

La cellule de mesure est reliée à un appareil SMU 2400 Keithley piloté par un ordinateur qui nous permet de tracer la courbe I(V) (figure II-15). Une rampe de tension est programmée par le logiciel LabVIEW (annexe B), assurant aussi la mesure du courant associé. En règle générale, nous définissons une rampe de tension par pas de 0,01 V dans un encadrement [-0,5 à 1] V. Un programme d'automatisation du tracé des caractéristiques I(V) en fonction du temps a été mis au point avec LabVIEW lors de mon stage de MASTER et pendant ma thèse (Voire Annexe B) afin d'effectuer des mesures de vieillissement des cellules photovoltaïques sous éclairement de façon continue. Ce programme extrait automatiquement les paramètres photovoltaïques de la cellule solaire sous test.

Pour commencer, on fixe la cellule photovoltaïque dans la cellule de test, puis on met les contacts sur l'anode et la cathode. La mesure des caractéristiques I(V) de la cellule photovoltaïque est réalisée sous atmosphère d'azote, dans l'obscurité et sous éclairement ; pour l'étude de vieillissement, les mesures sont effectuées à l'air libre sous éclairement continu. L'éclairement se fait à l'aide d'un simulateur solaire SolarCell test 575 KHS (AM1.5) avec une puissance lumineuse réglable au moyen de filtres (qui sont au nombre de 4) ou à l'aide d'une cellule en silicium (Mismatch facteur) [19].

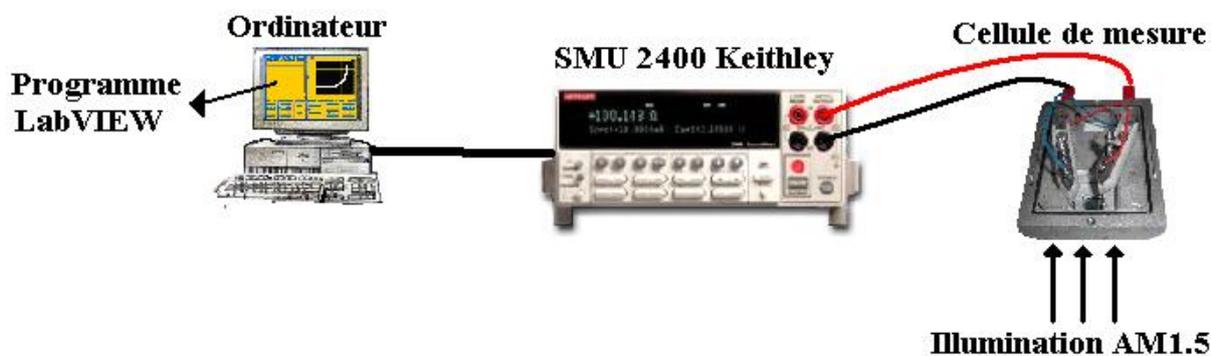


figure II-15: Banc de caractérisation I(V) et I(V,t).

II.4.3. IPCE (Incident Photon to Current efficiency)

La figure II-16 représente le banc de mesure d'IPCE ; l'IPCE correspond au nombre de charges collectées par photons incidents suivant leur longueur d'onde. On appelle aussi cette mesure, le calcul du rendement quantique externe EQE (External Quantum Efficiency).

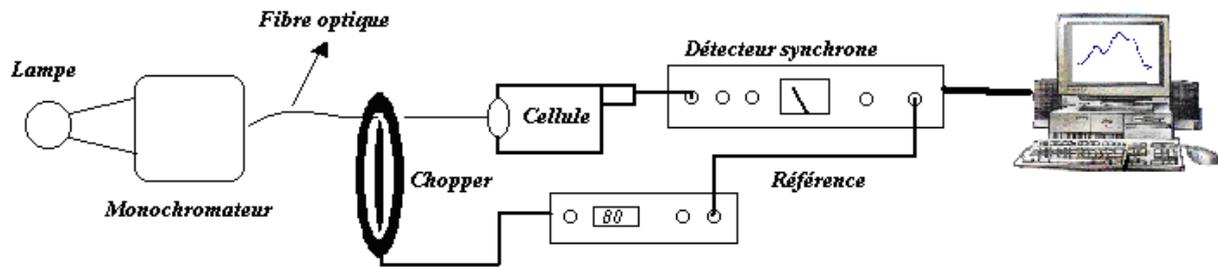


figure II-16: Schéma du banc de mesure IPCE ou EQE.

Ce banc de mesure est composé principalement de :

- Une lampe tungstène-halogène de 250 W : source d'excitation lumineuse.
- Un monochromateur SpectraPro 2150i (ACTION) : pour décomposer la lumière issue de la lampe en un faisceau quasi monochromatique.
- Un chopper « SR540 Stanford Research System » : pour moduler le signal monochromateur.
- Un détecteur synchrone « SR530 » : pour détecter le signal de sortie de la cellule.
- Une photodiode « OSRAM BPW21 » : utilisée comme référence pour enregistrer l'intensité du faisceau lumineux incident.

III. Référence bibliographiques du « CHAPITRE II »

-
- 1- Yvonne Gassenbauer, Frank Säuberlich and Andreas Klein «In-situ analysis of transparent conductive oxides», Darmstadt University of Technology
 - 2 - A. El Amrani, Université de LIMOGES, thèse numéro 59-2008.
 - 3- Ch. Kim, B. Lee, H. J. Yang, H. M. Lee, H. Shin, J. Korean Phy Soc, 47, S417, (2005).
 - 4- H. Kim, C. M. Gilmor, A. Piqué, J.S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z. H. Kafafi, D. B. Chrisey, J. Appl. Phys 86 (1999) 6451.
 - 5- C. Klingshirn, Phys. Stat. Sol. B, 71, 547, (1975).
 - 6- R. Vinodkumar, K.J. Lethy, D. Beena, M. Satyanarayana, R.S. Jayasree, V. Ganesan, V.U. Nayar, V.P. Mahadevan Pillai, Solar Energy Materials & Solar Cells 93 (2009) 74– 78.
 - 7- W. Rammal, Université de LIMOGES, thèse numéro 1-2006.
 - 8- L.J. Meng, A. Maçarico and R. Martins, Vacuum, 46, 673, (1995).
 - 9- W. HOJEIJ, Université de LIMOGES, Thèse numéro 44-2007.
 - 10 - P. P. Peumans, S.R. Forrest, Applied Physics Letters, 79 (2001), 126.
 - 11- C. W. Tang et S.A. VnSlyke, Appl. phys. Lett. 51 (1987) 913.
 - 12- T. M. Brown, J. S. Kim, R. H. Friend, F. Cacialli, R. Daik and W. J. Feast, Appl. Phys. Lett., 75, 1679 (1999).
 - 13- P. Peumans, V. Bulovic, S.R. Forrest, Appl. Phys. Lett. 76, 2650 (2000).
 - 14- P. Peumans, A. Yakimov, S.R. Forrest, J. Appl. Phys. 93 (2003), 3693.
 - 15- S. Heutz, P. Sullivan, B.M. Sanderson, S.M. Schultes, T.S. Jones, Solar Energy Materials & Solar Cells 83 (2004) 229–245.
 - 16- Mahmoud Chakaroun, « Composants Optoélectroniques Organiques : Etudes des effets de l'assistance ionique sur le dépôt de la cathode » Université de LIMOGES, thèse numéro 38-2008.
 - 17- P. Taillepierre, Université de LIMOGES, thèse numéro 25-2006.
 - 18- R. Antony, Université de LIMOGES, thèse numéro 22-1998.
 - 19- E. Parbaile, Université de LIMOGES, thèse numéro 76-2009.

Chapitre III

**Elaboration et Caractérisation d'anodes
tri-couches obtenues par IBS – Application
aux cellules solaires organiques**

I. Introduction

Dans les composants optoélectroniques organiques, des problèmes majeurs apparaissent au niveau de l'injection/extraction des porteurs et de la diffusion de l'oxygène à partir des électrodes. C'est pourquoi l'amélioration du fonctionnement des composants passe par des oxydes transparents et conducteurs (OTCs) présentant des propriétés attractives (conductivité et transparence élevées, faible rugosité...) et une bonne qualité d'interface pour rendre optimaux l'extraction et le transport des charges. Encore aujourd'hui, l'oxyde d'indium et d'étain (ITO) fait partie des oxydes conducteurs et transparents les plus utilisés en raison de sa basse résistivité (de l'ordre de $10^{-4}\Omega\text{m}$) et de sa grande transparence dans le visible (de l'ordre de 80% à 90%), mais pour obtenir cet état un traitement thermique de l'ordre de 300 à 400°C du substrat est toujours nécessaire. Cependant, dans le cas où le dépôt doit être effectué à température relativement basse (dépôt sur un substrat plastique flexible, comme ce sera notre cas), le chauffage du substrat est proscrit. Ainsi, nous avons développé des technologies de dépôts d'électrodes par pulvérisation par faisceaux d'ions (IBS) compatibles avec les substrats souples, car elles suppriment les étapes de recuit à haute température. Et de façon récente, une avancée significative par le couplage de l'IBS avec une nouvelle architecture d'anode tri-couche ITO/métal/ITO a permis d'améliorer considérablement le compromis conductivité/transmission et de diminuer significativement la quantité d'ITO nécessaire. Cette anode tri-couches a été expérimentée avec succès dans le cas des cellules photovoltaïques organiques (OPVs), elle a permis d'augmenter nettement le rendement des OPVs grâce à une transmission optimale dans le domaine d'absorption de la couche active.

L'un des objectifs de ma thèse est de réaliser des cellules photovoltaïques organiques auto-encapsulées avec différentes formes géométriques de l'anode pour améliorer les performances et les durées de vie des cellules. Ainsi, la maîtrise du dépôt des électrodes par pulvérisation par faisceau d'ion et de l'anode tri-couche en particulier, est essentielle pour le développement pratique de ces géométries particulières. Dans un premier temps, on cherche à diminuer la résistance carrée (autour de quelques Ω/\square) tout en conservant une transmission dans le visible supérieure à 80%. De plus, pour répondre aux contraintes imposées dans les procédés de fabrication des composants photovoltaïques, il faut donc, d'une part, que l'épaisseur de l'ITO ne soit pas supérieure à 120 nm afin de diminuer l'effet de bord qui

provoque des courts-circuits, et d'autre part, que l'ITO soit réalisé à température ambiante et sans recuit thermique, pour être compatible avec les supports plastiques.

Dans une première partie, nous avons étudié les propriétés physiques de l'anode tri-couche (oxyde métallique-métal-oxyde métallique) à base d'ITO déposé par pulvérisation ionique et d'Au ou d'Ag déposé soit par évaporation sous vide soit par IBS. Les dépôts ont été réalisés sur des substrats de verre et de plastique.

Ensuite, nous avons remplacé l'ITO par le ZnO car l'indium fait partie des matériaux naturels coûteux dont l'approvisionnement risque d'être limité dans un futur proche. Dans cette partie nous avons étudié les caractéristiques électro-optiques, morphologiques et structurales de l'anode tri-couche ZnO-Ag-ZnO sur les substrats de verre.

Pour finir, nous avons présenté les caractéristiques photovoltaïques des cellules solaires organiques réalisées à partir d'une anode tri-couche sur des substrats de verre et en plastique. Nous avons évalué les performances photovoltaïques en comparant, d'une part, les anodes ITO-Ag-ITO et ITO-Au-ITO, et d'autre part, les anodes ITO-Ag-ITO et ZnO-Ag-ZnO.

Pour toutes les structures ITO/Métal/ITO (ou ZnO/métal/ZnO), nous avons conservé la même épaisseur d'ITO (ou de ZnO) de part et d'autre du métal. Des études préliminaires avaient été réalisées en utilisant des épaisseurs d'ITO légèrement différentes de chaque côté du métal mais ces premiers travaux n'ont pas mis en évidence de modifications significatives au niveau des propriétés optiques et électriques. C'est pourquoi nous avons décidé d'utiliser une épaisseur identique d'oxyde métallique pour l'optimisation de ces anodes tri-couches. Une différence d'épaisseur de part et d'autre du métal pourrait améliorer les performances des cellules photovoltaïques mais nécessiterait une modélisation électrique et optique de la structure, ce qui n'est pas l'objet de la présente étude.

II. Etat de l'art des anodes tri-couches

De façon récente, de nombreux travaux [1,2,3,4] rapportent l'intérêt des anodes tri-couches (ITO/métal/ITO) dans les composants optoélectroniques. L'insertion d'une couche fine métallique (Ag, Au, Cu ...) entre deux couches d'oxyde (ITO, ZnO ...) a pour but de diminuer la résistance carrée de l'anode ainsi constituée tout en élargissant la fenêtre de transmission optique dans le visible pour des épaisseurs d'ITO et de métal optimales.

II.1. Electrode tri-couche : ITO/Métal/ITO

Dans la littérature, le métal le plus utilisé pour les électrodes ITO/Métal/ITO (IMI) est l'argent car il possède à la fois une bonne transparence dans le visible (pour des films d'une dizaine de nanomètres) tout en conservant une conductivité élevée lorsque l'épaisseur du film devient très mince [5].

Il existe plusieurs techniques pour déposer l'ITO : dépôt par évaporation [6], pyrolyse en spray [7], dépôt chimique en phase vapeur [8], sol gel [9], ablation laser (PLD) [10], pulvérisation cathodique [11], pulvérisation par faisceau d'ions (IBS : Ion Beam Sputtering ou DIBS : Dual Ion Beam Sputtering [12, 13, 14, 15]). Seules les techniques par double pulvérisation magnétron RF [16,17,18] demeurent les plus employées pour le dépôt d'une anode tri-couche. Mais actuellement, des procédés issus de l'industrie de l'imprimerie font leur apparition avec une attractivité très prometteuse (technique roll-to-roll). Nous avons résumé dans le tableau III-1 les principaux résultats d'anode ITO-Métal-ITO (avec différents métaux Ag, Au, Cu, ...) issus de la littérature.

| Structure | Tr (%) | R _□ (Ω/□) | Ref |
|---|----------------|----------------------|------|
| ITO/ Ag /ITO | | | |
| Verre-ITO(40nm)/Ag(16 nm)/ITO(40nm) | 86 (550 nm) | 4,4 | [2] |
| Verre-ITO(50nm)/Ag(10nm)/ITO(50nm) | 88 (550 nm) | 4,7 | [3] |
| Verre-ITO(50nm)/Ag(30nm)/ITO(50nm) | 50 (550 nm) | 1 | |
| Verre-ITO(55 à 60 nm)/Ag(14nm)/ITO(55 à 60 nm) | 90 (550 nm) | 4 | [19] |
| Verre-ITO(30 à 60 nm)/Ag(8nm)/ITO(30 à 60 nm) | 80 (550 nm) | 16 | [16] |
| ITO(40nm)/Ag(12nm)/ITO(40nm) sur un substrat en Polyéthersulfone (technique Roll-to-Roll) | 89,28 (550 nm) | 4,28 | [20] |
| Verre-ITO(30 à 50)/Ag(10)/ITO(30 à 50), | 90 (600 nm) | 6 | [21] |
| Polyéthylène téréphtalate/ITO(40 nm)/Ag(10 nm)/ITO(40 nm) | 80 (450-650nm) | 10 | [22] |
| ITO/ Au /ITO | | | |
| Polycarbonate-ITO(95nm)/Au(5nm) | 61 (550 nm) | 11 | [23] |
| Polycarbonate-ITO(50nm)/Au(10nm)/ITO(40nm) | 72 (400-700nm) | 5,6 | [24] |
| Polycarbonate-ITO(50nm)/Au(5nm)/ITO(45nm) | 77 (400-700nm) | 21 | |
| Polycarbonate-ITO(50nm)/Au(20nm)/ITO(30nm) | 45 (400-700nm) | 1,7 | [25] |
| ITO/ Cu /ITO | | | |
| Polycarbonate-ITO(50nm)/Cu(5nm)/ITO(45nm) | 67 (550 nm) | 36 | [26] |
| polycarbonate-ITO(95nm)/Cu(5nm) | 72 (550 nm) | 170 | [27] |

| | | | |
|--|-------------|-----|------|
| Polycarbonate-ITO(90nm)/Cu(10nm) | 54 (550 nm) | 54 | |
| Polycarbonate-ITO(80nm)/Cu(20nm) | 39 (550 nm) | 5 | |
| ITO/ AgCu /ITO | | | |
| Verre-ITO(50nm)/AgCu(10 nm)/ITO(50 nm) | 83 (550 nm) | 5,7 | [1] |
| ITO/ Ni /ITO | | | |
| Polycarbonate-ITO(50nm)/Cu(5nm)/ITO(45nm) | 73 (550 nm) | 32 | [28] |
| Polycarbonate-ITO(50nm)/Cu(5nm)/ITO(45nm) | 76 (550 nm) | 32 | [29] |
| Polycarbonate-ITO(50nm)/Cu(10nm)/ITO(40nm) | 54 (550 nm) | 22 | |
| Polycarbonate-ITO(50nm)/Cu(5nm)/ITO(45nm) | 27 (550 nm) | 10 | |

tableau III-1: Etat de l'art de l'anode ITO/Métal/ITO.

L'ensemble de ces résultats montre que le meilleur compromis résistance carré/transmission est obtenu par des anodes ITO-Ag-ITO : la résistance carrée est inférieure à $5 \Omega/\square$ tout en ayant une transmission supérieure à 80% ; cet état est réalisé pour des épaisseurs d'Ag et d'ITO comprises respectivement entre 10 nm et 16 nm et 40 nm et 60 nm.

Par ailleurs, plusieurs auteurs [5,19,30] ont montré qu'un recuit jusqu'à 300°C, améliorait les propriétés électrique et optique des anodes tri-couches (ITO-Ag-ITO). Au-dessus de 300°C, la résistivité augmente et ceci est dû principalement à la modification importante de la morphologie de la surface de l'Ag. Les changements physiques peuvent être des variations de la dimension des grains, une modification de la structure colonnaire de l'anode, une augmentation ou une diminution de la densité : la résistivité d'une couche peut donc être modifiée par ces changements structurels. Les propriétés optiques vont également varier comme le montre la figure III-1 [31], on assiste à un décalage de la fenêtre de transmission optique vers les basses longueurs d'ondes lorsque la température de recuit augmente.

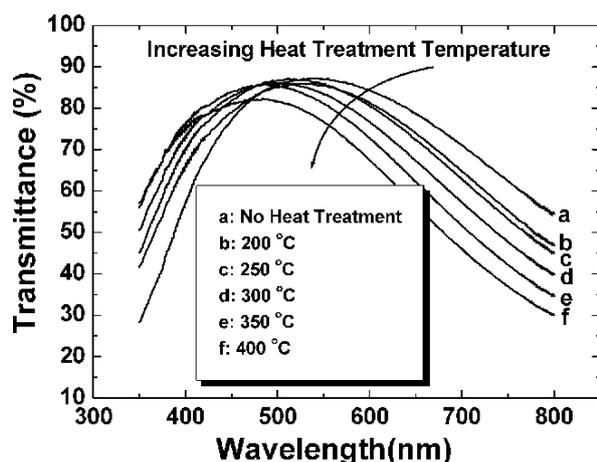


figure III-1 : Courbe de Transmission de l'anode ITO-Ag-ITO en fonction de la température de recuit [31].

Par contre, D. Kim et al. [32,33] ont montré qu'un recuit à 450°C pendant 20 minutes après le dépôt d'une anode ITO(50 nm)/Au(5 nm)/ITO(45 nm), augmentait à la fois la transmission (de 77% à 82% à $\lambda = 550$ nm) et la conductivité (la résistance carrée diminue de 21 Ω/\square à 8 Ω/\square).

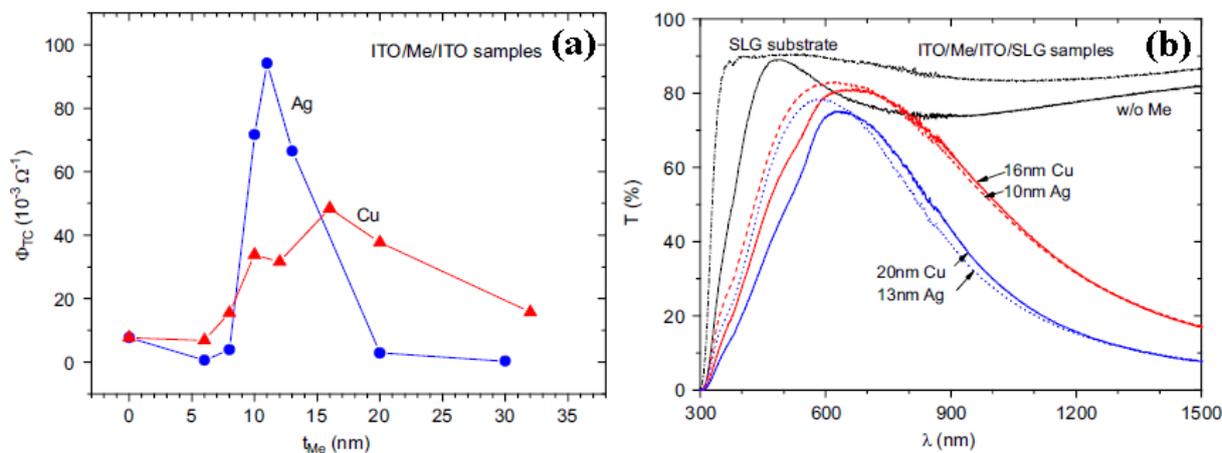


figure III-2: (a) Facteur de mérite de l'électrode ITO/Métal/ITO en fonction de l'épaisseur de l'Ag et Cu (b) Transmission de ITO(30nm)/Ag et Cu /ITO(30nm) [34].

Pour les comparer de façon quantitative, on évalue généralement la qualité des OTCs à partir de la figure de mérite proposée par Haacke [35], ce facteur de mérite est donné par

l'équation $\phi_{TC} = \frac{T^{10}}{R_{carré}} = \sigma \cdot t \cdot \exp(-10\alpha)$ où σ : conductivité, t : épaisseur de la couche et α :

coefficient d'absorption. Ainsi, C. Guillén et al. [34] ont optimisé l'épaisseur de la couche métallique (Ag ou Cu) à insérer entre l'ITO à partir du calcul de ϕ_{TC} (figure III-2). Il apparaît que ce facteur devient optimal pour des épaisseurs comprises entre 10 nm et 16 nm, avec une fenêtre de transmission optique plus importante dans le cas de l'argent.

Du point de vue des dispositifs optoélectroniques organiques utilisant des anodes ITO-métal-ITO, peu de travaux ont été publiés. Cependant, voici ceux qui ont retenu notre attention:

- J. A. Jeong et al. [2] ont comparé deux cellules photovoltaïques organiques à base de P3HT:PCBM sur substrat de verre. Une avec une anode classique en ITO (150nm), l'autre avec anode tri-couche ITO-Ag-ITO. Il a été noté une nette amélioration des paramètres photovoltaïques avec l'anode tri-couche, le facteur de forme est passé de 0,564 à 0,65 et le rendement de 2,35% à 3,25%. Cette amélioration est due principalement à la faible résistance carrée et à la bonne transmission de l'anode tri-couche dans la bande 400-600nm qui correspond également à la bande d'absorption du P3HT:PCBM.

- J. Lewix et al. [22] ont comparé, avec les deux types d'électrode mentionnées précédemment, des OLEDs à base de CuPc(15nm)/ NBP(40nm)/ Alq3(60nm)/ LiF(0,8nm)/ Al(100nm) sur substrat plastique polyethylene terephthalate (PET). L'anode tri-couche permet à nouveau une amélioration des performances des OLEDs en raison d'une meilleure injection des porteurs au niveau de l'anode
- Y. S. Park et al. [20] ont optimisé plusieurs anodes sur substrat plastique polyethersulfone (PES), et ont évalué leurs performances à partir d'une cellule photovoltaïque à base de P3HT:PCBM ; voici les résultats obtenus :
 - Verre/ ITO : $V_{CO} = 0,56V$, $J_{CC} = 9,76mA/cm^2$, $FF = 0,68$ et $\eta = 3,74\%$.
 - PES/ITO : $V_{CO} = 0,54V$, $J_{CC} = 9,61mA/cm^2$, $FF = 0,62$ et $\eta = 3,21\%$.
 - PES/ITO-Ag-ITO : $V_{CO} = 0,56V$, $J_{CC} = 9,3mA/cm^2$, $FF = 0,72$ et $\eta = 3,73\%$.

La faible résistance carrée et la bonne transmission de l'anode tri-couche sur substrat PES dans la bande 400-600 nm a permis d'obtenir des performances photovoltaïques sensiblement identiques à une structure obtenue à partir d'un ITO déposé sur du verre.

II.2. Electrode tri-couche ZnO/Métal/ZnO (ZAZ)

D.R. Sahu et al. [36,37,38] ont réalisé des électrodes transparentes et conductrices sur des substrats de verre par pulvérisation cathodique. L'optimisation des épaisseurs de l'électrode tri-couche ZnO-Ag-ZnO a donné les résultats suivants:

- ✚ La transmission optique d'un film mince d'Ag est optimale pour une épaisseur de 6 nm. Cette épaisseur correspond aussi à une valeur minimale de la résistance carrée de la couche (figure III-3-a-).
- ✚ L'augmentation de l'épaisseur de ZnO diminue la transmission (figure III-3-b-) et augmente la rugosité de la surface.
- ✚ Une température de substrat supérieure à 100°C affecte les propriétés électrique et optique de l'anode ZnO/Ag/ZnO (figure III-3-c-).
- ✚ La structure optimale est composée des épaisseurs suivantes : ZnO(20nm)-Ag(6nm)-ZnO(20nm), avec $R_{\square} = 3 \Omega/\square$ et $Tr = 90 \%$ à 580 nm.

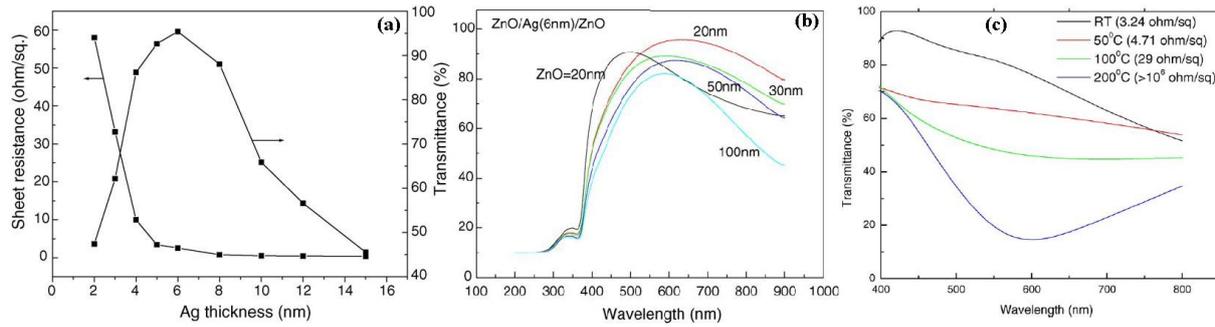


figure III-3: (a) Variation de la R_{\square} et de la transmission de la structure ZnO(20 nm)-Ag(x nm)-ZnO(20 nm), (b) Transmission de la structure ZnO(x nm)-Ag(6 nm)-ZnO(x nm), (c) effet de la température du substrat pendant le dépôt de ZnO(20 nm)-Ag(6 nm)-ZnO(20 nm).

S.H. Mohamed et al. [39] ont mis en évidence non seulement l'épaisseur critique pour la couche métallique Ag mais également pour chacune des 2 couches de ZnO. L'optimisation des épaisseurs des différentes couches a permis l'élaboration de la structure suivante : ZnO(56,9nm)-Ag(8,9nm)-ZnO(39,7nm) à partir de mesures électrique (R_{\square}) et optique (coefficient de réflexion et de transmission), ainsi que de la variation de la dimension des grains et du gap optique du ZnO en fonction de l'épaisseur des couches Ag et ZnO (figure III-4).

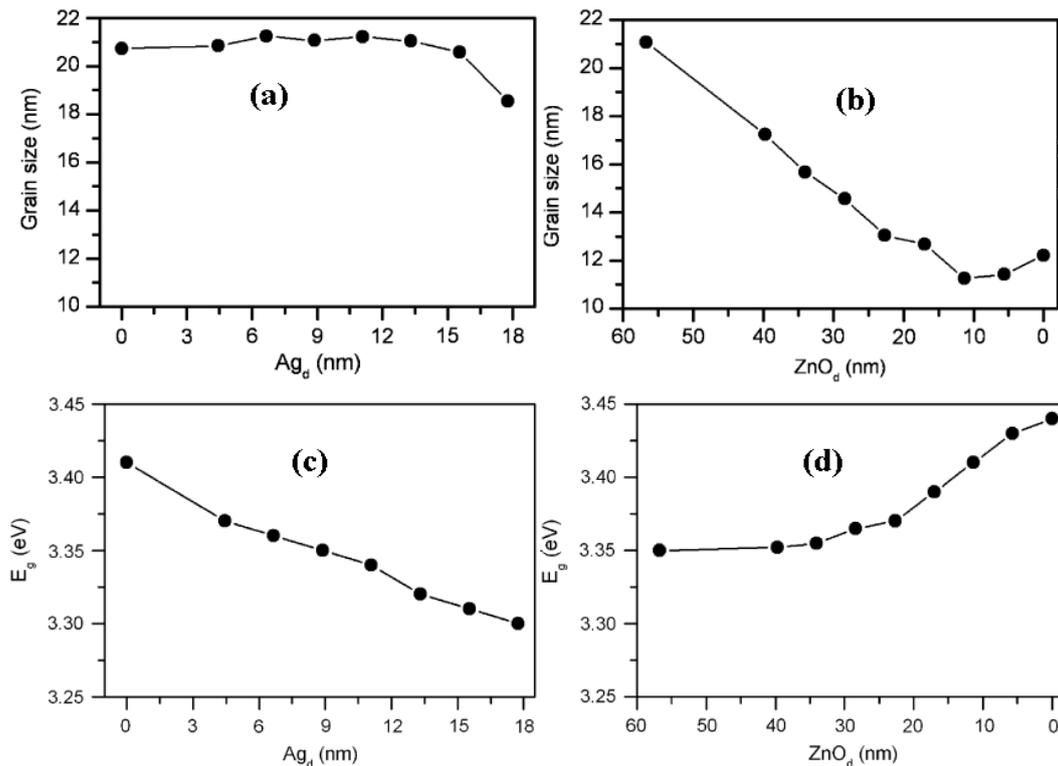


figure III-4: Variation de la taille des grains du ZnO dans les anodes ZnO-Ag-ZnO en fonction (a) de l'épaisseur d'Ag, (b) de l'épaisseur de ZnO. Variation du gap optique dans les anodes ZnO-Ag-ZnO en fonction (c) de l'épaisseur de l'Ag, (d) de l'épaisseur de ZnO.

Par ailleurs, H. Han et al. [40] ont montré que les variations abruptes de la transmission optique de l'Ag de 8 nm à 12 nm (pour les longueurs d'ondes inférieures à 600 nm) avec

l'augmentation de l'épaisseur d'Ag, sont dues aux passages d'une couche granulaire à une couche continue (figure III-5), ce qui limite les phénomènes de diffusion.

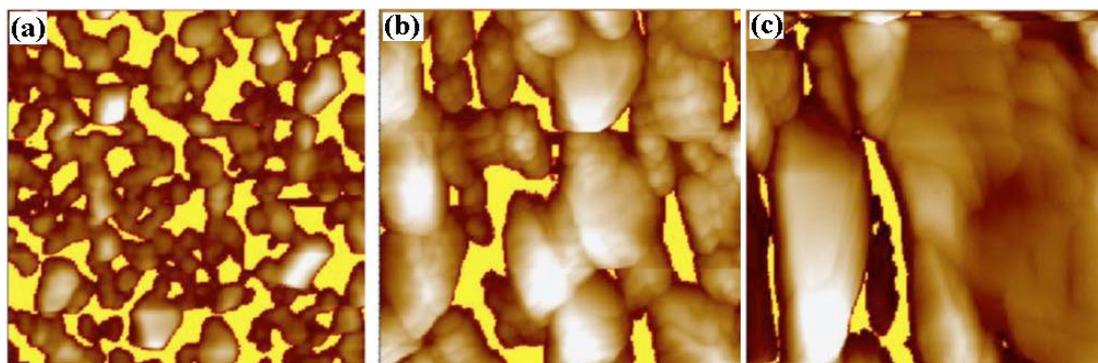


figure III-5: Images AFM de la surface d'Ag pour une épaisseur: (a) 8nm, (b) 9nm, (c) 12nm [40].

II.3. Autres électrodes tri-couches

Ces dernières années, d'autres électrodes tri-couches ont été élaborées à partir de matériaux ayant un travail de sortie supérieur à celui de l'ITO ; voici les principaux résultats obtenus dans le tableau ci-dessous :

| Structure | R_{\square} (Ω/\square) | Tr (%) (à 550 nm) | Travail de sortie | Ref |
|--|---------------------------------------|----------------------|----------------------|-------------|
| TiO ₂ (50nm)-Au(5nm)-TiO ₂ (50nm) | 33,6 | 70 | 4,45 (eV) | [41] |
| TiO ₂ (50nm)-Au(20nm)-TiO ₂ (30nm) | 2 | 50 | ---- | |
| TiON(50 nm)/Au(5 nm)/TiON(45 nm) | 29 | 78 sans verre | ---- | [42] |
| TiON(50 nm)/Ag(5 nm)/TiON(45 nm) | 90 | 80 sans verre | 4,4 (eV) | [43] |
| InZnSnOx(30nm)/Ag(14nm)/InZnSnOx(30nm) | 5 | 86 | ---- | [44] |
| ZnS(40nm)/Ag(18nm)/ZnS(40nm) | 3 | 90 | ---- | [45, 46] |

tableau III-2: Valeur de transmission et de résistance carrée des anodes tri-couches.

En ce qui concerne les cellules photovoltaïques, les performances sont résumées dans le tableau ci-dessous :

| Anode | | | FF | J _{CC} (mA/cm ²) | η_e (%) | Ref |
|--------------------------|------------------------------------|-------|------|--|-----------------|-------------|
| Structure (nm) | R_{\square} (Ω/\square) | Tr(%) | | | | |
| PEDOT:PSS/P3HT:PCBM | | | | | | [47, 48] |
| AZO(135)/Ag(8)/AZO(135) | 19,8 | 62 | 0,58 | 2,24 | 0,61 | |
| AZO(135)/Ag(12)/AZO(135) | 6,1 | 49 | 0,58 | 2,22 | 0,6 | |
| AZO(135)/Ag(16)/AZO(135) | 4,8 | 38 | 0,59 | 1,71 | 0,49 | |

| | | | | | | |
|--|------|----|------|------|------|------|
| ZnO (semi-conducteur)/Eosine-Y(Colorants)/Iode(Electrolyte)/Pt(Catalyseur) | | | | | | [49] |
| AZO(500) | 74 | 93 | 0,31 | 9,2 | 1,36 | |
| AZO(40)/Ag(12)/AZO(40) | 7,04 | 82 | 0,5 | 9,41 | 2,14 | |
| GZO (500) | 30 | 94 | 0,39 | 8,0 | 1,57 | |
| GZO(40)/Ag(12)/GZO(40) | 6 | 87 | 0,53 | 9,86 | 2,84 | |

tableau III-3: Paramètres photovoltaïques des cellules réalisées avec des anodes tri-couches.

III. Elaborations et Caractéristiques optique et électrique des anodes tri-couches.

Comme nous l'avons vu précédemment, la qualité d'une anode dans un dispositif photovoltaïque a une double fonctionnalité ; elle doit être transparente pour laisser passer la lumière et conductrice pour collecter les charges positives. Ce dernier point est primordial pour obtenir des dispositifs sur substrats en verre ou plastique, d'où l'intérêt de réaliser des électrodes tri-couches par IBS dans les conditions douces de basse température. Le couplage de la technologie IBS avec la nouvelle architecture d'électrode tri-couches a permis d'obtenir un excellent compromis entre la transmission dans le visible et la conductivité de l'électrode. Pour évaluer ce compromis, G. Haacke[35] a proposé de quantifier les OTCs par une « figure de mérite » qui s'exprime sous la forme $\Phi_{TC} = \frac{T^{10}}{R_s} = \sigma.t.\exp(-10\alpha)$.

En ce qui nous concerne, nous avons défini un autre facteur qui prend en compte la bande d'absorption (ba) des matériaux organiques utilisés dans les cellules photovoltaïques organiques ($ba \in [600,750nm]$ pour le CuPc :C₆₀ et $ba \in [350,620nm]$ pour le P3HT:PCBM) ; elle est exprimé sous la forme suivante : $\Phi_{ba} = \int_{ba} IPCE(\lambda) \times Tr(\lambda) \partial\lambda$ où l'IPCE est par définition le rapport entre le nombre d'électrons générés et le nombre de photons incidents. Pour améliorer les paramètres photovoltaïques il faut maximiser ce facteur Φ_{ba} car il reflète l'adéquation entre le spectre de transmission de l'anode et le spectre d'absorption de la cellule (Φ_{ba} renseigne sur le nombre de photons absorbés par unité de temps par la couche active).

Pour évaluer les caractérisations électrique et optique des anodes tri-couches, nous avons élaboré un composant OPV classique avec des couches organiques qui ont été

optimisées dans la thèse de W.Hojeij [50]. Ainsi, la cellule de référence est composée de la structure Anode/PEDOT:PSS(30nm)/CuPc(25nm)/C₆₀(40nm)/BCP(2,5nm)/Al.

III.1. Couche métallique obtenue (Ag ou Au) par évaporation thermique

Comme nous l'avons vu précédemment, l'argent est le métal plus utilisé pour des applications nécessitant des électrodes tri-couches [2,3,5,19-22]. D'après la littérature [35], les facteurs de mérite ϕ_{TC} pour l'Ag et l'Au sont maximaux et du même ordre de grandeur pour des épaisseurs respectives de 10 nm et 20 nm (avec une tolérance de plus au moins 2 nm en fonction de la technologie de dépôt). Maintenant, si l'on observe les spectres de transmission des films fins d'or (20 nm) et d'argent (11 nm) (figure III-6), on remarque que la transmission de l'Au est plus faible que celle de l'Ag dans la bande [350, 550nm], alors que l'Au devient plus transparent que l'Ag dans la bande supérieure [550, 900nm]. Ce comportement peut être expliqué par les oscillations des électrons libres qui ont une fréquence de résonance d'autant plus petite que la chute de la transmission s'effectue tôt dans le visible [2, 51,52]. La fréquence de résonance plasma (ou fréquence de coupure) est donnée par la relation [51,52] : $\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\epsilon \cdot m^*}$ où n représente la concentration électronique, ϵ la constante diélectrique interbande à fréquence nulle et m^* la masse effective des électrons ($\omega > \omega_p$: le métal est transparent à l'onde, $\omega < \omega_p$ le métal est opaque à l'onde). Cette équation indique que la concentration des porteurs joue un rôle important sur la sélectivité du domaine de transparence des conducteurs transparents (Au et Ag de faibles épaisseurs) lorsque l'on se déplace vers l'infrarouge. Les spectres de la figure III-6 semblent montrer que la longueur d'onde de plasma de l'Au est plus importante que celle de l'Ag.

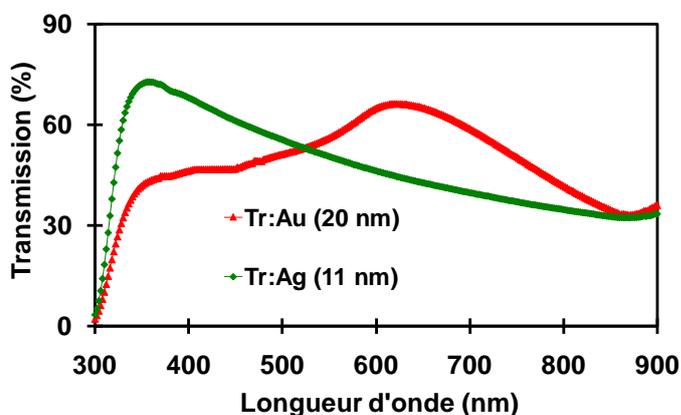


figure III-6: Courbe de transmission de l'Au (20nm) et de l'Ag (11nm).

III.1.1. Optimisation des électrodes ITO/Ag/ITO [53]

III.1.1.a. Optimisation de l'épaisseur de l'Ag

Dans un premier temps, nous avons fixé l'épaisseur de l'ITO à 30nm et nous avons fait varier l'épaisseur de l'Ag entre 5 et 14nm. On remarque, (figure III-7-a-) d'une part, que la résistance carrée diminue avec l'augmentation de l'épaisseur d'Ag (de 33,5 Ω/\square à 5nm jusqu'à 5 Ω/\square à 14nm), et d'autre part, que la transmission optique à 550 nm passe par un maximum autour de 8 nm (77,5%), avant de décroître avec l'épaisseur. La région pour laquelle on observe le meilleur compromis R_{\square}/Tr est très étroite, ce qui montre qu'il existe bien une épaisseur critique qui correspond à la zone d'interface où la couche commence à se former [2,54,55]. Les courbes de transmission (figure III-7-b-) montrent une fenêtre optique qui se rétrécit avec l'augmentation de l'épaisseur d'Ag. On peut expliquer ce comportement de la diminution de la transmission dans le visible par l'augmentation de la concentration électronique, d'où l'importance de ne pas trop l'augmenter pour conserver une large fenêtre optique.

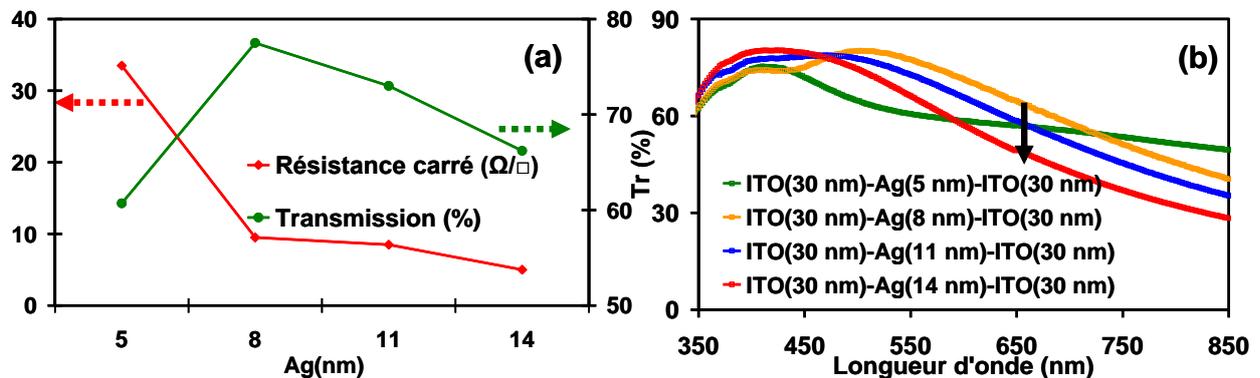


figure III-7: (a) Variation de la Tr (à $\lambda = 550$ nm) et de la R_{\square} en fonction de l'épaisseur de l'Ag, (b) Spectre de transmission pour les structures ITO(30nm)/Ag(Xnm)/ITO(30nm).

Par ailleurs, nous avons calculé le facteur de mérite (ϕ_{TC}), ϕ_{TC} présente une valeur maximale (de l'ordre de $8,23 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$) (tableau III-4) pour une épaisseur d'Ag de 8 nm qui semble finalement être le meilleur compromis.

III.1.1.b. Optimisation de l'épaisseur de l'ITO

Pour évaluer l'épaisseur de la couche d'ITO, nous avons bloqué l'épaisseur d'argent autour de deux valeurs : 8 nm (maximum de transmission) et 14 nm (résistance carrée la plus faible).

a. Avec une épaisseur d'Ag de 8 nm

La figure III-8-a- montre les variations de la résistance carrée et de la transmission optique à 550 nm en fonction de l'épaisseur de l'ITO. On note une faible augmentation de la R_{\square} avec les épaisseurs croissantes d'ITO alors que la transmission à 550 nm demeure sensiblement constante. Le calcul des deux facteurs de mérite ϕ_{TC} (à 550 nm) et Φ_{ba} (600 – 750 nm) fait apparaître un maximum pour la structure ITO(50 nm)/Ag(8 nm)/ITO(50 nm) ; néanmoins, l'effet de l'épaisseur d'ITO n'a pas énormément d'incidence sur la transmission moyenne entre 350 et 750 nm (figure III-8-b-).

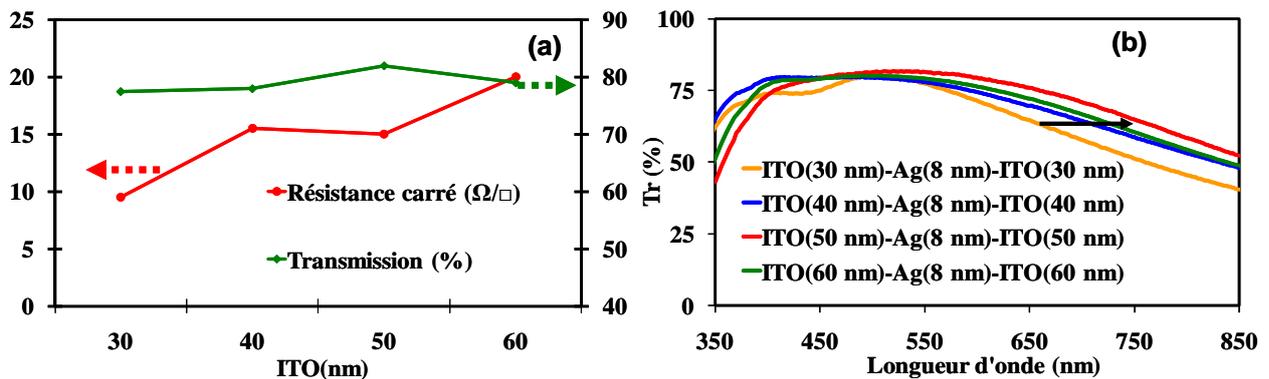


figure III-8: (a) Variation de la Tr (à $\lambda = 550$ nm) et de la R_{\square} en fonction de l'épaisseur de l'ITO, (b) Spectre de transmission pour différentes structures.

b. Avec une épaisseur d'Ag de 14 nm

Contrairement à l'étude précédente, l'effet de l'épaisseur de l'ITO (figure III-9-a-) augmente la transmission optique sans changer la valeur de la résistance carrée, elle est de l'ordre de 4 Ω/\square . Ainsi, une électrode ITO(70nm)/Ag(14nm)/ITO(70nm) peut être un bon compromis mais l'épaisseur de la structure est supérieure à l'objectif que l'on s'est fixé (épaisseur de l'anode inférieure à 120 nm).

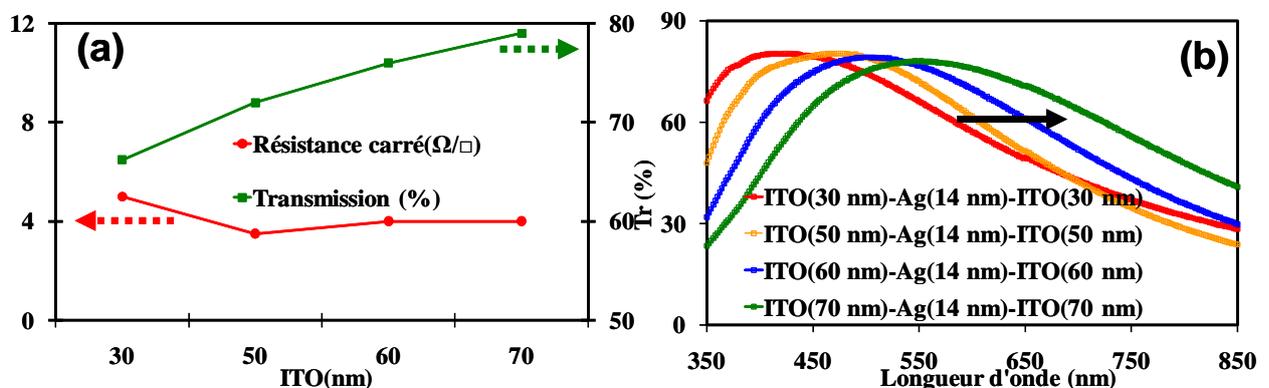


figure III-9: (a) Variation de la Tr (à $\lambda = 550$ nm) et de la R_{\square} en fonction de l'épaisseur de l'ITO, (b) Spectre de transmission pour les structures ITO(xnm)/Ag(14nm)/ITO(xnm).

Sur la figure III-9-b-, on observe un décalage dans le visible vers les grandes longueurs d'ondes, ceci peut avoir de l'intérêt si on ajuste cette fenêtre au domaine d'absorption de la couche active d'une cellule solaire. Cette dernière étude montre que l'épaisseur de l'ITO a une relation directe avec le domaine de transmission d'une anode tri-couche ITO/Ag/ITO, et par conséquent avec la concentration des électrons.

Le tableau III-4 résume les résultats obtenus par deux facteurs ϕ_{TC} et Φ_{ba} pour l'ensemble des structures tri-couches étudiées. Ces deux facteurs sont en parfait accord avec l'optimisation des électrodes pour une épaisseur d'Ag fixée. Cependant, on note des différences lorsque l'épaisseur d'Ag varie, ϕ_{TC} est optimale pour la structure ITO(70nm)/Ag(14nm)/ITO(70nm) (une valeur de l'ordre de 10^{-2} correspond aux valeurs rencontrées dans la littérature pour l'ITO) alors que Φ_{ba} est maximale pour la structure ITO(50nm)/Ag(8nm)/ITO(50nm).

| | Structure (nm) | Tr (%) | R \square (Ω/\square) | ϕ_{TC} ($10^{-3} \cdot \Omega^{-1}$) | Φ_{ba} [CuPc-C ₆₀] |
|--|------------------------|-----------|-------------------------------------|--|--|
| Optimisation par rapport à 30 nm d'ITO | ITO(30)/Ag(5)/ITO(30) | 60,7 | 33,5 | 0,203 | 301 |
| | ITO(30)/Ag(8)/ITO(30) | 77,5 | 9,5 | 8,228 | 332 |
| | ITO(30)/Ag(11)/ITO(30) | 73 | 8,5 | 5,056 | 300 |
| | ITO(30)/Ag(14)/ITO(30) | 66,2 | 5 | 3,233 | 253 |
| Optimisation par rapport à 8 nm d'Ag | ITO(30)/Ag(8)/ITO(30) | 77,5 | 9,5 | 8,228 | 332 |
| | ITO(40)/Ag(8)/ITO(40) | 78 | 15,5 | 5,378 | 361 |
| | ITO(50)/Ag(8)/ITO(50) | 82 | 15 | 9,16 | 394 |
| | ITO(60)/Ag(8)/ITO(60) | 79 | 20 | 4,734 | 373 |
| Optimisation par rapport à 14 nm d'Ag | ITO(30)/Ag(14)/ITO(30) | 66,2 | 5 | 3,233 | 253 |
| | ITO(50)/Ag(14)/ITO(50) | 72 | 3,5 | 10,70 | 260 |
| | ITO(60)/Ag(14)/ITO(60) | 76 | 4 | 16,07 | 309 |
| | ITO(70)/Ag(14)/ITO(70) | 79 | 4 | 23,67 | 360 |

tableau III-4: Valeurs de transmission optique à 550 nm, résistance carrée, ϕ_{TC} et Φ_{ba} pour différentes anodes ITO/Ag/ITO.

III.1.1.c. Caractérisations optique et électrique d'anodes tri-couches sur des substrats de polyphthalate carbonate (PPC)

Après cette première phase d'optimisation des électrodes tri-couches sur substrat de verre en ayant privilégié la voie technologique la plus douce (ne nécessitant pas une

température de substrat élevée pendant la croissance de la couche, ni de recuit après dépôt), nous allons maintenant observer les modifications éventuelles sur les propriétés optique et électrique des dépôts d'anodes tri-couches optimales sur un substrat de polyphthalate carbonate (PPC). Le PPC sous forme de film fait partie des matériaux plastiques présentant une grande transparence dans le visible (de l'ordre 85%) et une bonne flexibilité jusqu'à des températures de l'ordre de 200°C sans se détériorer.

Sur la figure III-10, nous avons représenté les spectres de transmission optique d'anodes tri-couches optimisées et déposées sur PPC. De façon générale, on retrouve l'allure des spectres de transmission obtenus précédemment sur du verre avec une transmission moyenne plus faible due au film de PPC qui a une transmission inférieure à celle du verre.

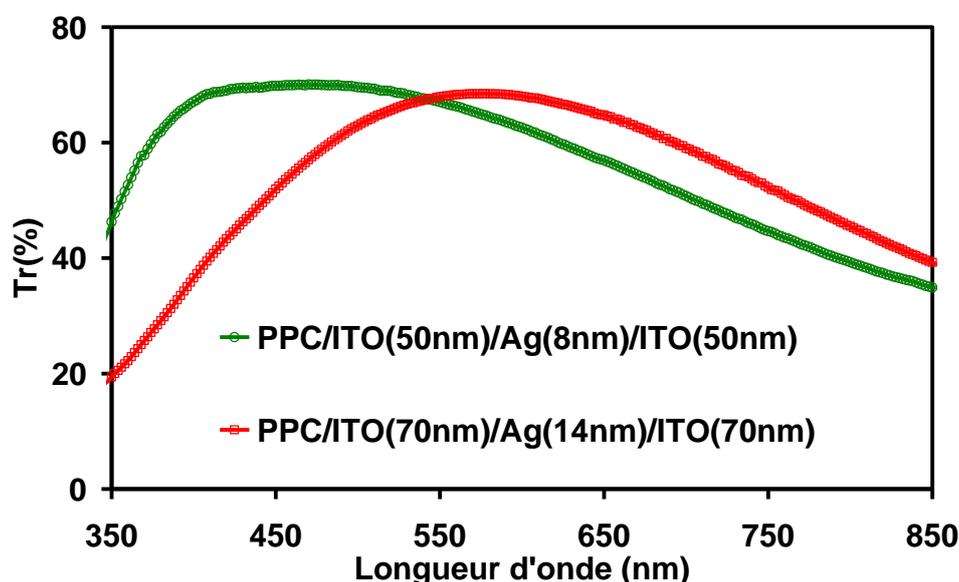


figure III-10: Courbes de transmission des anodes optimisées ITO et ITO-Ag-ITO sur un substrat PPC.

Le tableau ci-dessous (tableau III-5) résume les valeurs de résistance carrée et de facteur de mérite d'anodes obtenues sur du PPC. Si l'on compare ces résultats à ceux obtenus à partir d'un substrat de verre, de façon globale, les résistances carrées sont plus élevées et les transmissions sont plus faibles, ce qui entraîne une chute des figures de mérite.

| Structure | R_{\square} (Ω/\square) | Tr(%) 550 nm | Φ_{TC} ($10^{-3} \cdot \Omega^{-1}$) | Φ_{ba} [CuPc-C ₆₀] |
|---------------------------------|---------------------------------------|-----------------|--|--|
| ITO(50 nm)/Ag(8 nm)/ITO(50 nm) | 20 | 67 | 0,911 | 291 |
| ITO(70 nm)/Ag(14 nm)/ITO(70 nm) | 6,5 | 68 | 3,763 | 332 |

tableau III-5 : Valeurs de transmission optique à 550 nm, résistance carrée, Φ_{TC} et Φ_{ba} pour différentes anodes ITO/Ag/ITO sur un substrat de PPC.

III.1.1.d. Elaboration et caractérisation de cellules photovoltaïques organiques réalisées sur un substrat de verre [53]

Ici, nous nous proposons de valider la qualité des anodes tri-couches en élaborant des cellules photovoltaïques organiques à partir d'un substrat de verre.

Dans un premier temps, nous avons réalisé quatre cellules photovoltaïques organiques de configuration : Anode/PEDOT:PSS(30nm)/CuPc(25nm)/C₆₀(40nm)/BCP(2,5nm)/Al, avec des épaisseurs optimales pour les couches organiques (25 mm² de surface), obtenues lors de travaux antérieurs [50]. Les anodes utilisées pour cette étude sont composées de 3 électrodes tri-couches (optimisées précédemment) à comparer avec un ITO commercial de chez VisionTeck.

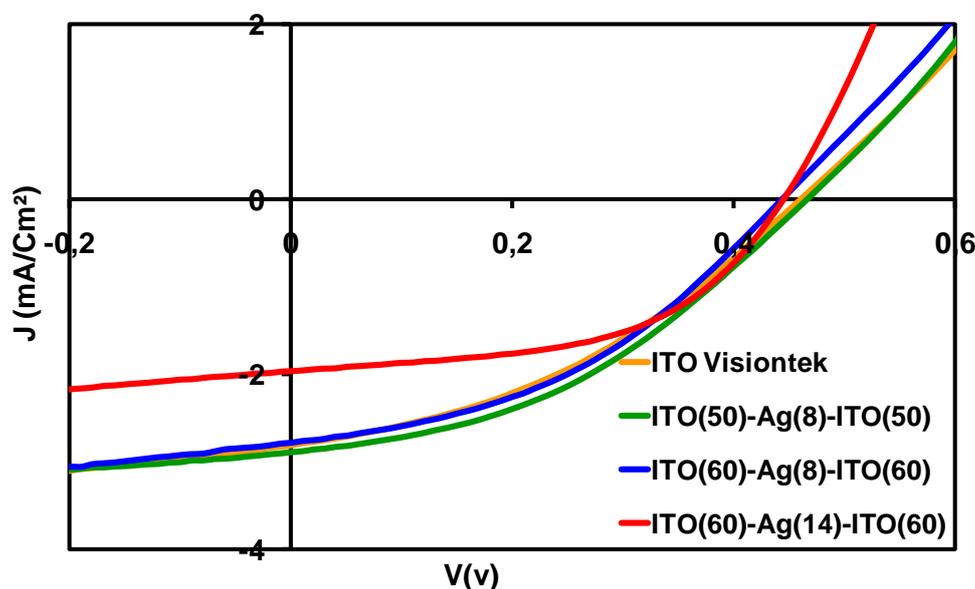


figure III-11: Courbes $J(V)$ sous éclairissement (95 mW/Cm^2) de cellules solaires de type : Anode/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(25 nm)/C₆₀(40 nm)/BCP(2,5 nm)/Al pour différentes électrodes.

Sur la figure III-11, nous avons représenté les caractéristiques $J(V)$ sous illumination AM1.5 (95 mW/cm^2) des quatre cellules décrites précédemment. Les paramètres photovoltaïques de ces cellules extraits des courbes $J(V)$ sous illumination sont reportés dans le tableau III-6. Ces résultats font apparaître, d'une part, qu'une diminution de la résistance carrée augmente le facteur de forme (FF), et d'autre part, qu'une augmentation de la transmission augmente le rendement (η_e) dû en partie à une densité de courant de court-circuit (J_{CC}) plus élevée. De plus, il apparaît que le facteur de forme et le rendement sont respectivement liés à un ϕ_{TC} et à un Φ_{ba} maximal (tableau III-4) ; d'où l'importance de ces facteurs dans l'optimisation des performances d'une cellule solaire.

| Anodes (nm) | Φ_{ba} | Φ_{TC} ($10^{-3} \cdot \Omega^{-1}$) | R_{\square} (Ω/\square) | Tr (%) | η_e (%) | FF | V _{co} (V) | J _{cc} (mA/cm ²) | R _s (Ω) | R _{sh} (k Ω) |
|------------------------|-------------|---|------------------------------------|--------|--------------|-------------|---------------------|---------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| ITO(100nm) VisionteK | --- | --- | 12 | 89 | 0,52 | 0,37 | 0,47 | 2,81 | 409 | 2,4 |
| ITO(50)/Ag(8)/ITO(50) | 394 | 9,16 | 15 | 82 | 0,57 | 0,40 | 0,47 | 2,89 | 341 | 5,2 |
| ITO(60)/Ag(8)/ITO(60) | 373 | 4,734 | 20 | 79 | 0,53 | 0,40 | 0,45 | 2,78 | 326 | 2,7 |
| ITO(60)/Ag(14)/ITO(60) | 309 | 16,07 | 4 | 76 | 0,45 | 0,52 | 0,45 | 1,96 | 328 | 4,5 |

tableau III-6 : Paramètres photovoltaïques extraits des courbes J(V) de la figure III-11.

Par ailleurs, on a comparé les dispositifs tri-couches avec un ITO commercial. Les performances en terme de FF sont améliorées lorsque l'on utilise une anode tri-couche et d'autant plus si l'épaisseur d'Ag est plus importante, ceci est relié à la fois à une faible résistance série et à une résistance shunt élevée ; cette situation améliore la collection des charges. Mais, dans le cas où la transmission optique est faible (cas de la structure ITO(60nm)/Ag(14nm)/ITO(60nm)), le nombre d'électrons photogénérés sera réduit et le photocourant mesuré sera diminué, ce qui abaisse le rendement de conversion dans le cas de l'anode ITO(60nm)/Ag(14nm)/ITO(60nm).

Le meilleur rendement a été obtenu avec l'anode ITO(50nm)-Ag(8nm)-ITO(50nm) qui est principalement attribué au meilleur compromis transmission (82%)/ résistance carrée (15 Ω/\square). Finalement, si on est capable d'augmenter la transmission optique dans la bande 600-750 nm (correspondant à la bande d'absorption du CuPc-C₆₀) sans trop modifier la résistance carrée, le rendement photovoltaïques sera amélioré.

III.1.2. Optimisation des électrodes ITO/ Au/ ITO

Nous avons vu au début de ce chapitre que la fenêtre de la transmission optique de l'Au correspondait mieux à la bande d'absorption du CuPc-C₆₀. Ici, nous nous proposons d'optimiser l'épaisseur d'Au à insérer entre deux couches d'ITO et d'appliquer ces nouvelles électrodes tri-couches aux cellules à base de CuPc-C₆₀.

III.1.2.a. Optimisation de l'épaisseur de l'Au

Plusieurs auteurs [23,24,25] ont déjà étudié l'effet d'une couche d'Au entre deux couches d'ITO. En ce qui nous concerne, nous avons fait varier l'épaisseur de l'Au entre 5 nm et 25 nm et fixé l'épaisseur de l'ITO à 50 nm. Sur la figure III-12-a, on remarque que la résistance carrée décroît de façon importante (de 460 Ω/\square pour 5nm d'Au jusqu'à 11 Ω/\square pour

25 nm d'Au), alors que la transmission (à 625 nm) augmente de façon linéaire avec l'épaisseur de l'Au (de 61% pour 5nm jusqu'à 74% pour 20 nm d'Au) puis diminue au delà de 20 nm d'Au. Le meilleur compromis semble obtenu pour la structure ITO(50 nm)/Au(20 nm)/ITO(50 nm) avec une résistance carrée de 27 Ω/\square et une transmission (figure III-12-b-) dans la bande 550-750nm la plus élevée (supérieure à 70% en moyenne).

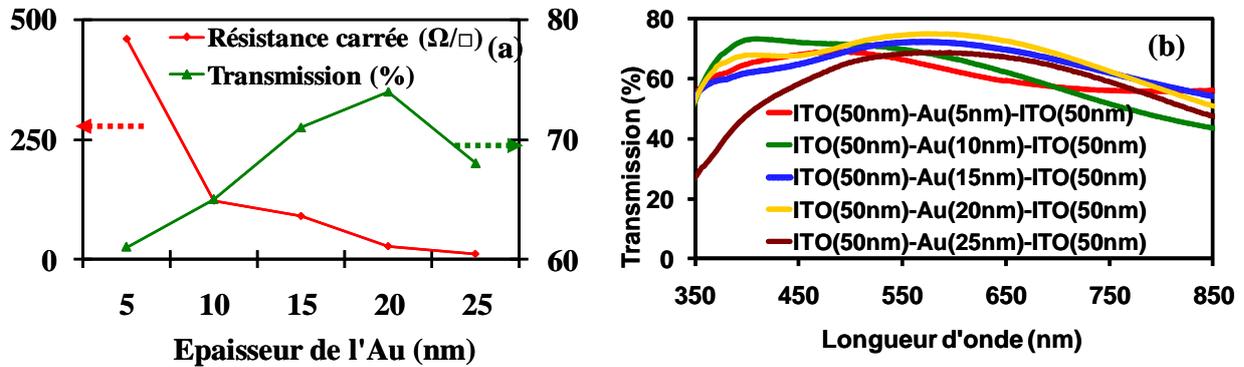


figure III-12: (a) Variation de la Tr (à $\lambda = 625$ nm) et de la R_{\square} en fonction de l'épaisseur de l'Au, (b) Spectre de transmission pour différentes structures.

III.1.2.b. Optimisation de l'épaisseur de l'ITO

Pour cette étude, on fixe la valeur de l'Au à 20 nm et on fait varier l'épaisseur de l'ITO entre 20 nm et 50 nm. La figure III-13-a- montre l'évolution de la résistance carrée et de la transmission (à 625 nm) en fonction de l'épaisseur de l'ITO. Il apparaît, d'une part, que la résistance carrée augmente proportionnellement avec l'épaisseur de l'ITO (on est passé de 16 Ω/\square pour 20 nm à 27 Ω/\square pour 50 nm de l'ITO), et d'autre part, que la transmission optique passe par une valeur maximale (de l'ordre de 76% à $\lambda = 625$ nm) pour 30 nm d'ITO. Pour cette épaisseur d'ITO, la transmission (figure III-13-a) dans la bande 550–750 nm reste supérieure à 70%.

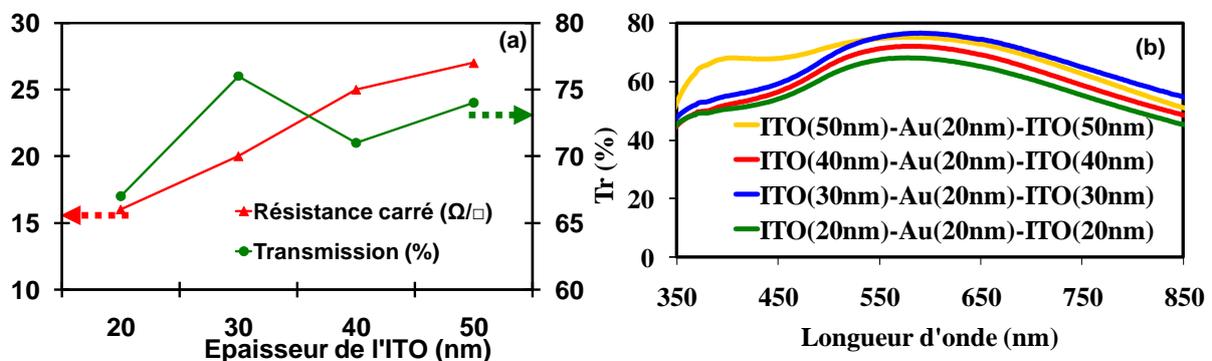


figure III-13: (a) Variation de la Tr (à $\lambda = 625$ nm) et de la R_{\square} en fonction de l'épaisseur de l'ITO, (b) Spectre de transmission pour différentes structures.

Dans le tableau III-7, nous avons rapporté les valeurs des figures de mérite ϕ_{TC} et Φ_{ba} (600-750 nm). Les meilleurs résultats sont obtenus dans le cas de la structure ITO(30 nm)/Au(20 nm)/ITO(30 nm) pour laquelle les facteurs ϕ_{TC} et Φ_{ba} sont optimaux.

| | Structure (nm) | Tr (%) | R \square (Ω/\square) | ϕ_{TC} ($10^{-3} \cdot \Omega^{-1}$) | Φ_{ba} [CuPc-C ₆₀] |
|---|------------------------|-----------|-------------------------------------|--|--|
| Optimisation par rapport à 50 nm d'ITO | ITO(50)/Au(5)/ITO(50) | 61 | 460 | 0,015 | 314 |
| | TO(50)/Au(10)/ITO(50) | 65 | 122 | 0,11 | 320 |
| | ITO(50)/Au(15)/ITO(50) | 71 | 90 | 0,362 | 364 |
| | ITO(50)/Au(20)/ITO(50) | 74 | 27 | 1,824 | 377 |
| | ITO(50)/Au(25)/ITO(50) | 68 | 11 | 1,922 | 349 |
| Optimisation par rapport à 20 nm d'au | ITO(20)/Au(20)/ITO(20) | 67 | 15 | 1,139 | 337 |
| | ITO(30)/Au(20)/ITO(30) | 76 | 20 | 3,214 | 387 |
| | ITO(40)/Au(20)/ITO(40) | 71 | 25 | 1,302 | 358 |
| | ITO(50)/Au(20)/ITO(50) | 74 | 27 | 1,824 | 377 |

tableau III-7: Valeurs de Transmission optique, résistance carrée, ϕ_{TC} et Φ_{ba} pour différentes anodes ITO/Au/ITO.

Par rapport aux structures ITO/Ag/ITO optimisées précédemment, le facteur de mérite ϕ_{TC} pour la structure ITO(30nm)/Au(20nm)/ITO(30nm) est plus faible d'un ordre de grandeur (en raison d'une résistance carrée plus élevée). Par contre, Φ_{ba} est sensiblement du même ordre de grandeur, comparé à la structure ITO(50nm)/Ag(8nm)/ITO(50nm).

III.1.2.c. Elaboration et caractérisation des cellules solaires organiques

Nous avons préparé dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment une cellule solaire à base de CuPc-C₆₀ avec une anode de configuration ITO(30nm)-Au(20nm)-ITO(30nm). Les épaisseurs des différentes couches sont les suivantes : ITO(30nm)-Au(20nm)-ITO(30nm)/ PEDOT:PSS(30nm)/ CuPc(25nm)/ C₆₀(40nm)/ BCP(2,5nm)/ Al. Sur la figure III-14, nous avons tracé la caractérisation J(V) dans l'obscurité et sous illumination AM1.5 (95 mA/cm²) de la cellule proposée ; les paramètres photovoltaïques extraits de la courbe J(V) sont les suivants : un facteur de forme (FF) de 0,59 et un rendement (η_e) de 0,96 %, une tension en circuit ouvert (V_{CO}) de 0,46 V, un photocourant (J_{CC}) de 3,38 mA/cm², une résistance série (R_s) de 61 Ω et une résistance shunt (R_{sh}) de 7142 Ω .

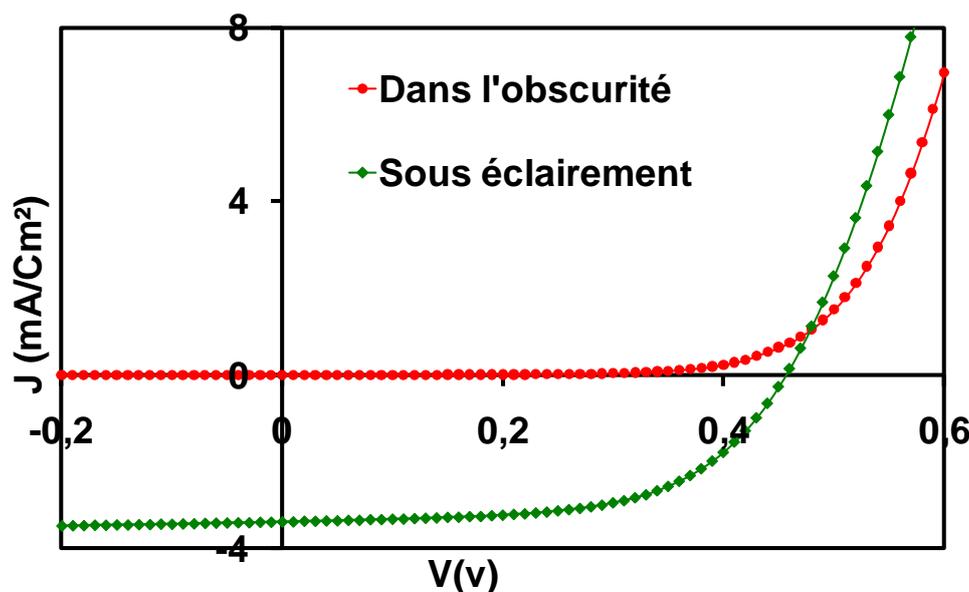


figure III-14: Courbe $J(V)$ dans l'obscurité et sous éclairement (95 mW/cm^2) de la cellule ITO (30 nm)-Au(20 nm)-ITO(30 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(25 nm)/C₆₀(40 nm)/BCP(2,5 nm)/Al de surface 25 mm^2 .

Pour cette anode tri-couche avec l'insertion d'un film d'au, on note une nette amélioration du FF et du η_c de la cellule comparé aux autres anodes tri-couches ITO/Ag/ITO. Pour expliquer cette amélioration, nous avons représenté les spectres de transmission optique des anodes ITO-Ag-ITO et ITO-Au-ITO et le spectre d'IPCE du CuPc-C₆₀ (figure III-15). Le spectre d'IPCE représentant le nombre de charges collectées par photons incidents suivant leur longueur d'onde nous apporte un renseignement sur l'optimisation des anodes. Il est donc préférable que la transmission maximale des anodes soit dans la bande 600-750 nm pour obtenir un meilleur confinement de la lumière dans la couche active ce qui augmente le nombre d'excitons dans le domaine de fréquence optimal pour le fonctionnement de la cellule et améliore les propriétés photovoltaïques. On a obtenu un rendement maximal de l'ordre de 1% avec l'anode ITO/Au/ITO, ce qui est en accord avec le spectre d'IPCE. En ce qui concerne l'anode ITO/Ag/ITO, il serait préférable de la coupler par exemple avec un composite largement étudié dans la littérature, le P3HT:PCBM qui présente une efficacité maximale dans la fenêtre 350-620 nm comme nous le montrerons un peu plus loin dans ce chapitre.

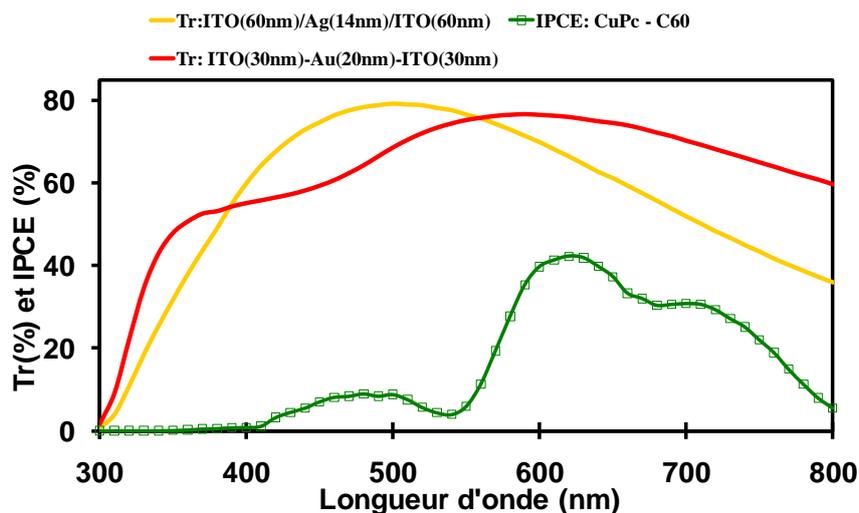


figure III-15: Spectres de transmission des anodes ITO-Métal-ITO et spectre d'IPCE du couple CuPc-C₆₀.

III.2. Couche métallique (Ag) obtenue par IBS

Jusqu'à présent, nous avons déposé les couches métalliques et d'ITO respectivement par évaporation thermique et pulvérisation ionique. Il faut savoir que dans ce procédé technologique, les différentes couches obtenues ont subi une remise à l'air qui peut affecter la qualité des interfaces. Ici, nous nous proposons de réaliser une anode tri-couche sans remise à l'air, par un seul procédé de dépôt qui est l'IBS muni de deux cibles de pulvérisation comme décrit dans le chapitre II. De façon identique au paragraphe précédent, nous avons optimisé les épaisseurs d'ITO et d'Ag formant l'anode tri-couche déposée sur substrat de verre ou de polyphthalate carbonate. La procédure d'optimisation est la même, on fixe l'épaisseur d'ITO à 30 nm et on fait varier l'épaisseur d'Ag (entre 8 et 14 nm) ; inversement, on fixe l'épaisseur optimale d'Ag et on fait varier l'épaisseur d'ITO (entre 20 et 50 nm). Pour simplifier, nous allons donc présenter les résultats électriques et optiques sous forme de tableaux.

III.2.1. Optimisation des électrodes ITO-Ag-ITO sur substrat de verre

Dans le tableau III-8, nous rapportons les caractéristiques de différentes structures ITO-Ag-ITO. Dans un premier temps, nous avons fait varier l'épaisseur d'Ag en maintenant une épaisseur d'ITO à 30 nm ; il apparaît que le meilleur compromis résistance carrée/transmission est obtenu pour une épaisseur d'Ag de 11 nm, ce qui est confirmé par la valeur optimale de ϕ_{TC} (de l'ordre de $1,114 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}$). La seconde phase est de maintenir cette épaisseur d'Ag et de faire varier l'épaisseur d'ITO, une épaisseur d'ITO de 30 nm semble être

suffisante pour obtenir un ϕ_{TC} élevé. Le résultat est en désaccord avec le facteur Φ_{ba} qui tient compte des propriétés d'absorption de la couche active CuPc-C₆₀, une valeur optimale de ce facteur est donnée par une épaisseur d'ITO de 50 nm où la fenêtre de transmission optique s'est déplacée vers les grandes longueurs d'ondes (figure III-16). Par contre, pour obtenir le rendement maximum d'une cellule photovoltaïque avec une anode ITO-Ag-ITO, il serait préférable d'utiliser un autre couple donneur/accepteur comme par exemple un composite P3HT/PCBM qui présente un facteur de Φ_{ba} optimum (1412) pour un meilleur compromis transmission/résistance carrée (tableau III-8).

| | Structure (nm) ITO :Ag :ITO | Tr (%) 550 nm | R _□ (Ω/\square) | ϕ_{TC} ($10^{-3} \cdot \Omega^{-1}$) | Φ_{ba} [P3HT:PCBM] | Φ_{ba} [CuPc-C ₆₀] |
|---|--------------------------------|------------------|--|--|----------------------------|--|
| Optimisation de l'épaisseur d'Ag | 30 :5 :30 | 71 | 24 | 1,329 | 1395 | 343 |
| | 30 :8 :30 | 71 | 15 | 2,17 | 1377 | 329 |
| | 30 :11 :30 | 79 | 8,5 | 11,14 | 1412 | 330 |
| | 30 :14 :30 | 67 | 5 | 3,646 | 1272 | 248 |
| Optimisation de l'épaisseur d'ITO | 20 :11 :20 | 68 | 9 | 2,349 | 1321 | 282 |
| | 30 :11 :30 | 79 | 8,5 | 11,14 | 1412 | 330 |
| | 40 :11 :40 | 77 | 8 | 8,881 | 1346 | 352 |
| | 50 :11 :50 | 73 | 8 | 5,372 | 1190 | 369 |

tableau III-8: Valeurs de la transmission, de la résistance carrée et des deux facteurs ϕ_{TC} et Φ_{ba} pour différentes structures ITO-Ag-ITO sur substrat de verre.

La variation de la transmission avec l'épaisseur d'Ag (figure III-16-a-) est due aux absorptions plasmons dans les grains métalliques ; la fenêtre optique est d'autant plus étroite que l'épaisseur est élevée. Finalement une épaisseur d'ITO de 30 nm (figure III-16-b-) est le meilleur compromis pour une transmission optimale dans le visible.

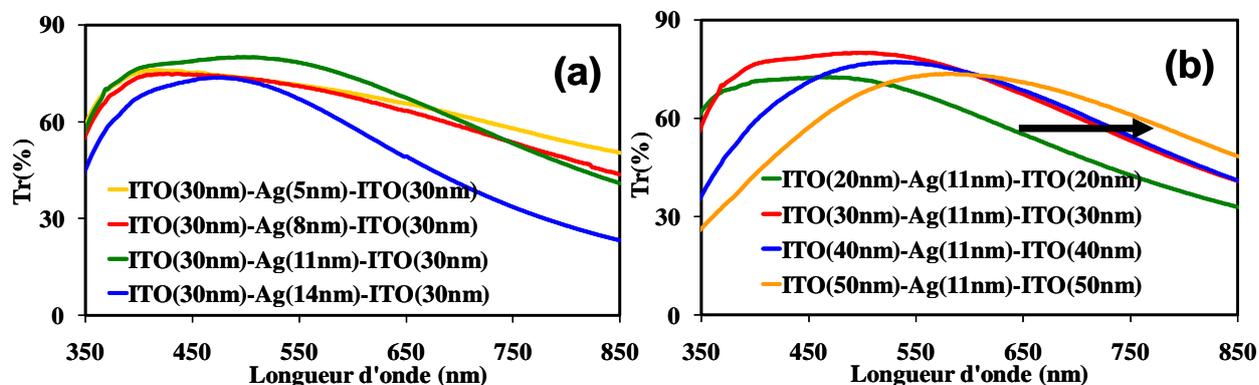


figure III-16: Spectres de transmission optique de la structure ITO-Ag-ITO (a) pour différentes épaisseurs d'Ag, (b) pour différentes épaisseurs d'ITO.

Au niveau de la technique de dépôt de l'Ag (évaporation ou pulvérisation), nous n'avons pas noté de différence significative pour les propriétés électrique et optique des structures ITO-Ag-ITO. La différence essentielle qui existe entre ces deux procédés est un meilleur contrôle de l'épaisseur par pulvérisation ionique car sa vitesse de dépôt est de l'ordre du nanomètre par minute.

III.2.2. Optimisation des électrodes ITO-Ag-ITO sur substrat de plastique (PPC)

Nous avons résumé dans le tableau III-9 les propriétés électrique et optique de différentes anodes tri-couches ITO-Ag-ITO déposées sur un substrat plastique en PPC. Nous arrivons sensiblement aux mêmes interprétations qu'avec les dépôts réalisés sur substrat de verre. Néanmoins, l'ensemble des structures présente une faible transmission (figure III-17) dans le visible, due en partie à la faible transmission du substrat plastique (de l'ordre de 80% en moyenne dans le domaine visible). Comme précédemment, les performances des cellules photovoltaïques seront maximales pour des épaisseurs d'ITO supérieures à 40 nm dans le cas de l'utilisation du couple CuPc/C₆₀. Pour des cellules à base de P3HT/PCBM, il faudra plutôt minimiser l'épaisseur d'Ag (inférieure ou égale à 11 nm) avec une épaisseur d'ITO inférieure à 40nm.

| | Structure(nm) ITO :Ag :ITO | Tr (%) 550 nm | R _□ (Ω/□) | φ _{TC} (10 ⁻³ . Ω ⁻¹) | Φ _{ba} [P3HT:PCBM] | Φ _{ba} [CuPc-C ₆₀] |
|---|-------------------------------|------------------|-------------------------|--|--------------------------------|--|
| Optimisation de l'épaisseur d'Ag | 30 :5 :30 | 67 | 24 | 0,77 | 1192 | 325 |
| | 30 :8 :30 | 65 | 18 | 0,748 | 1176 | 300 |
| | 30 :11 :30 | 65 | 10 | 1,28 | 1164 | 288 |
| | 30 :14 :30 | 57 | 5 | 0,724 | 970 | 216 |
| Optimisation de l'épaisseur d'ITO | 20 :11 :20 | 58 | 8 | 0,525 | 1076 | 235 |
| | 30 :11 :30 | 65 | 10 | 1,28 | 1164 | 288 |
| | 40 :11 :40 | 66 | 7 | 2,24 | 1009 | 301 |
| | 50 :11 :50 | 61 | 7 | 1,02 | 909 | 328 |

tableau III-9: Valeurs de la transmission, de la résistance carrée et des deux facteurs φ_{TC} et Φ_{ba} pour différentes structures ITO-Ag-ITO sur substrat plastique.

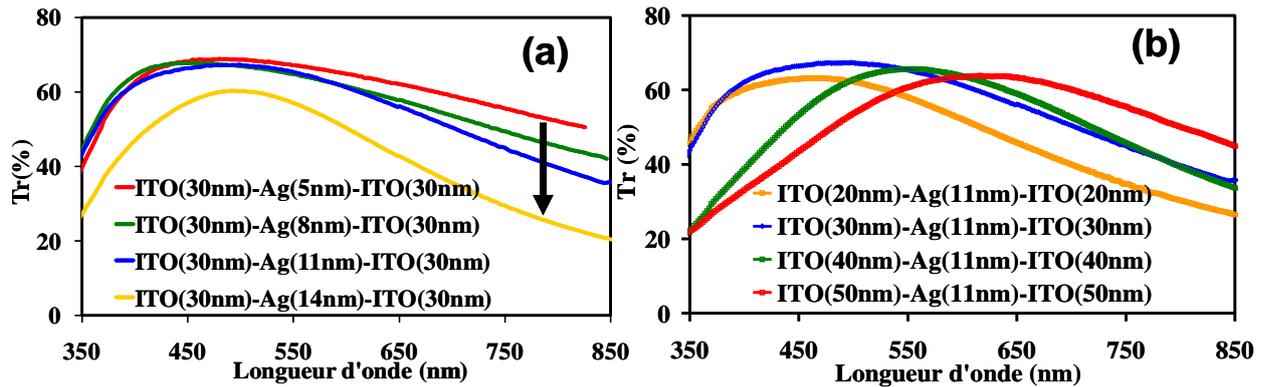


figure III-17: Spectres de transmission optique de la structure ITO-Ag-ITO (a) pour différentes épaisseurs d'Ag, (b) pour différentes épaisseurs d'ITO.

III.2.3. Elaboration et caractérisation des cellules photovoltaïques sur substrat de verre

A partir de l'optimisation des anodes tri-couches ITO-Ag-ITO, nous avons sélectionné trois électrodes (ITO(30nm)-Ag(11nm)-ITO(30nm) avec ϕ_{TC} élevé, ITO(30nm)-Ag(14nm)-ITO(30nm) avec à la fois ϕ_{TC} et Φ_{ba} faibles et ITO(50nm)-Ag(11nm)-ITO(50nm) avec Φ_{ba} élevé) pour l'étude de performances photovoltaïques d'une cellule de type : anode/PEDOT:PSS(30nm)/ CuPC(25nm)/ C₆₀(40nm)/ BCP(2,5nm)/ Al. Les caractéristiques J(V) sous illumination AM1.5 (100mW/cm²) des trois cellules sont représentées figure III-18 et leurs paramètres photovoltaïques sont rapportés dans le tableau III-10.

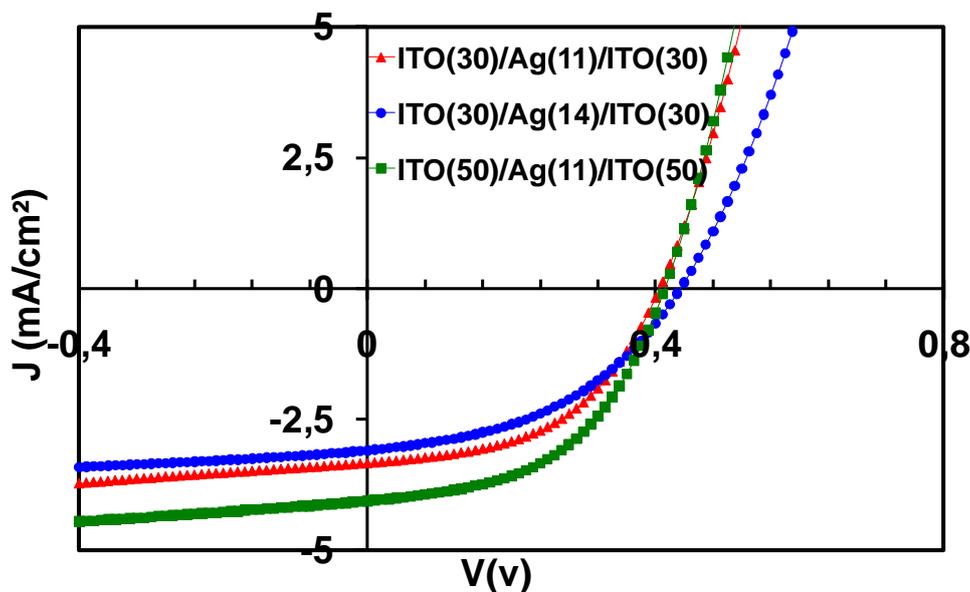


figure III-18: Courbe J(V) sous éclaircissement 95 mW/cm² des cellules réalisées avec différentes anodes ITO-Ag-ITO où Ag est obtenue par IBS de surface de 25 mm².

Il est important d'indiquer que les mesures J(V) ont été effectuées après étalonnage du simulateur solaire, il a été calibré avec la prise en compte du « mismatch facteur » pour se

rapprocher le plus possible du spectre AM 1.5G [56] dans le domaine des longueurs d'ondes de fonctionnement des cellules solaires à caractériser.

| Anode ITO(nm)-Ag(nm)-ITO(nm) | R_{\square} (Ω/\square) | η_e (%) | FF | Voc (V) | Jcc (mA/cm ²) | Rs (Ω) | Rsh (Ω) |
|---------------------------------|---------------------------------------|-----------------|------|------------|------------------------------|--------------------|---------------------|
| ITO(30)-Ag(11)-ITO(30) | 8,5 | 0,71 | 0,49 | 0,41 | 3,34 | 156 | 4959 |
| ITO(30)-Ag(14)-ITO(30) | 5 | 0,63 | 0,44 | 0,44 | 3,1 | 227 | 3979 |
| ITO(50)-Ag(11)-ITO(50) | 8 | 0,88 | 0,49 | 0,42 | 4,07 | 124 | 3487 |

tableau III-10 : Paramètres photovoltaïques extraits des courbes J(V).

Les différences essentielles qui existent entre les trois cellules réalisées avec les anodes ITO(30nm)-Ag(11)-ITO(30nm), ITO(30nm)-Ag(14nm)-ITO(30nm) et ITO(50nm)-Ag(11nm)-ITO(50nm) se situent au niveau de la densité de courant de court-circuit (J_{CC}), de la résistance série (R_S) et de la résistance shunt (R_{Sh}). Il est à noter que l'amélioration du rendement (η_e) est principalement due au photocourant (J_{CC}) qui est plus élevé dans le cas de l'électrode ITO(50nm)-Ag(11nm)-ITO(50nm) associé à un Φ_{ba} élevé et, par conséquent, à une meilleure transmission de la lumière incidente dans le domaine de longueurs d'ondes d'absorption de la couche active.

III.3. Les électrodes tri-couches ZnO/ Ag/ ZnO

III.3.1. Optimisation les épaisseurs d'Ag et de ZnO

Au rythme de la consommation actuelle mondiale, l'indium fait partie des matériaux naturels qui risquent de ne plus être disponibles dans un futur assez proche. La Chine, qui est le premier producteur mondial d'indium primaire, a déjà subi les effets de cette baisse. D'après les premières statistiques, la production nationale de ce pays est descendue à 212 t en 2008 (soit 34.6% de moins que les 324 t de 2007). Une société américaine a estimé que l'indium disparaîtrait probablement en 2025 (certaines sources parlent même de 2018) [57,58].

Par conséquent, il est important de tenir compte de cette pénurie d'indium au moment où l'ITO est devenu un matériau d'utilisation massive dans les dispositifs optoélectroniques. Une des solutions est de remplacer l'ITO par l'oxyde de zing (ZnO) qui a suscité un vif intérêt ces dernières années et qui présente, semble-t-il, encore des réserves importantes.

Le ZnO est un semi-conducteur de type n à large gap autour de 3,3 eV [59] ; il possède également à l'état dopé une conductivité électrique et une transmission optique élevées [60],

ce qui en fait un bon candidat pour les électrodes dans les dispositifs électroniques. Les couches de ZnO ont été obtenues par pulvérisation ionique à partir d'une cible de ZnO suivant les mêmes conditions expérimentales des travaux de thèse de A. El Amrani [14]. L'objectif de cette première étude est de montrer qu'il est possible de remplacer l'ITO par le ZnO dans les anodes tri-couches sans trop modifier les propriétés électriques et optiques des couches obtenues.

De façon identique aux études précédentes, nous présentons dans le tableau III-10 les caractéristiques de différentes structures ZnO/Ag/ZnO. La première phase d'optimisation consiste à faire varier l'épaisseur d'Ag en conservant une épaisseur de ZnO de 20 nm. Le premier constat de cette étude est que la transmission est largement inférieure à 70% dans le domaine visible (figure III-19-a-). Par la suite, nous maintenons une épaisseur d'Ag de 10 nm qui correspond au maximum de transmission (dans la bande 450-850 nm). La variation de l'épaisseur du ZnO montre qu'il est possible d'obtenir une fenêtre de transmission beaucoup plus large (figure III-19-b-) pour 40 nm de ZnO de chaque côté de l'électrode. En ce qui concerne la variation de la résistance carrée, il apparaît une dépendance inhabituelle de cette dernière avec l'épaisseur de ZnO, car elle diminue jusqu'à $7\Omega/\square$ pour des épaisseurs de ZnO et d'Ag respectivement de 35 nm et 10 nm puis elle augmente jusqu'à une vingtaine d'ohms par carrée pour une épaisseur de ZnO de 50 nm.

| | Structure(nm) ZnO :Ag :ZnO | Tr (%) 550 nm | R_{\square} (Ω/\square) | ϕ_{TC} ($10^{-3} \cdot \Omega^{-1}$) | Φ_{ba} [P3HT:PCBM] | Φ_{ba} [CuPc-C ₆₀] |
|------------------------------------|-------------------------------|------------------|---------------------------------------|--|----------------------------|--|
| Optimisation de l'épaisseur d'Ag | 20 :6 :20 | 58 | 100 | 0,0462 | 1104 | 218 |
| | 20 :10 :20 | 66 | 18 | 0,893 | 1184 | 278 |
| | 20 :12 :20 | 58 | 15 | 0,273 | 1093 | 225 |
| | 20 :14 :20 | 64 | 7 | 1,54 | 1170 | 259 |
| Optimisation de l'épaisseur de ZnO | 10 :10 :10 | 54 | 21 | 0,111 | 1071 | 217 |
| | 20 :10 :20 | 64 | 18 | 0,6 | 1184 | 278 |
| | 30 :10 :30 | 67 | 14 | 1,37 | 1185 | 279 |
| | 35 :10 :35 | 72 | 7 | 5,58 | 1148 | 323 |
| | 40 :10 :40 | 74 | 12 | 3,39 | 1087 | 362 |
| | 50 :10 :50 | 68 | 19 | 1,13 | 979 | 247 |

tableau III-11: Valeurs de la transmission, de la résistance carrée et des deux facteurs ϕ_{TC} et Φ_{ba} pour différentes structures ZnO-Ag-ZnO.

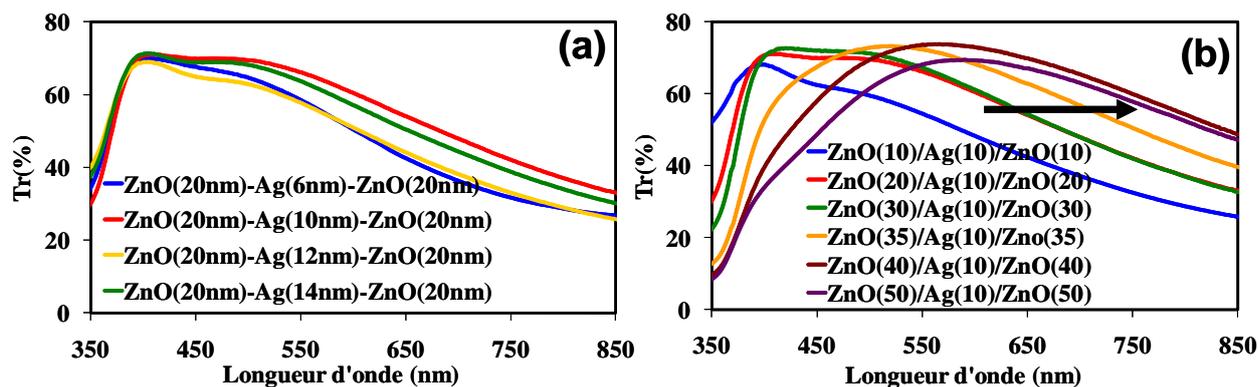


figure III-19: Spectres de transmission optique de la structure ZnO-Ag-ZnO (a) pour différentes épaisseurs d'Ag, (b) pour différentes épaisseurs de ZnO.

De façon générale, les électrodes tri-couches à base de ZnO ont un facteur ϕ_{TC} moins élevé que pour les anodes à base d'ITO, ceci est dû à des résistances carrées plus importantes. Par ailleurs, les facteurs Φ_{ba} qui couplent la bande de transmission de l'anode avec la bande d'absorption du matériau actif, sont plus élevés dans le cas où l'on utilise une anode ITO-Ag-ITO couplée au CuPc/C₆₀. Malgré ces différences, il est tout de même possible d'envisager la réalisation de dispositifs photovoltaïques organiques avec une anode ZnO-Ag-ZnO.

III.3.2. Elaboration et caractérisation des cellules solaires photovoltaïques (OPVs)

Nous présentons dans ce paragraphe les premières caractéristiques de cellules photovoltaïques organiques réalisées à partir d'anodes ZnO-Ag-ZnO, et dans la configuration habituelle : anode/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(25 nm)/C₆₀(40 nm)/BCP(2,5 nm)/Al.

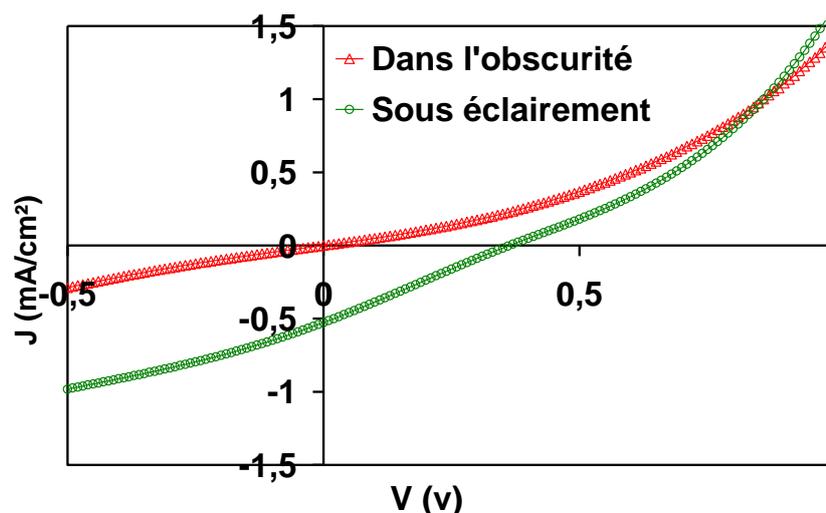


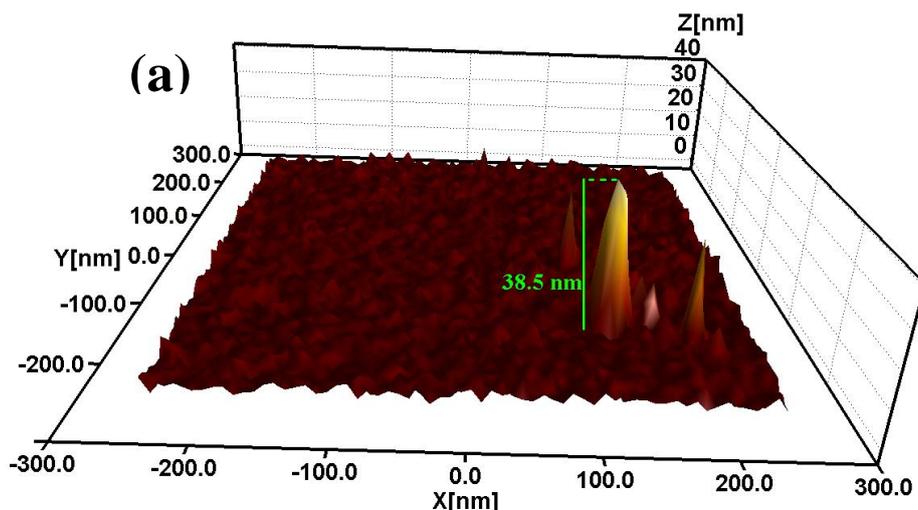
figure III-20: Caractéristique $J(V)$ dans l'obscurité et sous illumination AM1.5 (100 mW/cm²) de la cellule ZnO(35 nm)/Ag(10 nm)/ZnO(35 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(25 nm)/C₆₀(40 nm)/BCP(2,5 nm)/Al (25 mm² comme surface de la couche active).

La caractéristique $J(V)$ de la cellule sous illumination AM1.5 (100 mW/cm^2) avec le meilleur compromis pour l'électrode à base de ZnO (ZnO(35nm)-Ag(10nm)-ZnO(35nm)) est représentée sur la figure III-20. Les paramètres photovoltaïques extraits de la courbe $J(V)$ sont : $\eta_e = 0,051\%$, $FF = 0,25$, $V_{CO} = 0,37V$, $J_{CC} = 0,526 \text{ mA/cm}^2$, $R_S = 3734 \Omega$ et $R_{Sh} = 3835 \Omega$.

Nous obtenons un comportement photovoltaïque certain sous éclaircissement mais les paramètres comme le rendement, le facteur de forme, la tension de circuit-ouvert (V_{CO}), la densité de courant de court-circuit (J_{CC}) et les résistances série et shunt sont loin d'être idéaux. Les performances de cette cellule avec une anode ZnO/Ag/ZnO sont très en dessous de celles obtenues avec l'ensemble des électrodes ITO/Ag/ITO qui ont été optimisées précédemment.

Par ailleurs, nous avons voulu élargir le champ de caractérisation des cellules solaires avec d'autres anodes tri-couches ZnO/Ag/ZnO, et il a été très difficile de quantifier cette étude à cause de nombreux courts-circuits générés par les électrodes. A titre d'exemple, nous présentons sur la figure III-21 les images AFM en 3D de la surface des anodes ZnO(50nm)-Ag(10nm)-ZnO(50nm), ZnO(20nm)-Ag(10nm)-ZnO(20nm) et d'une simple couche de ZnO(20nm).

Comme nous le constatons sur les images 3D, le dépôt de ZnO présente une croissance avec la formation d'aiguilles d'autant plus importantes que l'épaisseur de ZnO est élevée (jusqu'à 40 nm de hauteur) ; ces pics sont la principale cause des courts-circuits rencontrés dans les composants photovoltaïques organiques.



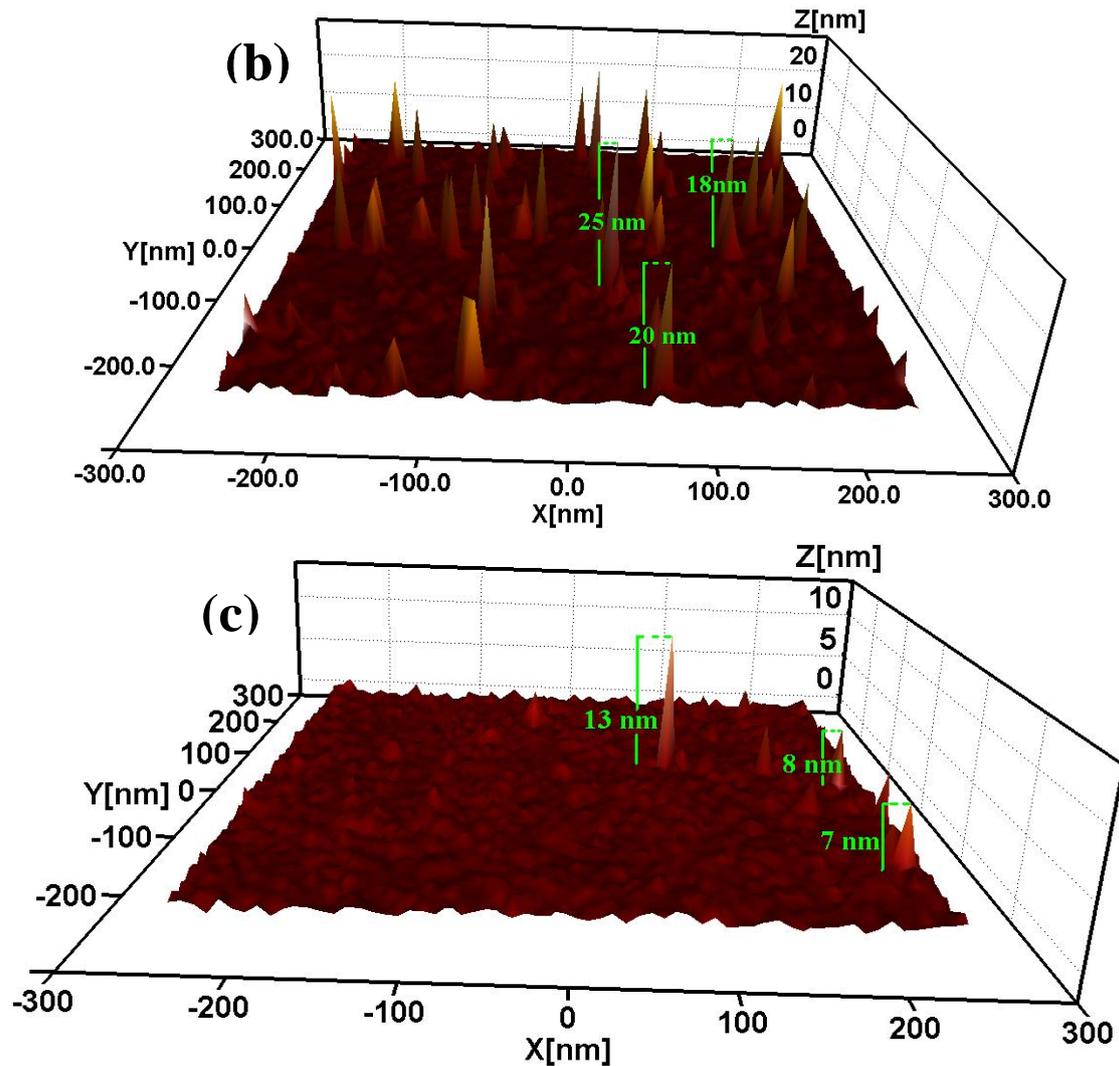


figure III-21: Images A.F.M des surfaces (a) $\text{ZnO}(50\text{nm})\text{-Ag}(10\text{nm})\text{-ZnO}(50\text{nm})$, (b) $\text{ZnO}(20\text{nm})\text{-Ag}(10\text{nm})\text{-ZnO}(20\text{nm})$ et (c) $\text{ZnO}(20\text{nm})$.

Ce phénomène de croissance sous forme de grandes aiguilles est généralement obtenu par des techniques de pulvérisation. Par conséquent, avec ce type d'électrode $\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{ZnO}$, une optimisation des épaisseurs des couches organiques serait nécessaire pour recouvrir les pics et rendre plus uniforme la surface. De plus, nous ne nous sommes pas souciés du travail de sortie du ZnO qui est donné dans la littérature entre 5,16 et 5,3 eV [61,62] et constituerait donc un bon candidat pour remplacer l'ITO dont le prix et la rareté est un frein quant à son utilisation dans les années à venir.

IV. Application aux cellules solaires plastiques

IV.1. Performance d'une cellule photovoltaïque flexible [63]

Jusqu'à présent, tous les dispositifs photovoltaïques testés ont été élaborés sur un substrat de verre avec comme couches actives le couple CuPc/C₆₀. Dans ce paragraphe, nous nous proposons d'évaluer les performances d'une cellule solaire avec un autre couple donneur/accepteur à base d'un mélange P3HT (poly-(3-hexylthiophène))/PCBM (1-[3-(méthoxycarbonyl)propyl]-1-phényl- [6,6]C₆₁) [64], réalisée sur un substrat plastique (PPC) recouvert d'une électrode ITO/Ag/ITO. Comme nous l'avons montré précédemment, un des principaux avantages du couplage de la technologie IBS avec les anodes tri-couches est de pouvoir réaliser les cellules solaires sur des substrats souples.

Pour cette étude, nous avons réalisé une cellule photovoltaïque suivant la structure optimisée dans la thèse de R. RADBEH [64] : PPC(20 µm)/ITO(70 nm)/Ag(14 nm)/ITO(70 nm)/PEDOT:PSS(30nm)/P3HT:PCBM(150 nm)/Al. Le composite P3HT:PCBM est largement utilisé dans les cellules solaires organiques ; il a été choisi pour cette étude, d'une part car il est l'un des premiers à conduire à des rendements énergétiques autour de 6% [65], et d'autre part, en raison de la bonne corrélation entre son spectre d'IPCE et la fenêtre de transmission maximale de l'anode ITO/Ag/ITO (figure III-22) afin que la contribution des photons solaires génère plus de photocourant dans la région 400-650 nm.

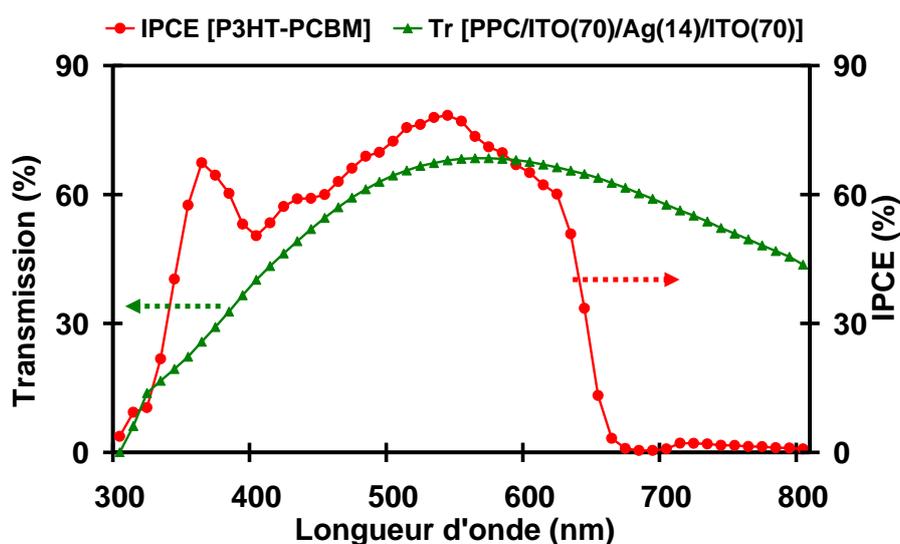


figure III-22 : Spectre de transmission de l'anode ITO(70nm)-Ag(14nm)-ITO(70nm) et spectre d'IPCE du couple P3HT:PCBM

En partant de la structure optimisée par R. RADBEH [64] sur substrat de verre avec une simple anode ITO (de chez VisionTeck, $R_{\square} = 12 \Omega/\square$ et $Tr = 85\%$ en moyenne dans le visible), il a été obtenu un rendement de 5,2 % [66] dans les conditions expérimentales suivantes : une solution de 30 mg de P3HT dans 1 ml de chlorobenzène est mélangé avec une solution de 24 mg de PCBM dans 1 ml de chlorobenzène (proposition en masse 1:0,8). L'ensemble est agité dans un bain à ultrasons pendant 30 minutes et chauffé à 50°C pendant 10 minutes. Ensuite la solution est filtrée (filtre 0,2 μm) et insérée dans la boîte à gants pour être étendue à la tournette sur un substrat déjà recouvert de PEDOT:PSS.

Pour notre part, nous avons renouvelé cette procédure de dépôt du P3HT:PCBM à partir d'un substrat de PPC recouvert successivement d'une anode tri-couche et du PEDOT:PSS (PPC/ITO-Ag-ITO/PEDOT:PSS). Après le dépôt de la couche d'aluminium par évaporation sur le P3HT:PCBM, nous avons effectué un traitement thermique à 100°C pendant 10 minutes (recuit optimal conduisant à un rendement maximal) ; ceci permet d'effectuer une réorganisation de la couche active entre les deux électrodes et d'atteindre des rendements supérieurs à 5% [67].

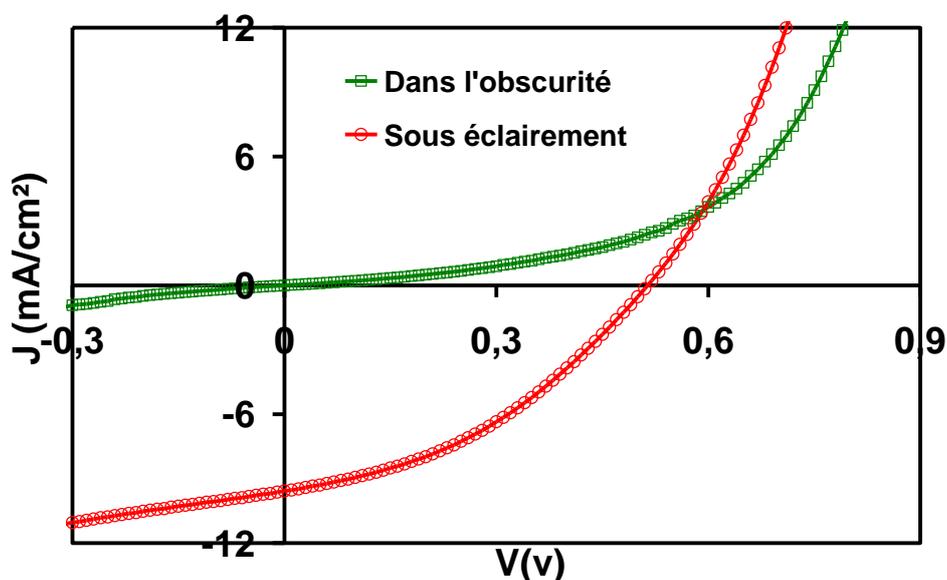


figure III-23: Cellule solaire organique à base de P3HT:PCBM sur un substrat plastique : PPC/ITO(70 nm)/Ag(14 nm)/ITO(70 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/P3HT:PCBM(150 nm)/Al.

Sur la figure III-23, nous avons représenté la caractéristique J(V) de la cellule solaire à base de P3HT:PCBM ; les paramètres photovoltaïques de ce dispositif souple sont donnés dans le tableau III-12. Le rendement obtenu est faible comparé aux structures réalisées dans la littérature sur substrat de verre (5%) [68,69], ce résultat peut s'expliquer par la faible transparence du substrat PPC qui limite le courant qui devrait être extrait aux électrodes.

Généralement pour obtenir des rendements supérieurs à 5%, le courant nécessaire est de l'ordre de 15 à 20 mA/cm² pour une tension maximale de 0,6 V. Néanmoins, ce premier résultat est encourageant pour les cellules souples car il met en avant une technologie douce pour réaliser des électrodes sur substrat plastique avec des performances à l'état de l'art en termes de facteur de mérite. La faible transmission optique des électrodes tri-couches est bien compensée par leur résistance carrée de quelques Ohms.

| Anode flexible | R _□ (Ω/□) | Tr (%) | η _e (%) | FF | V _{co} (V) | J _{cc} (mA/cm ²) | R _s (Ω) | R _{sh} (Ω) |
|----------------------------|-------------------------|-----------|-----------------------|------|------------------------|--|-----------------------|------------------------|
| PPC/ITO(70)-Ag(14)-ITO(70) | 6,5 | 68 | 2 | 0,39 | 0,51 | 9,58 | 127 | 1381 |

tableau III-12 : Paramètres photovoltaïques extraits de la courbe J(V).

IV.2. Effet d'un recuit sur les électrodes tri-couches

En règle générale, les meilleurs facteurs de mérite ϕ_{TC} sont donnés dans la littérature pour des électrodes ayant subi un traitement thermique supérieur à 200°C pendant la croissance du film ou après le dépôt, ce qui est à proscrire dans un grand nombre de substrats plastiques.

Le but de cette étude est d'améliorer les cellules solaires flexibles, d'où la recherche d'un compromis qui conduirait à augmenter la transmission optique des électrodes sans accroître leur résistance carrée et sans perdre les propriétés de transparence et de flexibilité des substrats plastiques. Une solution est d'effectuer un recuit modéré après dépôt de l'anode sur le substrat plastique.

Pour l'optimisation du traitement thermique, nous avons effectué les dépôts sur des substrats de verre pour assurer un meilleur contrôle de l'effet du recuit. Tous les recuits ont été réalisés à l'air ambiant pendant 50 minutes. L'électrode de test est la structure ITO(30 nm)/Ag(11 nm)/ITO(30 nm).

Sur la figure III-24, nous avons représenté les courbes de transmission optique pour différentes températures de recuit (de 0°C à 500°C) sur le substrat en verre. Nous observons une forte augmentation de la transmission optique à partir d'une température de 200°C sans modification apparente de la résistance carrée (on est passé de 9 Ω/□ à 7Ω/□). Au-delà de 200°C, la transmission et la résistance carrée deviennent sensiblement indépendantes de la température. Cependant, une température de recuit de 200°C reste tout de même destructrice pour un grand nombre de substrats plastiques. C'est pourquoi nous avons voulu vérifier la transmission et la flexibilité d'un substrat de PPC d'une épaisseur de 20 μm ayant subi un

recuit à 200°C : la transmission optique avant et après recuit reste inchangée (figure III-25) sur tout le domaine de longueur d'onde considéré, par contre le substrat s'incurve légèrement à partir de 200°C, ce qui pose problème pour effectuer des dépôts à la tournette par exemple.

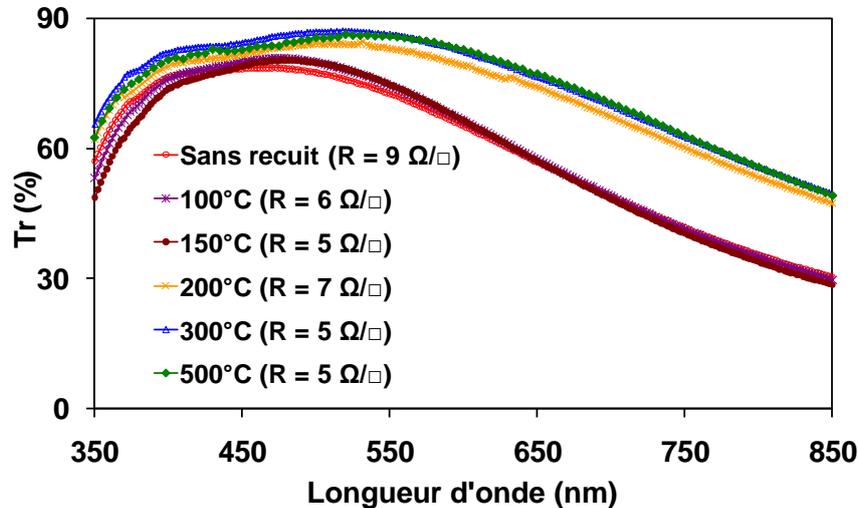


figure III-24: Courbes de transmission optique de la structure verre/ITO(30 nm)-Ag(11 nm)-ITO(30 nm) avec différentes températures de recuit pendant 50 minutes.

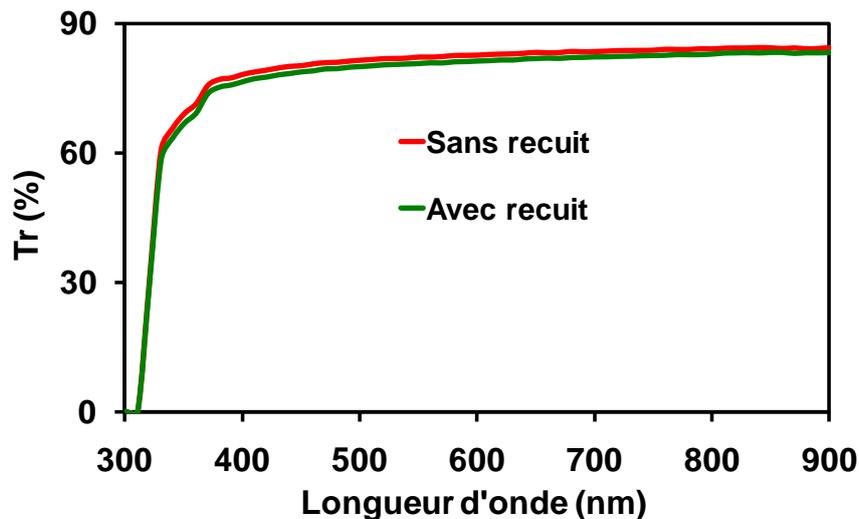


figure III-25: Spectres de transmission optique pour un substrat plastique PPC avant et après recuit à 200°C pendant 50 minutes.

Pour conclure, nous avons comparé l'effet du recuit de l'électrode sur les performances de composants photovoltaïques réalisés sur substrat de verre. Nous avons ainsi réalisé deux cellules photovoltaïques suivant la structure : verre/ITO(30 nm)-Ag(11 nm)-ITO(30 nm) (avec ou sans recuit à 200°C)/PEDOT:PSS(30 nm)/P3HT:PCBM(150 nm)/Al.

Les caractéristiques J(V) sous illumination AM1.5 de 100 mW/cm² sont représentées sur la figure III-26 et les paramètres photovoltaïques extraits de ces courbes sont reportés dans le tableau III-13.

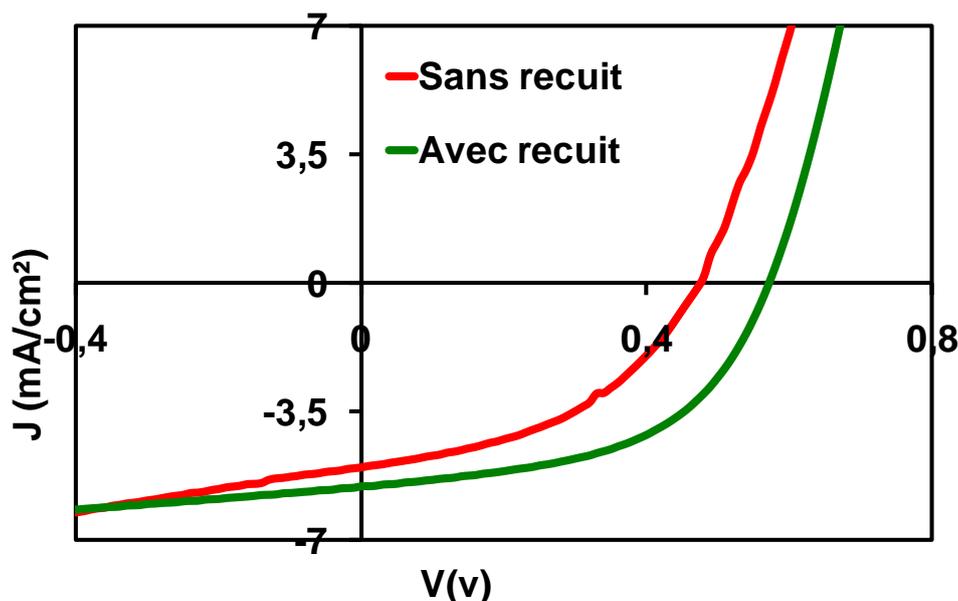


figure III-26: Courbes $J(V)$ pour les cellules à base de P3HT(30 mg):PCBM(24 mg) réalisées avec une anode ITO(30nm)-Ag(11nm)-ITO(30nm) ayant subi ou non un recuit (à 200°C pendant 50 minutes).

| Anode | Tr (%) | R_{\square} (Ω/\square) | η_e (%) | FF | V_{co} (V) | J_{cc} (mA/cm ²) | R_s (Ω) | R_{sh} (Ω) |
|-------------|--------|------------------------------------|--------------|-------|--------------|--------------------------------|--------------------|-----------------------|
| Sans recuit | 72 | 8,5 | 1,04 | 0,43 | 0,48 | 5,01 | 92 | 1409 |
| Avec recuit | 83 | 5 | 1,66 | 0,515 | 0,58 | 5,54 | 76 | 2255 |

tableau III-13: Les paramètres photovoltaïques extraits de la courbe $J(V)$.

Nous pouvons noter que le recuit thermique de l'anode ITO(30nm)-Ag(11nm)-ITO(30nm) a permis d'améliorer le rendement de conversion de puissance η_e (il passe de 1,04% à 1,66%). Cette nette progression est la combinaison de l'augmentation de plusieurs paramètres, comme le facteur de forme (FF), la densité du courant de court-circuit (J_{CC}) et la tension de circuit-ouvert (V_{CO}). C'est ce dernier paramètre qui semble le plus sensible à l'effet de recuit puisque la tension V_{CO} augmente de 0,48 V à 0,58 V. Ainsi on obtient, d'une part, un meilleur équilibrage de l'extraction des charges, et d'autre part, une diminution des recombinaisons bimoléculaires, ce qui est vérifié par l'augmentation de la résistance shunt (R_{Sh}) et la diminution de la résistance série (R_s). De plus, une augmentation du photocourant de 5,01 mA/cm² à 5,54 mA/cm² se traduit par plus de photons absorbés, et par conséquent, une meilleure transmission de la lumière incidente.

V. Conclusion

L'amélioration des anodes transparentes et conductrices est un point clé dans les dispositifs optoélectroniques organiques, en particulier pour les cellules photovoltaïques. Elle passe par une bonne maîtrise des dépôts de l'anode et par une bonne qualité d'interface. L'un des objectifs de cette étude consistait à élaborer des anodes minces à température ambiante et sans recuit thermique pour réaliser des cellules photovoltaïques organiques souples avec des géométries différentes. L'insertion d'une couche métallique fine et transparente entre deux couches d'oxydes (ITO ou ZnO) diminue la résistance carrée tout en élargissant la fenêtre de transmission optique dans le visible.

Dans un premier temps, nous avons utilisé l'Ag déposé par évaporation comme couche intermédiaire entre deux couches d'ITO, nous avons optimisé l'épaisseur de l'argent à 8 nm sur le substrat de verre et 14 nm sur le substrat plastique (PPC) pour une transmission optique optimale de 82% (à 550 nm) et une faible résistance carrée inférieure à $10 \Omega/\square$. Ensuite, nous avons utilisé l'Au par évaporation (au lieu de l'argent), et trouvé que 20 nm d'Au entre deux couches d'ITO d'épaisseur 30 nm diminue la résistance carrée jusqu'à $20 \Omega/\square$ en conservant une transmission optique à 76%. Puis, nous avons réalisé des cellules photovoltaïques organiques à base de petites molécules [PEDOT:PSS(30nm)-CuPc(25nm)-C₆₀(40nm)-BCP(2,5nm)-Al] avec deux types d'anodes ITO-Ag-ITO et ITO-Au-ITO sur un substrat de verre. Nous avons montré que l'anode ITO-Au-ITO est plus efficace que l'ITO-Ag-ITO pour des cellules à base de CuPc/C₆₀ car l'Au a une meilleure transmission dans la bande 600-750 nm qui correspond à la bande d'absorption du CuPc-C₆₀. Par contre, l'anode ITO/Ag/ITO est préférée dans le cas d'un composite P3HT:PCBM qui a une bande d'absorption entre 350 nm et 620 nm.

Dans un deuxième temps, nous avons modifié la géométrie du bâti de pulvérisation IBS pour réaliser une anode tri-couche ITO-Ag-ITO sans remise à l'air entre les différents dépôts. Ainsi, nous avons optimisé l'épaisseur de l'Ag à 11 nm et l'ITO à 30 nm sur des substrats de verre et de plastique (PPC). La réalisation des cellules à base de petites molécules montre que lorsque les facteurs de mérites ϕ_{TC} et Φ_{ba} sont améliorés, les performances des cellules aussi, ceci est dû à un nombre plus important de photons transmis.

Enfin, nous avons essayé de remplacer l'ITO dans l'anode tri-couche par le ZnO car l'ITO devient rare et coûteux. Dans cette nouvelle structure, nous avons optimisé l'épaisseur

de l'Ag à 10nm et l'épaisseur du ZnO autour de 35 nm, nous avons obtenu des propriétés électriques et optiques de la structure ZnO-Ag-ZnO comparables à celles de la structure ITO-Ag-ITO. Nous avons présenté les premières cellules réalisées avec le ZnO, mais les études n'ont pas pu être multipliées en raison de nombreux courts-circuits dus à la présence d'aiguilles à la surface du ZnO mises en évidence par AFM.

Par ailleurs, nous avons évalué les performances des cellules photovoltaïques à base de P3HT:PCBM sur un substrat plastique recouvert par l'anode ITO(70 nm)/Ag(14 nm)/ITO(70 nm) et obtenu un rendement de l'ordre de 2% qui est faible comparé à ceux généralement obtenu sur substrat de verre. Ce résultat est principalement dû à la faible transmission du substrat plastique en PPC. De plus, nous avons montré qu'un recuit thermique à 200°C (pendant 50 minutes) de l'anode tri-couche ITO(30 nm)-Ag(11 nm)-ITO(30 nm) augmentait à la fois sa transmission optique (de 70% à 85% entre 400nm et 700nm) et sa conductivité électrique (la résistance carrée passe de 15 Ω/\square à 5 Ω/\square) ; au-delà de 200°C, la transmission et la résistance carrée deviennent sensiblement indépendantes de la température. Ces bonnes performances améliorent les paramètres photovoltaïques des cellules solaires à base de P3HT:PCBM lorsque l'on effectue un traitement thermique de l'anode qui augmente la transmission sans modifier la résistance carrée.

VI. Référence bibliographiques du « CHAPITRE III »

-
- 1- B. Bendre, W. Seelig, C. Daube, H. Frankenberger, B. Ocker, J. Stollenwerk , Thin Solid Films 326 (1998) 67-71.
 - 2- J. A. Jeong, H. K. Kim Solar Energy Materials & Solar Cells 93 (2009) 1801-1809
 - 3- A. Klöppel, W. Kriegseis, B.K. Meyer, A. Scharmann, C. Daube, J. Stollenwerk, J. Trube, Thin Solid Films 365 (2000) 139 -146
 - 4- S. Y. Ryu, J. H. Noh, B. H. Hwang, C. S. Kim, S. J. Jo, J. T. Kim, H. S. Jeong, C. H. Lee, S. Y. Song, S. H. Choi, S. Y. Park, Appl. Phys. Lett. 92, 023306 (2008).
 - 5- S. W. Chen, C. H. Koo, Materials Letters 61 (2007) 4097–4099.
 - 6- D.C. Paine, T. Whitson, D. Janiac, R. Beresford and C.O. Yang, J. Appl. Phys. 85 (1999) 12
 - J. George, C.S.Menon, Surface and Coating Technologie 132(2000) 45-48.
 - T. Ishida, H. Kobayashi and Y. Nakato, J. App. Phys. 73 (1993) 4344.
 - 7-R. Chandrasekhar, K.L. Choy, Thin Solid Films 388-399 (2001) 59-64.
 - E.Benamar, M.Rami, C.Messaoudi, D. Sayah, A. Ennaoui, Solar Energy Materials and Solar Cells 56 (1999) 125-139.
 - V. Vasu and A. Subrahmanyam, Thin Solid Films 193/194 (1990) 696.
 - Y. Sawada, C. Kobayashi, S. Seki, H. Funakobo, Thin Solid Films 409 (2002) 46-50.
 - 8- J. Kane, H.P. Schweizer and W. Kern, Thin Solid Films 89 (1975) 155.
 - T. Maruyama and K. Fukui, Thin Solid Films 203 (1991) 297.
 - H. Kim, C.M. Gilmor, A. Piqué, J.S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z.H. Kafafi and D.B. Chrisey, J. Appl. Phys. 86 (1999) 6451
 - Y.S. Kim, Y.C. Park, S.G. Ansari, B.S. Lee, H.S. Shin, Thin Solid Films 426 (2003) 124-131.
 - 9- A. Salehi, Thin Solid Films 324 (1998) 214
 - A. Ray, R. Banerjee, N. Basu, A. K. Batabyal, A.K. Barua, J. Appl. Phys. 54(6) (1983) 3497.
 - M.J. Alam, D. C. Cameron, Thin Solid Film 00 (2000) 455 – 459.
 - Thèse de Kaïs Daoudi, Département de Physique des Matériaux (UCB Lyon) 20 Mai 2003
 - 10- H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, H. Tanji, H. Kawazoe, H. Hosono, App. Phys. Lett. 76 (2000) 2740.
 - T.K.Yong, T.Y. Tou, B.S. Teo, Applied Surface Science 248(2005) 388-391.
 - V.Craciun, D. Craciun , Z.Chen, J. Hwang, R.K. Singh, Applied Surface Science 168(2000) 118-122.

-
- F.O. Adurodija , H. Izumi, T. Ishihara, H. Yoshioka, H. Matsui, M. Motoyama, Vacuum 59 (2000) 641-648.
 - S.M. Kaczmarek, SPIE Vol. 3187.0277-786X/97.
 - F.O. Adurodija, H. Izumi, T. Ishihara, H. Yoshioka and M. Motoyama, J. App. Phys. 88 (2000) 4175.
- 11- Y. Shigesato and D.C. Paine, Thin Solid Films 238 (1994) 44-50.
- A.K. Kulkarni, T. Lim, M. Khan and K.H. Schulz, J. Vac. Sci. Technol. A 16(3) (1998) 1636.
 - J.H. Shin, S.H. Shin, J.I. Park and H.H. Kim, J. App. Phys. 89 (2001) 5199.
 - M. Higuchi, M. Sawada and Y. Kuronuma, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 1773
 - J.L. Huang, Y.T. Jah, C.Y. Chen, B.S. Yau and S.S. Lin, Journal of Materials Engineering and Performance Vol 9(4) (2000) 424.
 - G.L. Harding and B. Window, Solar Energy Materials 20 (1990) 367-379.
 - L.J. Meng, A. Maçarico and R. Martins, Vacuum 46 (1995) 673-680.
 - T.J. Vink, W. Walrave, J.L.C. Daams, P.C. Baarlag, J.E.A.M. van der Meerakker, Thin Solid Films 266 (1995) 145-151.
- 12- D.Kim, Y. Han, J.S. Cho, S.K.Koh, Thin Solid Films 377-378, (2000), 81-86.
- Y. Han, D.Kim, J.S. Cho, S.K.Koh, Y.S. Song, Sol.Energgey Materials & Sol.Cells 65, (2001), 211-218.
 - D.-F. Lii, J.-L. Huang, I.-J. Jen, S.-S. Lin, P. Sajgalik, Surface & Coatings Technology 192, (2005), 106-111.
 - Y. Suzaki, T.Shikama, Electronics and communication in Japan, part 2, 82, (1999), 30-35.
- 13- W. Rammal, Université de LIMOGES, janvier, (2006).
- 14- A. El Amrani, Université de LIMOGES, thèse numéro 59-2008.
- 15- B. Lucas, W. Rammal, A. Moliton, EPJ Applied Physics, 34, 179, (2006).
- 16- M. Fahland, P. Karlsson, C. Charton, Thin Solid Films 392 (2001) 334-337.
- 17- L.L. Yang, Dengteng Ge, Hua Wei, Fei He, X.D. He, Applied Surface Science 255 (2009) 8197–8201.
- 18- E. Bertran, C. Corbella, M. Vives, A. Pinyol, C. Person, I. Porqueras, Solid State Ionics 165 (2003) 139.
- 19- K.H. Choi, J.Y. Kim, Y.S. Lee, H.J. Kim, Thin Solid Films 341 (1999) 152-155
- 20- Y. S. Park, K. H. Choi, H. K. Kim, J. Phys. D: Appl. Phys. 42 (2009) 235109 (7pp).
- 21- C. Guillen, J. Herrero, Optics Communications 282 (2009) 574–578.

-
- 22- J. Lewis, S. Grego, B. Chalamala, E. Vick, D. Temple, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 85, No. 16, 18 (2004)
- 23- Y.S. Kim, J.H. Park, D. Kim, *Vacuum* 82 (2008) 574–578.
- 24- Y.S. Kim, J.H. Park, D.H. Choi, H.S. Jang, J.H. Lee, H.J. Park, J.I. Choi, D.H. Ju, J.Y. Lee, D. Kim, *Applied Surface Science* 254 (2007) 1524–1527.
- 25- D. Kim, *Applied Surface Science* 256 (2010) 1774–1777
- 26- H.J. Park, J.H. Park, J.I. Choi, J.Y. Lee, J.H. Chae, D. Kim, *Vacuum* 83 (2009) 448–450.
- 27- J.H. Chae, D. Kim, *Renewable Energy* 35 (2010) 314–317
- 28- J.C. Kim, C.H. Shin, C.W. Jeong, Y.J. Kwon, J.H. Park, Daeil Kim, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 268 (2010) 131–134
- 29- J.C. Kim, C.H. Shin, C.W. Jeong, Y.J. Kwon, J.H. Park, Daeil Kim, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 268 (2010) 131–134
- 30- A. Klöppel, B. Meyer, J. Trube, *Thin Solid Films* 392 (2001) 311_314
- 31- Y. S. Jung, Y. W. Choi, H. C. Lee, D. W. Lee, *Thin Solid Films* 440 (2003) 278–284.
- 32- D. Kim, *Journal of Alloys and Compounds* 493 (2010) 208–211
- 33 - J. H. Chae, D. Kim, *Kor. J. Mater. Res.* Vol. 19, No. 2 (2009), 10.3740/MRSK.2009.19.2.108
- 34- C. Guillén, J. Herrero, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 (2008) 938– 941.
- 35- G. Haacke, *J. Appl. Phys.* 44 (1973) 4618.
- 36- D.R. Sahu, S.Y. Lin, J.L. Huang, *Applied Surface Science* 252 (2006) 7509–7514.
- 37- D.R. Sahu, J.L. Huang, *Materials Science and Engineering B* 130 (2006) 295–299.
- 38- D.R. Sahu, J.L. Huang, *Thin Solid Films* 515 (2006) 876–879.
- 39- S.H. Mohamed, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69 (2008) 2378– 2384.
- 40- H. Han, N. D. Theodore, T. L. Alford, *J. Appl. Phys.* 103, 013708 (2008)
- 41- D. Kim, *Opt. Commun.* (2010), doi:10.1016/j.optcom.2009.12.067
- 42- D. Kim, *Materials Letters* 64 (2010) 668–670

-
- 43- H. G. Chun, C. H. Shin, C. W. Jeong, Y. J. Kwon, Y. S. Kim, J. H. Chae, J. I. Choi, J. C. Kim, D. Kim, *Vacuum*, 10.1016/j.vacuum.2010.01.051, (2010)
- 44- K.-H. Choi, H.-J. Nam, J. Jeong, S.-W. Cho, H.-K. Kim, J.-W. Kang, D.-G. Kim, W.-J. Cho, *Appl. Phys. Lett.* 92, 223302 (2008).
- 45- X. Liu, X. Cai, J. Mao, C. Jin, *Applied Surface Science* 183 (2001) 103-110
- 46- X. Liua, X. Caia, J. Qiao, J. Mao, N. Jiang, *Thin Solid Films* 441 (2003) 200–206.
- 47- D.R. Sahu, S.Y. Lin, J.L. Huang, *Thin Solid Films* 516 (2008) 4728–4732
- 48- S. Sutthana, N. Hongsith, S. Choopun, *Current Applied Physics* 10 (2010) 813–816
- 49- H. Park , J. Kang, S. Na, D. Kim, H. Kim, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93 (2009) 1994–2002.
- 50- W. HOJEIJ, Université de LIMOGES, Thèse numéro 44-2007.
- 51- André Moliton, « Applications de l'électromagnétisme dans les milieux matériels », publication chez Hermès-Lavoisier, 2004
- 52- Y. Tachibana, K. Kusunoki, T. Watanabe, K. Hashimoto, H. Ohsaki, *Thin Solid Films* 442 (2003) 212–216
- 53- M.Chakaroun, B. Lucas, B. Ratier, C. Defranoux, J.P. Piel, M. Aldissi, *Thin Solid Films* 518 (2009) 1250–1253
- 54- S. -W. Cho, J.-A. Jeong, J.-H. Bae, J.-M. Moon, K.-H. Choi, S.-W. Jeong, N.-J. Park, J.-J. Kim, S.-H. Lee, J.-W. Kang, M.-S. Yi, H.-K. Kim, *Thin Solid Films* 516 (2008) 7881–7885.
- 55- K.-H. Choi, H.-J. Nam, J.-A. Jeong, S.-W. Cho, H.-K. Kim, J.-W. Kang, D.-G. Kim, W.-J. Cho, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 223302-1–223302-3.
- 56- E. PARBAILE, Université de LIMOGES, Thèse numéro 76-2009.
- 57 - République française, ministère de l'écologie, de l'énergie, du développement durable de l'aménagement du territoire, AVRIL 09, Pages 19, http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/ECOMINE_AVRIL_2009_web.pdf
- 58- <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/indium/> (USGS (Science for a changing world)).
- 59- C. Klingshirn, *Phys. Stat. Sol. B*, 71, 547, (1975).
- 60- R. Vinodkumar, K.J. Lethy, D. Beena, M. Satyanarayana, R.S. Jayasree, V. Ganesan, V.U. Nayar, V.P. Mahadevan Pillai, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93 (2009) 74–78.

- 61- H.Han, N. D. Theodore, T. L. Alford, J.Appl. Phys. 103, (2008), 013708
- 62- H. K. Yadav, K. Sreenivas, V. Gupta, Appl. Phys. Lett., 90 (2007) 172113
- 63- M. Chakaroun, A. El Amrani, B. Lucas, B. Ratier, M. Aldissi, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 51, 33206 (2010)
- 64- R. RADBEH, Université de LIMOGES, Thèse numéro 7-2008
- 65- Kyungkon Kim, Jiwen Liu, Manoj A.G. Namboothiry, and David L. Carroll, Appl. Phys. Lett. 90, (2007), 163511
- 66- R. Radbeh, E. Parbaile, J. Bouclé, C. Di Bin, A. Moliton, V. Coudert, F. Rossignol, B. Ratier, Nanotechnology 21 (2010) 035201
- 67- M. Reyes-Reyes, K. Kim, J. Dewald, R. López-Sandoval, A. Avadhanula, S. Curran, D.L. Carroll, Org. Lett. 7, (2005), 5749
- 68- M. Reyes-Reyes, K. Kim, and D. L. Carroll, Appl. Phys. Lett. 87, (2005), 083506
- 69- W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger, Adv. Funct. Mater. 15, (2005), 1617

Chapitre IV

| |
|--|
| <p>Modélisation des cellules photovoltaïques organiques</p> |
|--|

I. Introduction

Les cellules photovoltaïques organiques possèdent l'avantage par rapport aux cellules inorganiques d'être réalisables par des technologies d'impression sur de grandes surfaces. Toutefois, comme cela a été montré au chapitre I, paragraphe VIII.3 la puissance dissipée par les électrodes, et notamment dans l'anode en ITO, augmente avec le carré de la longueur des cellules. Les solutions proposées pour résoudre cet inconvénient sont [1]:

- Diminuer la résistance carrée de l'anode en utilisant un matériau plus conducteur que l'ITO(exemple : annonce par Saint Gobain de couches de résistance carrée $R_{\text{car}} = 4 \Omega/\square$ [2]).
- Structurer l'anode avec des bandes conductrices métalliques qui assurent la collecte du courant issu de bandes d'ITO de longueur réduite, ce qui permet de limiter l'intensité dans l'ITO et les pertes par dissipation (l'espacement des bandes collectrices pourra être d'autant plus grand que la résistance carrée des couches d'anodes sera faible). Toutefois cette solution, qui a le mérite d'être simple en théorie et qui s'apparente au dessin des électrodes supérieures des cellules solaires de silicium avec un « busbar » et des lignes secondaires, n'est pas sans poser quelques difficultés de réalisation technologique : l'épaisseur des bandes métalliques peut générer des courts circuit, et il résulte un « ombrage » de la face avant des cellules solaires par ce réseau.

Dans ce chapitre, nous allons détailler une solution analogique du calcul de la dissipation dans une électrode triangulaire et nous en déduirons l'intérêt que peut apporter ce type de géométrie. Nous exposerons ensuite la modélisation numérique de la dissipation dans les électrodes à l'aide de programmes informatiques utilisés pour établir une cartographie du champ électromagnétique dans les dispositifs et les électrodes. Nous présenterons les puissances dissipées obtenues pour de nouvelles géométries de cellules. En application nous montreront les résultats obtenus sur des cellules bicouches à base de petites molécules (CuPc- C_{60}) et à hétérojonction de volume polymères-fullerène (P3HT:PCBM). Enfin, nous présenterons la modélisation et la réalisation de deux modules :

- 1) un module formé de quatre cellules carrées connectées en série
- 2) un module formé de quatre cellules triangulaires connectées en série.

II. Etude théorique

Un facteur limitatif pour le rendement des cellules solaires organiques, ou plus généralement des cellules solaires à couche mince faisant intervenir un oxyde conducteur transparent en tant qu'électrode, est l'évacuation des charges photogénérées par cette électrode. Comme nous l'avons déjà montré (voir chapitre I), la bibliographie nous indique que la dégradation des paramètres photovoltaïques en fonction de la surface est imputable à la puissance dissipée dans les résistances série des dispositifs [3,4]. Ces cellules présentent une grande surface exposée au soleil pour une très faible épaisseur.

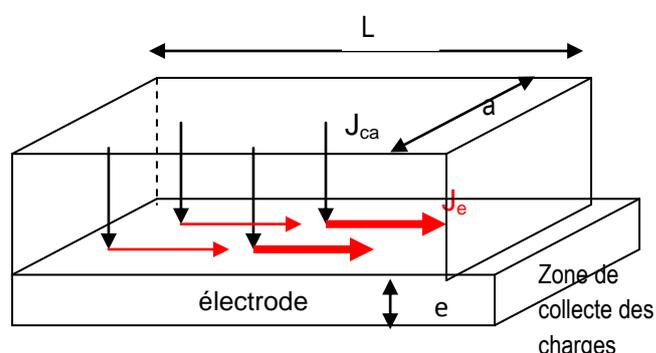


figure IV-1 : schéma d'une cellule solaire de structure plane (l'électrode supérieure n'est pas représentée). La densité de courant dans la couche active est matérialisée par des flèches noires verticales, alors que la densité de courant traversant l'électrode est matérialisée par des flèches rouges.

Les électrodes sont planaires, comme le montre la figure IV-1 où seule l'électrode collectrice des charges positives (ITO) est représentée. Pour fournir une puissance significative, les cellules solaires doivent présenter une grande surface de couche active ($a.L$, voir figure IV-1) supérieure à la dizaine de cm^2 . La section de l'électrode ($a.e$ sur la figure IV-1), e étant l'épaisseur de la couche d'oxyde transparent conducteur (en général de l'ordre de 100 nm), est 4 à 6 ordres de grandeur plus petite que la surface de couche active. Etant donné que c'est la surface de la couche active qui représente la section traversée par le courant photogénéré, et que le flux du courant est conservatif en régime stationnaire (courant photogénéré dans la couche active = courant collecté par les électrodes), la densité de courant présente dans l'électrode est, à proximité de son point de collecte, 4 à 6 ordres de grandeur supérieure à celle de la couche active. Pour donner un exemple, considérons une cellule solaire carrée de 10 cm de côté à couche active P3HT:PCBM, avec une électrode d'ITO de 100 nm d'épaisseur. Avec une couche active bien optimisée cette cellule peut produire une densité de courant de l'ordre de 12 mA/cm^2 , soit un courant de 1,2 A, à évacuer par une

couche d'ITO de 10^{-6} cm² de section, ce qui représente une densité de courant de $1,2 \cdot 10^6$ A/cm². Une partie importante de l'énergie récupérée par effet photovoltaïque est ainsi perdue par effet Joule au niveau de l'électrode en oxyde transparent conducteur, du fait de sa faible section et de sa résistance élevée. L'échauffement résultant est aussi une cause de vieillissement pour ces cellules solaires. Le but de ce travail est de modéliser ces pertes, afin de les minimiser, dans le cas de différentes géométries des électrodes.

Puisque les pertes dissipatives sont fonction du carré de la densité de courant, la modélisation est axée sur la cartographie de ces densités. Les calculs peuvent rapidement devenir compliqués dans le cas de lignes de champ de courant divergentes. Une modélisation par la méthode des éléments finis de la forme locale de l'équation de Poisson est alors nécessaire pour arriver à une bonne estimation des puissances dissipées. Un code de calcul a été mis au point (c'est l'objet du paragraphe III) où sont introduites les caractéristiques des courants et des conductivités des éléments constitutifs des cellules solaires, issues des caractérisations des dispositifs. Les variables d'entrée sont les densités de courant photogénérées dans la couche active au point de fonctionnement (V , J_{ca}) de la cellule solaire, la conductivité des électrodes, la donnée de sortie est la cartographie de la densité de courant J_e définie localement en un point de l'électrode (figure IV-1).

Dans le cas des cellules solaires à couche active rectangulaire on peut montrer que la puissance dissipée dans la cellule dépend fortement de la profondeur L de cette cellule en L^3 [3]. Cette dimension L doit donc être d'autant plus petite que le courant produit par la cellule solaire est important ou que la conductivité de l'ITO est faible. La solution en général proposée dans le cas de la réalisation de modules (par exemple ceux commercialisés par Konarka [5]) est d'adopter un format de cellule beaucoup plus large (a vaut environ une douzaine de centimètres) que profond (L vaut environ 2 centimètres). Cela implique toutefois des cellules de faible surface et donc la mise en série d'un grand nombre de cellules pour couvrir un module, avec des pertes occasionnées par les connexions lors de cette mise en série. Nous proposons d'étudier une géométrie de cellule moins dissipative, qui permettrait d'augmenter la surface de chaque cellule, avec une diminution du nombre de cellules par modules.

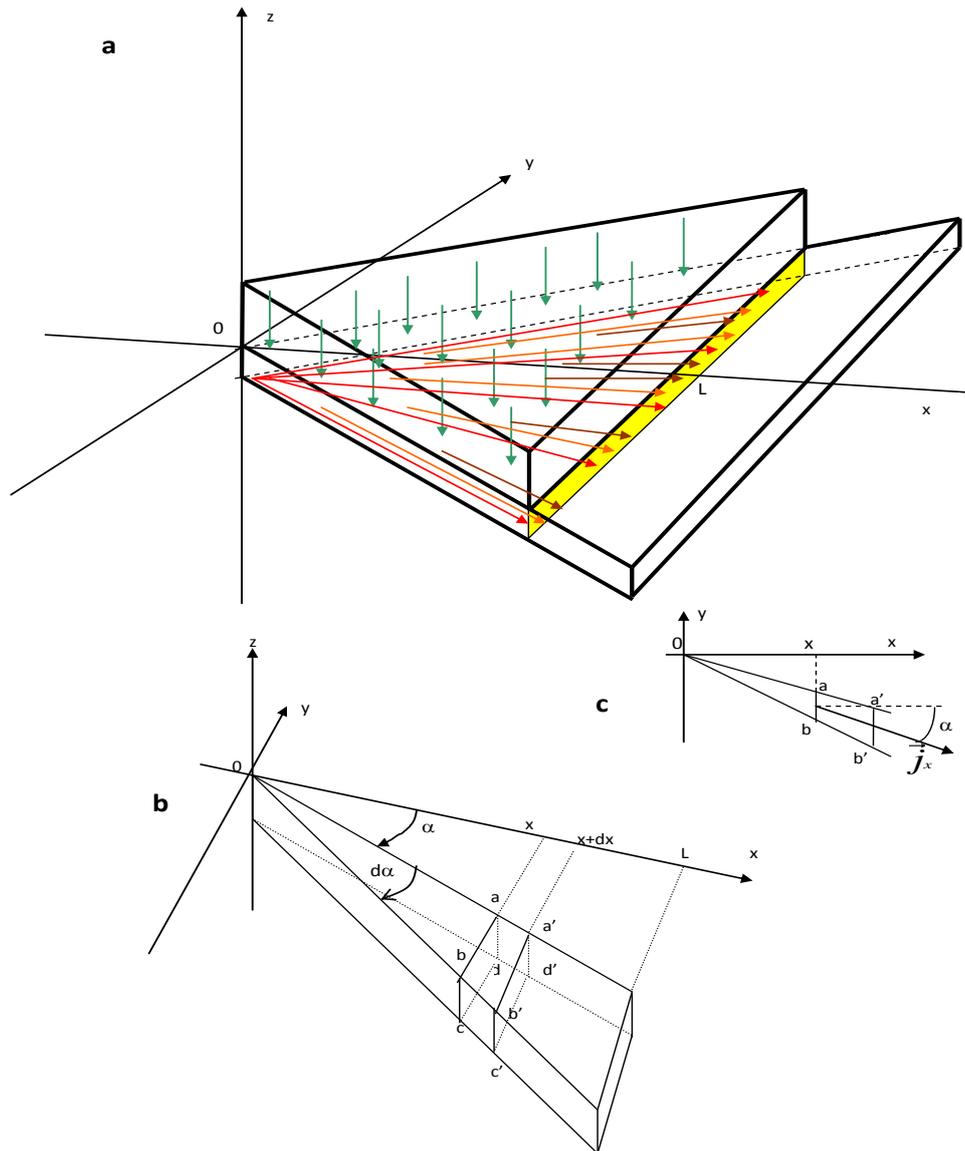


figure IV-2: cellule solaire de géométrie triangulaire. a) vue générale de la couche active et de l'électrode inférieure. Les lignes de courant sont représentées en vert pour la couche active et en rouge pour l'électrode ; b) schéma de $dS(x, \alpha)$ et de $d\Sigma(x, \alpha)$; c) vue de dessus de l'élément de résistance dR .

Dans le cas d'une géométrie triangulaire (figure IV-2), on voit que l'augmentation de la densité de courant, au fur et à mesure que l'on atteint la ligne de collecte des charges (en $x=L$, la limite de la cellule étant parallèle à l'axe Oy), est compensée par l'augmentation de la largeur de la cellule et par l'augmentation de la section de l'électrode collectrice. Nous allons dans un premier temps évaluer les pertes dans cette cellule triangulaire. Nous allons pour cela supposer que la densité de courant photogénéré dans la couche active J_{CA} (matérialisée par des flèches vertes sur la figure IV-2-a-) est uniforme sur toute la surface de cette couche active. Afin d'évaluer la puissance dissipée par effet Joule dans l'électrode il faut tenir compte du fait que les lignes courant (flèches rouges, oranges et marrons) vont être radiales par rapport à l'axe Oz , qui représente la zone de la cellule la plus éloignée de la collecte des

charges. On peut d'abord calculer la puissance dissipée par un élément de l'électrode compris entre les angles α et $\alpha + d\alpha$ (figure IV-2-b-). Un plan parallèle à yOz passant par l'abscisse x coupe cet élément d'électrode suivant une section $S(x,\alpha)$ (rectangle a,b,c,d). Compte tenu des lignes de courant radiales, cette section d'électrode va être traversée par le courant photogénéré par la surface de couche active $\Sigma(x,\alpha)$ triangulaire 0,b,a. Du fait que le flux entrant dans l'électrode est égal au flux sortant :

$$\iint_{\Sigma(x,\alpha)} \vec{J}ca \cdot d\vec{\Sigma}(x,\alpha) = \iint_{S(x,\alpha)} \vec{J}(x,\alpha) \cdot d\vec{S}(x,\alpha) \Leftrightarrow Jca \cdot \Sigma(x,\alpha) = j(x,\alpha) \cdot S(x,\alpha) \cdot \cos \alpha \quad (1)$$

Afin de déterminer $j(x,\alpha)$ il convient d'explicitier $S(x,\alpha)$ et $\Sigma(x,\alpha)$. $S(x,\alpha)$ est l'aire du rectangle (a,b,c,d) avec $bc=e$, l'épaisseur de l'électrode, et $ab = d(x \cdot \tan \alpha) = (x/\cos^2 \alpha) \cdot d\alpha$, pour x constant, d'où :

$$S(x,\alpha) = \frac{x \cdot e}{\cos^2 \alpha} d\alpha \quad (2).$$

$\Sigma(x,\alpha)$ est l'aire du triangle (Oba), soit un triangle de base ab et de hauteur x , d'où

$$\Sigma(x,\alpha) = \frac{1}{2} \frac{x^2}{\cos^2 \alpha} d\alpha$$

De (1) et de l'expression des surfaces élémentaires $S(x,\alpha)$ et $\Sigma(x,\alpha)$ ont obtient :

$$j(x,\alpha) = Jca \frac{x}{2e \cdot \cos \alpha} \quad (3)$$

Connaissant maintenant la densité de courant à l'abscisse x , pour un élément d'électrode compris entre α et $\alpha+d\alpha$, on peut calculer la puissance dissipée $d^2P(x,\alpha)$ par un élément de l'électrode de longueur dx , compris entre x et $x+dx$. Cet élément est délimité par le quadrilatère (aba'b') (figure IV-2-c-), de section $S(x,\alpha)$, qui présente une résistance, compte tenu de l'orientation des lignes de courant par rapport cette section, approximativement égale à :

$$dR = \rho \frac{dx}{\cos \alpha \cdot S(x,\alpha)} \quad (4).$$

La puissance dissipée par effet Joule dans la direction α entre x et $x+dx$ est :

$$d^2P(x,\alpha) = I^2(x,\alpha) \cdot dR = j^2(x,\alpha) \cdot S^2(x,\alpha) \cdot dR$$

En exprimant cette expression en fonction de J_{ca} d'après (3), et avec les valeurs de $S(x,\alpha)$ (d'après (2)) et dR (d'après (4)) ont obtient :

$$d^2P(x, \alpha) = J_{ca}^2 \frac{x^3 \cdot dx \cdot d\alpha}{4 \cdot \cos^5 \alpha} \cdot \frac{\rho}{e} = J_{ca}^2 \cdot R_{\square} \cdot \frac{x^3 \cdot dx \cdot d\alpha}{4 \cdot \cos^5 \alpha}$$

avec R_{\square} la résistance carrée de l'électrode.

La puissance $dP(\alpha)$ dissipée dans l'électrode selon la direction α sera donc :

$$dP(\alpha) = J_{ca}^2 \cdot R_{\square} \cdot \frac{d\alpha}{4 \cdot \cos^5 \alpha} \int_{x=0}^{x=L} x^3 dx = J_{ca}^2 \cdot R_{\square} \cdot \frac{L^4 d\alpha}{16 \cdot \cos^5 \alpha}$$

La puissance totale dissipée dans l'électrode $P_{\text{dis triangle}}$ est donc

$$P_{\text{dis triangle}} = J_{ca}^2 \cdot R_{\square} \cdot \frac{L^4}{16} \int_{\alpha_1}^{\alpha_2} \frac{d\alpha}{\cos^5 \alpha} = J_{ca}^2 \cdot R_{\square} \cdot \frac{L^4}{16} X(\alpha)$$

Finalement, l'expression de la totalité de la puissance dissipée dans l'électrode dépendra de la forme de la cellule : cellule triangle isocèle ($\alpha_1 = -\alpha_2$) ou triangle rectangle ($\alpha_1 = 0$ et $\alpha_2 = \alpha_{\text{max}}$).

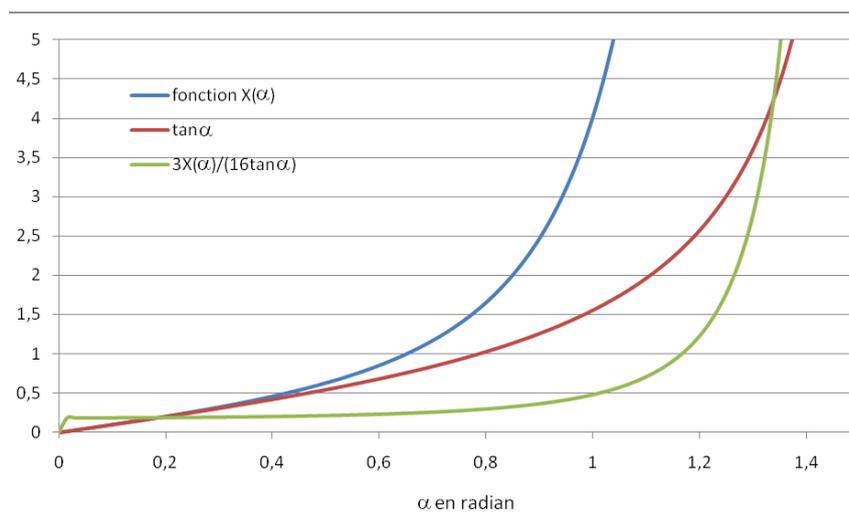


figure IV-3 : fonction $X(\alpha)$ et rapport entre les puissances dissipées dans les électrodes de cellules triangulaires et rectangulaires

La fonction $X(\alpha)$, dont la forme analytique est représentée figure IV-3 pour α variant de 0 à $\pi/2$ radians (cellule triangle rectangle). Elle diverge très vite pour des valeurs de α supérieures à $\pi/4$. En effet, dès que L est différent de 0 et pour les grandes valeurs de α , la surface de la cellule (et donc la puissance dissipée dans l'électrode) tend rapidement vers des valeurs importantes. Pour une cellule en forme de triangle isocèle, étant donné que la fonction $X(\alpha)$ est paire et que ce triangle est la somme de deux triangles rectangles, il suffit de multiplier la valeur de $X(\alpha)$ par 2, pour une surface deux fois plus grande, ce qui revient à une même valeur de la puissance dissipée par unité de surface de couche active.

Il convient maintenant de comparer les puissances dissipées dans les électrodes d'une cellule triangulaire et d'une cellule rectangulaire ayant la même surface de couche active. Pour une cellule rectangulaire de longueur L et de largeur a elle est donnée par [3]:

$$P_{\text{disrectangle}} = J_{CA}^2 \cdot R_{II} \cdot a \cdot \frac{L^3}{3}$$

La difficulté de la comparaison réside dans le fait que l'on peut prendre une infinité de valeurs de L et de a pour une même surface. On peut simplifier le problème en imposant une même longueur L des cellules, cette grandeur constituant dans les deux cas une limite restrictive au dimensionnement des cellules imposées par la valeur de la résistance carrée de l'électrode [3]. La forme plus ou moins allongée du rectangle impose donc une valeur de a (figure IV-4).

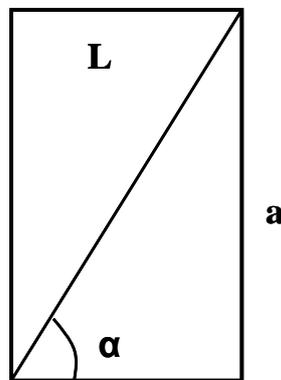


figure IV-4: relation entre les dimensions d'un rectangle et d'un triangle isocèle de même surface

Pour un rectangle de surface aL , le triangle isocèle de même surface aura une base $2a$, ce qui impose que $\alpha = \arctan(a/L)$. On peut ainsi comparer les puissances dissipées dans les électrodes par unité de surface de couche active pour les deux types de cellules :

$$P_{\text{disrectangle}} / \text{unité de surface} = J_{CA}^2 \cdot R_{II} \cdot a \cdot \frac{L^3}{3} / aL = J_{CA}^2 \cdot R_{II} \cdot \frac{L^2}{3}$$

$$P_{\text{distriangle}} / \text{unité de surface} = J_{CA}^2 \cdot R_{II} \cdot \frac{L^4}{16} X(\alpha) / L^2 \tan \alpha = J_{CA}^2 \cdot R_{II} \cdot \frac{L^2 X(\alpha)}{16 \tan \alpha}$$

$$\frac{P_{\text{dis triangle}} / \text{unité de surface}}{P_{\text{dis rectangle}} / \text{unité de surface}} = \frac{3X(\alpha)}{16 \tan \alpha}$$

Le rapport $P_{\text{dis triangle}}/P_{\text{dis rectangle}}$ est reporté sur la figure IV-3. On peut en conclure que pour des valeurs de α variant de 0 à $\pi/4$ radians les cellules triangulaires dissipent 5 fois moins de puissance dans l'anode que des cellules rectangulaires de même surface (ce qui correspond à des cellules solaires plus longues que large ou carrées pour la valeur $\pi/4$). Dans ce cas il est possible de réaliser des cellules triangulaires ayant une surface 5 fois plus grandes

que les cellules rectangulaires sans diminution du rendement ou, pour une surface égale, d'obtenir des dispositifs ayant une résistance série beaucoup moins élevée et donc d'augmenter significativement le rendement ou le facteur de remplissage de ces cellules.

Pour une valeur de $\alpha = \pi/3$ radians, on observe encore un rapport $P_{\text{dis triangle}}/P_{\text{dis rectangle}}$ de l'ordre de 0,5, ce qui correspond déjà à une cellule rectangulaire optimisée avec une largeur environ le double de sa longueur. La limite pour laquelle on ne gagne plus sur la puissance dissipée se produit pour $\alpha = 71^\circ$, ce qui correspond à une cellule rectangulaire dont la largeur est 3 fois plus grande que sa longueur.

D'un point de vue pratique, les cellules triangulaires isocèles ou rectangles avec $\alpha = \pi/4$ se prêtent bien à la mise en module (4 cellules isocèles forment un carré). L'avantage que l'on peut en tirer est donc d'avoir des cellules unités de surface 5 fois plus importantes que dans le cas de cellules rectangulaires, et de limiter ainsi sensiblement le nombre de connexions entre cellules dans un module. Si l'on a la possibilité de structurer la surface d'ITO avec un maillage métallique de collecte des charges, on gagne aussi en surface de connectique, ce qui limite l'effet d'ombrage sur la face avant des panneaux solaires. Les modules de cellules en triangle sont tout à fait réalisables par la technologie jet d'encre.

III. Programmation

La résolution analytique exposée au paragraphe précédent peut être longue et fastidieuse. De plus elle implique que l'on ait à priori la connaissance de la cartographie des tubes de densité de courant dans les structures étudiées. Elle ne tient pas compte non plus des effets de bord qui peuvent être présents. Aussi avons-nous entrepris le développement d'une modélisation électromagnétique des dispositifs permettant d'établir rigoureusement cette cartographie des lignes de courant.

Pour calculer la puissance dissipée et la variation de ligne de courant dans l'anode, nous avons besoin de deux logiciels :

- 1) Un logiciel de maillage pour décrire la géométrie et le calcul du maillage de l'anode.
- 2) Un logiciel pour calculer la puissance dissipée basé sur la méthode des éléments finis.

III.1. Logiciel de maillage « GMSH »

GMSH est un logiciel gratuit servant à décrire la géométrie de la structure des dispositifs en 3D (longueur, largeur et épaisseur), puis à la discrétiser en éléments simples, soit par des segments à une dimension, soit par des triangles à deux dimensions et soit par des tétraèdres à trois dimensions. GMSH est un générateur d'images finies, son objectif est de fournir un maillage rapide. GMSH s'articule autour de quatre modules: géométrie, maillage, solveur et post-traitement. La spécification d'une entrée à ces modules se fait de manière interactive en utilisant l'interface graphique ou en fichiers texte. GMSH utilise le langage de script.

On peut obtenir le maillage de n'importe quelle géométrie (en 3D) tracée à l'aide du logiciel EMXD. Il faut nécessairement effectuer les étapes suivantes :

- Tracer les géométries en indiquant les points, les lignes (entre deux points), les surfaces (entre plusieurs lignes) et les volumes (entre plusieurs surfaces).
- Utiliser des plans de symétrie pour faciliter le calcul et minimiser le temps de maillage et la taille du fichier pour le dispositif étudié.
- Déterminer les surfaces physiques, pour indiquer les entrées, les sorties et les plans de symétries de chaque géométrie.
- Caractériser chaque milieu par sa conductivité électrique.

III.2. Logiciel des éléments finis

Il existe plusieurs variétés de techniques permettant de modéliser un dispositif caractérisé par sa conductivité électrique.

III.2.1. « GetDP »

Dans un premier temps, nous avons utilisé le logiciel « GetDP » (General Environment for the Treatment of Discrete Probleme) pour calculer la puissance dissipée et tracer les lignes de champs. GetDP est un logiciel scientifique pour la solution numérique des équations intégral-différentielles, ouvert à une approche multi physique des problèmes (électromagnétique, thermique, etc...) ainsi qu'à des méthodes numériques (méthodes des éléments finis, méthodes intégrales, etc...). Il peut traiter des problèmes de dimensions différentes (1D, 2D ou 3D) et en fonction du temps (statique, transitoire ou harmonique) [6].

La principale caractéristique de GetDP est la proximité entre sa structure interne (écrite en langage C), l'organisation des données définissant les problèmes discrets (écrits par l'utilisateur dans des fichiers de données ASCII) et les expressions mathématiques symboliques de ces problèmes.

Pour calculer la puissance dissipée et tracer les lignes de champs dans les anodes avec n'importe quelles géométries à trois dimensions tracées à l'aide le logiciel GMSH, il faut déterminer la conductivité électrique ($S.m^{-1}$) pour chaque volume physique de l'anode et la densité de courant (A/m^2) provenant de la couche active pour la surface physique définie comme entrée (l'interface couche active/anode). On résout ensuite l'équation (5) pour calculer la puissance dissipée avec σ la conductivité électrique.

$$P = \frac{1}{2} \int_V (\sigma \times grad(v)) \times grad(v) \delta v \quad (5)$$

Les modélisations des nos cellules avec ce programme GetDP montre des résultats non reproductibles. Ce problème est dû à la différence trop importante de dimension entre la surface de nos cellules qui sont de l'ordre de quelques mm^2 ou de quelques cm^2 (pour les cellules de grandes surfaces) et l'épaisseur de l'anode qui est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Nous avons donc remplacé le logiciel des éléments finis « GetDP » par un autre logiciel : « EMXD ».

III.2.2. « EMXD »

« EMXD » est un logiciel de simulation électromagnétique (EM) 3D développé par Michel Aubourg dans le laboratoire Xlim [7,8]. « EMXD » est basé sur la méthode des éléments finis (MEF) et effectue les résolutions des équations de Maxwell. Il permet de réaliser des simulations en oscillations forcées et en oscillations libres.

Les formulations utilisées par EMXD sont exprimées en champ à l'exception de l'approximation quasi-TEM en propagation guidée (2D). Des formulations en potentiel scalaire électrique sont ajoutées pour traiter des cas simples de l'électrocinétique, ceci en 3D.

En électrocinétique, $v(x)$ est le potentiel scalaire défini sur un domaine borné $\Omega \subset \mathfrak{R}^3$, le champ électrique s'écrivant alors $e(x,y,z) = -grad v(x,y,z)$; le bord $\partial\Omega$ du domaine de calcul Ω est formé de deux familles sur lesquelles sont appliquées, pour l'une des conditions de Dirichlet (valeurs du potentiel imposées), pour l'autre des conditions de Neuman (valeur de la dérivée normale imposée). Alors la puissance dissipée est exprimé par:

$$P = \frac{1}{2} \iiint_{\Omega} (\sigma(x) \text{grad}v(x)) \cdot \text{grad}v(x) dx \quad (6)$$

Avec $\sigma(x)$ la conductivité et $\sigma(x) \in \mathfrak{R}$ (voir annexe A).

Chaque structure à l'étude est désignée par un nom, appelé *nom du projet*, et qui sera indiqué ici tout simplement par *projet*. La création du maillage relatif à un projet est extérieure à EMXD ; ce maillage est représenté sous la forme d'une structure de données de type NOPO de la bibliothèque MODULEF et doit être disponible dans un fichier de nom *projet.nopo*. Les milieux sont caractérisés par des conductivités éventuellement tensorielles. Les conditions sur la frontière peuvent être de type mur électrique ou magnétique, impédance de surface (tensorielle).

En conclusions, le logiciel « EMXD » résout l'équation d'onde décrivant les équations de Maxwell, en prenant en compte les conditions aux limites et les conditions électriques du dispositif. EMXD nous a permis de résoudre le problème de l'épaisseur de l'anode (de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres) qui est très faible par rapport à la surface de la couche active (de l'ordre de quelque mm² ou cm²).

IV. Modélisation

Dans ce paragraphe nous avons comparé la puissance dissipée et la distribution des lignes de champ entre la forme classique d'une cellule photovoltaïque utilisée dans notre laboratoire, qui est la forme carrée, et la forme triangulaire. Les résultats sont déduits de la détermination de la partie réelle du potentiel électrique $\text{Re}(v(x))$ (V), la partie réelle du champ électrique $\text{Re}(e(x))$ (V.m⁻¹) et la partie réelle de la densité volumique de courant $\text{Re}(J)$ (A.m⁻²) avec $J = \sigma \cdot e = -\sigma \cdot \text{grad}(v)$.

IV.1. Forme carrée [9]

Notre laboratoire optimise les cellules photovoltaïques organiques en utilisant une surface du dispositif carrée de 25 mm². La modélisation d'une cellule avec une couche active de 25 mm² déposée sur une anode d'ITO commercial (de la société VisionTeck) d'épaisseur 150 nm et de résistance carrée de 20 Ω/□ est représentée figure IV-5-a-. La surface de prise de contact avec l'anode est de 10 mm². Elle est constituée d'une couche d'or d'une épaisseur de 150 nm. Cette surface de report de contact permet un test sous pointe de la cellule

reproductible. Du point de vue de la modélisation elle permet de fixer le point 0 du potentiel du fait de la conductivité élevée de l'or ($\sigma = 4,52 \cdot 10^7 \text{ S.m}^{-1}$).

Pour tracer les lignes de champs il faut indiquer la densité de courant délivrée par la couche active vers l'anode. Nous l'avons fixée pour toutes les modélisations à 10 mA/cm^2 , ce qui correspond à une cellule à couche active P3HT:PCBM ayant un rendement autour de 3 à 4 %. Avec la surface de couche active envisagée une telle cellule sans perte d'extraction aux électrodes délivrerait, une puissance photovoltaïque autour de 0,6 à 0,8 mW (suivant la valeur du facteur de remplissage).

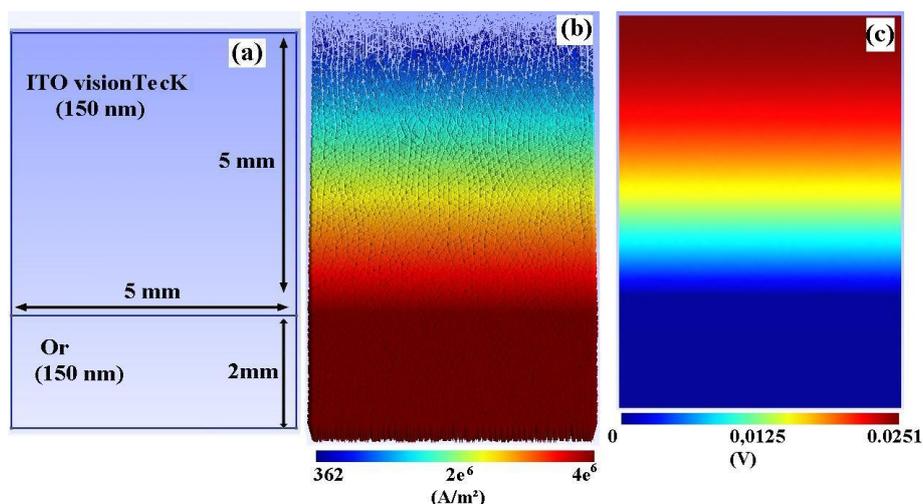


figure IV-5: (a) Structure géométrique tracée sur le logiciel GMSH, (b) densité volumique de courant $Re(J)$, (c) potentiel électrique $Re(v(x))$

La figure IV-5 montre la géométrie tracée dans GMSH, la variation de la partie réelle de la densité de courant et la partie réelle de potentiel électrique scalaire calculé par EMXD. La puissance dissipée dans l'électrode calculée par EMXD est égale à $41,89 \mu\text{W}$. Elle est tout à fait négligeable par rapport à la puissance générée par la cellule, ce qui paraît normal avec la surface réduite de la couche active et la faible résistance carrée de cet ITO.

Il est important de comparer les résultats donnés par le calcul numérique et le calcul analytique proposé au § II. Le calcul analytique de la puissance dissipée dans l'électrode d'une cellule carrée ($5 \text{ mm} \cdot 5 \text{ mm}$) est donné par la formule suivante :

$$P_{théorique} = J_{CA}^2 \cdot R_{\square} \cdot a \cdot \frac{L^3}{3} = 41,667 \mu\text{W} \approx P_{EMXD}$$

Avec $L = a = 0,5 \text{ cm}$; $J = 10 \text{ mA/cm}^2 = 10 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ et $R_{\square} = 20 \Omega/\square$.

La puissance dissipée calculée par le logiciel EMXD est conforme à la valeur de la puissance dissipée calculée par la méthode analytique. Les Différences proviennent :

- de la prise en compte des effets de bord dans le cas de la résolution numérique,
- du fait que l'on rajoute une partie en or dans la modélisation numérique afin d'obtenir le potentiel 0 sur la ligne de collecte.

IV.2. Triangle rectangle [10]

IV.2.1. Modélisation

Nous avons modélisé une cellule triangle rectangle avec les propriétés suivantes (figure IV-6-a-):

- La surface de la couche active est de 25 mm² pour être comparable à la cellule rectangulaire précédente ;
- ITO VisionTeck : épaisseur de 150 nm et résistance carré de 20 Ω/\square ;
- Densité de courant provenant de la couche active est égale à 10 mA/cm² ;
- Report de contact de l'anode : Couche d'or rectangulaire de surface 8 mm² (1 mm * 8 mm, d'épaisseur 150 nm et de conductivité $\sigma = 4,52 \cdot 10^7$ S.m⁻¹);

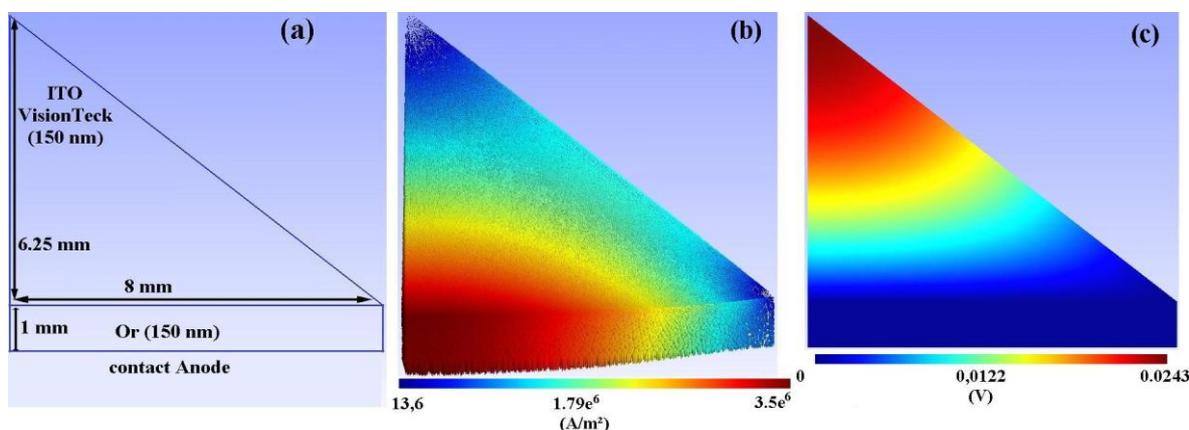


figure IV-6: (a) structure géométrie de la cellule triangulaire, (b) La partie réel de la densité de courant, (c) la partie réel de la potentiel électrique

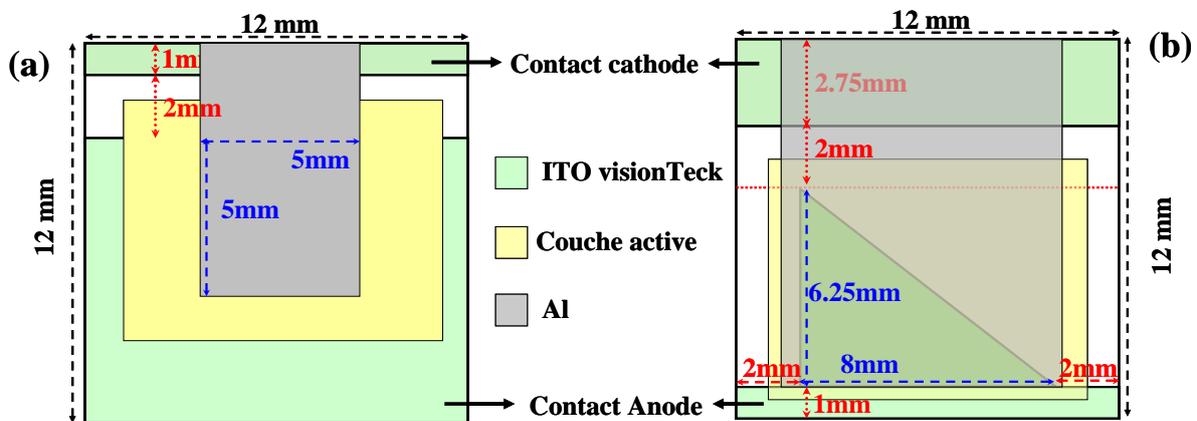
La distribution de la densité de courant et du potentiel électrique (figure IV-6-b et c-) comparée avec la forme classique carrée (figure IV-5-b et c-) montre que la puissance dissipée diminue de 41,89 μ W à 28,45 μ W (la puissance dissipée diminue 32%). Si l'on compare cette valeur avec celle déduite du traitement analytique du § II (figure IV-3), on observe toutefois une discordance des résultats. La géométrie modélisée implique un angle α pour la cellule triangulaire de 52° (ou de 0,9 rad pour la commodité de lecture sur cette figure), ce qui donne un rapport des puissances dissipées $P_{\text{dis triangulaire}}/P_{\text{dis rectangulaire}}$ de 45%

par le calcul analytique au lieu de 68 % trouvé par la modélisation numérique. Cette différence provient du fait que les lignes de courant ne sont pas parfaitement radiales par rapport au sommet de la cellule, comme semblent le montrer les figure IV-6-b- et figure IV-6-c-, hypothèse que nous avons émise dans le calcul analogique. Cela montre l'intérêt du traitement numérique dans le cas de géométries qui restent pourtant très simplifiées.

En conclusion, l'anode en forme de triangle rectangle réduit de 32% la puissance dissipée par rapport à la forme carrée pour des cellules photovoltaïques organiques de même surface. On peut noter que ce résultat reste valable pour tout type de cellule solaire employant une anode d'ITO (cellules en silicium amorphe, CdTe, CIGS).

IV.2.2. Application à la réalisation de cellules photovoltaïques

Nous avons réalisé des cellules photovoltaïques organiques de type jonction pn avec deux formes différentes de l'anode (figure IV-7-a- et -b-) afin d'illustrer l'effet de la forme triangulaire et la diminution de puissance dissipée sur les paramètres photovoltaïques. La structure réalisée est de type: ITO visionTeck(150nm)/ PEDOT:PSS(30nm) / CuPc(25nm) / C₆₀ (40nm) / BCP (2,5nm) / Al, cette structure de la couche active ayant été optimisée par Hojiej et al. [11,12].



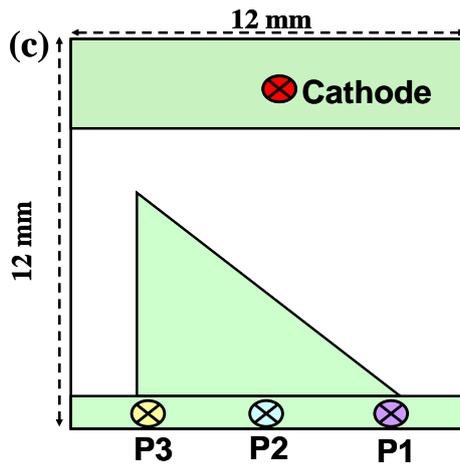


figure IV-7: Structure de la cellule et la géométrie de l'anode (a) forme carré, (b) forme triangle rectangle, (c) une anode de forme triangle rectangle sur laquelle on choisit successivement trois prises de contact d'anode P1, P2 et P3

La figure IV-7-c- représente l'anode en ITO commercial de la cellule solaire triangulaire. Cette anode est couverte d'une couche active et d'une cathode qui sont représentées sur la figure IV-7-b-. La couche active et la cathode recouvrent entièrement l'anode, à l'exception de trois points P1, P2 et P3 qui constituent à tour de rôle la prise de contact de l'anode. La couche active s'intercale en tous points entre l'anode et la cathode.

La caractéristique de la densité de courant en fonction de la tension dans la cellule solaire lorsque celle-ci est plongée dans l'obscurité est représentée figure IV-8. Elle montre une amélioration de la caractéristique $J(V)$ à l'obscurité pour la cellule en forme triangle rectangle « plus idéale » que celle de la forme classique.

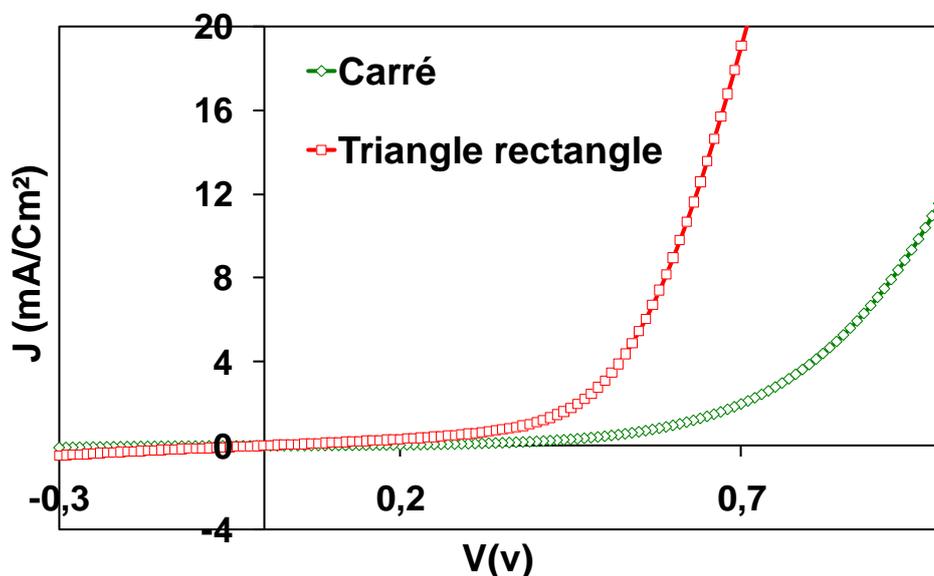


figure IV-8: Caractéristiques $J(V)$ dans le noir des structures réalisées

Les caractéristiques « T. rectangle: P1 », « T. rectangle: P2 » et « T. rectangle: P3 » (figure IV-9) représentent la densité de courant en fonction de la tension dans la cellule solaire en forme triangle rectangle lorsque celle-ci est soumise à un éclairage AM1.5 de 100

mW/cm². « P1 », « P2 » et « P3 » correspondent chacun à un lieu de prise de contact sous pointe (figure IV-7-c-) de l'anode pour la collecte des charges positives. Cette étude au niveau de la prise de contact a été motivée par l'observation de la répartition de la densité de courant non uniforme sur l'aire de prise de contact (figure IV-6-b-).

Les caractéristiques « T. rectangle: P1 », « T. rectangle: P2 » et « T. rectangle: P3 » (figure IV-9) sont relativement semblables comme l'attestent les densités de courant très similaires. Cela montre qu'il est possible d'effectuer la collecte des charges sur l'un des sommets quelconques du triangle sans problème (cela peut avoir de l'importance pour des géométries de cathodes auto-encapsulantes, comme nous le préciserons au chapitre suivant). Toutefois la prise de contact sera prise préférentiellement du côté où la densité de courant est la plus élevée, c'est-à-dire en position P3 (figure IV-6-b-), comme le montrent les paramètres photovoltaïques, extraits des courbes J(V) sous illumination AM1.5 de 100 mW/cm² (figure IV-9) reportés dans le tableau IV-1. On note que c'est la caractéristique qui possède le meilleur FF.

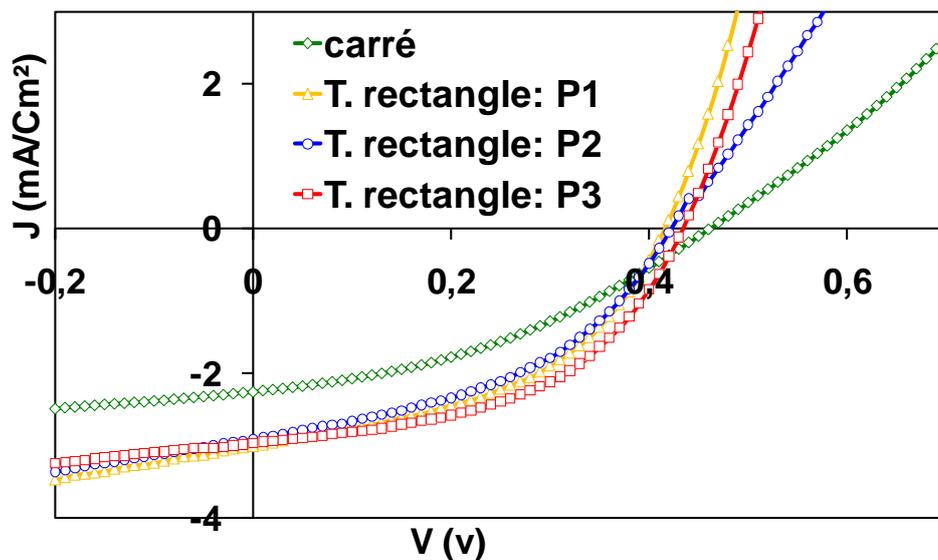


figure IV-9: Caractéristique J(V) sous illumination AM1.5 de 100 mW/cm² de la cellule carrée et de la cellule triangle rectangle pour chacune des prises de contact choisies

| Forme | P _{dissipée} (μW) | η _e (%) | FF | V _{co} (V) | J _{cc} (mA/cm ²) | R _s (Ω) | R _{sh} (Ω) |
|-------------------|----------------------------|--------------------|-------|---------------------|---------------------------------------|--------------------|---------------------|
| Carrée | 41,89 | 0,413 | 0,37 | 0,47 | 2,251 | 400 | 1923 |
| T. rectangle : P1 | 28,45 | 0,61 | 0,45 | 0,42 | 3,0 | 67 | 1538 |
| T. rectangle : P2 | | 0,56 | 0,43 | 0,43 | 2,912 | 196 | 1492 |
| T. rectangle : P3 | | 0,669 | 0,487 | 0,44 | 2,964 | 79 | 2500 |

tableau IV-1 : Paramètres photovoltaïques extraits des courbes J(V)

La comparaison entre la cellule carrée et la cellule triangulaire montre une amélioration des paramètres photovoltaïques quelle que soit la position de prise en contact, cette amélioration est due à la diminution de la puissance dissipée. Le rendement de conversion en puissance (η_e) de la cellule solaire augmente de 0,41 % à 0,67 %, cette augmentation étant due à l'augmentation du facteur de forme (de 0,37 à 0,49) et de la densité de courant de court-circuit (J_{CC} augmente de 2,25 mA/cm² à 2,96 mA/cm²). Le facteur de forme atteint 0,487 grâce à une diminution de résistance série qui passe de 400 Ω à 79 Ω et une augmentation de la résistance shunt de 1923 Ω à 2500 Ω . La diminution de la résistance série paraît évidente puisque la puissance dissipée dans l'électrode a diminué. L'augmentation de la résistance shunt est probablement causée par une collecte des charges plus efficace à l'anode qui permet d'éviter leur accumulation à proximité de l'électrode, limitant de ce fait les possibilités de recombinaisons bimoléculaires.

IV.2.3. Conclusion

La simulation par le logiciel EMXD de l'anode des cellules solaires montre que la puissance dissipée diminue de 32% (de 41,89 μ W à 28,45 μ W) pour l'anode de forme triangulaire par rapport à l'anode carrée. Cette diminution de la puissance dissipée est due à une meilleure distribution des lignes de champs dans l'anode à proximité de la zone de collecte, du fait de l'augmentation graduelle de la section de l'électrode qui compense l'augmentation de densité de courant.

Les caractéristique J(V) sous éclairissement quel que soit le lieu de prise en contact de l'anode (P1 ou P2 ou P3) montre qu'il est possible d'effectuer la collecte des charges dans l'un des sommets du triangle. Toutefois dans un triangle rectangle le lieu de prise de contact de l'anode est préférentiellement du côté de l'angle à 90°.

Les caractéristiques J(V) sous illumination montrent une amélioration de 60% du rendement de conversion grâce à la réduction de 32% de la puissance dissipée en passant de la cellule classique (forme carrée de l'anode) à la cellule triangulaire. De plus, l'abaissement de la puissance dissipée conduit à une augmentation de la résistance shunt (2500 Ω) et une diminution de la résistance série (79 Ω), provoquant une augmentation significative du facteur de remplissage pour la cellule triangulaire.

IV.3. Triangle isocèle [10]

Avec le même objectif de diminution de la puissance dissipée nous avons modélisé une géométrie de cellule photovoltaïque avec une anode en forme de triangle isocèle.

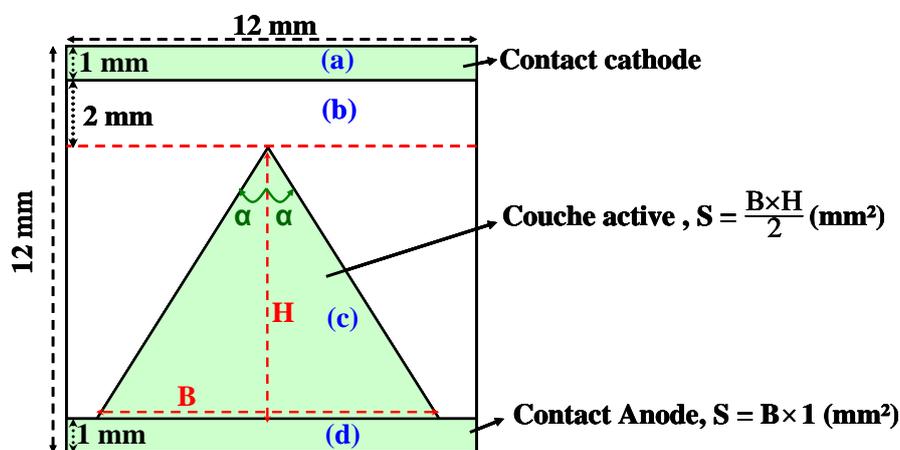


figure IV-10: Géométrie de la cellule avec la forme triangle isocèle de la couche active

L'optimisation de la géométrie du triangle isocèle consiste à faire varier l'angle « α » de la médiatrice du triangle, en changeant la hauteur « H » et la base « B » pour garder la même surface de la couche active (25 mm^2) comparable avec l'anode carrée et l'anode en forme triangle rectangle étudiées précédemment. La structure détaillée de l'anode représentée figure IV-10 est la suivante :

- La bande (a) : en ITO, pour le report de contact de la cathode, de longueur 1 mm et de largeur 12 mm.
- La partie (b) : en verre pour éviter le court-circuit cathode-anode, de longueur 2 mm et de largeur 12 mm.
- La partie (c) : en ITO, délimite la surface de la couche active de la cellule solaire en forme de triangle isocèle de hauteur H et de base B.
- La bande (d) : report de contact de l'anode, de longueur 1mm et de largeur 12 mm.

En fin, la surface du triangle (couche active) est limité en base à 10 mm ($B_{\max} = 12 \text{ mm} - 2 \cdot 1 \text{ mm} = 10 \text{ mm}$) et en hauteur à 8mm [$H_{\max} = 12 \text{ mm}$ (longueur totale de l'échantillon) - 1mm (longueur de la partie « a ») - 2 mm (longueur de la partie « b ») - 1 mm (longueur de la partie « d ») = 8 mm].

IV.3.1. Modélisation

Pour comparer la puissance dissipée et la distribution des lignes de champ de l'anode de triangle isocèle avec les autres formes (carré et triangle rectangle), il faut fixer la surface à 25 mm² et on fait varier H entre 5 mm et 8 mm, et B entre 6,25 mm et 10 mm, de telle sorte que $\frac{H \times B}{2} \cong 25\text{mm}^2$ (figure IV-10). Comme pour les autres modélisations, nous avons utilisé les propriétés électriques de l'ITO visionTeck ($R_{\square} = 20 \Omega/\square$, épaisseur de 150 nm), une densité de courant photogénéré par la couche active de 10 mA/cm² et la conductivité de l'or pour le contact de l'anode.

| α (°) | Base (mm) | Hauteur (mm) | Surface (mm ²) | $P_{\text{dissipée}}$ (μW) |
|--------------|-----------|--------------|----------------------------|----------------------------|
| 22 | 6,25 | 8 | 25 | 40 |
| 25 | 6,9 | 7,3 | 25,18 | 34,5 |
| 30 | 7,5 | 6,6 | 24,75 | 29,6 |
| 32,5 | 8 | 6,25 | 25 | 26,3 |
| 35 | 8,4 | 6 | 25,2 | 24,1 |
| 40 | 9,2 | 5,5 | 25,3 | 20,5 |
| 45 | 10 | 5 | 25 | 17,7 |

tableau IV-2: variation de la puissance dissipée calculé par EMXD en fonction α

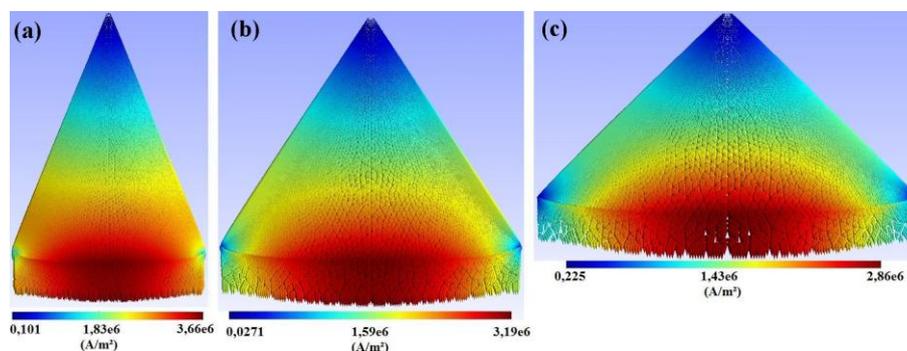


figure IV-11 : Variation de la partie réel de la densité volumique de courant pour (a) $\alpha = 22^\circ$, (b) $\alpha = 32,5^\circ$ et (c) $\alpha = 45^\circ$

Le tableau IV-2 représente la variation de la puissance dissipée dans l'anode calculée par EMXD en fonction de l'angle α qui varie entre 22° et 45° selon les valeurs de B et H, la surface du triangle isocèle restant constante de 25mm² (figure IV-10). On remarque que lorsque l'angle α augmente (B augmente et H diminue) la puissance dissipée diminue de 40 μW jusqu'à 17,7 μW. Cette diminution est causée par la distribution des lignes de courant qui divergent dans le triangle (figure IV-11) pour compenser l'augmentation de la densité de courant qui augmente dans la cellule au fur et à mesure que l'on se rapproche de la zone de collecte des charges. Il n'y a pas à priori de contradiction entre ce résultat (diminution de la puissance dissipée quand α augmente) et l'évolution du rapport $P_{\text{dis triangulaire}} / P_{\text{dis rectangulaire}}$

calculée au paragraphe II (qui augmente lui aussi en fonction de α). En effet, l'hypothèse de calcul de ce rapport implique une longueur L de cellule constante, et donc une augmentation de la surface de la couche active quand α augmente. Cette surface augmente en $\tan\alpha$, fonction que l'on a porté sur la figure IV-3. On peut constater que le rapport $P_{\text{dis triangulaire}}/P_{\text{dis rectangulaire}}$ augmente moins vite que l'augmentation de surface jusqu'à une valeur limite d'environ 76° (1,33 rad). De l'écart entre le rapport $P_{\text{dis triangulaire}}/P_{\text{dis rectangulaire}}$ et $\tan\alpha$ on peut par ailleurs déduire l'angle optimum pour lequel on a limité au mieux les dissipations, qui se situe autour de 1 radian.

En conclusion nous avons réduit la puissance dissipée de plus de 57% dans l'anode en forme de triangle isocèle avec $\alpha = 45^\circ$ par rapport à l'anode carrée (voir §IV.1) et de plus de 37% par rapport à la puissance dissipée par le triangle rectangle (voir §IV.2.1).

IV.3.2. Caractérisation des cellules solaires photovoltaïques

Pour vérifier que les paramètres photovoltaïques varient en fonction de la puissance dissipée dans le cas où la forme de l'anode est un triangle isocèle, nous avons réalisé des cellules à base de petites molécules et à base de polymère suivant les géométries modélisées.

IV.3.2.a. Cellules à base des petites molécules (CuPc-C₆₀)

Nous avons réalisé trois cellules photovoltaïques organiques de type jonction pn ayant la même structure : ITO (100nm) / PEDOT:PSS (30nm) / CuPc (25nm) / C₆₀ (40nm) / BCP (2,5nm) / Al, dont l'anode en forme de triangle isocèle varie en changeant l'angle « α » de 22° , $32,5^\circ$ et 45° respectivement.

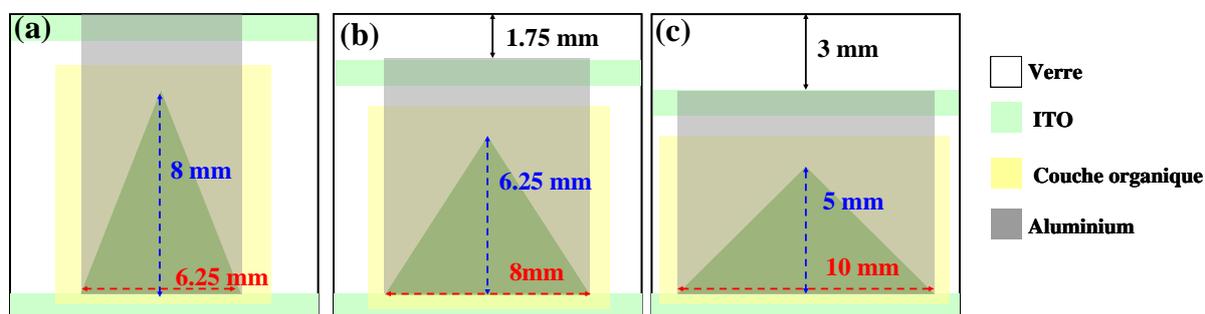


figure IV-12: structure des cellules réalisées avec la couche organique et la métallisation du triangle isocèle avec (a) $\alpha = 22^\circ$, (b) $\alpha = 32,5^\circ$ et (c) $\alpha = 45^\circ$

La figure IV-12 montre la géométrie de trois cellules réalisées avec le triangle isocèle en ITO, la couche active et la métallisation. La surface de la couche active est fixée à 25 mm^2 , en

variant α entre 22° (le maximum en hauteur et le minimum en base), $32,5^\circ$ (le moyen en hauteur et en base) et 45° (le minimum en hauteur et le maximum en base).

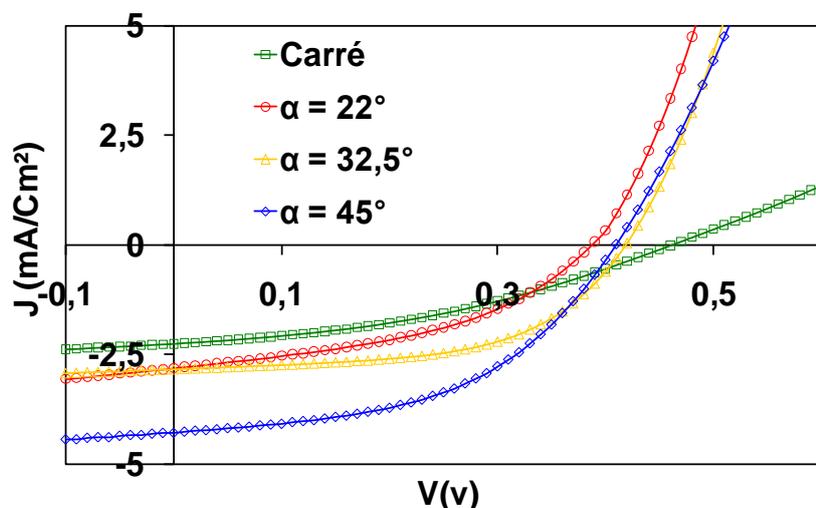


Figure IV-13: Caractéristiques $J(V)$ sous illumination de 100 mW/cm^2 des cellules solaires ITO / PEDOT:PSS / CuPc / C_{60} / BCP / Al à anodes en triangle isocèle

La Figure IV-13 représente l'évolution de la densité de courant en fonction de la tension pour ces cellules solaires à géométrie en triangle isocèle avec $\alpha = 22^\circ$, $\alpha = 32,5^\circ$ et $\alpha = 45^\circ$. La courbe verte représente l'évolution de la densité de courant en fonction de la tension dans la cellule solaire à géométrie carré. Les résultats obtenus pour ces quatre cellules solaires sont résumés dans le tableau IV-3.

| Forme | $P_{\text{dissipée}}$ (μW) | η_e (%) | FF | V_{oc} (V) | J_{cc} (mA/cm^2) | R_s (Ω) | R_{sh} (Ω) |
|--|--|-----------------|-------|-----------------|----------------------------------|-----------------------|--------------------------|
| Carrée | 41,89 | 0,413 | 0,37 | 0,47 | 2,251 | 400 | 1923 |
| Triangle isocèle $\alpha = 22^\circ$ | 40,0 | 0,495 | 0,43 | 0,39 | 2,805 | 203 | 1514 |
| Triangle isocèle $\alpha = 32,5^\circ$ | 26,3 | 0,697 | 0,555 | 0,42 | 2,84 | 55 | 3846 |
| Triangle isocèle $\alpha = 45^\circ$ | 17,7 | 0,896 | 0,49 | 0,41 | 4,282 | 100 | 2565 |

tableau IV-3: Paramètres photovoltaïques extrait de la courbe $J(V)$

Il apparaît clairement que la géométrie qui présente la résistance série la plus faible est celle dont l'anode forme un triangle isocèle par rapport à celle de forme carré. Les cellules réalisées avec l'anode triangulaire, quelle que soit la forme du triangle (rectangle ou isocèle) et quel que soit l'angle « α », dissipent moins que celle avec une anode de forme classique (carrée). Le tableau IV-3 montre une augmentation du rendement de conversion en puissance (η_e) due à l'augmentation de la densité de courant J_{CC} (de $2,8 \text{ mA/cm}^2$ pour $\alpha = 22^\circ$ à $4,3 \text{ mA/cm}^2$ pour $\alpha = 45^\circ$). Enfin, la puissance dissipée diminue lorsque l'angle au sommet du triangle isocèle augmente, le meilleur rendement est obtenu dans le cas de la cellule avec la géométrie triangle isocèle avec « $\alpha = 45^\circ$ » car cette forme dissipe moins que les autres

géométries (triangle rectangle et forme classique carré). Finalement il existe clairement un bon accord entre la modélisation des dispositifs et les résultats finalement obtenus sur les dispositifs réels.

IV.3.2.b. Cellules à base de polymère (P3HT:PCBM)

A la suite des travaux menés par R. RADBEH et al. [13] au sein de notre laboratoire sur les cellules photovoltaïques à couche active P3HT:PCBM (poly(3-hexythiophene - phenyl-C60-butyric acid methyl ester) à hétérojonction de volume, nous avons décidé de réaliser deux cellules ayant la structure ITO visionTeck/ PEDOT:PSS (30nm)/ P3HT (30 mg/mL) + PCBM (24 mg/mL)/Al selon le protocole optimisées par R. RADBEH [14] : préparation des solutions, mélanges, paramètres de tournette, température et temps de recuit). Chaque matériau est mis séparément en solution dans un ml de chlorobenzène. Les deux solutions (30 mg de P3HT /mL de chlorobenzène et 24 mg de PCBM /mL de chlorobenzène) sont mélangées puis filtré (filtre 0.2 μm), ces étapes étant effectuées à l'air libre. L'étape de dépôt du mélange P3HT:PCBM se fait dans la boîte à gants à l'aide d'une tournette sur les substrats verre/ITO/PEDOT:PSS. Après la métallisation (Al) dans l'évaporateur sous vide nous avons effectué un recuit à 100°C pendant 10 minutes.

L'anode d'ITO sur substrats VisionTeck (12mm * 12mm) a été gravée afin d'obtenir une cellule triangulaire (triangle isocèle avec $\alpha = 45^\circ$) de surface 25 mm² comparable avec une cellule classique (anode carrée) de même surface.

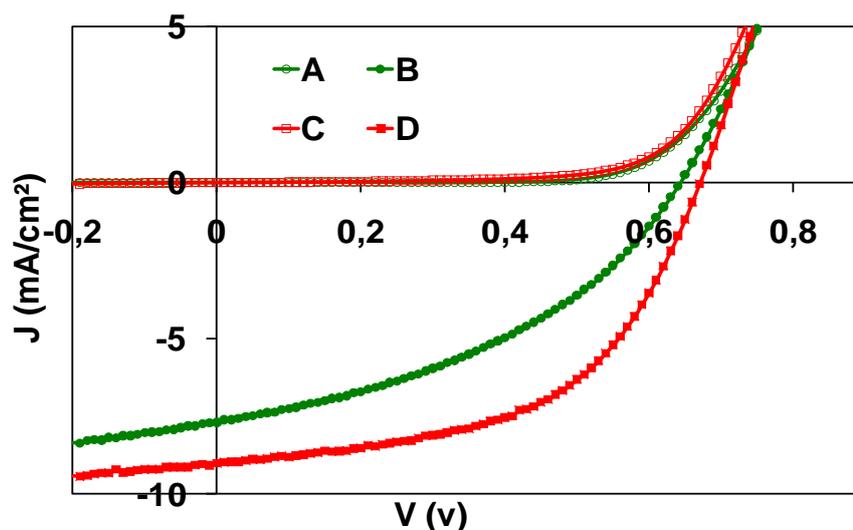


figure IV-14: Caractéristique $J(V)$ à l'obscurité et sous illumination de 100 mW/cm² des différentes cellules solaires à couche active P3HT:PCBM, A) structure carrée à l'obscurité, B) structure carré sous éclairage, C) géométrie triangulaire $\alpha = 45^\circ$ dans l'obscurité et D) géométrie triangulaire $\alpha = 45^\circ$ sous éclairage

La figure IV-14 montre les caractéristiques $J(V)$ des deux cellules solaires:

- courbe A : densité de courant en fonction de la tension de la cellule solaire dont l'anode est carrée dans l'obscurité,
- courbe B : densité de courant en fonction de la tension de la cellule solaire dont l'anode est carrée sous une illumination AM1.5 de 100 mW/cm².
- courbe C : densité de courant en fonction de la tension de la cellule solaire dont l'anode est en forme de triangle isocèle à l'obscurité.
- courbe D : densité de courant en fonction de la tension de la cellule solaire dont l'anode est en forme de triangle isocèle sous une illumination AM1.5 de 100 mW/cm².
- Les paramètres photovoltaïques extraits de ces courbes $J(V)$ sous éclairissement sont reportés dans le tableau IV-4.

| Forme | $P_{\text{dissipée}}$ (μW) | η_e (%) | FF | V_{co} (V) | J_{cc} (mA/cm ²) | R_s (Ω) | R_{sh} (Ω) |
|--------------------------------------|--|-----------------|------|------------------------|--|-----------------------|---------------------------------|
| Carré | 41,89 | 2,09 | 0,4 | 0,64 | 7,699 | 125 | 1816 |
| Triangle isocèle $\alpha = 45^\circ$ | 17,7 | 3,37 | 0,53 | 0,67 | 9,075 | 74 | 2315 |

tableau IV-4 : Paramètres photovoltaïques extraits des courbes $J(V)$

La diminution de la puissance dissipée de 41,89 μW à 17,7 μW en passant de la forme carrée à la forme triangulaire améliore le rendement de conversion de puissance (η_e) de 2,1% à 3,4%. Cette progression du rendement est due à l'augmentation de la densité de courant de court-circuit (qui passe de 7,7 mA/cm² à 9,1 mA/cm²) et du facteur de forme (FF passe de 0,4 à 0,53). Ces améliorations des paramètres photovoltaïques sont dues à la diminution de la résistance série (R_s) qui diminue de 125 Ω (cellule carré) à 74 Ω (cellule triangulaire).

IV.3.3. Conclusion

La modélisation de la forme de l'anode en triangle isocèle montre que la puissance dissipée diminue quand l'angle « α » s'accroît pour une surface de cellule constante (la hauteur diminue et la base augmente). Cette diminution est causée par la distribution radiale des lignes de courant dans l'anode.

En passant à la mesure des dispositifs à couche active CuPc-C₆₀, nous avons constaté que la géométrie isocèle ($\alpha = 45^\circ$) de la cellule améliore le rendement de conversion en puissance (η_e) de plus de 117% et de plus de 34% par rapport à une cellule de forme carrée et

une cellule triangle rectangle respectivement. Cette amélioration du rendement est due à la forte augmentation de la densité de courant de court-circuit (J_{CC}) de plus de 93% et 55% par rapport à J_{CC} de cellules de forme respectivement carrée et triangle rectangle. On peut attribuer cette amélioration à la réduction de la puissance dissipée dans la géométrie isocèle par rapport à celle dissipée dans les cellules carrée et triangle rectangle.

Des résultats similaires ont pu être obtenus également dans le cas de cellules photovoltaïques organiques à base de mélange P3HT:PCBM.

IV.4. Modélisation des cellules de grande surface

Les résultats que nous avons obtenus concernent des cellules solaires d'une surface de 25 mm², cette valeur étant conditionnée par la dimension des substrats de verre/ITO que nous utilisons au laboratoire. Il est toutefois important de passer à des dimensions de dispositifs plus proches de celles requises pour une utilisation rationnelle des cellules solaires. Avec des surfaces de l'ordre du cm² les problèmes de dissipations deviennent plus critiques du fait de la résistance carrée importante des oxydes transparents conducteurs [3,4, 15]. Nous avons modélisé et réalisé des cellules à géométrie triangulaire isocèle et carrée ou rectangulaire avec une surface 2 cm² de la couche active. Pour modéliser et réaliser ces cellules, nous avons utilisé une anode tricouches ITO/Ag/ITO telle que celles réalisées au chapitre III, qui présente une meilleure conductivité que l'ITO commercial Vision Teck. La modélisation de cellules de 100 cm² a également été effectuée.

IV.4.1. Surface de couche active 2 cm²

IV.4.1.a. Modélisation

Comme pour les études précédentes, nous avons tracé les deux géométries (géométrie rectangulaire et géométrie triangulaire) à l'aide du logiciel GMSH en 3D et modélisé les cellules à l'aide du logiciel EMXD. Les caractéristiques communes aux deux géométries sont la surface de la couche active de 2 cm², la densité de courant uniforme provenant de la couche active de 10 mA/cm², la conductivité de l'anode tri-couches ITO(30 nm)-Ag(11 nm)-ITO(30 nm) d'épaisseur 71 nm, conductivité $\sigma = 1,595 \cdot 10^6 \text{ } (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ et la longueur du report de contact de l'anode de 2 mm.

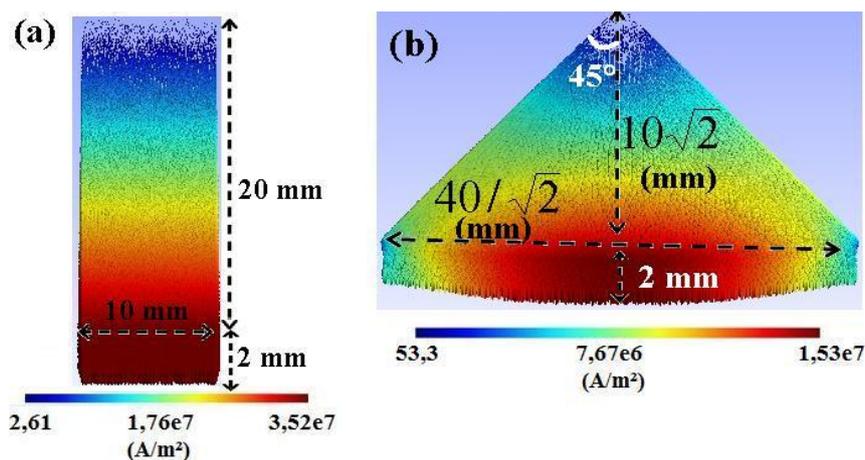


figure IV-15: distribution de la densité volumique de courant dans la cellule de surface (2cm^2) de forme (a) rectangulaire et (b) isocèle avec $\alpha = 45^\circ$

La distribution de la densité de courant pour les deux géométries est représentée figure IV-15-a- et figure IV-15-b-. La puissance dissipée calculée par EMXD est de l'ordre de 4,6 mW et 0,84 mW pour la géométrie rectangulaire et triangle en forme isocèle respectivement. La géométrie en triangle isocèle avec $\alpha = 45^\circ$ réduit de plus de 80 % la puissance dissipée par rapport à la cellule rectangulaire. Il est important de noter que le fait d'avoir multiplié par 8 la surface de la couche active entraîne des puissances dissipées 100 fois plus importantes, ce qui est cohérent puisque cette puissance est proportionnelle au carré de l'intensité.

IV.4.1.b. Réalisation

Dans cette étude préliminaire nous avons choisi un rapport massique de P3HT:PCBM de 1 :0,8, qui est le rapport optimisé reporté dans la plupart des référence bibliographiques faisant état de rendements autour de 5%, pour réaliser les deux cellules photovoltaïques organiques avec une surface de 2 cm^2 , l'une avec l'anode rectangulaire et l'autre avec l'anode en triangle isocèle ($\alpha = 45^\circ$)

Les paramètres de dépôt à la tournette sont très importants car ils conditionnent l'épaisseur de la couche active. Ces paramètres de tournette optimisés pour obtenir une couche active d'épaisseur 150 nm sont : vitesse = 6000 rpm, accélération = 5000 rpm/s et temps de rotation = 50 s. Nous avons utilisé des solutions avec une concentration de 30 mg/ml de P3HT et 24 mg/ml de PCBM dans le chlorobenzène. Une étape de recuit à 150°C (température optimisé dans la littérature) pendant 30 minutes dans la boîte à gants a été effectuée après la métallisation de la cathode.

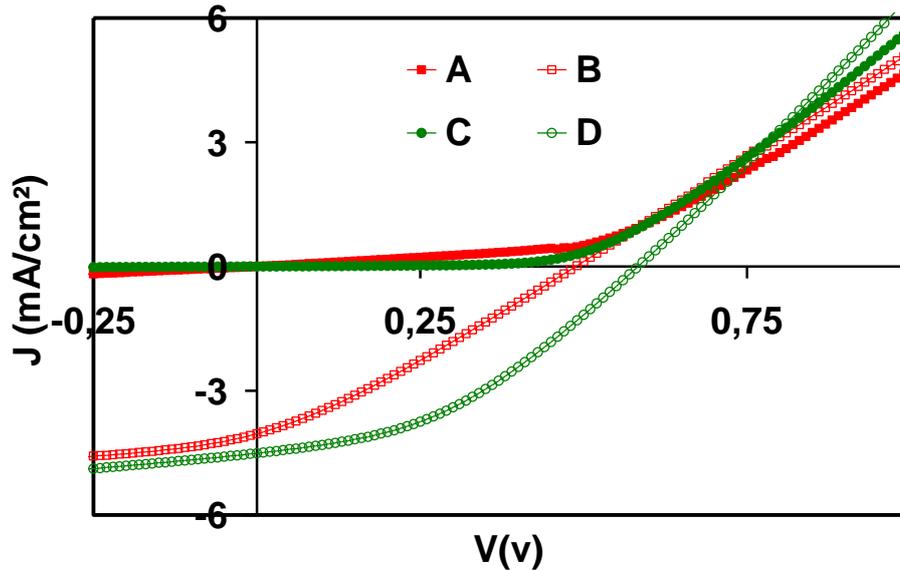


figure IV-16: Caractéristique $J(V)$ à l'obscurité et sous éclairement de 100 mW/cm^2 de différentes cellules solaires qui comporte une couche active en P3HT:PCBM de surface 2 cm^2 , A) structure rectangulaire à l'obscurité, B) structure rectangulaire sous éclairement, C) structure triangulaire à l'obscurité et D) structure triangulaire sous éclairement

Les résultats issus des caractéristiques $J(V)$ des cellules à l'obscurité et sous illumination (AM1.5 de 100 mW/cm^2) sont portés dans la figure IV-16:

- A : $J(V)$ à l'obscurité de la cellule rectangulaire.
- B : $J(V)$ sous éclairement de la cellule rectangulaire.
- C : $J(V)$ à l'obscurité de la cellule triangulaire.
- D : $J(V)$ sous éclairement de la cellule triangulaire.

Les paramètres photovoltaïques extraits des caractéristiques $J(V)$ sous éclairement sont reportés dans le tableau V-5 :

| Forme | $P_{\text{dissipée}}$ (mW) | η_e (%) | FF | V_{oc} (V) | J_{cc} (mA/cm ²) | R_s (Ω) | R_{sh} (Ω) |
|--------------------------------------|-------------------------------|-----------------|-------|-----------------|-----------------------------------|-----------------------|--------------------------|
| Carré | 4,6 | 0,567 | 0,286 | 0,49 | 4,073 | 53 | 115 |
| Triangle isocèle $\alpha = 45^\circ$ | 0,848 | 1,039 | 0,397 | 0,58 | 4,51 | 35 | 292 |

tableau IV-5 : Paramètres photovoltaïques extraits des courbes $J(V)$

L'aspect des courbes $J(V)$ de la figure IV-16, comparé à celles obtenues au § IV.3.2.b, montre l'importance de la dégradation des caractéristiques photovoltaïques avec l'augmentation de la surface, avec des facteurs de remplissage nettement détérioré. D'après les paramètres photovoltaïques issus de ces caractéristiques (tableau IV-5), nous pouvons en conclure que le rendement de conversion photovoltaïque de la cellule triangulaire ($\eta_e = 1,039$

%) est presque le double de celui de la cellule rectangulaire ($\eta_e = 0,567\%$), grâce à l'augmentation de la densité de courant de court-circuit (J_{cc}) de $4,073 \text{ mA/cm}^2$ à $4,51 \text{ mA/cm}^2$, de la tension en circuit ouvert (V_{CO}) qui passe de $0,49 \text{ V}$ à $0,58 \text{ V}$ et du facteur de forme (FF) de $0,286$ à $0,397$. Il reste toutefois surprenant que la tension en circuit ouvert soit si différente d'une cellule à l'autre. Avec l'augmentation de la surface la réalisation des cellules devient beaucoup moins reproductible (inhomogénéité des épaisseurs des couches actives, risque de chemins de court-circuit, etc...) et nous réservons notre conclusion sur le fait que seul l'aspect de géométrie soit impliqué dans les résultats obtenus.

En conclusion, la forme triangulaire apporte certainement une amélioration des caractéristiques des cellules photovoltaïques de grande surface, grâce à la réduction de la puissance dissipée dans l'anode. Mais il reste toutefois à reproduire cette expérience afin de s'affranchir de tous les artefacts attribuables aux difficultés d'ordre technologique lors de l'élaboration des cellules de grande surface.

IV.4.2. Surface de couche active 100 cm^2

Comme nous avons vu au § III, seule l'utilisation de EMXD au lieu de GetDP, nous permet de modéliser des cellules avec une grande surface (100 cm^2). Les paramètres de modélisation sont la conductivité de l'ITO visionTeck, une densité de courant provenant de la couche active de 10 mA/cm^2 et la conductivité de l'or pour le contact de l'anode. Une simulation en 3D à partir du logiciel EMXD a été effectuée pour chaque cellule, permettant de calculer la puissance dissipée et de tracer les lignes de courant (figure IV-17).

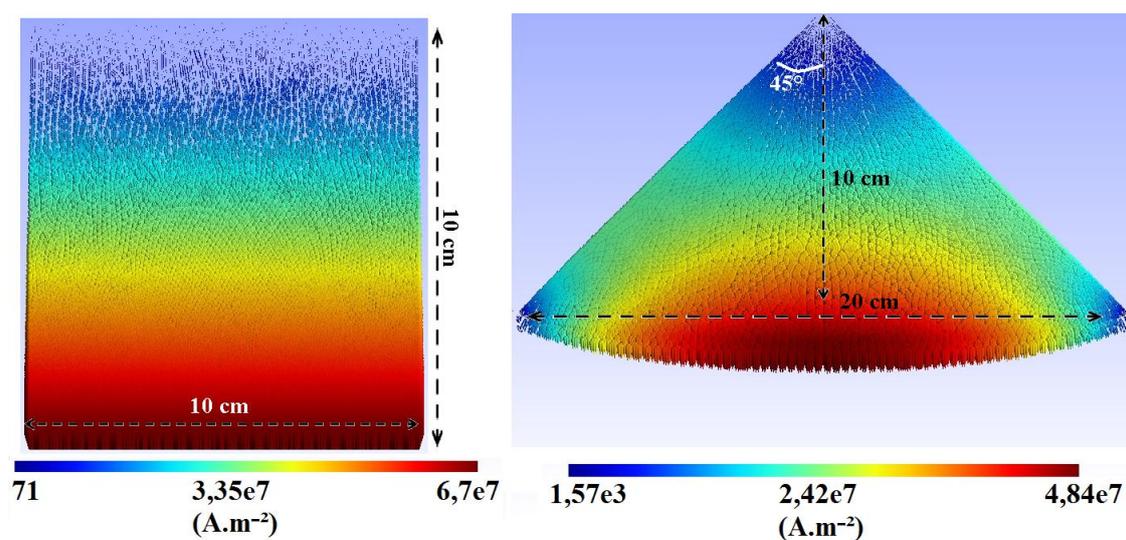


figure IV-17: distribution de la densité de courant dans la cellule de grande surface (100 cm^2) de forme (a) carré et (b) isocèle avec $\alpha = 45^\circ$

La puissance dissipée par la cellule carrée est de l'ordre de 6,87 W tandis que la puissance dissipée de la cellule isocèle est de l'ordre 2,82 W, ce qui correspond à une réduction de 59% de la puissance dissipée en passant de la cellule carrée à la cellule triangulaire. Ce résultat est le même que celui obtenu dans le cas des surfaces de 25 mm² (voir § IV.3, ce qui est explicable par une répartition des lignes de courant dans l'anode qui reste invariante avec le changement d'échelle. On peut donc en conclure que si l'on résout les problèmes technologiques inhérents aux réalisations de cellules de grande surface, l'utilisation de géométries triangulaires pourra présenter un intérêt.

IV.5. Modélisation de modules

Les cellules solaires étudiées, de forme carrée ou triangulaire isocèle, doivent être les éléments de base d'un module où elles sont reliées électriquement entre elles. Nous avons réalisé deux modules solaires de type série (figure IV-18), le premier est formé de quatre cellules photovoltaïques carrées (figure IV-19) et le deuxième de quatre cellules de forme triangle isocèle ($\alpha = 45^\circ$, Base = 10 mm, hauteur = 5 mm) (figure IV-20).

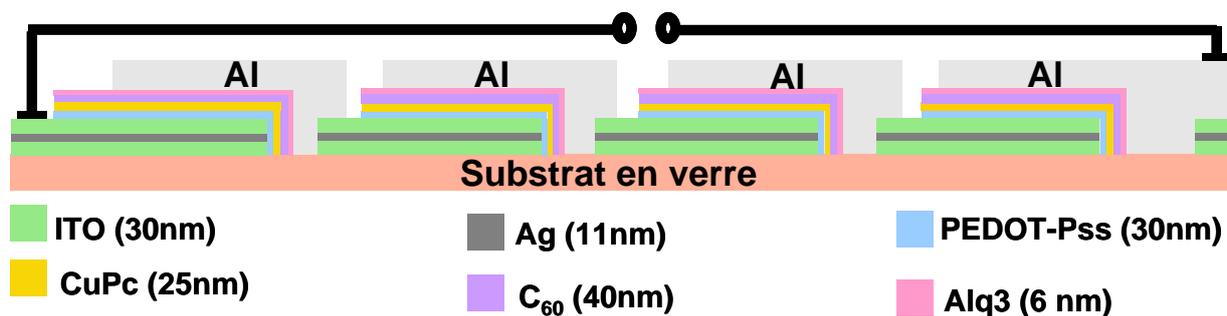


figure IV-18: schématique en coupe de différentes couches du module solaire

Notre travail sur les cellules solaires organiques a consisté à optimiser de nouvelles anodes de conductivité élevée (voir chapitre III) pour permettre une grande souplesse de design des cellules et améliorer leur stabilité avec des architectures auto-protectrices et l'emploi de couches tampons à la cathode (voir chapitre V). Après avoir optimisé les différentes couches des matériaux organiques (dont la couche tampon de la cathode en Alq3) et l'anode tri-couches, nous avons utilisé des cellules ayant la structure (figure IV-18) ITO(30nm) /Ag(11nm) /ITO(30nm) /PEDOT:PSS(30nm)/ CuPc(25nm) /C₆₀(40nm) /Alq3(6 nm) /Al dans les deux modules étudiés. Dans ces réalisations on peut noter qu'il n'y a pas de report de contact or à l'anode, afin de simplifier les étapes de fabrication.

Nous avons utilisé trois masques pour réaliser ces modules, le premier pour l'anode, le deuxième pour la couche active et le troisième pour la cathode, ces masques ont été utilisés

pour éviter les problèmes de court-circuit. Nous avons utilisé la logiciel GCFAO pour tracer ces masques.

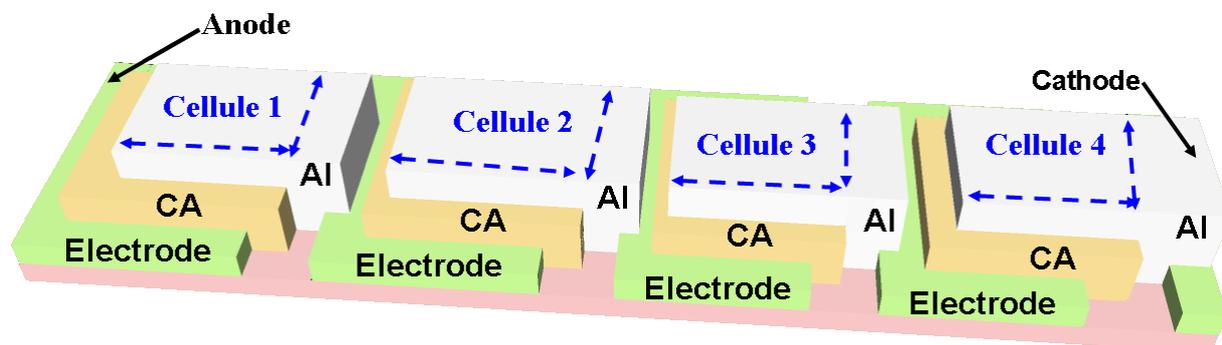


figure IV-19: vue en 3D du module solaire organique formé de quatre cellules de forme carré

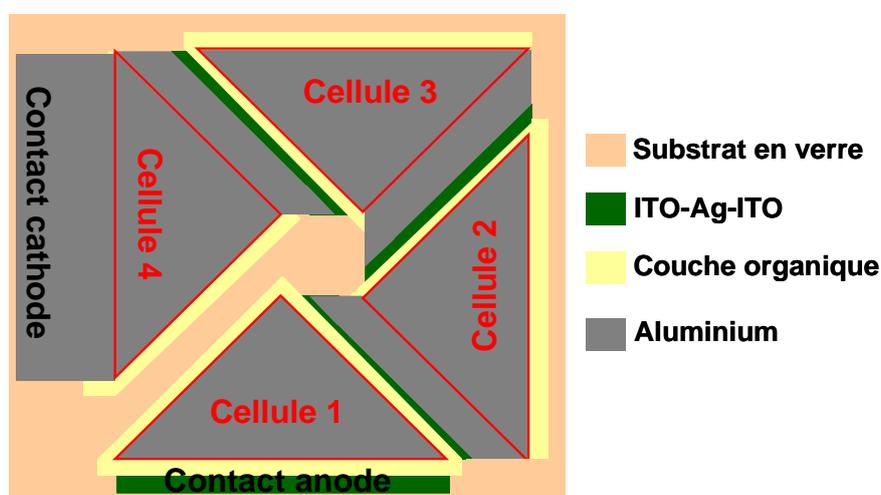


figure IV-20: Vue de dessus de la module solaire formé de quatre cellules photovoltaïques organiques de forme triangulaire.

IV.5.1. Modélisation des connecteurs

Une cause de dégradation des paramètres photovoltaïques dans les modules provient de la connexion en série des cellules. C'est en effet au niveau d'une connexion série que s'effectue la recombinaison du courant de trous d'une $i^{\text{ème}}$ cellule avec le courant d'électrons d'une $i+1^{\text{ème}}$ cellule, ce qui est équivalent à un passage de courant dans la connexion égal à la totalité du courant photogénéré par une cellule. Nous avons opté pour une réalisation pratique sans étape de sérigraphie, la croissance de chaque couche s'opérant à travers un masque mécanique de type « pochoir ». Cela explique le choix des cellules à petites molécules pour cette étude, car nous n'avons pas pour le moment étudié la mise en forme géométrique des couches polymères qui nécessite une étape de gravure a posteriori du dépôt par la tournette. L'alignement des différents masques pochoir pour les différentes couches successives ne permet pas une grande précision du positionnement des différentes couches les unes par

rapport aux autres. La distance de connexion entre les cellules, qui doit être minimisée pour limiter les pertes, reste donc un point dur dans cette application. Avant de réaliser et de modéliser l'association de cellules, nous avons décidé de modéliser le connecteur et la distance entre deux cellules consécutives. Pour réaliser le module de type série il faut connecter la cathode de la cellule numéro « i » à l'anode de la cellule numéro « $i+1$ » (figure IV-21). La longueur l du connecteur est la longueur de surchappement de la couche d'Al (cathode de la cellule « i ») sur la couche d'ITO(30nm)-Ag(11nm)-ITO(30nm) (anode de la cellule « $i+1$ »). Elle est de 0,5 mm. La largeur « a » du connecteur dépend de la largeur de la couche active : dans le cas d'une cellule carrée $a = 5$ mm et dans la cellule de forme triangle isocèle $a = 7$ mm.

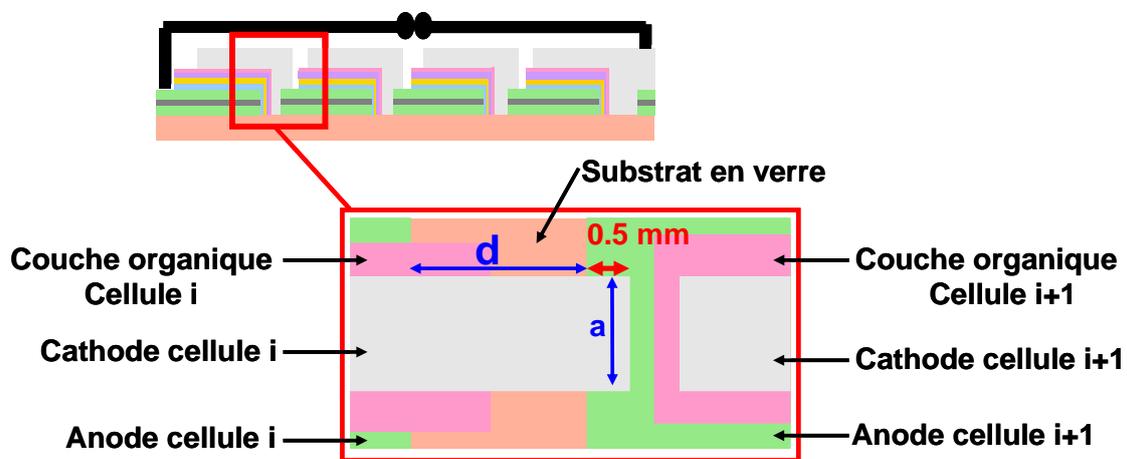


figure IV-21: vue de dessus du connecteur entre deux cellules consécutives.

La longueur « d » de la figure IV-21 est la distance pour séparer deux cellules photovoltaïques organiques consécutives du module solaire. Nous avons modélisé le connecteur en variant la distance « d » entre 0,5 mm et 2 mm. Les paramètres de modélisation sont les suivants : la conductivité de l'aluminium (cathode) d'épaisseur 100 nm est de $46 \cdot 10^4$ S/cm et la densité de courant circulant dans le connecteur est issue de la modélisation d'une cellule unique, la valeur étant prise au niveau de la ligne de collecte des charges et égale à $4 \cdot 10^6$ Am⁻² pour une cellule de forme carrée et $2,86 \cdot 10^6$ Am⁻² pour une cellule en forme de triangle isocèle avec $\alpha = 45^\circ$.

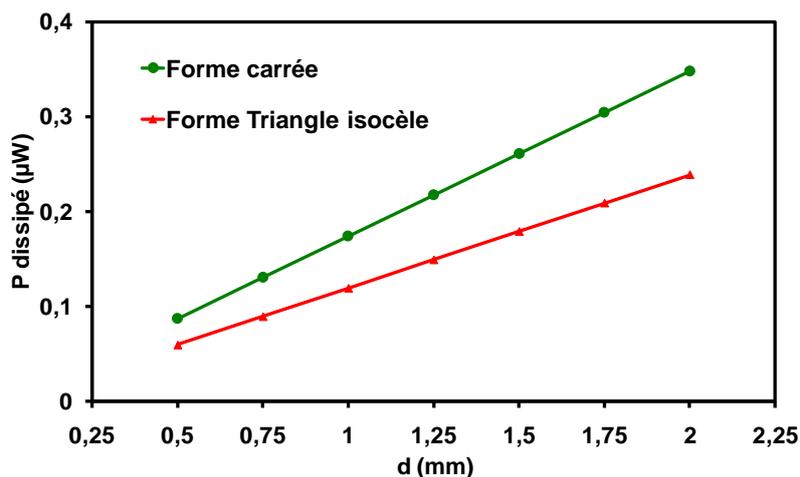


figure IV-22 : Puissance dissipée calculé par EMXD en fonction de la distance « d » du connecteur du module des cellules carré et la module des cellules triangle isocèle

Les valeurs de la puissance dissipée en fonction de la variation de « d » (la distance qui sépare deux cellules consécutives) pour les cellules carrées et les cellules triangulaires sont représentées dans la figure IV-22. La puissance dissipée augmente avec l'augmentation de « d » mais on ne peut pas négliger la perte dans le connecteur car elle est de l'ordre de quelques μW . La puissance dissipée par un connecteur du module constitué par des cellules en forme de triangle isocèle est plus faible que celui du module constitué des cellules de forme carrée. En effet la densité de courant circulant dans le connecteur, issue de la modélisation d'une cellule unique de forme carrée, est plus grande que celle de la cellule en forme de triangle isocèle. De plus la section de ce connecteur est plus importante dans le cas des cellules triangulaires puisque sa largeur est celle d'un des côté du triangle (7 mm au lieu de 5 mm), ce qui diminue sa résistance. Nous avons décidé de choisir la valeur de « $d = 1$ mm » entre deux cellules consécutives pour éviter le court-circuit.

IV.5.2. Réalisation

Nous avons choisi la structure ITO(30nm)-Ag(11nm)-ITO(30nm)/ PEDOT:PSS(30nm)/ CuPc(25nm)/ C_{60} (40nm)/ Alq3(6nm)/Al pour réaliser dans les mêmes conditions deux modules. La surface active de notre module est de 1 cm^2 ($4 \times 0,25 \text{ cm}^2$). Les caractéristiques $J(V)$ sous illumination AM1.5 de 100 mW/cm^2 des modules sont représentées figure IV-24. Les paramètres photovoltaïques extraits des courbes sous illumination de la figure IV-24 sont reportés dans le tableau IV-6.



figure IV-23 : Photographies des modules après la réalisation. gauche: module formé de 4 cellules carrées ; droite: module formé de 4 cellules triangulaires

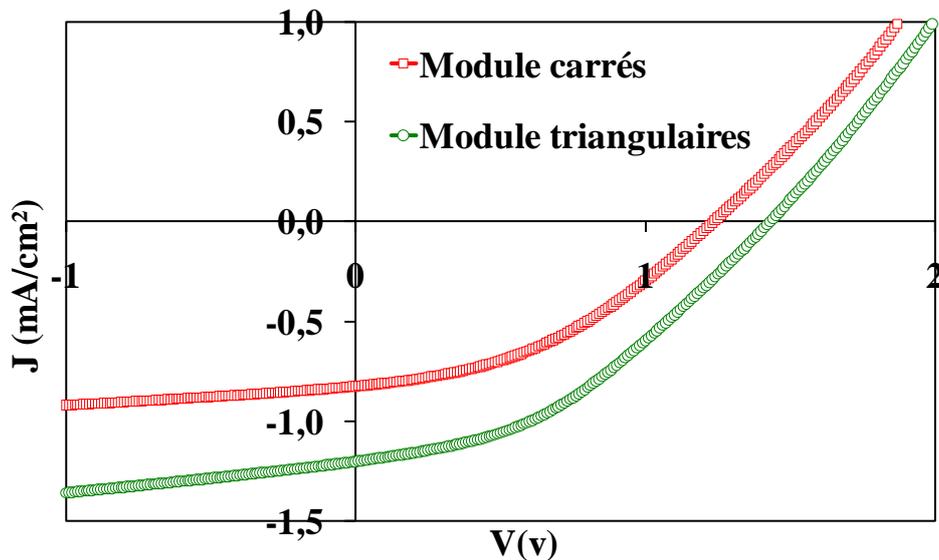


figure IV-24: Caractéristiques $J(V)$ sous illumination de AM1.5 de 100 mW/cm^2 de la module formé de quatre cellules carrées et quatre cellules triangulaires de la structure ITO(30nm)-Ag(11nm)-ITO(30nm)/ PEDOT:PSS(30nm)/ CuPc(25nm)/ C_{60} (40nm)/ Alq3(6nm)/Al

L'augmentation de la valeur de V_{CO} dans les deux modules est due à la somme des V_{CO} des quatre cellules ($V_{CO} \approx V_{CO1} + V_{CO2} + V_{CO3} + V_{CO4}$ Voir chapitre I) car le module est connecté en série. Mais, il faut tenir compte des pertes qui sont présentes sous deux formes (i) les pertes ohmiques (ces pertes augmentent avec l'augmentation de la distance entre deux cellules consécutives) (ii) pertes dues aux matériaux de la couche active [16].

| Module | η_e (%) | FF | V_{CO} (V) | J_{CC} (mA/cm ²) | R_s (Ω) | R_{sh} (Ω) |
|------------------|--------------|-------|--------------|--------------------------------|--------------------|-----------------------|
| Carré | 0,407 | 0,398 | 1,24 | 0,825 | 758 | 8738 |
| Triangle isocèle | 0,665 | 0,407 | 1,43 | 1,202 | 661 | 5715 |

tableau IV-6: Les paramètres photovoltaïques extrait de la courbe $J(V)$ sous illumination du module carré et triangle isocèle

La faible valeur de la densité de courant de court-circuit pour les deux modules est due au type de module série car dans ce type de module la densité de courant est proche de la valeur de la densité de courant de court-circuit délivrée par la plus mauvaise cellule du module.

Si l'on compare les deux modules de surface 1 cm^2 , la densité de courant de court-circuit (J_{CC}) et la tension de circuit ouvert (V_{CO}) du module de cellules triangulaires ($J_{CC} = 1,202 \text{ mA/cm}^2$ et $V_{OC} = 1,43 \text{ V}$) sont plus grandes que celles du module de cellules carrées ($J_{CC} = 0,825 \text{ mA/cm}^2$ et $V_{OC} = 1,23 \text{ V}$). Cette amélioration est probablement due à la diminution de la résistance série (R_S) du module triangulaire ($R_S = 661 \Omega$). Le facteur de forme (FF) est presque constant pour les deux modules mais le rendement de conversion (η_e) augmente de 0,407% (pour le module carré) jusqu'à 0,665% (pour le module triangulaire). Cette augmentation de rendement est probablement due à l'amélioration des paramètres photovoltaïques causée par la diminution de la puissance dissipée dans les cellules triangulaires et dans les connecteurs.

IV.5.3. Conclusion

Le rendement de conversion en puissance (η_e) d'un module à cellules triangulaires augmente de plus de 60% par rapport à celui d'un module à cellules carrés avec une augmentation de J_{CC} (45% par rapport à module carré) et la diminution de la résistance série (758Ω à 661Ω) causée par la réduction des pertes dans le connecteur et dans les cellules de forme triangulaire.

V. Conclusion

L'objectif de ce travail a consisté à envisager de nouvelles géométries de cellules solaires organiques qui limitent la puissance dissipée dans les électrodes. Notre approche a tout d'abord été motivée par le calcul analytique de cette puissance dissipée dans le cas de géométries triangulaires, que nous avons affiné par des modélisations avec le logiciel de calcul par la méthode des éléments finis « EMXD ».

Ces modélisations mettent en évidence une réduction des pertes dissipatives locales par effet Joule et les réalisations pratiques de cellules montrent que le rendement du composant est amélioré puisque sa résistance série a diminué. La géométrie de l'anode en forme triangle rectangle réduit de 32% la puissance dissipée dans l'anode par rapport à une cellule carrée de même surface de couche active (25 mm^2). Cette réduction de la puissance dissipée augmente le rendement des cellules réalisées de 60%. Nous avons optimisé le lieu de prise en contact dans l'anode en forme triangle rectangle, préférentiellement du côté de l'angle à 90° .

Ensuite, nous avons modélisé des anodes en forme de triangle isocèle en faisant varier l'angle au sommet « α » tout en gardant une surface de cellule constante. Nous avons conclu que la puissance dissipée dans l'anode en forme de triangle isocèle diminue avec l'augmentation de « α ». Pour $\alpha = 45^\circ$ la puissance dissipée diminue de 57% (37%) par rapport à la puissance dissipée de l'anode carrée (en forme de triangle rectangle). Cette diminution de la puissance dissipée se répercute sur le rendement de conversion (η_e) des cellules réalisées à base de petites molécules qui augmente de 117% (34%) par rapport à la cellule de forme carrée (triangle rectangle). Cette augmentation est de 61% dans le cas de cellules à base du couple P3HT:PCBM. La dernière partie de ce chapitre a été consacrée à la réalisation de deux modules solaires, le premier module étant formé de quatre cellules carrées connectées en série et le deuxième de quatre cellules en forme de triangle isocèle connectées en série. La diminution de la perte dissipative dans les cellules triangulaires et les connecteurs se traduit par une amélioration des paramètres photovoltaïques (augmentation de 60%, 45% et 13% de η_e , J_{CC} et V_{OC} respectivement).

Finalement la figure IV-25 représente ce que pourrait être l'association de plusieurs cellules en forme de triangle intégrées dans un module. On associe des cellules solaires qui présentent des anodes en forme de triangles isocèles avec des cellules solaires qui présentent des anodes en forme triangle rectangle de façon à ce que les anodes en forme de triangle rectangle complètent la surface du module en rectangle.

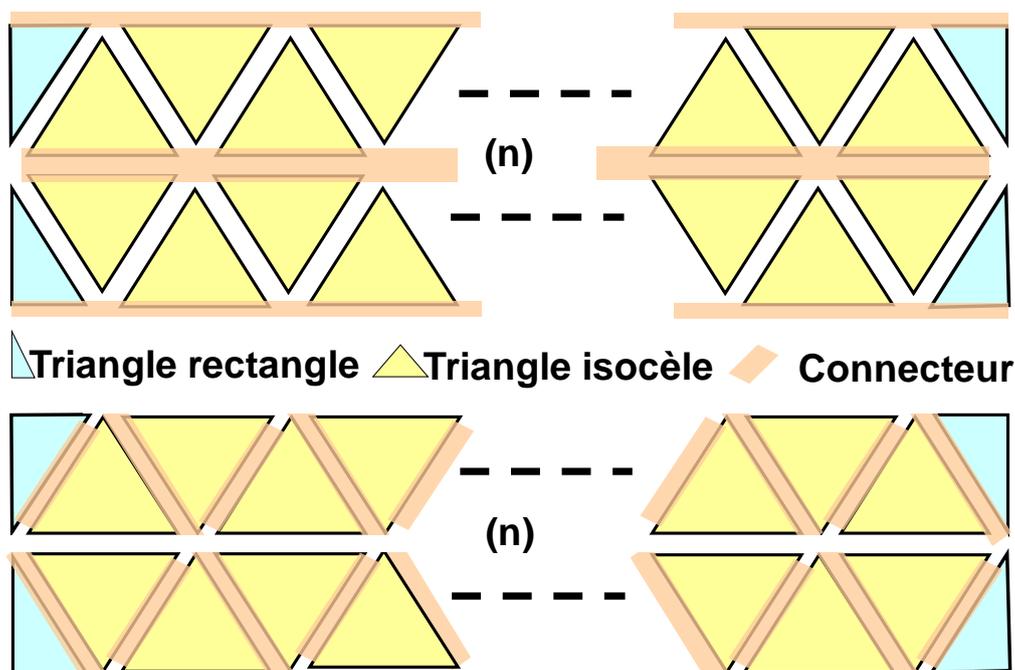


figure IV-25: un agencement avantageux de plusieurs cellules solaires en forme triangle isocèle ou triangle rectangle

Ce mode de réalisation à géométrie triangulaire est particulièrement bien adapté lorsque le composant électronique comporte un oxyde conducteur transparent. En particulier, cette géométrie est compatible avec la technologie des cellules solaires à base de petites molécules organiques dont la couche active est réalisée par dépôt « PVD ». Cette géométrie devra être transposée pour les composants électroniques dont la couche active est réalisée par « tournette » avec des mélanges polymères-fullerènes (P3HT:PCBM). Toutefois une étape de gravure de la couche active sera nécessaire pour séparer les couches actives de chaque cellule. Finalement la géométrie triangulaire peut être utilisée pour tout type de cellule solaire à couche mince faisant intervenir un oxyde transparent conducteur.

VI. Référence bibliographiques du « CHAPITRE IV »

-
- 1- André MOLITON, Electronique et optoélectronique organique, (2010), Limoges - France, 526 pages.
 - 2- <http://www.saint-gobain-recherche.com/anglais/index.htm>
 - 3- A. K. Pandey, J. M. Nunzi, B. Ratier, A. Moliton, Physics Letters A 372 (2008) 1333–1336
 - 4 - S. Choi, W. J. Potscavage, Jr., B. Kippelen, J. Appl. Phys. 106, 054507 (2009).
 - 5- <http://www.konarka.com/index.php/power-plastic/power-plastic-products/>
 - 6- P. Dular, C. Geuzaine, GetDP Reference Manual, 18 March 2006.
 - 7 - “Méthode des éléments finis appliquée à des problèmes de propagation d’onde électromagnétique guidée”, Thèse de doctorat de l’Université de Limoges, Juillet 1985.
 - 8 - M. Aubourg, P. Guillon, S. Verdeyme, V. Madrangeas, International Journal for Computation and Mathematics in Electrical and Electronic Engineering, No. 13, pp. 335-340, 1994.
 - 9- M. Chakaroun, B. Ratier, A. Moliton, W. Hojeij, M. Aubourg, IEEE, Tools for Engineering Applications, 5227913, (2009) 427-431.
 - 10- B. RATIER, J. M. NUNZI, A. MOLITON, M. CHAKAROUN, « *Structure de cellules solaires limitant leur vieillissement* », brevet d’invention enregistré à l’INPI, numéro international WO 2010/010254 A1, 28-01-2010.
 - 11- W. Hojeij, Thèse d’université de limoges numéro 44-2007
 - 12- B. Ratier, W. Hojeij, B. Lucas and A. Moliton, European Physics JAP., 36, 289-294 (2006)
 - 13- R. RADBEH, Université de LIMOGES, Thèse numéro 71-2008.
 - 14- R. Radbeh, E. Parbaile, J. Bouclé, C. Di Bin, A. Moliton, V. Coudert, F. Rossignol, B. Ratier, Nanotechnology, Volume 21, Issue 3, Article number : 035201, (NANO/330127/PAP), 22 January 2010
 - 15- Moliton A., Applications de l’électromagnétisme dans les milieux matériels, Hermes, London- Paris 2004
 - 16- M. Niggemann, B. Zimmermann, J. Haschke, M. Glatthaar, A. Gombert, Thin Solid Films 516 (2008) 7181–7187.

Chapitre V

| |
|---|
| <p>Auto-protection des cellules photovoltaïques organiques</p> |
|---|

I. Introduction

Dans le chapitre III, nous avons relaté le développement de nouvelles électrodes ITO/métal/ITO transparentes de très haute conductivité, qui adhèrent très bien sur les substrats de verre et de plastique. Au chapitre IV nous nous sommes intéressés à la mise au point d'un outil de modélisation de la puissance dissipée dans les électrodes des cellules solaires et nous avons vérifié sur des cellules réalisées selon les géométries optimisées que la diminution de cette puissance dissipée dans l'anode contribuait à l'amélioration des paramètres photovoltaïques. Ces deux études ont été nécessaires pour pouvoir mener des études sur la stabilité des dispositifs. Afin de limiter le vieillissement des cellules nous avons choisi deux solutions :

la première est de limiter le vieillissement causé par l'interface cathode/couche active, en évaluant la potentialité de couches tampons,

la deuxième consiste à limiter l'entrée d'oxygène et de vapeur d'eau dans le dispositif à l'aide d'une architecture appropriée où la cathode tient lieu de couche de protection. C'est le choix de cette architecture qui nous a amené à résoudre des problèmes de dissipation dans l'anode du dispositif et donc de développer des structures d'anodes tri-couches de haute conductivité.

Dans ce chapitre nous relaterons tout d'abord une étude de vieillissement effectuée sur des cellules photovoltaïques de structure classiquement réalisée au laboratoire et nous tenterons de relier l'évolution de leurs paramètres photovoltaïques aux mécanismes de dégradation sous illumination avec ou sans présence d'oxygène et d'humidité, afin de discriminer les effets dus à la photolyse ou à la photo-oxydation. Il est important de préciser pour tout ce chapitre que la seule étude des paramètres photovoltaïques ne nous permet pas d'avoir accès aux mécanismes de dégradation des matériaux et des interfaces, mais nous guide dans le choix de stratégies d'élaboration des cellules solaires. Ce travail est effectué dans le cadre d'une collaboration avec les laboratoires IMN de Nantes et LPMM de Clermont-Ferrand (ANR VISTASOLOR) qui permettra a posteriori de préciser les mécanismes de vieillissement par l'étude des pièges électriques (IMN) et l'interaction rayonnement-matière (LPMM).

Dans la partie suivante nous décrirons une nouvelle architecture de cellule solaire organique avec une cathode auto-protectrice. Nous expliquerons le fonctionnement de cette architecture, qui intercale et renferme la couche active entre le substrat de verre ou de plastique et la cathode. Puis, nous détaillerons les problèmes liés à la dissipation dans la structure encapsulante et les solutions que nous avons apportées pour y remédier. Ensuite, nous montrerons les améliorations que procure cette structure encapsulante sur la durée de vie de la cellule photovoltaïque organique.

Une seconde étude du vieillissement sous illumination de cellules sous atmosphère inerte ou à l'air libre nous a permis d'évaluer l'influence de l'architecture auto-protectrice et des couches tampons (Alq3 et TPBI) sur les paramètres photovoltaïques et la durée de vie de ces cellules.

Finalement, nous allons présenter les premiers résultats obtenus pour une cellule encapsulée avec une métallisation réalisée par le procédé IBAD (Ion Beam Assisted Deposition). Cette technique implique la croissance de deux couches d'aluminium, la première sans assistance ionique pour éviter la pénétration des ions dans la couche active, la deuxième avec assistance ionique pour obtenir un dépôt dense qui minimise la diffusion de l'oxygène et de l'eau à travers l'aluminium. Dans cette cellule nous avons utilisé une couche tampon entre la couche active et la cathode optimisée dans l'étude précédente.

II. Influence de l'humidité et de la lumière sur le vieillissement des cellules solaires organiques

Pour cette étude, nous avons comparé deux cellules photovoltaïques organiques à base de petites molécules réalisées suivant la structure classique : ITO(VisionTeck)/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(25 nm)/C₆₀(40 nm)/BCP(2,5 nm)/Al(100 nm), la surface de couche active étant de 25 mm². La couche de BCP (2,5 nm) a été utilisée comme couche bloquante des excitons à l'interface C₆₀/cathode. Elle agit aussi comme un espaceur optique entre la cathode et la couche organique afin de promouvoir l'absorption dans la couche active. Une autre fonction de la BCP est de favoriser la collecte des électrons à l'interface C₆₀/Aluminium [1]. En effet, la couche de BCP comporte des bandes de défauts occasionnés lors de la croissance par PVD de la cathode et les électrons vont transiter dans le BCP via ces niveaux d'énergie.

Nous avons mesuré la durée de vie de la première cellule (cellule « 1 ») sous atmosphère contrôlée en boîte à gants (≈ 1 ppm O_2 et ≈ 1 ppm H_2O) alors que celle de la deuxième (cellule « 2 ») est mesurée à l'air libre pour différencier les dégradations dues à lumière seule ou en présence d'oxygène et d'humidité. Les caractéristiques $I(V)$ de ces cellules sont mesurées sous éclairage continu AM1.5 de 100 mW/cm^2 toutes les 15 minutes.

La figure V-1 montre les caractéristiques $J(V)$ de la cellule « 1 » à l'obscurité et sous éclairage AM1.5 de 100 mW/cm^2 . La tension en circuit ouvert (V_{CO}), la densité de courant en court circuit (J_{CC}), le facteur de forme (FF), la résistance série (R_S) et la résistance shunt (R_{Sh}) pour ces dispositifs sont respectivement : $0,4 \text{ V}$; $2,192 \text{ mA/cm}^2$; $0,544$; 137Ω et 5690Ω , la valeur du rendement de conversion en puissance $\eta_e = 0,5 \%$.

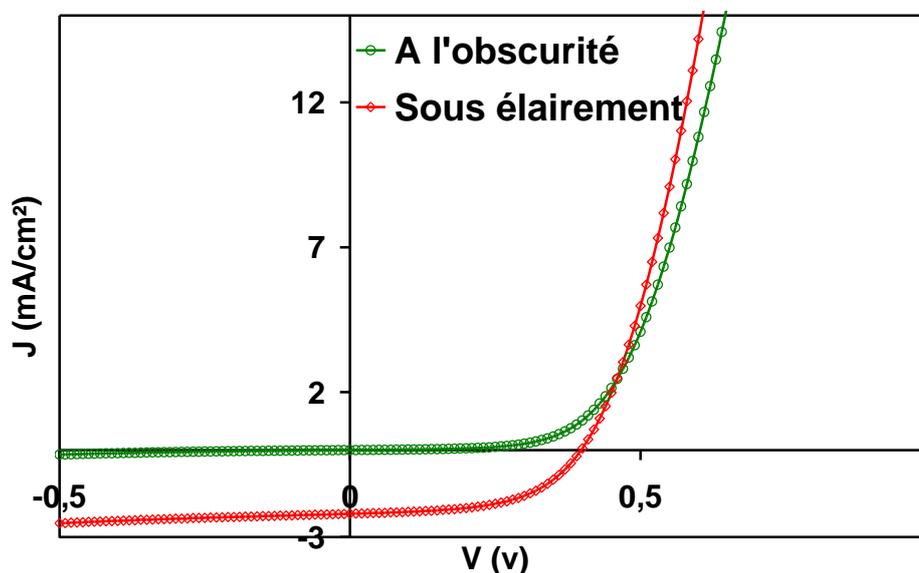


figure V-1: Les caractéristiques $J(V)$ à l'obscurité et sous éclairage AM1.5 de 100 mW/cm^2 de la cellule photovoltaïque organique de structure ITO/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(25 nm)/C₆₀(40 nm)/BCP(2,5 nm)/Al(100 nm).

Le suivi de l'évolution au cours du temps des caractéristiques $J(V)$ sous illumination a été observé sur une durée de 6 heures pour la cellule 1 (sous atmosphère contrôlée, figure V-2) et de 12 heures pour la cellule 2 (à l'air libre, figure V-3). La figure V-4 représente l'évolution au cours du temps des paramètres photovoltaïques des deux cellules extraits des figure V-2 et figure V-3 : (a) résistances shunt, (b) résistances série, (c) densité de courant et (d) rendement de conversion en énergie.

La figure V-2 montre qu'il y a une dégradation non négligeable de la caractéristique $J(V)$ mesurée sous boîte à gants au cours du temps, bien que la densité de courant en court-

circuit reste quasiment constante. Elle est causée par l'augmentation de résistance série (R_S), alors que la résistance shunt (R_{Sh}) semble diminuer plus lentement. Un effet de « contre diode » (épaulement de la caractéristique en polarisation direct au niveau de la V_{co}) apparaît sur les courbes $J(V)$ après 90 minutes de fonctionnement sous l'atmosphère d'azote.

Lorsque les mesures sont effectuées à l'air libre (figure V-3) l'évolution des courbes $J(V)$ en fonction du temps présente une progression des résistances shunt et série similaire au cas précédent mais elle est beaucoup plus rapide. De plus la densité de courant diminue constamment au cours de la période de mesure. L'effet contre diode apparaît sur les courbes $J(V)$ mesurées à l'air libre après seulement 15 minutes.

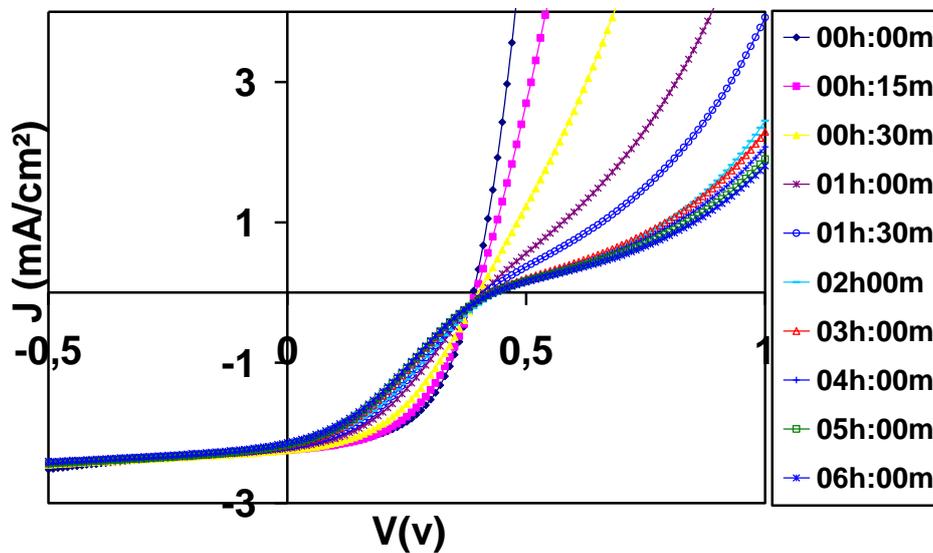


figure V-2: Evolution de $J(V)$ de la cellule 1 au cours du temps sous éclairage continu AM1.5 de 100 mW/cm^2 et sous atmosphère contrôlée en Boite à gants.

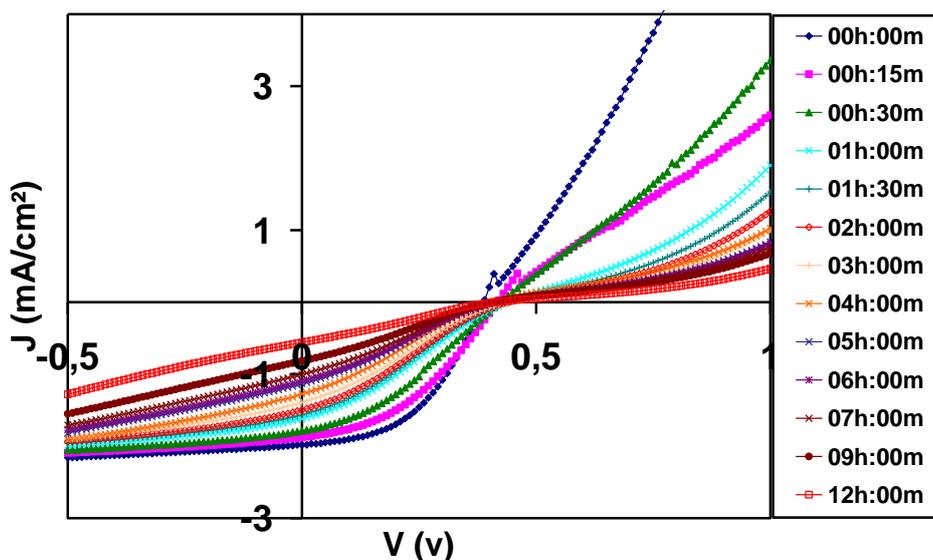


figure V-3: Evolution de $J(V)$ de la cellule 2 au cours du temps sous éclairage continu AM1.5 de 100 mW/cm^2 à l'air libre.

En première conclusion, l'oxygène et l'eau accélèrent les mécanismes de dégradation des cellules sous illumination. Toutefois les dégradations sous atmosphère inerte sont loin d'être négligeables, contrairement à ce qui avait été noté dans une étude similaire effectuée par l'équipe de l'Imperial College avec des cellules semblables, mais réalisées par épitaxie par jet moléculaire (MBE) [2]. Cela montre que les processus de dégradation sont également très dépendants du mode de réalisation des cellules, la MBE permettant d'obtenir des couches beaucoup plus cristallines que celles réalisées par sublimation sous vide.

L'observation des paramètres photovoltaïques de la figure V-4 permet d'apporter quelques précisions. L'évolution de la résistance shunt en fonction du temps (figure V-4-a-) de la cellule « 2 » (durée de vie mesurée à l'air libre) en présence d'oxygène et d'eau comporte deux phases : une première décroissance rapide est due à la pénétration de l'humidité à travers les joints de grains de la couche d'aluminium et les parois latérales de la couche active [3] suite à la dégradation de l'interface couche active/Aluminium. Dans une deuxième phase cette résistance shunt semble se stabiliser (entre 50 et 400 minutes) puis elle semble augmenter en fin de vie. Cet effet peut être expliqué par la dégradation très avancée de la cellule: beaucoup moins de charges sont photogénérées dans la couche active (le photocourant (figure V-4-c-) au bout de 400 minutes est réduit de moitié par rapport à sa valeur initiale) et la probabilité de recombinaisons bimoléculaires diminue. Dans le cas de la cellule « 1 » (durée de vie mesurée en boîte à gants) cette résistance shunt augmente dans une première phase. Elle est accompagnée d'une augmentation du courant de court-circuit dans la cellule (figure V-4-c-): il s'agit d'un effet de recuit dû au passage du courant lors de la première mise en fonctionnement de la cellule, comme cela est parfois observé [2]. Ensuite elle subit comme dans le cas de la cellule « 2 » une décroissance probablement due à la dégradation par la lumière de l'interface cathode/ C_{60} . Cela rend l'extraction des électrons plus difficile et le déséquilibre entre charges positives et négatives qui en résulte se traduit par une augmentation des recombinaisons, d'où la diminution de R_{sh} . Après 175 min R_{sh} reste presque constante (autour de 3 $K\Omega$).

Les résistances série (figure V-4-b-) des deux cellules présentent au cours des 400 premières minutes une évolution similaire (augmentation rapide puis stabilisation), ce qui semblerait indiquer un même mécanisme de dégradation, toutefois fortement amplifié en présence d'oxygène et/ou d'humidité [4]. Communément la décroissance rapide des performances des cellules au début des tests de vieillissement est attribuée à une dégradation de l'interface C_{60} -cathode, l'aluminium réagissant avec le C_{60} sous illumination, comme nous

l'avons précisé dans le chapitre I (§ VIII). Ce n'est qu'à partir de 500 minutes environs qu'apparaît une nouvelle croissance de la résistance série uniquement notée dans le cas de la cellule 2. Il s'agit probablement d'un effet lié à la diffusion de l'oxygène et de l'eau dans la couche active, entraînant son oxydation.

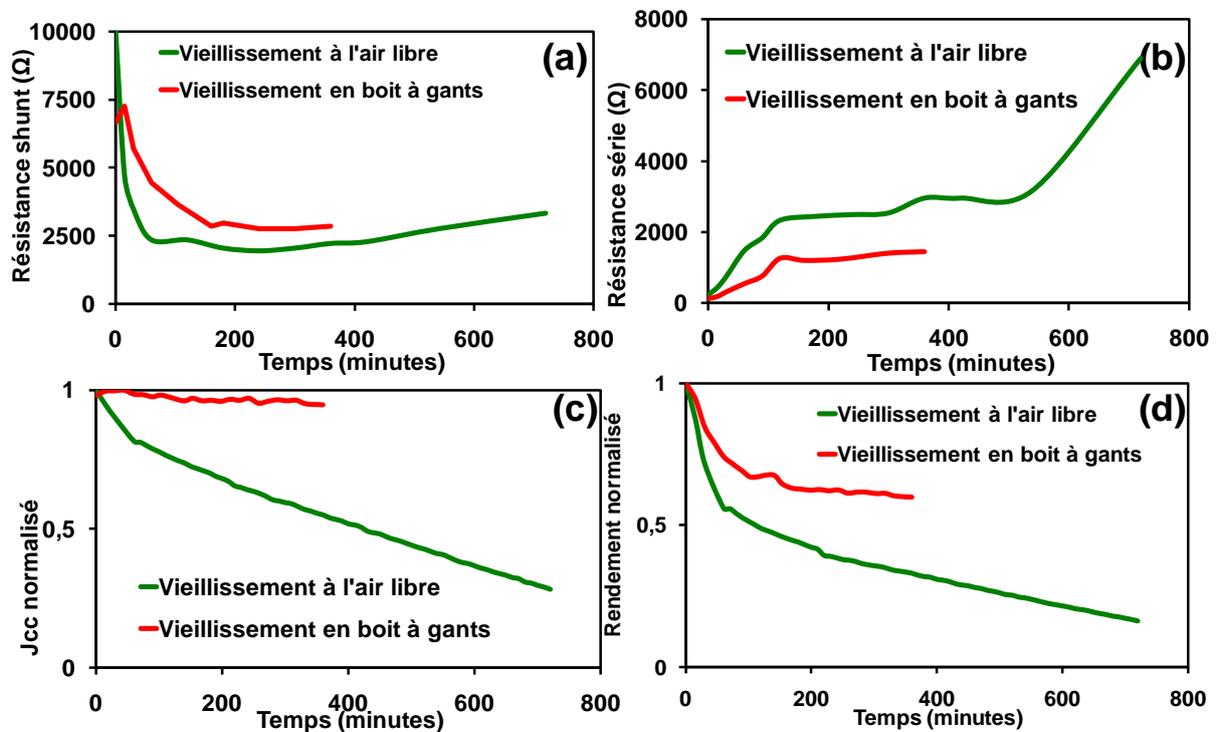


figure V-4: Evaluation des paramètres photovoltaïques en fonction de temps (a) Résistance shunt, (b) résistance série, (c) densité de courant de court-circuit (J_{CC}) et (d) rendement normalisé, mesuré à l'air libre et sous atmosphère contrôlée (Boit à gants).

La différence la plus remarquable entre l'évolution des paramètres photovoltaïques des deux cellules concerne la densité de courant de court-circuit (J_{CC}) (figure V-4-c-). Alors que pour la cellule « 2 » elle diminue constamment au cours du temps, ce qui semble logique au regard de l'évolution des résistances shunt et série de cette cellule, J_{CC} de la cellule « 1 » reste quasiment constante (autour de 2,2 mA/cm²) sur la durée du test. Cette évolution est comparable à celle décrite dans la référence [2], sans que les auteurs n'en donnent une explication. Nous pouvons penser qu'en l'absence d'oxygène et d'eau la couche active reste non dégradée dans son volume et que la photogénération de charges reste inchangée. La dégradation de l'interface C₆₀-cathode, qui reste évidente avec l'augmentation de la résistance série ne suffit pas à entraver l'extraction des charges. Il faut noter qu'en régime de court-circuit il s'agit essentiellement d'un courant de dérivation et que la présence d'une fine couche d'alumine à cette interface peut être franchie par les charges. Bien évidemment, si l'on regarde l'évolution du courant de cette cellule en son point de fonctionnement de puissance

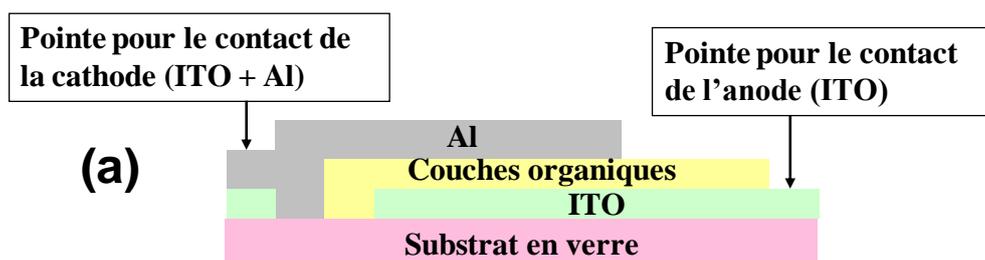
optimale autour de 0,3 V dans le quatrième quadrant de la courbe I(V) (figure V-2), on voit qu'il suit une diminution non négligeable.

La figure V-4-d- montre que le rendement de la cellule « 1 » diminue de 28% de sa valeur initial au cours des premières 75 minutes, suite à la dégradation de la résistance série causée par la lumière. Après 75 minutes, le rendement est stabilisé car la couche active n'est pas endommagée dans son volume par la présence de l'humidité. Par contre, le rendement de la cellule « 2 » diminue de 45% de sa valeur initial pendant les premières 75 minutes, la dégradation de la cellule étant causée par les deux mécanismes (i) dégradation par la lumière et (ii) dégradation par la diffusion de O₂ et H₂O. Après 75 minutes le rendement continue de diminuer proportionnellement au temps. Selon certains auteurs la dégradation par la lumière devient négligeable devant la dégradation par l'humidité dans cette période (après 75 minutes) [5].

En conclusion, les cellules photovoltaïques organiques subissent deux mécanismes de dégradations qui sont (i) dégradation par la lumière (ii) dégradation par l'humidité et l'oxygène. La présence concomitante des deux facteurs de dégradation accélèrent bien entendu le processus de vieillissement [6]. Ces tests comparatifs nous permettront par la suite d'évaluer l'efficacité des solutions que nous voulons amener pour améliorer la durée de vie des cellules solaires organiques : l'emploi d'une géométrie de cathode auto-protectrice et l'insertion de couches tampons entre la couche active et la cathode.

III. Fonctionnement de la structure encapsulante [7]

Pour une cellule solaire de structure classique, la surface de la couche active du dispositif, assimilable à une structure métal/isolant/métal (MIM) ITO/couche organique/Aluminium, est la surface commune aux deux électrodes. Elle est contrôlée par la surface de la cathode qui est obtenue par évaporation thermique sous vide de l'aluminium à travers un masque de type pochoir.



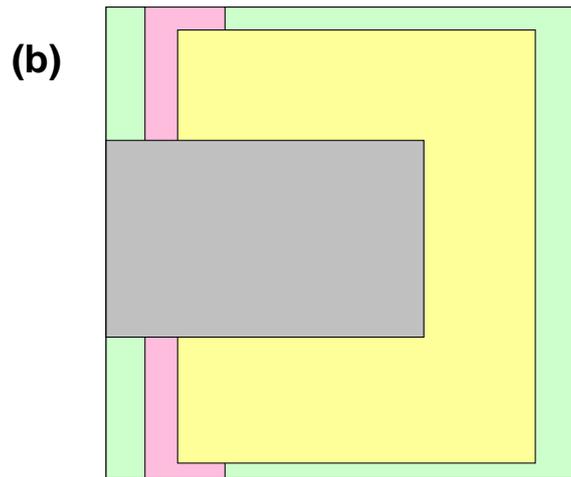


figure V-5: (a) vue en coupe, (b) vue de dessus, d'une cellule photovoltaïque organique classique.

On voit sur la figure V-5 que l'ordre de croissance des couches est d'abord l'ITO, suivi de la couche active organique, puis de la cathode. En conséquence le dispositif est protégé par le substrat de verre côté anode, alors que la cathode est directement exposée à l'air libre. D'autre part nous pouvons remarquer que, pour éviter tout court-circuit entre l'anode et la cathode, cette dernière doit présenter une surface inférieure à celle de la couche active. Une partie de la couche active se trouve donc directement exposée à l'air libre. Comme les matériaux organiques sont sensibles à l'oxygène et à la vapeur d'eau, cette surface de la couche active exposée à l'air libre doit être absolument minimisée : c'est précisément l'objectif de l'architecture du dispositif à cathode encapsulante.

Afin de limiter la surface de semiconducteur organique en contact direct avec l'air libre, l'électrode supérieure doit « l'envelopper » jusqu'au substrat. Ainsi la protection de la couche active, réalisée par l'électrode supérieure, est directement intégrée au substrat. On va donc avoir recours à une géométrie des surfaces de chaque couche constitutive de la cellule solaire tendant vers cet objectif avec les contraintes suivantes :

- Eviter les courts circuits entre la cathode et l'anode
- Avoir une extraction des charges sur le dessus du substrat : on pourrait par exemple collecter le courant d'anode à l'aide d'un « via » traversant le substrat. Ce système détruirait en partie la protection du substrat vis-à-vis de la diffusion de l'oxygène et de la vapeur d'eau.
- Favoriser l'extraction des charges aux électrodes, puis vers le circuit extérieur.

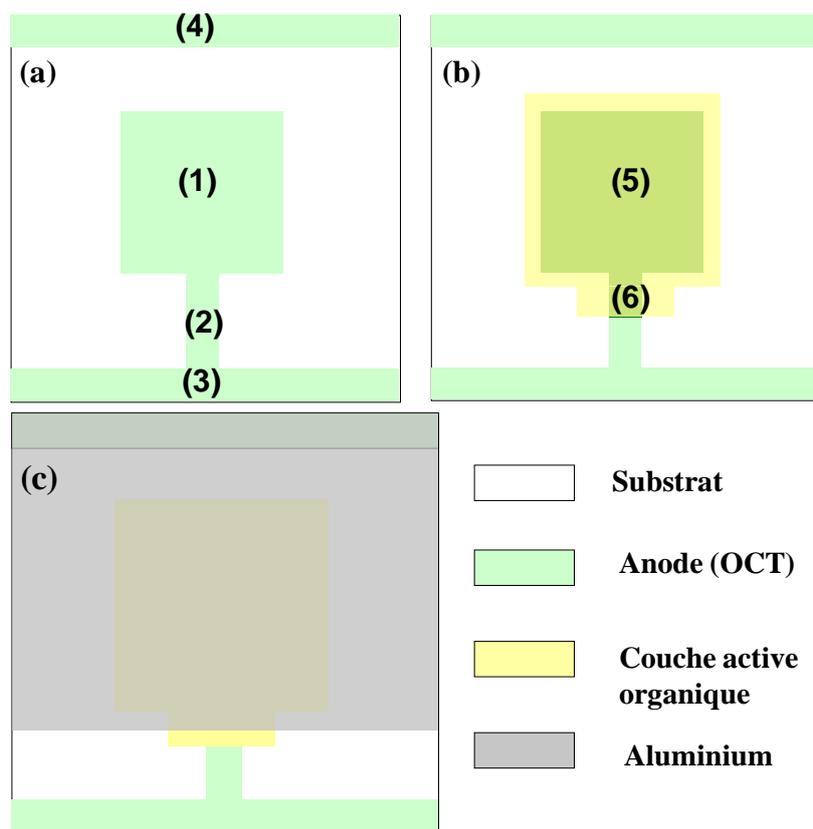


figure V-6: Design retenu pour l'étude avec les différentes étapes de fabrication de dispositif, (a) anode, (b) couche active organique, (c) métallisation aluminium.

Dans la structure encapsulante (figure V-6) la cathode enveloppe presque totalement la couche active, ce qui permet de limiter la surface de la couche organique en contact avec l'air libre, sauf au point (6) qui permet le passage du doigt de connexion (2) de l'anode vers le circuit extérieur. La couche active est donc protégée sur sa face inférieure par le substrat, sur sa face supérieure et les parois latérales par la cathode. Par ailleurs, afin d'éviter tout risque de court-circuit entre les deux électrodes, la couche active s'intercale en tout point entre l'anode et la cathode, c'est-à-dire qu'il n'y a aucun endroit dans le composant dans lequel l'anode se retrouve en contact avec la cathode. Les étapes d'élaboration du dispositif sont décrites à la suite.

III.1. Réalisation de l'anode

La première étape consiste en l'élaboration de la couche d'oxyde transparent conducteur constituant l'anode (épaisseur typiquement autour de 100 nm). La géométrie peut être obtenue soit par gravure de l'ITO (cas de ITO visionTeck déposée sur verre et disponible dans le commerce) soit par l'utilisation d'un masque si l'ITO est déposé sous vide (pulvérisation magnétron, pulvérisation ionique ...). Nous avons préféré la solution du masque de type

pochoir, la gravure de l'ITO nécessitant de grandes précautions notamment au niveau du doigt d'acheminement (2) des charges. D'après la figure V-6-a- : la partie « 1 » délimite la couche active de la cellule solaire. L'extraction des charges est assurée par la partie « 2 » (doigt d'acheminement) qui relie le report de contact « 3 » de l'anode. La partie « 4 » est le report de contact de la cathode. Le point faible de cette solution est l'étroitesse de la partie « 2 » qui augmente considérablement la résistance série de la cellule.

III.2. Réalisation de la couche active

La deuxième étape, représentée sur la figure V-6-b-, consiste à réaliser la couche active sur l'anode. Cette couche recouvre entièrement l'anode ainsi que ses parois latérales à l'exception de l'extrémité libre du doigt d'acheminement (figure V-6-a-2-). La couche active forme donc une enveloppe isolante sur l'anode. Elle est élaborée par sublimation sous vide s'il s'agit d'une couche active à base de petites molécules organiques à travers un masque pochoir délimitant la géométrie de cette couche. S'il s'agit d'une couche active élaborée par voie humide, une étape de gravure sera nécessaire a posteriori pour obtenir la géométrie voulue. La partie « 5 » de cette couche doit être de surface plus importante que la partie « 1 » de l'oxyde transparent conducteur afin d'éviter les risques de court circuit entre l'anode et la cathode du dispositif. Pour cette même raison cette couche organique doit posséder un appendice « 6 » qui dépasse la bordure de la métallisation du côté du report de contact de l'anode.

III.3. Réalisation de la cathode en aluminium

La troisième étape, représentée sur la figure V-6-c-, consiste à réaliser la cathode. La cathode recouvre toute la partie supérieure du substrat, à l'exception de sa partie inférieure, elle ne doit pas recouvrir en totalité l'appendice « 6 » afin d'éviter tout risque de court circuit. L'ensemble anode/couche organique est donc totalement encapsulé entre la cathode et le substrat. Cette métallisation permet ainsi de limiter la diffusion de l'oxygène et de la vapeur d'eau sur la plus grande partie de la cellule, hormis au niveau de l'appendice « 6 » de la couche organique, qui doit être le plus petit possible.

III.4. Conclusion

Dans un dispositif de structure classique les molécules d'oxygène et de vapeur d'eau pénètrent à travers les joints de grains de la couche d'aluminium et les parois latérales de la couche active (figure V-7-a-). L'objectif de la structure encapsulante est de minimiser la surface de la couche active exposé à l'air libre, par recouvrement de la couche active par l'électrode supérieure jusqu'au substrat (figure V-7-b-).

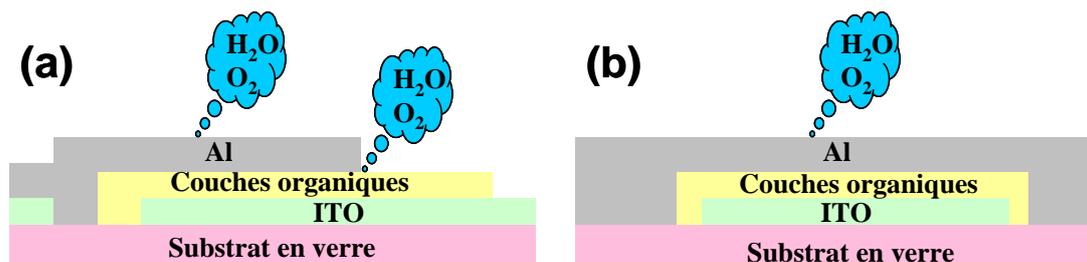


figure V-7: vue en coupe (a) cellule classique (b) cellule encapsulante.

Elle élimine donc la diffusion des atomes d'oxygène et de l'eau à travers les parois latérales de la couche active par l'aluminium. Afin d'avoir une protection totale, il convient aussi d'utiliser un procédé de croissance de l'aluminium qui minimise le plus possible les joints de grain. Contrairement à tous les protocoles d'encapsulation des dispositifs organiques relatés dans la littérature (voir chapitre I) la structure encapsulante n'augmente pas le coût de fabrication, puisqu'elle ne nécessite aucune étape supplémentaire de fabrication.

IV. Modélisation et réalisation de la structure encapsulante

Comme nous l'avons mentionné au §III.1 l'anode de la structure encapsulante ne peut pas être réalisée par la gravure de l'ITO VisionTeck (épaisseur 100 nm, résistance carré 12 Ω/\square , transmission optique 89%), la gravure à l'acide ne permettant pas de réaliser le doigt d'acheminement: la sous-gravure à travers le vernis protecteur (chapitre II, §II.1.1) risquerait de couper ce doigt.

Nous avons donc utilisé l'ITO déposé sous vide à travers un masque de type « pochoir ». Dans notre laboratoire nous utilisons la technique IBS (pulvérisation ionique, voir chapitre II). La résistance carrée d'une couche de 100 nm d'ITO déposé à la température ambiante et sans recuit thermique (pour être compatible avec un substrat plastique) par la technique IBS est relativement importante : $R_{\square} = 120 \Omega/\square$.

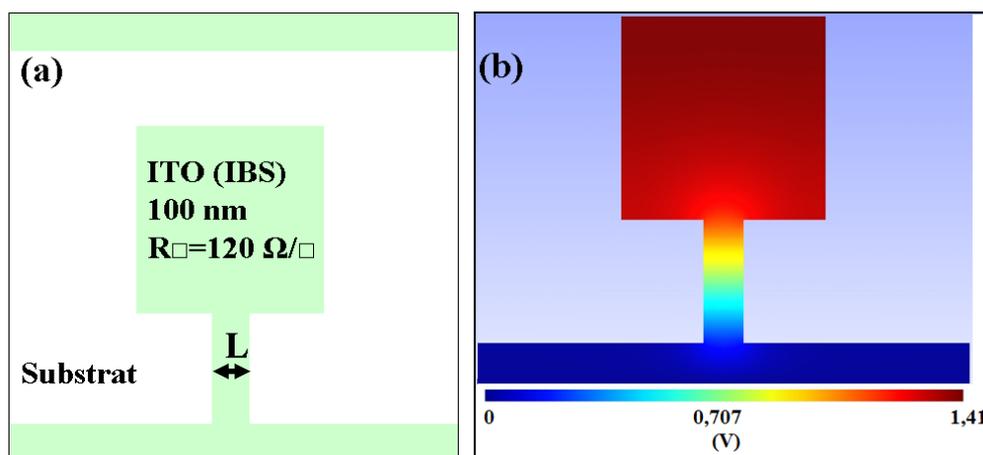


figure V-8: (a) Réalisation de l'anode par la technique IBS, (b) Modélisation de la structure en fonction du doigt d'acheminement : variation du potentiel électrique $Re(v(x))$.

Nous avons utilisé les logiciels GMSH et EMXD [8] pour calculer la puissance dissipée et tracer la variation des lignes de champs électromagnétiques dans l'anode de la structure encapsulante. La modélisation en fonction de la largeur du doigt d'acheminement « L » (figure V-8-a-) nous permet d'optimiser la surface de l'appendice « 6 » (figure V-6) de la couche active organique en contact directe avec l'air libre, car cette surface doit être plus large que ce doigt.

| Largeur de canal L (mm) | Puissance dissipée (mW) |
|-------------------------|-------------------------|
| 0,5 | 0.691 |
| 1,0 | 0.529 |
| 1,5 | 0.437 |
| 2,0 | 0.376 |
| 2,5 | 0.331 |
| 3,0 | 0.299 |
| 3,5 | 0.276 |
| Structure classique | 0,249 |

tableau V-1: Puissance dissipée calculé par la logicielle EMXD en fonction de la largeur du doigt d'acheminement.

D'après le tableau V-1, la puissance dissipée diminue avec l'augmentation de la largeur du doigt d'acheminement « L ». Les valeurs de la puissance dissipée sont très importantes par rapport à celle produite par la forme classique carrée ($\approx 0,25$ mW) pour une même surface de la couche active (25 mm^2). Cette augmentation de la puissance dissipée est due d'une part à la faible de conductivité électrique de l' ITO_{IBS} ($\sigma = 833,333 \text{ S.cm}^{-1}$), d'autre part à la faible section du doigt. Nous avons choisi 1 mm pour la largeur du doigt d'acheminement, notre but étant avant tout la protection de la couche organique, dont on doit minimiser la surface de l'appendice « sacrificiel » (6). La résistance de ce contact est ainsi la composante principale de la résistance série dans le circuit électrique équivalent de cette cellule. Plus cette résistance

série est importante, plus le facteur de remplissage FF est dégradé et plus le rendement de la cellule est diminué.

IV.1. Doigt d'acheminement en or

Pour résoudre le problème de la résistance de contact et le problème de la puissance dissipée nous avons proposé une solution qui consiste à réaliser le doigt d'acheminement en or, avec une pré-métallisation en chrome pour l'adhérence.

IV.1.1. Modélisation

La solution consiste à réaliser une pré-métallisation chrome + or qui constitue le doigt d'acheminement des charges ainsi qu'une partie transitoire « 7 » (figure V-9-a-) permettant de faire la liaison entre le doigt et la partie active de l'anode. Nous avons utilisé la technique de pulvérisation cathodique magnétron continue pour déposer les couches de chrome et d'or.

La réalisation de l'anode en ITO par la technique IBS (à la température ambiante, sans recuit thermique et d'épaisseur 100 nm) se résume au rectangle de la figure V-9-b- et est élaborée à la suite de la métallisation chrome + or. Cette solution comporte le désavantage d'une étape supplémentaire de métallisation et une étape délicate d'alignement de la couche d'ITO sur cette métallisation.

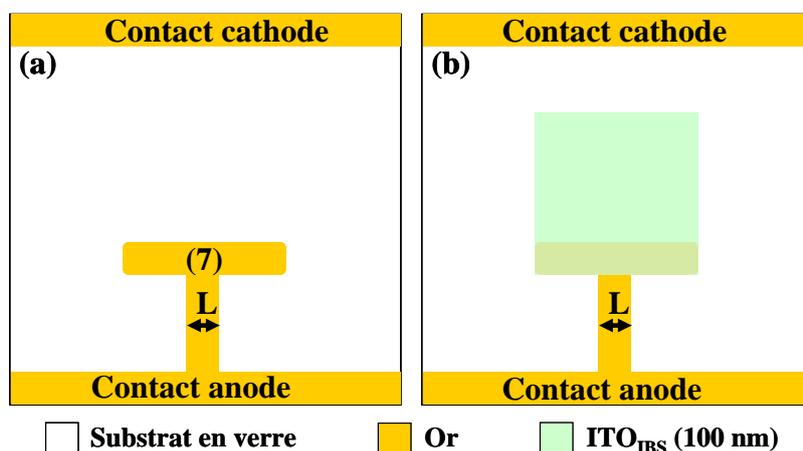


figure V-9: (a) Réalisation du doigt d'acheminement avec une pré-métallisation chrome + or, (b) réalisation de l'anode ITO.

Nous avons modélisé cette structure (figure V-9) avec les paramètres suivants : $833,33 \text{ S.cm}^{-1}$ est la conductivité de la couche de 100 nm d'ITO déposée par IBS et $500.10^3 \text{ S.cm}^{-1}$ est la conductivité de l'or pour la couche de 60 nm déposée par pulvérisation magnétron. Les valeurs de la puissance dissipée calculée par les logiciels GMSH et EMXD en fonction de la

largeur du doigt d'acheminement sont représentées dans le tableau V-2. La puissance dissipée ne subit pas une grande variation entre les différentes largeurs de doigt d'acheminement (autour de 135 μW) et devient peu pénalisante par rapport à une anode carrée.

| Largeur de canal (mm) | Puissance dissipée (μW) |
|-----------------------|--------------------------------------|
| 0,5 | 142,98 |
| 1,0 | 136,28 |
| 1,5 | 133,93 |
| 2,0 | 132,7 |
| 2,5 | 131,96 |
| 3,0 | 131,45 |
| 3,5 | 131,08 |
| 4,0 | 130,81 |

tableau V-2: Variation de la puissance dissipée en fonction de la largeur de doigt d'acheminement qui est constitué du mélange chrome + or.

La réalisation du doigt d'acheminement avec la couche chrome + or réduit de plus de 74% la puissance dissipée (de 0,529 mW à 0,136 mW), pour 1 mm de largeur de doigt d'acheminement par rapport à la structure réalisé par ITO_{IBS} (voire §IV). Cette réduction (74%) de la puissance dissipée est due à la conductivité élevée de la pré-métallisation chrome + or qui permet de minimiser les pertes dissipatives liées à l'étroitesse du doigt d'acheminement des charges.

IV.1.2. Réalisation

Nous avons réalisé des cellules ayant la structure ITO/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(25 nm)/C₆₀(40 nm)/BCP(2,5 nm)/Al(100 nm) optimisée dans la thèse de W. HOJIEJ [9] avec la géométrie auto-protectrice afin de mesurer le gain en durée de vie par rapport à la structure classique.

Beaucoup de problèmes ont été rencontrés avec cette structure. L'or est utilisé pour améliorer la qualité du contact du côté anode et par conséquent la résistance série. Il faut donc réaliser cette métallisation avec une épaisseur suffisante pour obtenir une section de conducteur suffisante. Au cours d'un premier essai nous avons déposé une épaisseur de 200 nm d'or (figure V-9-a-). Nous avons obtenu des courts-circuits entre l'anode et la cathode pour toutes les cellules testées. Nous avons constaté que ce problème provient de la surépaisseur de l'anode au niveau de la zone « 7 » (figure V-9-b-) : son épaisseur est de 200 nm d'or + 100 nm d'ITO, alors que l'épaisseur totale de la couche active est d'environ 100 nm (PEDOT:PSS(30 nm) + CuPc(25 nm) + C₆₀(40 nm) + BCP(2,5 nm) = 97,5 nm). Sous certaines conditions d'ombrage, problème récurrent en PVD, il reste donc 100 nm de l'anode

(Or + ITO) non couverts par la couche active comme indique l'épaisseur « 8 » de la figure V-10. Pendant la métallisation de la cathode la surface latérale de la zone « 7 » peut être en contact direct avec l'aluminium, d'où la possibilité de courts-circuits.

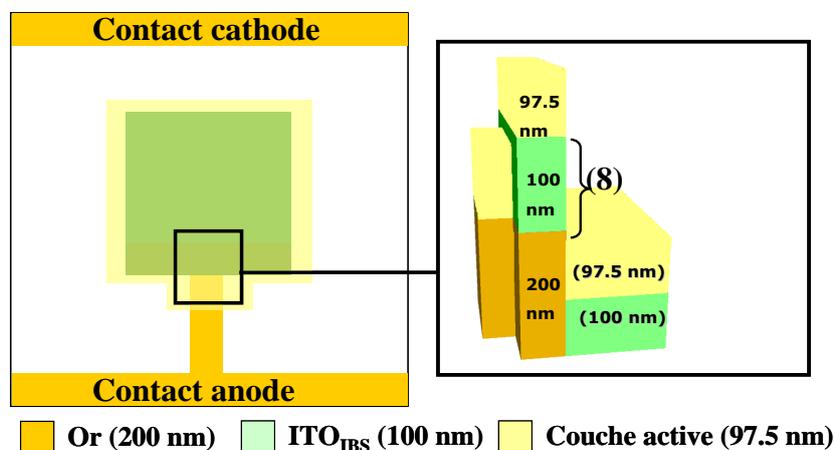


figure V-10 : un schéma en coupe d'une cellule encapsulée.

Pour éviter cet effet nous avons diminué l'épaisseur de l'or à 100 nm, ce qui supprime l'exposition directe de l'anode dans la partie transitoire « 7 ». Le problème d'effet de bord n'est pas été résolu et nous avons obtenu des courts-circuits à chaque caractérisation des cellules. Nous avons diminué l'épaisseur de l'or à 60 nm, et dans ce cas un autre problème est survenu: l'or n'adhère plus convenablement sur le substrat de verre.

IV.2. Doigt d'acheminement en aluminium réalisé par dépôt assisté par faisceau d'ions (IBAD)

Pour éviter le problème de surépaisseur (effet de bord), il faut que l'épaisseur de la partie transitoire « 7 » (pré-métallisation) (figure V-9-b-) soit plus faible que l'épaisseur de la couche active organique (97,5 nm) afin que cette dernière forme une couche isolante entre l'anode et la cathode. Nous avons décidé de diminuer l'épaisseur de l'ITO de 100 nm à 60 nm, de façon à obtenir 3 bandes (figure V-11-a-), la première bande « 9 » pour délimiter la couche active, les bande « 10 » et « 11 » pour améliorer le contact de l'anode et de la cathode respectivement. Après le dépôt de l'ITO, nous avons choisit la technique IBAD (Ion Beam Assisted Deposition, voir chapitre II, § II.3.2) pour réaliser la métallisation du doigt d'acheminement et la partie transitoire (figure V-11-b-) avec une couche d'aluminium de 30 nm d'épaisseur présentant une bonne adhérence sur le verre. L'épaisseur de la partie transitoire « 7 » ne fait plus que 90 nm (60 nm d'ITO et 30 nm d'aluminium assisté), elle est donc inférieure à l'épaisseur de la couche active (97,5 nm).

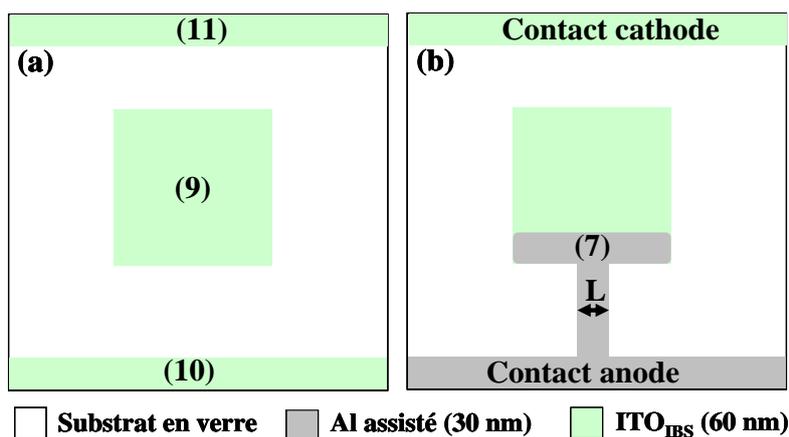


figure V-11: Modifications sur la structure encapsulante (a) Réalisation de l'anode ITO (60 nm), (b) Réalisation du doigt d'acheminement avec l'aluminium assisté (30 nm).

IV.2.1. Modélisation

A l'aide des logiciels GMSH et EMXD nous avons tracé la géométrie de la structure encapsulante et calculé la puissance dissipée en fonction de la largeur du doigt d'acheminement « L ». Les paramètres de modélisation sont: 60 nm d'ITO déposés par IBS sans aucune recuit thermique, de conductivité 877 S.cm^{-1} et 30 nm d'aluminium assisté déposé par IBAD de conductivité $55.10^4 \text{ S.cm}^{-1}$. Les valeurs de la puissance dissipée sont regroupées dans le tableau V-3.

| Largeur de canal (mm) | Puissance dissipée (μW) |
|-----------------------|--------------------------------------|
| 0,5 | 235,81 |
| 1,0 | 220,99 |
| 1,5 | 215,8 |
| 2,0 | 213,09 |
| 2,5 | 211,42 |
| 3,0 | 210,29 |
| 3,5 | 209,48 |
| 4,0 | 208,89 |

tableau V-3 : Variation de la puissance dissipée en fonction de la largeur de doigt d'acheminement qui est constitué de l'aluminium assisté de 30 nm.

Avec tous ces modifications sur la structure encapsulante, la puissance dissipée par l'anode en fonction de la largeur d'acheminement est presque constante (de l'ordre de 210 μW) et plus petite que celle de la structure classique ($\approx 390 \mu\text{W}$), qui est modélisée sous condition de conductivité de 60 nm d'ITO_{IBS} (877 S.cm^{-1}) sans pré-métallisation et de même surface de couche active (25 mm^2). La pré-métallisation d'Al réduit de 58% la puissance dissipée pour largeur de doigt d'acheminement de 1 mm par rapport à la puissance dissipée dans l'anode de la structure encapsulante réalisée avec la seule couche d'ITO_{IBS} (100 nm) (voir § IV).

IV.2.2. Réalisation

Suivant ce modèle nous avons réalisé une cellule photovoltaïque organique bicouches à base de petites molécules avec la structure ITO(60nm)/ PEDOT:PSS(30nm)/ CuPc(25nm)/ C₆₀(40nm)/ BCP(2,5nm)/Al(100nm). Les caractéristiques $J(V)$ à l'obscurité et sous illumination AM1.5 de 95 mW/cm² de cette cellule sont représentées figure V-12 et les paramètres photovoltaïques extraits de ces courbes sont reportés dans le Tableau V-4.

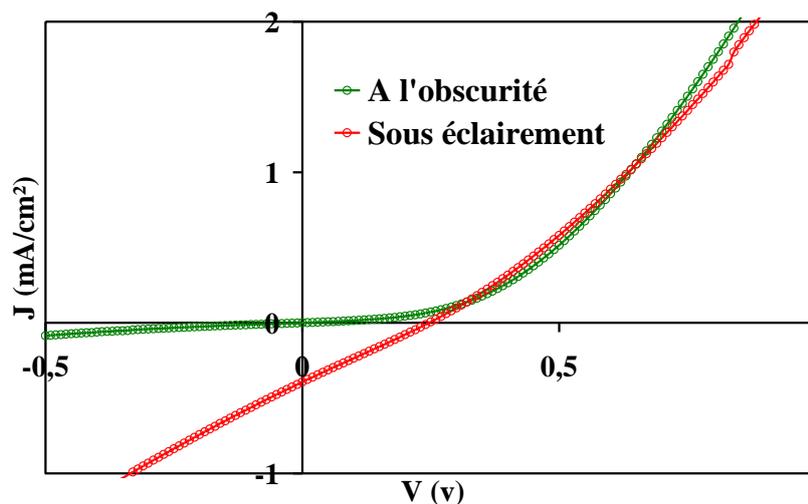


figure V-12 : caractéristique $J(V)$ à l'obscurité et sous éclairage AM1.5 de 95 mW/cm² de la structure encapsulante avec le doigt d'acheminement est constitué d'Al assisté.

| Eclairage (mW/cm ²) | V _{CO} (V) | J _{CC} (mA/cm ²) | FF | η _e (%) | R _S (Ω) | R _{Sh} (Ω) |
|---------------------------------|---------------------|---------------------------------------|-------|--------------------|--------------------|---------------------|
| 95 | 0,24 | 0,409 | 0,261 | 0,0262 | 1600 | 1400 |

Tableau V-4: paramètres photovoltaïques extraits des courbes $J(V)$.

D'après la figure V-12 et le Tableau V-4, nous avons obtenu une cellule solaire avec cette nouvelle géométrie de cellule montrant des caractéristiques plus que modestes. Les mauvaises résistances série et parallèle sont responsables des faibles valeurs du facteur de remplissage et du rendement. Une des causes, qui explique bien la forte résistance série, est la trop faible épaisseur de la couche d'ITO. Une étude antérieure montre que l'épaisseur d'ITO_{IBS} est optimisée à 100 nm pour ce type de cellule [10]. Cependant la réalisation de nouvelles cellules avec une anode de 100 nm d'ITO_{IBS} a abouti également à des dispositifs court-circuités.

En conclusion, la solution de pré-métallisation (avec l'or ou l'aluminium assisté) que nous avons envisagée s'avère délicate à réaliser en pratique : la nécessité d'utiliser des couches très minces de métal et d'oxyde transparent conducteur pour éviter les problèmes de court-circuit nuit à l'obtention d'une faible résistance série et à l'adhérence du report métallique. D'autre part pour que la structure encapsulante soit compatible avec les cellules

solaires organiques à couche active élaborée par voie humide (cellules à base de polymère, cellules sensibilisées etc...), une étape de gravure de la couche active sera nécessaire a posteriori pour obtenir la géométrie voulue, ce qui implique que l'anode adhère bien sur le substrat en verre ou en plastique. Ce n'est pas le cas pour la couche de pré-métallisation.

IV.3. Structure encapsulante réalisée par les anodes tri-couches

Un autre mode de réalisation consiste à réaliser l'anode par un oxyde transparent conducteur de très haute conductivité et qui adhère bien sur les substrats en verre ou en plastique. Pour cela, nous avons utilisé l'anode tri-couches (ITO-Métal-ITO).

IV.3.1. Modélisation

Des couches d'OCT de très haute conductivité peuvent être obtenues en utilisant une architecture d'anode ITO/Métal/ITO où le métal est de l'or ou de l'argent (voir chapitre III). Dans ce type de structure les couches d'ITO ont une épaisseur de l'ordre de 30 à 50 nm et la couche métallique de l'ordre de la dizaine de nm [11]. L'élaboration des couches par pulvérisation ionique peut se faire dans un même banc de dépôt à l'aide du même masque de type pochoir.

Nous avons vu dans le chapitre III que d'une part l'anode tri-couche permet de diminuer la résistance série des cellules solaires et d'autre part elle adhère bien sur les substrats en verre et en plastique.

| Largeur de canal (mm) | Puissance dissipée (μ W) | |
|-----------------------|-------------------------------|------------------------|
| | ITO(30)-Au(20)-ITO(30) | ITO(30)-Ag(11)-ITO(30) |
| 0,5 | 115,228 | 48,972 |
| 1,0 | 88,123 | 37,452 |
| 1,5 | 72,821 | 30,949 |
| 2,0 | 62,608 | 26,608 |
| 2,5 | 55,210 | 23,464 |
| 3,0 | 49,892 | 21,204 |
| 3,5 | 46,064 | 19,577 |
| Structure classique | 42,358 | 18,595 |

tableau V-5: Variation de la puissance dissipée en fonction de la largeur du doigt d'acheminement de l'anode ITO(30)-Ag(20)-ITO(30) et l'anode ITO(30)-Ag(11)-ITO(30).

Nous avons utilisé les anodes tri-couches optimisées en épaisseur dans le chapitre III pour réaliser l'anode de la structure encapsulante : ITO(30nm)-Au(20nm)-ITO(30nm) pour les cellules photovoltaïques à base de petites molécules (CuPc-C₆₀) et ITO(30nm)-Ag(11nm)-ITO(30nm) pour les cellules photovoltaïques à base de polymère (P3HT:PCBM).

La modélisation à l'aide de GMSH et EMXD de la puissance dissipée par l'anode en fonction de la largeur du doigt d'acheminement de la structure encapsulante a été conduite avec les paramètres d'entrée suivants : conductivité de l'ITO(30nm)-Au(20nm)-ITO(30nm) de $6,25 \cdot 10^3 \text{ S.cm}^{-1}$ pour une épaisseur de 80 nm, conductivité de l'ITO(30nm)-Ag(11nm)-ITO(30nm) de $1,657 \cdot 10^4 \text{ S.cm}^{-1}$ pour une épaisseur de 71 nm (tableau V-5). L'ITO-Ag-ITO réduit plus la puissance dissipée de la structure encapsulante que l'ITO-Au-ITO, du fait de sa plus grande conductivité électrique. Pour 1 mm de largeur du doigt d'acheminement l'ITO-Au-ITO et l'ITO-Ag-ITO diminuent la puissance dissipée de 83% et 92% respectivement par rapport à la puissance dissipée (0,529 mW) par l'anode ITO_{IBS}(100 nm) seule (voir §IV).

Cette anode tri-couche permettrait donc de résoudre le problème de surépaisseur et d'adhérence que nous avons observé dans le cas de l'anode à report métallique avec toutefois le handicap de présenter une puissance dissipée plus importante.

IV.3.2. Réalisation

Des cellules solaires organiques à base de petites molécules organiques ont été préparées avec la même architecture verticale OCT/couche active/Al, soit avec une géométrie classique (figure V-5), soit avec la géométrie à cathode encapsulante (figure V-6). Leur caractérisation photovoltaïque sous éclairement AM1.5 de 100 mW/cm^2 a été menée dans un premier temps sous atmosphère contrôlée en boîte à gants ($\sim 1 \text{ ppm O}_2$ et $\sim 1 \text{ ppm H}_2\text{O}$) pour comparer les deux types de cellule. Celles-ci ont été ensuite placées à l'air libre où l'évolution de leur caractéristique I(V) sous illumination a été effectuée en fonction du temps pour comparer leur vieillissement. Pour ces cellules, nous avons utilisé une anode tri-couche ITO(30nm)-Au(20nm)-ITO(30nm) dont le facteur de mérite montre qu'elles sont mieux adaptées pour les cellules à base de petites molécules (voir chapitre III). La structure verticale de ces cellules est ITO (30 nm)/Au (20 nm)/ITO (30 nm)/PEDOT:PSS (30 nm)/CuPc (25 nm)/C₆₀ (40 nm)/BCP (2,5 nm)/Al (100 nm).

IV.3.2.a. Caractérisations photovoltaïques J(V) en boîte à gants

La figure V-13 montre les deux courbes J(V) à l'obscurité et sous éclairement de 100 mW/cm^2 pour les cellules avec la géométrie classique (figure V-13-a-) et avec la géométrie encapsulante (figure V-13-b-).

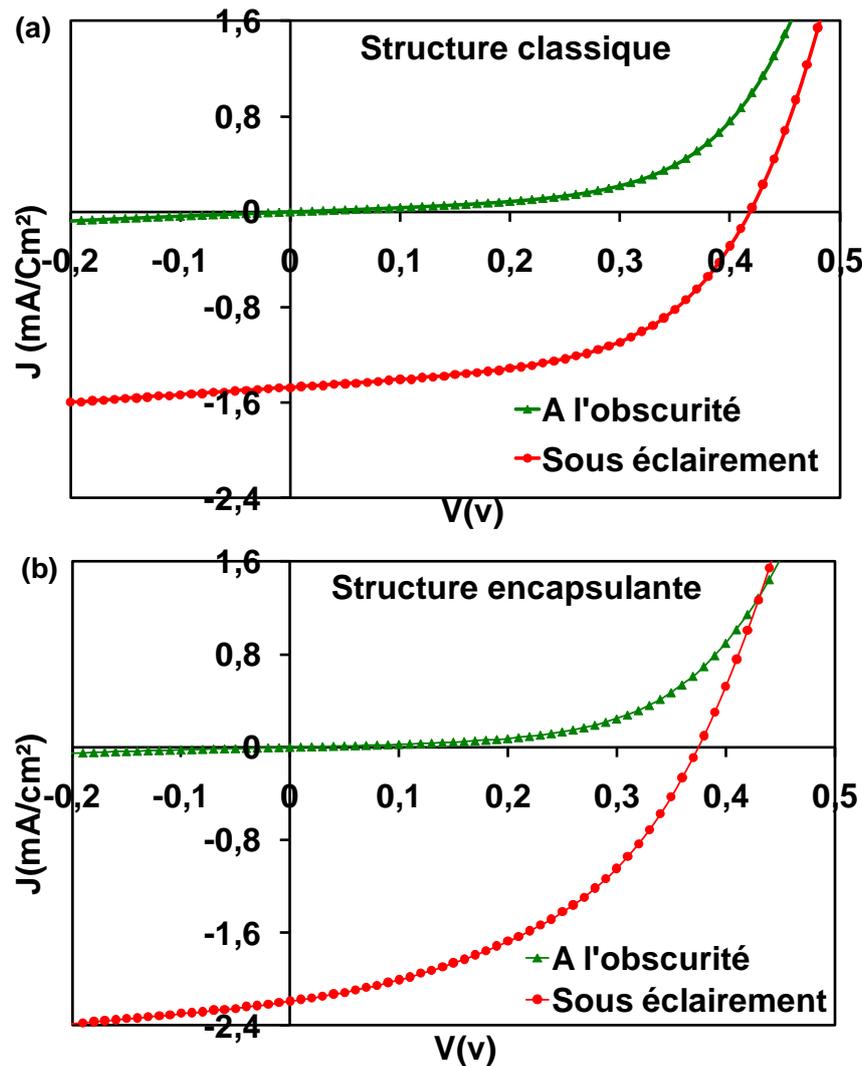


figure V-13: caractérisations photovoltaïques des cellules dans l'obscurité et sous éclairage AM1.5 de 100 mW/cm² (a) structure classique, (b) structure encapsulante.

Les paramètres photovoltaïques de ces cellules, extraits des courbes $J(V)$ sous illumination (figure V-13-a- et -b-), sont reportés dans le tableau suivant :

| Structure | $P_{\text{dissipée}}$ (mW) | V_{CO} (V) | J_{CC} (mA/cm ²) | FF | η_e (%) | R_S (Ω) | R_{Sh} (Ω) |
|--------------|----------------------------|--------------|--------------------------------|-------|--------------|--------------------|-----------------------|
| classique | 72 | 0,42 | 1,476 | 0,53 | 0,43 | 104 | 5200 |
| encapsulante | 605,36 | 0,38 | 2,189 | 0,427 | 0,4 | 152 | 1827,5 |

Tableau V-6 : Paramètres photovoltaïques extrait de la courbe $J(V)$.

Les courbes $J(V)$ montrent des rendements comparables ($\approx 0,4\%$) pour les deux cellules, avec toutefois une notable différence de facteur de forme (FF) (0,53 pour la structure classique et 0,427 pour la structure encapsulante). Cette différence de FF est due d'une part à la faible résistance série (R_S) de la structure classique (104 Ω) par rapport à la structure encapsulante (152 Ω) et à la grande résistance shunt (R_{Sh}) de la structure classique (5200 Ω) par rapport à la structure encapsulante (1827,5 Ω). Ces différences de R_S et R_{Sh} peuvent être en partie expliquées par la valeur importante de la puissance dissipée par l'anode dans la

structure encapsulante (88,123 μW) par rapport à celle de la structure classique (42 μW), la différence provenant du doigt d'acheminement (figure V-6). Cela montre la nécessité d'utiliser des anodes de très forte conductivité ou mieux de supprimer ce doigt en prenant le sommet d'une cellule encapsulante triangulaire comme point de passage de l'anode. Cette partie de l'étude reste toutefois à démontrer.

IV.3.2.b. Caractérisations photovoltaïques à l'air libre en fonction du temps

Nous avons mesuré l'évaluation des différents paramètres des cellules photovoltaïques en fonction de temps à l'air libre sous éclairage continu AM1.5 de 100 mW/cm^2 . Parmi ces paramètres, les plus utiles pour notre étude sont les résistances série et shunt, le rendement de conversion, la densité de courant de court-circuit et le facteur de forme car ils reflètent mieux la dégradation ou le bon fonctionnement des dispositifs. Il est donc nécessaire de mesurer une caractérisation I(V) à intervalles de temps réguliers, ce qui a nécessité la mise au point d'un programme d'automatisation de cette mesure décrit en annexe B.

Dans cette étude nous avons choisi d'arrêter la caractérisation quand le rendement a chuté à une valeur égale à environ 10% de la valeur initiale. Le rendement ainsi que le facteur de forme des cellules subissent une décroissance en deux phases similaires qui peuvent être rapprochées des mécanismes de dégradation envisagés : une première phase rapide faisant intervenir la dégradation des contacts avec augmentation de la résistance série puis une phase plus lente faisant intervenir la dégradation dans le volume de la couche avec diminution de la résistance parallèle.

La figure V-14 montre l'évaluation en fonction du temps (entre 0 et 16 heures) des caractéristiques J(V) sous illumination continue de la cellule à design classique. Ces caractéristiques montrent une dégradation des paramètres photovoltaïques causée dans un premier temps par l'augmentation graduelle de la valeur de la résistance série (R_S) de la cellule (diminution pente des courbes J(V) pour les fortes polarisations en sens direct). Dans un deuxième temps la diminution de la résistance shunt (R_{Sh}) (augmentation de la pente de la courbe en polarisation nulle) n'est sensible qu'à partir de quelques heures de fonctionnement à l'air libre.

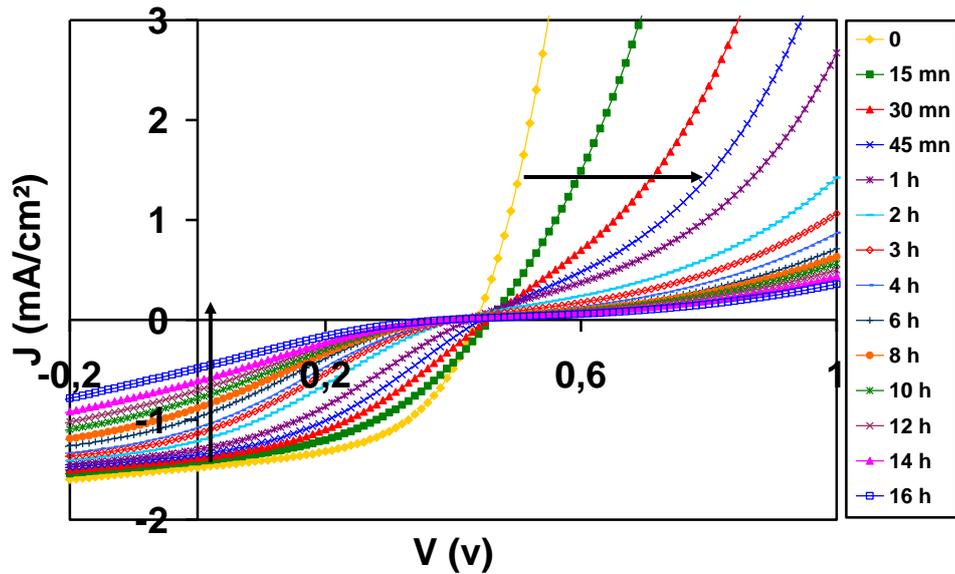


figure V-14: Evolution de la caractéristique $J(V)$ en fonction de temps d'une cellule de géométrie classique à l'air libre et sous illumination continue de 100 mW/cm^2 .

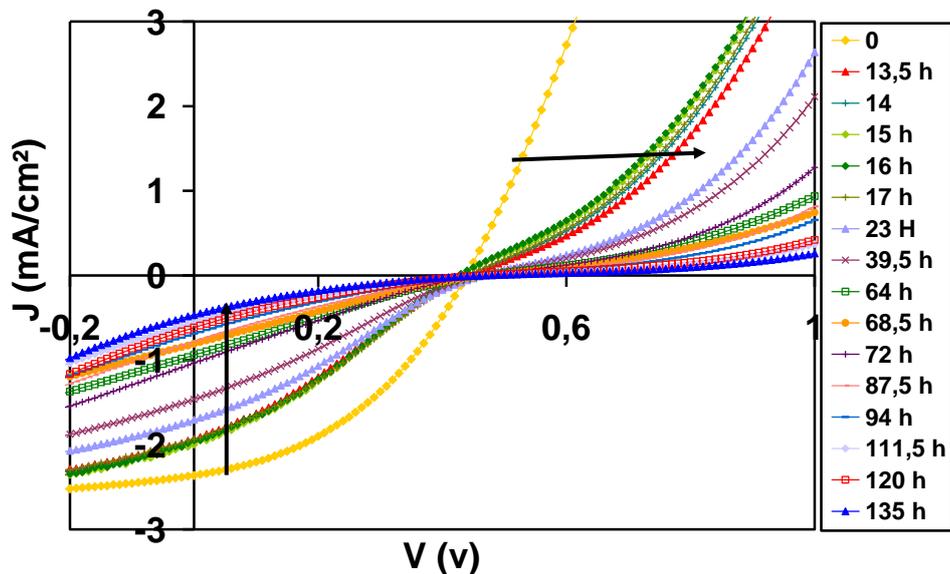


figure V-15: Evolution de la caractéristique $J(V)$ en fonction de temps d'une cellule à cathode encapsulante à l'air libre et sous illumination continue de 100 mW/cm^2 .

L'évolution de la caractéristique $J(V)$ en fonction de temps (entre 0 et 136 heures) et sous éclairage continu de la cellule à design encapsulant est montrée figure V-15. Nous avons noté le même type de cinétique de dégradation que dans le cas de la cellule classique (dégradation des paramètres photovoltaïques due à l'augmentation de la résistance série et à la diminution de la résistance shunt) mais avec une cinétique beaucoup plus lente d'un ordre de grandeur.

L'effet « contre diode » qui diminue le facteur de forme apparaît sur la caractéristique $J(V)$ après une heure seulement dans le cas de la cellule classique, alors que cet effet n'est perceptible qu'au bout de 14 heures d'éclairage pour la cellule encapsulée.

Plus précisément, la dégradation des dispositifs est due, dans un premier temps, à la dégradation de la couche BCP située juste au-dessous de la cathode directement exposée à l'air ambiant. En présence d'humidité, cette couche cristallise [12], ce qui provoque l'apparition d'un grand nombre d'espace vides qui vont faciliter la diffusion des molécules d'O₂ et de H₂O vers la couche de C₆₀. Il a été montré que la conductivité de la couche de C₆₀ subit une diminution de plusieurs ordres de grandeur lorsqu'elle est exposée simultanément à l'oxygène et à la lumière [13]. En considérant le rôle principal de la couche de C₆₀ qui est de transporter des électrons, on comprend aisément l'augmentation de la résistance série qui est pour partie due à la résistivité de la couche active.

Dans le cas de la cellule classique (figure V-14) la diffusion de l'oxygène et de l'eau s'opère à travers les joints de grains de la cathode (aluminium) et à travers les parois latérales de la couche active qui sont en contact avec l'air ambiant. Le mécanisme de vieillissement de la cellule a lieu dans un premier temps aux interfaces électrodes/couche organique, puis dans un second temps dans le volume de la couche active. Lors de la première étape la formation d'oxyde d'aluminium isolant serait également responsable de l'augmentation de la résistance série (photo-réduction). Lors de la deuxième étape la diminution de la résistance shunt pourrait provenir du dopage par l'oxygène de la couche organique dans son volume (photo-oxydation) [14] comme cela est observé dans le cas des hétérojonctions de volume polymère-PCBM. Cela semble toutefois peu probable puisque dans notre cas il s'agit d'une jonction pn planaire et que même si la couche de phthalocyanine est très facilement dopée par l'oxygène [15,16], l'augmentation de la résistivité du C₆₀ constitue un obstacle à la circulation des charges. Il peut s'agir plus probablement d'une forte augmentation des recombinaisons bimoléculaires au sein de la couche active, qui serait due à un grand déséquilibre des concentrations en charges positives et négatives, ces dernières étant notamment stoppées à la cathode par l'oxyde d'aluminium en formation et dans le volume par le C₆₀ devenu plus résistif.

Dans le cas de la cellule encapsulée la cathode aluminium recouvre également les parois latérales de la couche active afin d'éviter que l'air ne pénètre dans la couche active. On peut donc s'attendre à une diminution de la vitesse de pénétration de l'oxygène et de l'eau de l'atmosphère ambiante qui ne s'effectue plus de manière directe par les parois latérales mais seulement à travers les joints de grains de l'aluminium, avec un retard du mécanisme de vieillissement (photo-réduction et photo-génération) provoquant l'amélioration de la durée de vie .

Nous portons sur la figure V-16-a, b, c et d- l'évolution des paramètres photovoltaïques des deux cellules en fonction du temps.

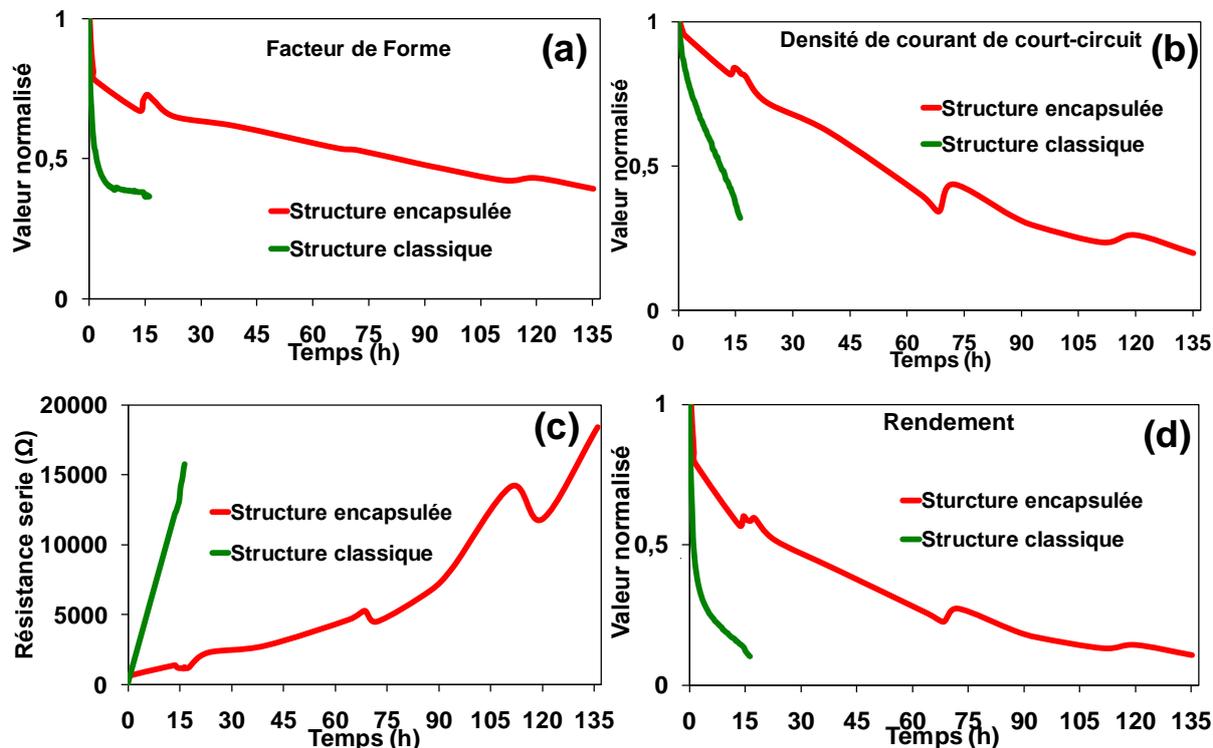


figure V-16: évolution des paramètres photovoltaïques extraits des courbes $J(V)$ à l'air libre en fonction du temps pour les deux cellules de structures différentes : (a) Facteur de forme normalisé FF; (b) la densité de courant de court-circuit normalisée J_{CC} ; (c) la résistance série; (d) rendement normalisé.

Ces évolutions nous permettent de comprendre plus clairement la cinétique de dégradation des deux cellules et de discerner les avantages de la structure encapsulante. Si l'on considère l'évolution du facteur de forme FF (figure V-16-a-) sur une plus courte durée (30 heures, sur la figure V-17), avec une représentation logarithmique, on peut modéliser sa décroissance par la somme de deux exponentielles décroissantes : $FF(t) = A e^{-at} + B e^{-bt}$. Les constantes de temps a et b sont alors représentatives de la vitesse de dégradation dans les deux régimes rapides et lents respectivement. On peut remarquer que ces cinétiques de dégradation ne sont pas identiques pour les deux cellules, notamment la décroissance rapide de la cellule encapsulée (terme $A e^{-at}$) est 2,5 fois plus lente que celle de la cellule classique. Il en résulte que la chute du FF (figure V-16-a-) est beaucoup plus importante pour cette dernière cellule dès les premiers temps d'exposition à l'air et à la lumière. On peut par ailleurs extrapoler de cette différence de cinétique l'importance relative de la diffusion d'oxygène à travers la cathode par les joints de grains et latéralement: puisque la somme des diffusions par la cathode et latéralement est 2,5 fois plus grande que la seule diffusion par la cathode, cela

implique que la diffusion latérale est 1,5 fois plus grande que la diffusion par la cathode. Cela montre également l'intérêt de développer une méthode de croissance de l'aluminium présentant des dépôts plus denses afin de limiter la diffusion par les porosités.

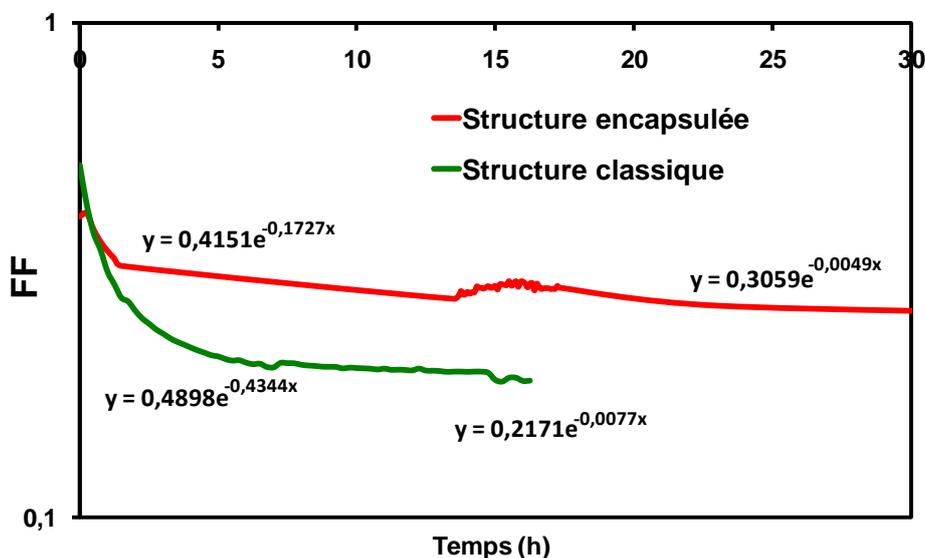


figure V-17: évolution du facteur de forme extrait des courbes $J(V)$ à l'air libre en fonction du temps pour les deux cellules de structures différentes sur une échelle de temps réduite.

En comparaison la cinétique de dégradation dans le volume de la cellule (terme de décroissance lente $B e^{-bt}$) est beaucoup moins différenciée : elle est 1,6 fois plus rapide dans le cas de la cellule classique que dans le cas de la cellule encapsulée.

La chute rapide de la densité de courant de court-circuit (J_{CC}) dans le cas d'une cellule classique (figure V-16-b-) est due à la pénétration des molécules d'oxygène et l'eau vers la couche C_{60} à travers l'aluminium et les parois latérales de la couche active, qui créent un nombre important de pièges pour les électrons photogénérés. De ce fait, le nombre de charges collectées est diminué, et on observe une diminution de la densité de courant collectée. Une autre cause possible est la dégradation de la couche d'aluminium. Celle-ci joue en effet un rôle de miroir dans les cellules et permet une réflexion de la lumière non absorbée dans la couche active. Cet aspect est d'autant plus important dans le cas des cellules bicouches que le système interférentiel qui en résulte assure un confinement optique à l'interface de la jonction pn. La cellule optimisée en épaisseur par Hojeij [9], que nous utilisons pour cette étude, a été également modélisée optiquement par l'équipe de l'IM2NP [17]. Cette modélisation corrèle bien l'optimisation en épaisseur de la cellule avec le confinement optique, qui ne peut être effectif que si la cathode est non dégradée. Cet effet optique est non négligeable puisqu'il permet de doubler le rendement des cellules. La réaction de l'oxygène avec l'aluminium crée une couche d'alumine qui peut détruire l'effet miroir de la cathode. Finalement

l'encapsulation de la cellule montre un effet bénéfique en limitant la chute de la densité de courant.

L'évolution de la résistance série dans le cas d'une cellule classique (figure V-16-c-) est extrêmement rapide et montre une continuité entre les régimes de dégradation rapide et lente. Cela montre qu'elle est aussi sensible à la dégradation du contact qu'à l'augmentation de résistivité de la couche de C_{60} . Dans le cas de la cellule encapsulée, il semblerait que cette résistance série soit plus sensible au mécanisme lent de décroissance. Cela pourrait indiquer que l'interface cathode/ C_{60} reste moins détériorée tout au long de la mesure et que le mécanisme prépondérant soit celui de la diffusion d'oxygène dans le volume de la couche active. La figure V-16-d- montre que le rendement normalisé suit pour les deux cellules l'influence cumulée des trois paramètres précédents.

En terme de durée de vie la cellule classique n'a besoin que de quelques minutes sous éclairage (à peu près 45 minutes) pour que le rendement diminue à 50 % de sa valeur initiale tandis que la cellule encapsulée a besoin de plus de 27 heures. Les paramètres photovoltaïques de la cellule encapsulée après 16 heures de fonctionnement sous éclairage continu à l'air libre sont $\eta_e = 0,264\%$, $FF = 0,3$, $J_{CC} = 1,948 \text{ mA/cm}^2$ et $V_{OC} = 0,43 \text{ V}$ contre $\eta_e = 0,047\%$, $FF = 0,189$, $J_{CC} = 0,484 \text{ mA/cm}^2$ et $V_{OC} = 0,39 \text{ V}$ dans le cas de cellule classique.

La conclusion que l'on peut en tirer est une nette amélioration de la durée de vie de la cellule élaborée avec le design encapsulant, de près d'un facteur 36, due à la réduction de la pénétration de l'humidité à travers les parois latérales de la couche active vers la couche organique. Une telle amélioration devrait pouvoir limiter de façon significative les pré-requis de perméabilité des couches encapsulantes et ainsi diminuer significativement le prix de revient des cellules solaires organiques. D'autre part cette étude nous a permis d'estimer grossièrement la part respective des diffusions à travers l'aluminium et à travers les parois latérales. Cette diffusion est 1,5 fois plus élevée au niveau des parois latérales qu'au niveau des porosités de la cathode.

IV.4. Conclusion

La structure encapsulante est pénalisée par la résistance de contact du fait de la dissipation au niveau du doigt d'acheminement de l'anode.

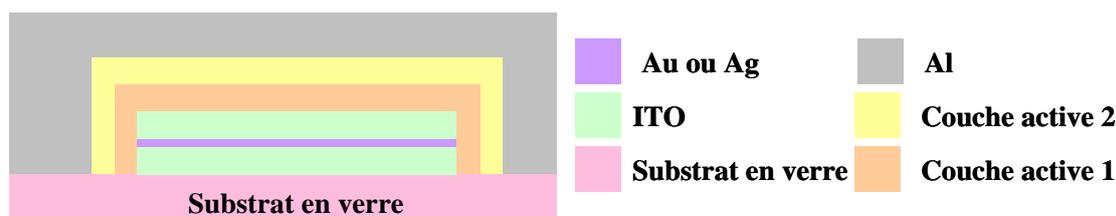


figure V-18: Vue en coupe de la structure finale d'encapsulation.

Cet effet peut être minimisé par l'emploi d'une anode tri-couche de très haute conductivité ITO/Métal/ITO (figure V-18) où le métal est de l'or ou de l'argent. ITO(30 nm)-Au(20 nm)-ITO(30 nm) et ITO(30 nm)-Ag(11 nm)-ITO(30 nm) réduisent la puissance dissipée de plus 83% et 92% respectivement par rapport à une simple anode d'ITO. Enfin, la structure encapsulante améliore la durée de vie des cellules photovoltaïques organiques à l'air libre sous illumination continue plus de 36 fois par rapport à la cellule sans encapsulation.

V. Effet de couche tampon sur le vieillissement des cellules photovoltaïques organiques

La structure encapsulante minimise la diffusion de l'oxygène et de l'humidité à travers les parois latérales de la couche active. Mais la structure encapsulante n'empêche pas la diffusion des atomes d'aluminium vers la couche active organique durant le dépôt thermique de la cathode ou les réactions de l'aluminium avec la couche active durant le processus de vieillissement (voir chapitre I). La seule solution pour éviter la dégradation intrinsèque au niveau de la cathode est d'insérer une couche tampon entre la couche organique et cette cathode pour :

- améliorer le contact aluminium/couche organique;
- éviter la réaction entre les atomes d'aluminium et les molécules de la couche organique [18,19] ;
- protéger la couche organique des atomes chauds d'aluminium durant le dépôt thermique [20] ;
- améliorer la performance de ces cellules en termes de vieillissement.

V.1. Couche tampon : Alq3

Les couches tampon insérées entre la cathode et la couche de C_{60} sont souvent appelées couches de blocage des excitons (d'acronyme anglais EBL pour exciton blocking layer), alors que ce n'est en général pas la première fonctionnalité de cette couche. Elle permet avant tout le transport des charges de la couche active vers l'électrode et permet aussi de protéger cette couche active des réactions entre l'aluminium et le C_{60} [21]. Toutefois la BCP cristallise très vite et dégrade l'interface couche-active cathode lors du fonctionnement des cellules à l'air libre. Nous avons essayé de remplacer cette couche de BCP par une couche d'Alq3 qui elle aussi devrait permettre le blocage des excitons et l'extraction des électrons par la cathode, comme cela a déjà été démontré par Song et al [22]. Le schéma de bande d'une cellule avec cette couche tampon est donné figure V-19, ainsi que celui d'une cellule avec une couche tampon BCP pour comparaison. A priori la fonctionnalité de blocage des excitons est assurée si le gap optique de la couche EBL est supérieur à celui du C_{60} [23], ce qui est le cas pour la BCP et pour l'Alq3 (2,2 eV par rapport à 1,7 eV pour le C_{60}).

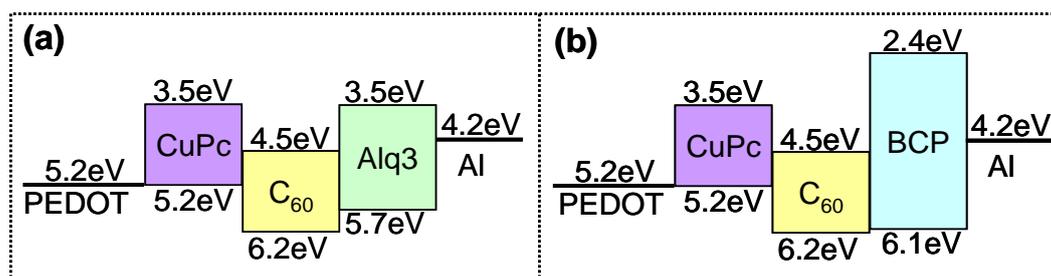


figure V-19: Régime de bande plate de la structure (a) ITO/PEDOT:PSS/CuPc/Alq3/Al, (b) ITO/PEDOT:PSS/CuPc/BCP/Al.

V.1.1. Caractérisation I(V) sous boîte à gants

Nous avons réalisé quatre cellules photovoltaïques organiques sans encapsulation avec la structure ITO(visionTeck)/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(25 nm)/ C_{60} (40 nm)/Alq3(X nm)/Al(100 nm), avec une surface de la couche active de 25 mm². Nous avons fait varier l'épaisseur de l'Alq3 entre 0 et 8 nm pour étudier l'influence de l'Alq3 sur les paramètres photovoltaïques et sur la durée de vie de ces cellules.

Les caractéristique J(V) de ces cellules dans la boîte à gants sous atmosphère contrôlée (≈ 1 ppm O₂ et \approx ppm H₂O) et sous éclairement AM1.5 de 100 mW/cm² sont représentées dans la figure V-20. Les paramètres photovoltaïques extraits de la figure V-20 sont portés dans le tableau V-7.

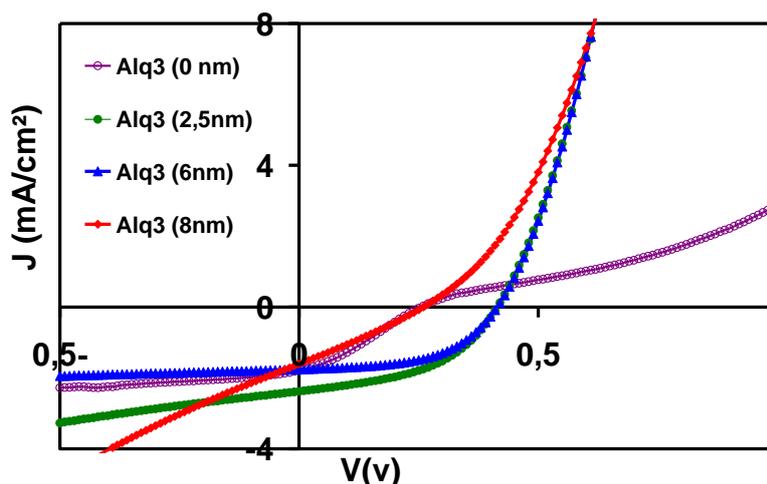


figure V-20: Caractéristique $J(V)$ sous éclairage AM1.5 de 100 mW/cm^2 de la structure ITO/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(25 nm)/C₆₀(40 nm)/Alq3(Xnm)/Al avec $X = 0, 2,5, 6, 8 \text{ nm}$.

La caractéristique $J(V)$ de la cellule sans couche tampon (figure V-20) montre qu'il y a un effet « contre diode », cet effet étant dû à la pénétration des atomes d'aluminium chaud durant la métallisation de la couche active. Ceux-ci réagissent par la suite avec les molécules de C₆₀ en détruisant l'interface C₆₀/Al, ce qui entraîne une résistance série importante (1428 Ω). Cette grande résistance série peut provoquer une accumulation de charges négatives près de la cathode, créant ainsi un déséquilibre des charges dans la couche active, leur recombinaison entraînant la diminution de la résistance shunt et la densité de courant de court-circuit ($J_{CC} = 1,787 \text{ mA/cm}^2$). La tension en circuit ouvert ($V_{OC} = 0,26 \text{ V}$) bien évidemment diminuée par cette forte résistance série et le faible facteur de forme ($FF = 0,292$) entraîne un modeste rendement ($\eta_e = 0,143 \%$).

| Alq3 (nm) | η_e (%) | FF | V_{CO} (V) | J_{CC} (mA/cm ²) | R_S (Ω) | R_{Sh} (Ω) |
|-----------|--------------|-------|--------------|--------------------------------|--------------------|-----------------------|
| 0 | 0,143 | 0,292 | 0,26 | 1,787 | 1428 | 1250 |
| 2,5 | 0,485 | 0,46 | 0,42 | 2,383 | 176 | 2436 |
| 6 | 0,412 | 0,53 | 0,42 | 1,758 | 191 | 8017 |
| 8 | 0,362 | 0,275 | 0,26 | 1,606 | 495 | 750 |

tableau V-7 : Paramètres photovoltaïques extraits des courbes $J(V)$.

Les trois autres cellules ne montrent pas d'effet contre diode grâce à la couche tampon qui empêche le contact direct couche active/aluminium. Leurs paramètres photovoltaïques dans le tableau V-7 montrent clairement une augmentation de rendement de conversion en puissance due à l'augmentation de la densité de courant de court-circuit qui atteint $2,4 \text{ mA/cm}^2$ dans le cas de la couche d'Alq3 la plus mince (2,5 nm), cette cellule présentant la résistance série la plus faible (176 Ω) et la résistance shunt la plus élevée (2436 Ω).

La résistivité de l'Alq3 est importante ce qui explique la diminution du rendement au fur et à mesure que l'épaisseur de cette couche (et donc la résistance série des cellules)

augmente ainsi que cela est montré par Feng et al. [24]. Du point de vue des performances des cellules la couche tampon Alq3 présente donc un effet bénéfique pour autant que son épaisseur reste relativement faible, comme l'a montré également Hojeij [3,4] dans le cas de la couche de BCP.

V.1.2. Evolution des Caractéristiques photovoltaïques au cours du temps et à l'air libre

La figure V-21 montre l'évolution des paramètres photovoltaïques (résistance série, densité de courant de court-circuit, rendement normalisé et facteur de remplissage) en fonction du temps et sous illumination continue (AM1.5 de 100 mW/cm²) des cellules avec différentes épaisseurs d'Alq3 mesurées à l'air libre et sans encapsulation.

L'augmentation rapide de la résistance série en fonction de temps (figure V-21-a-) dans le cas d'une fine couche tampon (2,5 nm) est due à la pénétration de O₂ et H₂O à travers la cathode d'aluminium et les parois latérales de la couche active qui provoque la dégradation de l'interface couche active/aluminium. L'augmentation de l'épaisseur de la couche tampon Alq3 de 2,5 nm à 8 nm retarde cette diffusion et ralentit la dégradation de la résistance série, celle-ci se stabilisant au cours du temps pour l'épaisseur la plus importante.

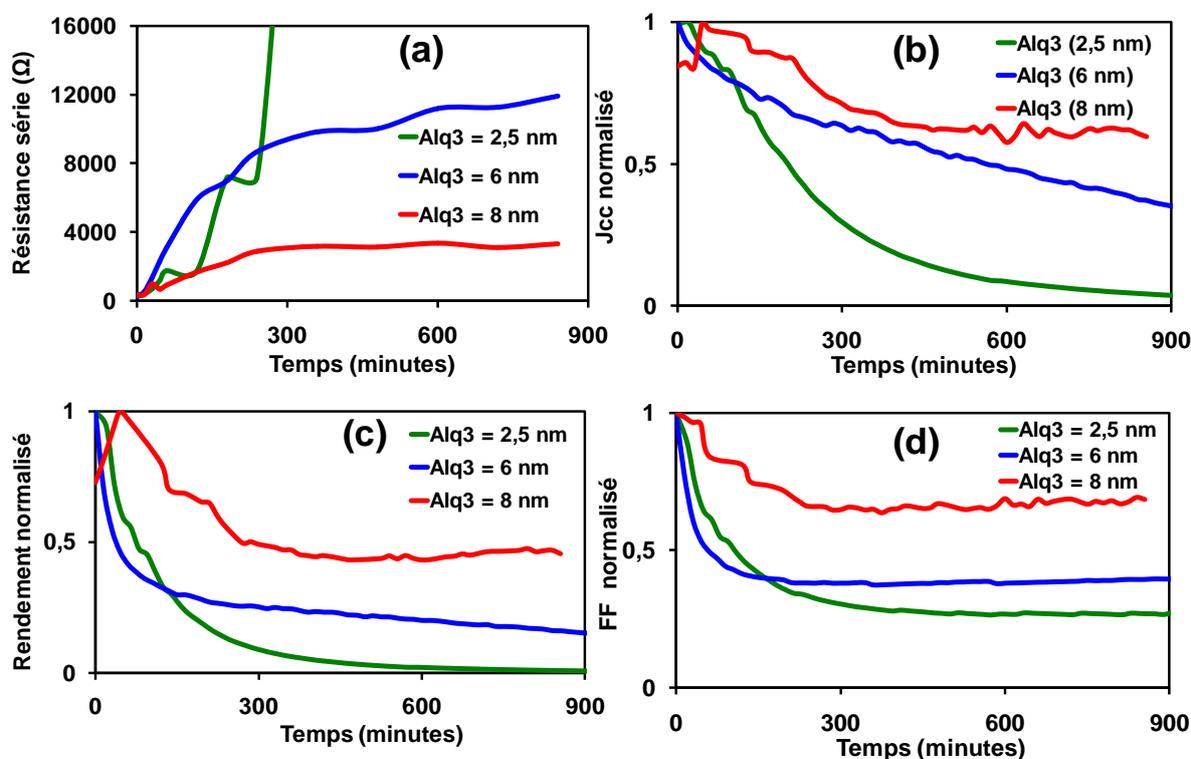


figure V-21 : Evaluation des paramètres photovoltaïques en fonction de temps sous illumination continue pour les trois cellules avec couche tampon Alq3 de différente épaisseur.

La densité de courant de court-circuit (J_{CC}) (figure V-21-b-) et le facteur de re (FF) (figure V-21-d-) décroissent rapidement dans le cas de la couche tampon la plus fine (2,5 nm) par rapport aux autres couches d'Alq3 plus épaisses (6 et 8 nm).

Pour un temps supérieur à 300 minutes et pour l'épaisseur de 8 nm d'Alq3, la stabilisation au cours du temps de la densité de courant de court-circuit et du facteur de forme provoque également une stabilité du rendement de conversion (figure V-21-c-). Après 14 heures sous éclairage continu à l'air libre, les cellules avec une épaisseur de couche tampon de 2,5 nm, 6 nm et 8 nm d'Alq3 perdent respectivement plus de 99%, 84% et 55% de la valeur de leur rendement initial.

En conclusion, la durée de vie sous illumination (le temps nécessaire pour la diminution du rendement η_c à 50% de sa valeur initiale) d'une cellule avec une couche tampon de BCP en présence de l'humidité ne dépasse pas une heure (voir § II), alors qu'elle dépasse 300 minutes dans les mêmes conditions avec une épaisseur de 8 nm d'Alq3. Ce matériau est plus stable que le BCP en présence de l'oxygène et de l'eau [2,25,26]. L'augmentation de l'épaisseur de la couche tampon Alq3 ralentit l'exposition de la couche de C_{60} aux molécules d' O_2 et H_2O qui diffusent par les porosités de la cathode, provoquant une plus grande stabilité des paramètres photovoltaïques à l'air libre. Toutefois, si l'on compare les deux cellules avec une même épaisseur de couche tampon de 2,5 nm, l'une en BCP (voir § II, figure V-3) et l'autre en Alq3, on ne constate pas d'amélioration notable de la durée de vie. Le fait que l'Alq3 soit un transporteur d'électrons favorise l'insertion d'une couche plus épaisse que celle de BCP, avec toutefois un compromis à optimiser entre la durée de vie (améliorée par l'augmentation de l'épaisseur de la couche tampon) et les performances de la cellule (qui diminuent très vite avec l'augmentation de l'épaisseur de cette couche).

V.2. Couche tampon : TPBI

Dans ce paragraphe nous avons remplacé le BCP ou l'Alq3 par le TPBI (1,3,5-tris(2-N-phenylbenzimidazolyl) benzène). Les bandes HOMO et LUMO du TPBI sont placées à 6,2 eV et 2,7 eV respectivement par rapport au niveau du vide (figure V-22) [27,28].

La bande interdite du TPBI est donc appropriée pour faire de ce matériau une couche de blocage des excitons entre la couche de C_{60} et la cathode Al dans les cellules solaires à hétérojonctions (gap supérieur à celui du C_{60} , couche transparente par rapport au spectre utile de la cellule). Selon Wu et al. la couche de TPBI diminue la dissociation des excitons

provenant de la couche active vers la cathode et elle réduit la diffusion d'atomes d'aluminium de la cathode vers le couche organique [29].

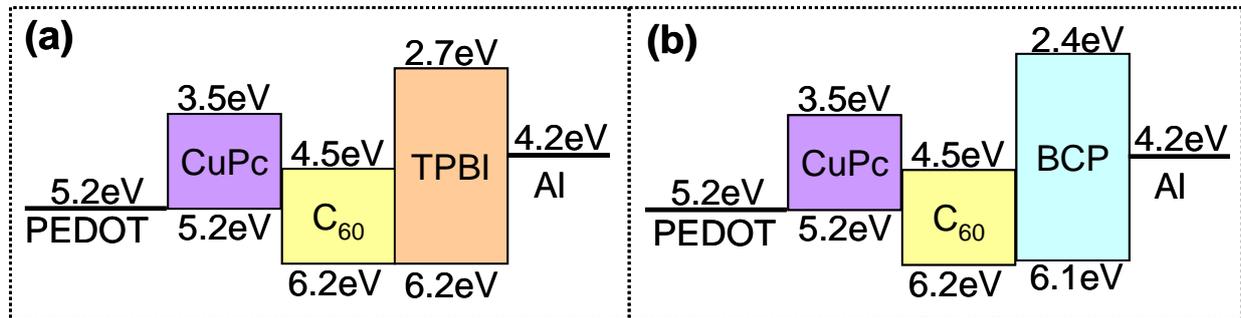


figure V-22: Régime de bande plate de la structure (a) ITO/PEDOT:PSS/CuPc/TPBI/Al, (b) ITO/PEDOT:PSS/CuPc/BCP/Al.

V.2.1. Caractérisation $J(V)$ en boî à gants

Nous avons réalisé trois cellules photovoltaïques organiques sans encapsulation de type hétérojonction, avec une surface de couche active de 25 mm², et de structure ITO(visionTeck)/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(25 nm)/C₆₀(40 nm)/TPBI(x nm)/Al(100 nm) où x est l'épaisseur de TPBI qui prend les valeurs 2,5 nm, 6 nm et 8 nm. L'objectif est de trouver un compromis entre les performances de ces cellules et leur durée de vie en faisant varier l'épaisseur de la couche tampons TPBI.

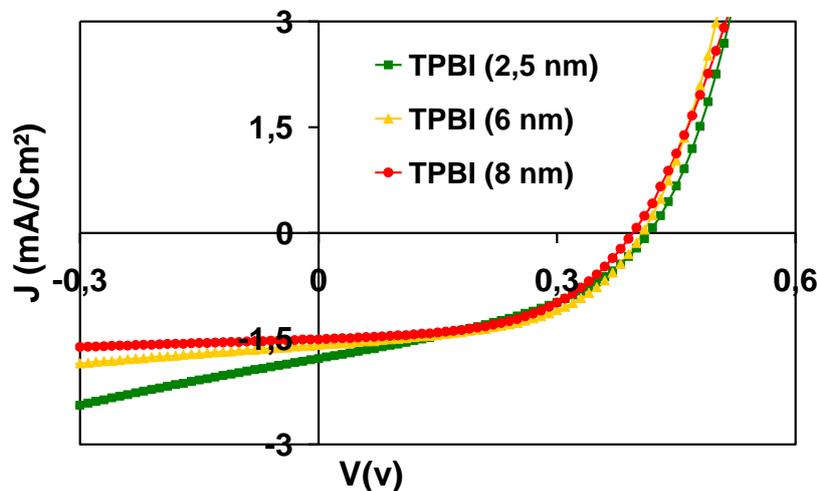


figure V-23: Caractéristique $J(V)$ sous éclairement AM1.5 de 100 mW/cm² de la structure ITO/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(25 nm)/C₆₀(40 nm)/TPBI(Xnm)/Al avec X = 2.5, 6 et 8 nm.

| TPBI (nm) | η_e (%) | FF | V _{CO} (V) | J _{CC} (mA/cm ²) | R _S (Ω) | R _{Sh} (Ω) |
|-----------|--------------|-------|---------------------|---------------------------------------|--------------------|---------------------|
| 2,5 | 0,315 | 0,4 | 0,42 | 1,783 | 243 | 2051 |
| 6 | 0,349 | 0,508 | 0,41 | 1,589 | 205 | 4705 |
| 8 | 0,325 | 0,511 | 0,40 | 1,511 | 247 | 1538 |

tableau V-8 : Paramètres photovoltaïques extraits des courbes $J(V)$.

Les caractéristiques $J(V)$ de ces cellules mesurées dans la boîte à gants sous éclairage AM1.5 de 100 mW/cm^2 sont représentées figure V-23. Les paramètres photovoltaïques extraits de ces courbes sont reportés dans le tableau V-8.

En toute généralité les caractéristiques $J(V)$ sous illumination présentent de meilleurs paramètres photovoltaïques que dans le cas de la couche tampon Alq3. Il semble que l'épaisseur de TPBI a beaucoup moins d'influence sur la résistance série qui reste autour de 200 à 250 Ω . Le transport des électrons doit probablement être plus favorable dans cette couche que dans le cas de l'Alq3 et de la BCP. Afin de vérifier cette hypothèse nous avons évalué la valeur de la conductivité de l'Alq3 et de TPBI. Ces valeurs de conductivité sont faibles et ne sont pas mesurables par la méthode des 4 pointes. Nous avons donc réalisé deux structures identiques ITO/160 nm X/Al où X est respectivement une couche d'Alq3 ou de TPBI. La conductivité est déduite de mesures capacitives en tenant compte de la géométrie des structures. Il s'agit de l'interpolation à $\omega = 0$ de pertes diélectriques. Nous avons trouvé les valeurs de $1,5 \cdot 10^{-9} \text{ S/m}$ et $1,33 \cdot 10^{-8} \text{ S/m}$ pour Alq3 et TPBI respectivement. Nous avons donc bien une conductivité de TPBI 10 fois supérieure à celle de l'Alq3, ce qui est bien confirmé par l'allure des caractéristiques $I(V)$ et la faible résistance série qui est beaucoup moins tributaire de l'épaisseur de la couche tampon. Ainsi la densité de courant de court-circuit (J_{CC}) ne diminue que de $1,8 \text{ mA/cm}^2$ à $1,5 \text{ mA/cm}^2$ en passant de la couche tampon la plus mince (2,5 nm) à la plus épaisse (8 nm). De ce fait le rendement de conversion en puissance (η_e) ne varie que faiblement en fonction de l'épaisseur de TPBI.

V.2.2. Caractérisation photovoltaïque à l'air libre en fonction du temps

Nous avons relevé l'évolution de la caractéristique $J(V)$ des cellules précédentes toutes les 15 minutes pendant plus de 900 minutes à l'air libre et sous éclairage continu AM1.5 de 100 mW/cm^2 :

La figure V-24 montre les variations de la résistance série et du rendement de conversion en fonction du temps. La résistance série (R_S) dans le cas de la couche de TPBI la plus mince (2,5 nm) présente une augmentation significative de sa valeur en fonction de temps : après 300 minutes de fonctionnement elle atteint 16 $\text{K}\Omega$ (figure V-24-a-). L'évolution de la R_S des deux autres cellules (6 nm et 8 nm de TPBI) montre une forte augmentation pendant les deux premières heures de fonctionnement (jusqu'à 3,5 $\text{K}\Omega$). Passé ce cap de dégradation rapide, la R_S devient presque stable (autour de 4,5 $\text{K}\Omega$ après 14 heures) dans le

cas de la couche épaisse de TPBI (8 nm) ou subit une augmentation plus lente en fonction de temps ($\approx 9 \text{ K}\Omega$ après 14h) dans le cas de la couche moyenne de TPBI (6 nm).

On peut conclure que le temps pour que l'oxygène et l'eau pénètrent à travers la cathode d'aluminium et les parois latérales de la couche active augmente avec l'épaisseur de la couche TPBI.

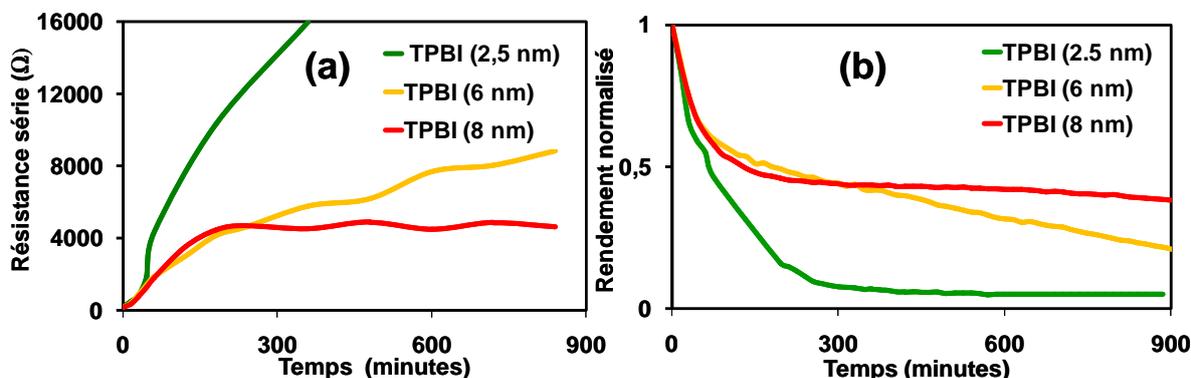


figure V-24: Evaluation des paramètres photovoltaïques en fonction de temps sous illumination continue pour les trois cellules de couche tampon TPBI de différente épaisseur (a) résistance carrée et (b) rendement normalisé.

La figure V-24-b- montre que les cellules d'épaisseur 2,5 nm, 6 nm et 8 nm de TPBI ont perdu plus de 90%, 80% et 60% de la valeur initial de leur rendement après respectivement 255, 840 et 900 minutes de fonctionnement à l'air libre et sous illumination. Toutefois il est encourageant de noter que le rendement reste relativement stable après la première phase rapide de dégradation des deux premières heures de fonctionnement dans le cas de la couche la plus épaisse de TPBI. Cette évolution se rapproche de celle du vieillissement d'une cellule sous boîte à gants observé au § II, comme l'attestent l'évolution du rendement et de la résistance série. Nous pouvons en conclure que le mécanisme de dégradation le plus important pour ces cellules reste encore celui des interfaces (cinétique de dégradation rapide) alors que la détérioration lente de la couche active par l'oxygène et l'eau semble moins sensible pour ces cellules.

Le TPBI est plus stable que le BCP [29] : alors que la durée de demi-vie de la cellule réalisée avec une couche tampon de BCP ne dépasse pas 60 minutes en fonctionnement à l'air libre, cette durée de demi-vie des cellules avec 6 ou 8 nm de TPBI dépasse 200 minutes dans les mêmes conditions de fonctionnement.

V.3. Conclusion

Nous avons montré dans nos tests de durée de vie que nos cellules photovoltaïques organiques perdent 30% de la valeur de leur rendement initial lors des premières 75 minutes de fonctionnement sous illumination dans une atmosphère contrôlée (≈ 1 ppm O_2 et \approx ppm H_2O) en absence de l'oxygène et de l'eau. Cette dégradation par la lumière, qui affecte essentiellement la qualité de l'interface couche active /électrode devient négligeable après une heure de fonctionnement par rapport au mécanisme de dégradation plus lent de la couche active par l'oxygène et la vapeur d'eau.

L'évolution des paramètres photovoltaïques en fonctions du temps pour les cellules ayant une couche tampon d'Alq3 ou de TPBI montrent que :

- Alq3 et TPBI sont plus stables que le BCP en présence de l' O_2 et H_2O .
- La stabilité des cellules augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche tampon.
- Les cellules avec les couches tampon les plus épaisses d'Alq3 (8 nm) et de TPBI (8 nm) perdent 55 % et 60% respectivement de la valeur initiale de leur rendement après 840 minutes de fonctionnement à l'air libre et sous illumination continue AM1.5 de 100 mW/cm².
- La durée de demi-vie des cellules (50% de la valeur initial de rendement) est de plus de 300 minutes et 120 minutes avec l'Alq3 (8 nm) et le TPBI (8 nm) respectivement.

D'après toutes les caractérisations sous illumination en fonction de temps, sous boîte à gants et à l'air libre, nous avons décidé de choisir une couche tampon d'Alq3 purifié (8 nm) pour la suite de notre étude. Ce choix reste toutefois tributaire d'un compromis performance/stabilité des cellules solaires et nous avons opté pour la stabilité des cellules. En effet les caractéristiques de la cellule testée avec une épaisseur de 8 nm d'Alq3 ne montraient que de modestes performances, le point dur étant la forte résistance série du dispositif, entraînant un facteur de forme très mauvais. En toute rigueur, il aurait fallu certainement ré-optimiser l'épaisseur de chaque couche dans cette cellule, les épaisseurs de couche active que nous avons utilisées relevant d'une optimisation avec 2,5 nm de BCP. Ainsi le confinement optique dans ces cellules n'est pas forcément réalisé à l'interface donneur-accepteur.

VI. Structure encapsulante métallisée par IBAD

Nous avons vu au paragraphe III que la structure encapsulante de la cathode limite la diffusion de l'oxygène et de la vapeur d'eau à travers les parois latérales de la couche active. Toutefois une part importante cette diffusion (environ 40 % selon notre grossière estimation établie en comparant les cinétiques de dégradation des cellules avec ou sans architecture de cathode encapsulante) reste non éliminée, à travers les porosités de la cathode. Pour y remédier la couche tampon d'Alq3 (8 nm) peu constituer une alternative en retardant l'insertion de ces impuretés dans la couche active. Une étude antérieure [30] montre que la métallisation assistée par la technique IBAD (Ion Beam Assisted Deposition) améliore la durée de vie des OLEDs et des cellules photovoltaïques. Les collisions des ions Ar⁺ (argon) avec les atomes d'aluminium pendant la métallisation permet à ces derniers d'acquérir de l'énergie cinétique. De ce fait, la diffusion latérale en surface des adatoms d'aluminium favorise la nucléation de la couche en croissance. Les collisions permettent de plus de densifier la cathode, ce qui réduit la formation des microporosités et par la suite la pénétration des molécules d'O₂ et d'H₂O par ces microporosités.

L'étude suivante consiste à comparer des cellules avec ou sans cathode auto-protectrice, avec ou sans couche tampon Alq3 (8 nm) et avec ou sans assistance ionique du dépôt de la cathode par la technique IBAD.

Nous avons réalisé les quatre cellules A, B, C et D avec les mêmes conditions de dépôt de couches organiques. Les quatre cellules ont une surface de 25 mm² et la structure de la couche active est ITO/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(25 nm)/C₆₀(40 nm)/BCP(2,5 nm) sauf la cellule « A » pour laquelle nous avons changé la couche tampon BCP(2,5 nm) par Alq3 :

- Cellule « A » : ITO(30nm)/Au(20 nm)/ITO(30 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(25 nm)/C₆₀(40 nm)/Alq3(8 nm)/Al(80 nm vierge + 20 nm assisté) avec encapsulation.
- Cellule « B » : ITO/ PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(25 nm)/C₆₀(40 nm)/BCP(2,5 nm)/Al(60 nm vierge + 40 nm assisté) sans structure encapsulante
- Cellule « C » : ITO/ PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(25 nm)/C₆₀(40 nm)/BCP(2,5 nm)/Al(100 nm), Métallisation thermique sous vide et sans assistance.

- Cellule « D » : ITO(30nm)/Au(20 nm)/ITO(30 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(25 nm)/C₆₀(40 nm)/BCP(2,5 nm)/Al(100 nm), Métallisation sans assistance et avec encapsulation.

Les cellules « A » et « D » sont encapsulées, mais la cellule « A » est métallisée dans le bâti d'IBAD avec deux couches d'aluminium : une couche d'aluminium vierge (80 nm) pour éviter la pénétration des ions Ar⁺ dans la couche active et une deuxième couche d'aluminium déposé avec l'assistance ionique sur 20 nm. Les paramètres du faisceau d'ions Ar⁺ sont une énergie de 100 eV, avec une densité de courant de 7,4 μA/cm².

Les cellules « B » et « C » ne sont pas encapsulées, mais la cellule « C » est métallisée dans la bâti d'évaporation sous vide (10⁻⁶ mbar), tandis que la cellule « B » est métallisée dans le bâti d'IBAD, avec deux couches d'aluminium : 60 nm sans assistance et 40 nm déposés avec l'assistance ionique. Les paramètres du faisceau d'ions Ar⁺ sont une énergie de 600 eV, avec une densité de courant de 23 μA/cm².

VI.1. Caractérisation J(V) sous boîte à gants

Le premier test de ces quatre cellules est fait en boîte à gants sous atmosphère d'azote contrôlée (≈ 1 ppm O₂ et ≈ 1 ppm H₂O), les caractéristiques J(V) des ces cellules sous éclairciment AM1.5 de 100 mW/cm² sont représentées figure V-25. Les paramètres photovoltaïques extraits des courbe J(V) sous éclairciment sont reportées dans le tableau V-9.

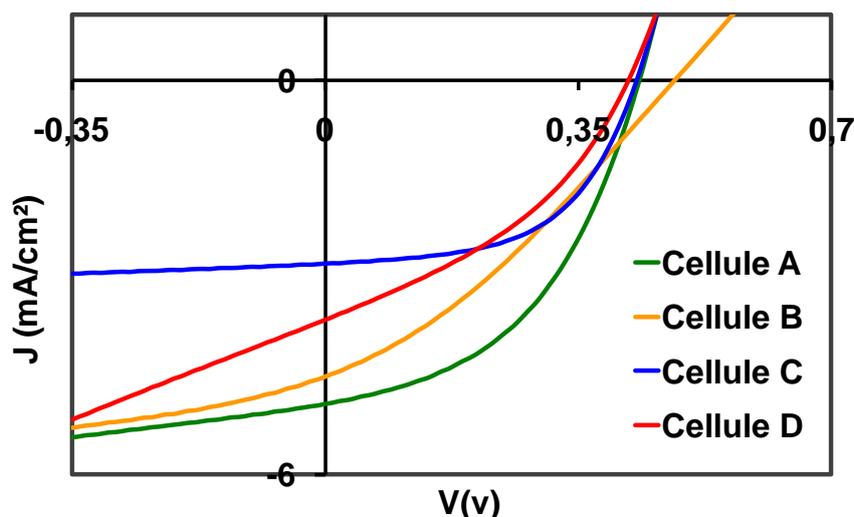


figure V-25: Caractérisations J(V) sous éclairciment AM1.5 de 100 mW/cm² des quatre cellules réalisées : Cellule A) cathode encapsulante + couche tampon Alq3 (8nm) + Al(80 nm vierge + 20nm assisté), Cellule B) sans encapsulation + Al(60 vierge + 40 assisté), Cellule, C) sans encapsulation + métallisation classique et cellule D) cathode encapsulante + métallisation classique.

| | η_e (%) | FF | V_{CO} (V) | J_{CC} (mA/cm ²) | R_S (Ω) | R_{Sh} (Ω) |
|-----------|--------------|-------|--------------|--------------------------------|--------------------|-----------------------|
| Cellule A | 1,039 | 0,455 | 0,44 | 4,927 | 102 | 1904 |
| Cellule B | 0,726 | 0,312 | 0,49 | 4,507 | 325 | 975 |
| Cellule C | 0,715 | 0,541 | 0,45 | 2,794 | 114 | 5333 |
| Cellule D | 0,606 | 0,376 | 0,42 | 3,646 | 170 | 919 |

tableau V-9 : Paramètres photovoltaïques extraits des courbes $J(V)$ de ces quatre cellules Avec/sans encapsulation et avec/sans assistance.

Il faut noter que dans cette étude nous avons utilisé le facteur de décalage (Mismatch factor) pour calibrer l'intensité lumineuse du simulateur solaire 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 [31]. Dans le cas des cellules solaires à couche active CuPc-C₆₀, cela revient à utiliser le simulateur avec une puissance lumineuse plus élevée.

Comparaison des cellules « C » et « D » (tableau V-9) sans et avec encapsulation et sans assistance ionique (métallisation classique) : la cellule « C » sans structure encapsulante montre une résistance shunt (5333 Ω) plus élevée et une résistance série (114 Ω) plus faible du fait de la puissance dissipée dans l'anode plus faible pour la structure classique par rapport à la structure encapsulante (Cellule « C » 42 μ W et cellule « D » 88 μ W). Il s'ensuit que le facteur de forme (0,541) et le rendement (0,715%) de cette cellule sont supérieurs à ceux de la cellule encapsulée. On retrouve bien la différence de facteur de forme que nous avons notée pour ces deux cellules dans le paragraphe IV.3.

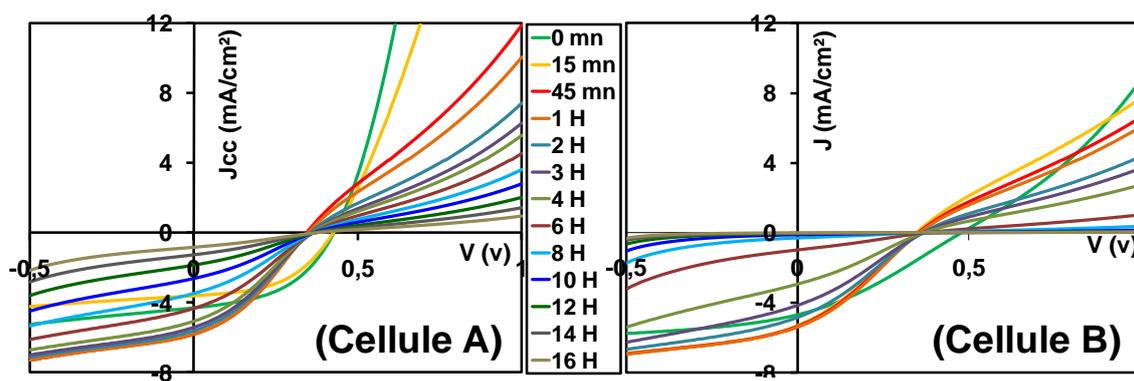
Comparaison des cellules « B » avec « C » (tableau V-9) avec et sans assistance ionique et sans encapsulation (structure classique) : elles montrent des rendements similaires (0,7%) avec des caractéristiques $J(V)$ très différentes : la plus grande densité de courant (4,5 mA/cm²) de la cellule assistée compense la faiblesse de son facteur de forme probablement due à une pénétration des ions Ar⁺ dans la couche active durant l'assistance ionique. L'obtention d'une très forte densité de courant lorsque la cathode est assistée a déjà été reportée lors d'une étude antérieure [32]. La densification de la couche d'aluminium par l'assistance ionique permet d'améliorer sensiblement l'interface couche active/cathode, ce qui ne semble pas le cas pour cette cellule qui présente une résistance série plus élevée que celle de la cellule non assistée. En effet l'énergie des ions Ar⁺ était relativement élevée (600 eV), ce qui augmente le parcours des ions dans la couche traitée. Bien qu'à cette énergie la modélisation de l'assistance ionique par le logiciel SRIM2003 montre que les ions argons et les atomes de recul issus des collisions lors de l'assistance ne sont pas sensés pénétrer de plus de 4 ou 5 nm dans la couche d'aluminium [33], la couche non assistée d'aluminium doit être assez importante, comme l'on

montré les expériences sur les OLEDs [30]. Notamment, pour de faibles épaisseurs de métallisation la croissance de la couche d'aluminium présente une structure colonnaire pouvant être responsable de la canalisation d'ions avec des parcours relativement importants. Pour éviter ce problème nous avons augmenté l'épaisseur de l'aluminium vierge de 60 nm à 80 nm, c'est-à-dire diminué l'épaisseur de la couche assistée de 40 nm à 20 nm, dans la cellule « A », et nous avons également pu réduire l'énergie des ions Ar^+ à 100 eV.

La cellule « A » avec encapsulation, avec assistance (80 nm vierge et 20nm assisté) et avec une couche tampon (Alq_3 8 nm) possède le meilleur rendement (1,04 %) malgré le problème de dissipation dans la structure encapsulante ($P_{\text{dissipé}} = 88 \mu\text{W}$). Cette cellule présente une très bonne résistance série (102 Ω), ce qui est relativement surprenant avec la géométrie de son anode. Comme pour la cellule « B » également avec une cathode assistée, la densité de courant est plus élevée (4,9 mA/cm^2).

VI.2. Caractérisation photovoltaïque à l'air libre en fonction du temps

La figure V-26 montre l'évolution des caractéristiques $J(V)$ de ces quatre cellules photovoltaïques (avec/sans encapsulation et avec/sans assistance ionique) sur une durée de 16 heures à l'air libre et sous éclairage continu (AM1.5 de 100 mW/cm^2). Les paramètres photovoltaïques issus des caractéristiques $I(V)$ sont représentés figure V-27.



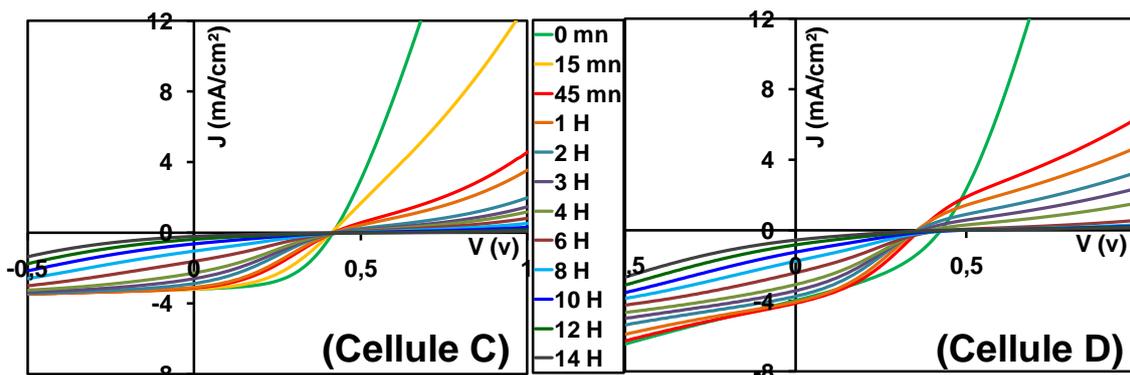


figure V-26: évaluation $J(V)$ en fonction de temps à l'air libre de quatre cellules réalisées : Cellule A) encapsulante + couche tampon Alq3 (8nm) + Al(80 nm vierge + 20nm assisté), Cellule B) sans encapsulation + Al(60 vierge + 40 assisté), Cellule C) sans encapsulation + métallisation classique et cellule D) encapsulante + métallisation classique.

L'observation des caractéristiques $J(V)$ de la figure I-25 permet de tirer les grandes lignes de leur évolution au cours du temps :

1°) Les deux cellules A et D avec les cathodes auto-protectrices montrent une décroissance de la densité de courant de court-circuit plus lente que les cellules B et C avec une géométrie classique de la cathode. L'observation de la figure V-27-b- confirme cette tendance et montre que cette décroissance est uniforme pendant toute la durée du test, contrairement aux cellules B et C pour lesquelles il y a une très forte décroissance du courant photogénéré durant les 5 premières heures (300 minutes).

2°) L'évolution de la résistance série au cours du temps (Figure I-26-a) permet de séparer les cellules en deux catégories : celles dont la résistance série augmente graduellement au cours du temps et celles dont la dégradation de cette résistance devient beaucoup plus importante après 5 heures de fonctionnement. On retrouve dans la première catégorie les deux cellules A et D avec la cathode encapsulante et les cellules B et C dans la deuxième. On peut noter toutefois que l'évolution de la dégradation de cette résistance série paraît différente de celle des tests que nous avons effectués au paragraphe II (figure V-4 comparant le vieillissement des cellules avec ou sans oxygène et vapeur d'eau): on observait plutôt une croissance rapide de R_s au début du fonctionnement, bien que la cellule C soit identique à celles des tests du paragraphe II. Cela montre probablement la difficulté de maîtriser toutes les conditions extérieures lors de ces tests de vieillissement. Toutefois la figure V-27 montre bien l'efficacité de la protection latérale de la couche active avec la cathode encapsulante.

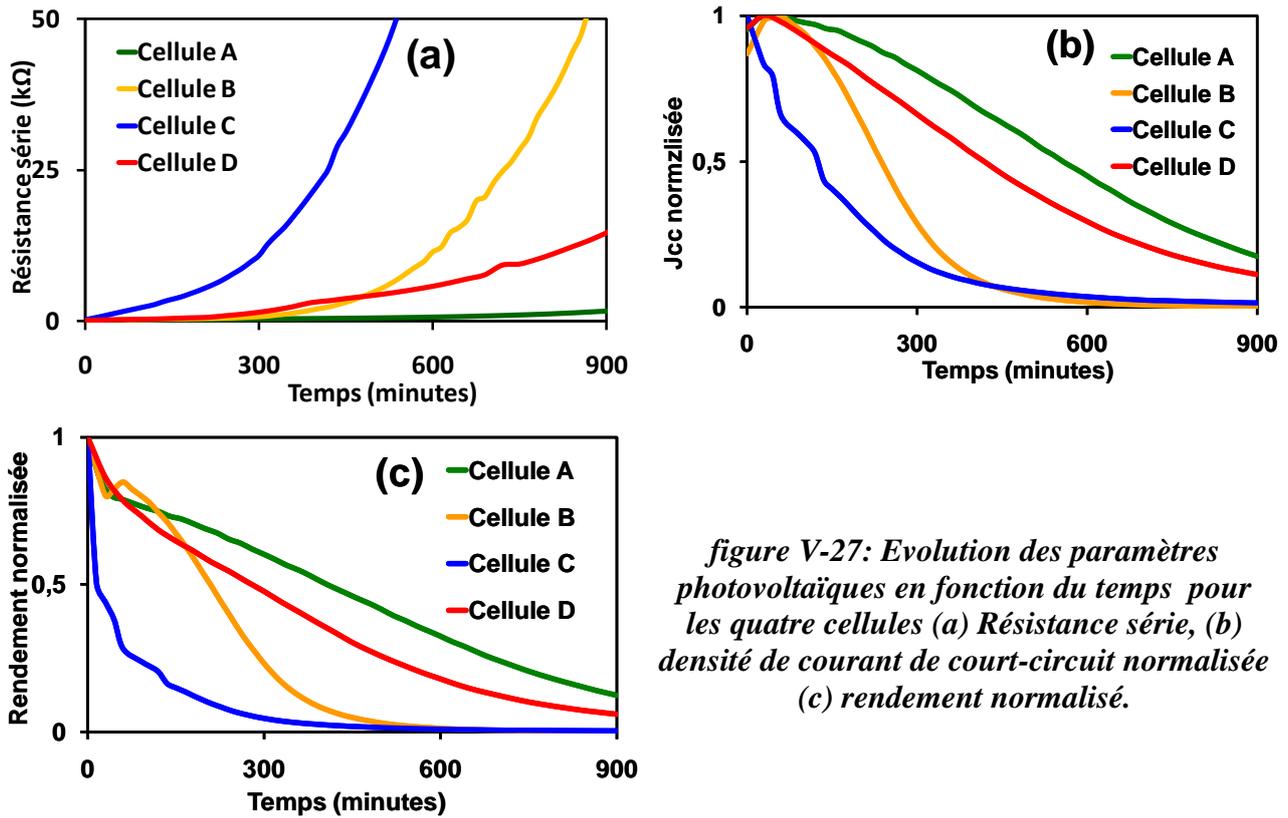


figure V-27: Evolution des paramètres photovoltaïques en fonction du temps pour les quatre cellules (a) Résistance série, (b) densité de courant de court-circuit normalisée (c) rendement normalisé.

3°) La cellule B montre une vitesse de dégradation intermédiaire entre la cellule C (cellule de référence sans encapsulation et sans assistance) et les cellules à cathode encapsulantes. L'effet bénéfique de l'assistance par faisceau d'ions de la cathode semble prépondérant durant les 5 premières heures de fonctionnement de la cellule comme le montrent les figures V-27-a-, -b- et -c-. Cela est à rapprocher du mécanisme de dégradation que nous avons supposé : la dégradation de la cathode a lieu essentiellement pendant les premières heures d'illumination. Bien évidemment, le mécanisme de vieillissement qui suit, dégradation de la couche active dans son volume par l'eau et l'oxygène, n'est pas stoppé du fait de la diffusion par les parois latérales de ces impuretés.

4°) Finalement la cellule A présente la meilleure résistance au vieillissement du fait qu'elle cumule les protections que nous avons étudiées au cours de ce chapitre : encapsulation par une cathode assistée (diminution des porosités de l'aluminium) et insertion de la couche tampon d'Alq3 qui se dégrade moins vite qu'une couche tampon de BCP.

La figure V-27-c- montre les valeurs normalisées du rendement en fonction du temps pour les quatre cellules. Les durées de vie des cellules « A », « B », « C » et « D » (temps nécessaire pour que le rendement baisse de la moitié de sa valeur initial) sont de 420 min, 210 min, 15 min et 270 min respectivement. Donc les cellules « A » (avec encapsulation, avec 20 nm d'aluminium assisté et avec la couche tampon Alq3), « B » (sans encapsulation avec 40

nm d'Al assisté), et « D » (avec encapsulation et sans assistance) augmentent la durée de vie 28 fois, 14 fois et 18 fois respectivement par rapport à la cellule « C » (cellule de référence).

Dans le paragraphe IV.3 la durée de vie de la cellule encapsulée sans assistance est de 27 heures, alors que dans cette étude la durée de vie de la cellule « A » est de 7 heures (420 min) seulement. Nous supposons que cette diminution de durée de vie (7 heures) est due à l'oxydation des matériaux organiques (CuPc et C₆₀) avant leur sublimation car il s'agissait de matériaux déjà vieux. Cela est confirmé avec la durée de vie de la cellule classique qui, dans le paragraphe IV.3 est de 45 minutes, alors qu'elle n'est ici que de 15 minutes pour la cellule « C ».

VI.3. Conclusion

La caractéristique J(V) de la cellule « A » (encapsulée avec une cathode déposée par IBAD et munie d'une couche tampon épaisse) dans la boîte à gants sous éclairage AM1.5 de 100 mW/cm² montre un rendement de 1 % meilleur que celui de la cellule encapsulée sans assistance (cellule « D »). Cette amélioration est due à la modification de la morphologie de l'interface organique/aluminium qui améliore la collecte des électrons grâce à la métallisation assistée. Toutefois cet effet bénéfique ne peut être mis en évidence que par l'emploi d'un faisceau d'ions ayant de faibles paramètres de faisceau (énergie de 100 eV), avec une couche d'aluminium non assistée relativement épaisse (80 nm) déposée au préalable.

L'étude du vieillissement à l'air libre et sous éclairage continu en fonction de temps montre pour la cellule « A », une dégradation de la résistance série plus lente que celle des autres cellules, avec en conséquence une amélioration de la durée de vie 28 fois plus grande que celle de la cellule de référence (cellule « C »). Alors que la cathode encapsulante permet de limiter la diffusion de l'O₂ et de l'eau par les parois latérales, l'assistance ionique du dépôt de cette cathode ralentit la diffusion de ces impuretés à travers la cathode elle-même (environ 40 % de la diffusion totale) par la suppression des micro-porosités de l'aluminium. De plus la couche tampon d'Alq₃ permet de protéger la couche active de toute réaction avec la cathode.

VII. Conclusion

La performance des cellules photovoltaïques organiques à hétérojonction à base de CuPc/C₆₀ est liée à la performance de la couche C₆₀ qui permet le transport des électrons vers

la cathode. La conductivité de cette couche de C_{60} , et plus particulièrement la mobilité des électrons revêt donc un aspect crucial. La conductivité de la couche de C_{60} diminue en présence d'oxygène sous illumination, ces molécules d'oxygène réagissant avec les molécules de C_{60} pour créer des états pièges dans la bande conduction de C_{60} [34]. Les molécules d'oxygène et d'eau pénètrent à travers les parois latérales de la couche active et à travers les micro-porosités de la cathode (aluminium) vers la couche organique. Ces impuretés dégradent la couche active sous éclairage et augmentent la résistivité de la couche de C_{60} durant le fonctionnement de la cellule à l'air libre.

Nous avons proposé une structure de cellule qui intercale la couche organique entre le substrat de verre et la cathode (aluminium) dans sa quasi globalité, ce qui permet de limiter la surface de la couche organique en contact avec l'air libre. Toutefois, cette architecture nécessite que l'anode comporte un doigt d'acheminement qui est nuisible à la résistance série des cellules solaires si l'on emploie un oxyde transparent conducteur de faible conductivité.

Nous avons envisagé plusieurs solutions pour limiter la puissance dissipée par l'anode. Le report de contact métallique reste difficile à réaliser d'un point de vue technologique. La solution qui a apporté les meilleurs résultats consiste à utiliser un oxyde transparent conducteur de très haute conductivité. Pour cela nous avons utilisé l'anode tri-couche ITO/métal/ITO. Nous avons réduit la puissance dissipée dans l'anode de 83% et de 92% en utilisant ITO(30 nm)/Au(20 nm)/ITO(30 nm) ou ITO(30 nm)/Ag(11 nm)/ITO(30 nm) respectivement. Nous avons montré que la cellule à architecture encapsulante de structure ITO(30 nm)/Au(20 nm)/ITO(30 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(25 nm)/ C_{60} (40 nm)/BCP(2.5 nm)/Al(120 nm) est légèrement pénalisée en terme de paramètres photovoltaïques par la puissance dissipée dans l'anode par rapport à la structure classique, mais elle augmente la durée de vie des cellules solaires d'un facteur 36.

Pendant le dépôt thermique de la cathode (Aluminium), les atomes d'aluminium pénètrent dans la couche active et réagissent avec le C_{60} en changeant sa forme structurale [18,35]. L'utilisation d'une couche tampon, outre sa fonctionnalité de couche de blocage des excitons, empêche ce type de réaction et améliore la performance et la durée de vie des cellules solaires organique. Nous avons montré au cours de cette étude que :

La performance des cellules photovoltaïques est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche tampon, car une couche tampon épaisse pénalise fortement la résistance série des cellules du fait qu'elle est peu conductrice.

La durée de vie des cellules augmente proportionnellement à l'épaisseur de la couche tampon car elle ralentit la pénétration de l'oxygène et de l'eau à travers les joints de grains de l'aluminium.

La durée de demi-vie (50% de la valeur initiale du rendement) est de plus de 300 minutes pour la couche tampon en Alq₃ (8 nm) et de 120 minutes pour la couche tampon en TPBI (8 nm).

Nous avons finalement effectué quelques essais de dépôts de la cathode assistés par faisceaux d'ions. Cette technique permet de densifier la couche d'aluminium et d'y supprimer les micro-porosités par où diffuse l'oxygène. L'emploi de cette seule technique permet d'augmenter 14 fois la durée de vie de notre cellule de référence. En combinant le dépôt de la cathode par IBAD et l'utilisation de l'architecture de cellule à cathode auto-protectrice, cette durée de vie est aussi augmentée d'un facteur 18. Toutefois peu d'essais ont été réalisés par cette méthode suite à de nombreuses difficultés expérimentales liées au type de creuset d'évaporation dans le bâti d'IBAD. De plus, celui-ci n'est pas inséré dans la boîte à gants et le transfert des échantillons vers ce bâti est certainement pénalisant au niveau de la qualité de l'interface couche active-cathode. L'insertion de ce bâti est actuellement en préparation au laboratoire.

Finalement nous avons montré au cours de ce chapitre que le travail sur la stabilité même des cellules, sans encapsulation externe, pouvait apporter des résultats encourageants. La suite logique de ce travail sera l'étude du vieillissement de cellules solaires organiques comportant les plus-values que nous leur avons apportées (architecture encapsulante, procédé de dépôt par IBAD, couches tampon) avec un système d'encapsulation externe. D'autre part ces études ont été menées essentiellement dans le cas de cellules solaires à base de petites molécules. Il est en effet plus commode de contrôler la géométrie des couches organiques obtenues par dépôts sous vide. Afin de pouvoir réaliser des géométries de cellules encapsulantes dans le cas des couches actives polymères, l'étude de la gravure de ces couches devra être entreprise. Outre le travail sur la cathode, les cellules polymères pourront aussi bénéficier de l'apport de couches tampons reconnues pour leur stabilité, notamment des couches d'oxyde de titane obtenues par voie sol-gel.

VIII. Référence bibliographiques du « CHAPITRE V »

- 1- P. Peumans, S.R.Forrest, Applied Physics Letters, 79 (2001), 126.
- 2- S. Heutz, P. Sullivan, B.M. Sanderson, S.M. Schultes, T.S. Jones, Solar Energy Materials & Solar Cells 83 (2004) 229–245.
- 3- M.Schaer, F.Nüesch, D.Berner, W.Leo, et L.Zuppiroli, Adv. Funct. Mater. 11 (2001), 116.
- 4- P. Sullivan, T.S. Jones, Organic Electronics 9 (2008) 656–660.
- 5- K. Kawano, R. Pacios, D. Poplavskyy, J. Nelson, D. D.C. Bradley, J. R. Durrant, Solar Energy Materials & Solar Cells 90 (2006) 3520–3530.
- 6- K. Norrman, N.B. Larsen, F.C. Krebs, Solar Energy Materials & Solar Cells 90 (2006) 2793–2814.
- 7- B. RATIER, J. M. NUNZI, A. MOLITON, M.CHAKAROUN: « *Structure de cellules solaires limitant leur vieillissement* », brevet déposé à l'INPI publié sous le numéro international WO 2010/010254 A1, 28-01-2010.
- 8- M. Chakaroun, B. Ratier, A. Moliton, W. Hojeij, M. Aubourg, IEEE, Tools for Engineering Applications, 5227913, (2009) 427-431.
- 9- W. Hojeij, Thèse d'université de limoges numéro 44-2007.
- 10- B. Ratier, W. Hojeij, B. Lucas, and A. Moliton, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 36, 289-294 (2007).
- 11- M.Chakaroun, B. Lucas, B. Ratier, C. Defranoux, J.P. Piel, M. Aldissi, Thin Solid Films 518 (2009) 1250–1253.
- 12- P. Peumans, A. Yakimov, S.R. Forrest, J. Appl. Phys., 93 (2003) 3693.
- 13- A.Hamed, Y.Y.Sun, Y.K.Tao, R.L.Meng, P.H.Hor, Phys. Rev. B 47 (1993) 10873.
- 14- K. Norrman, F.C. Krebs, Solar Energy Materials & Solar Cells 90 (2006) 213–227.
- 15- Q. Zhou, R. D. Gould, Thin Solid Films, Volume 317, Issues 1-2, 1998, Pages 432-435.
- 16- H. Ding, Y. Gao, J. Appl. Phys. 102, 043703 (2007).
- 17- F. Monestier, J.J.Simon, Ph.Torchio, L.Escoubas, B.Ratier, W.Hojeij, B. Lucas, A. Moliton, M.Cathelinaud, C.Defranoux, F.Flory, Applied Optics, 47 (2008) 251-256.

-
- 18- J. Nishinaga, T. Aihara, H. Yamagata, Y. Horikoshi, *Journal of Crystal Growth* 278 (2005) 633–637.
 - 19- M. Lijgdlund and J. L. Brkdas, *J. Chem. Phys.*, 101 (2004), 4357.
 - 20- G.Greczynski, M.Fatlman, W.R.Salaneck, *J. Chem. Phys.* 113 (2000), 2407.
 - 21- M. Vogel, S. Doka, Ch. Breyer, M. Ch. Lux-Steiner, K. Fostiropoulos, *Appl. Phys. Lett.* 89, 163501 (2006);
 - 22- Q.L. Song, F.Y. Li, H. Yang, H.R. Wu, X.Z. Wang, W. Zhou, J.M. Zhao, X.M. Ding, C.H. Huang, X.Y. Hou, *Chemical Physics Letters* 416 (2005) 42–46.
 - 23- P. Peumans, A. Yakimov, S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.*, Vol. 93, No. 7, 1 April 2003, pp3693-3723
 - 24- Z. Feng, Y. Hou, D. Lei, *R. Energy*, 35 (2010) 1175–1178.
 - 25- Q.L. Song, F.Y. Li, H. Yang, H.R. Wu, X.Z. Wang, W. Zhou, J.M. Zhao, X.M. Ding, C.H. Huang, X.Y. Hou, *Chemical Physics Letters* 416 (2005) 42–46.
 - 26- Q. L. Song, M. L. Wang, E. G. Obbard, X. Y. Sun, X. M. Ding, and X. Y. Hou, C. M. Li, *APPLIED PHYSICS LETTERS* 89, 251118 (2006)
 - 27- Z. Gao, C. S. Lee, I. Bello, S. T. Lee, R.M. Chen, T.Y. Luh, J. Shi, C. W. Tang, *APPLIED PHYSICS LETTERS*, V 74 N 6 (1999) 865 – 867.
 - 28- L.F. Cheng, L.M. Hung, X.M. Ding, Z.Q. Gao, C.S. Lee, S.T. Lee, *Displays* 21 (2000) 51–54.
 - 29- H.R. Wu, Q.L. Song, M.L. Wang, F.Y. Li, H. Yang, Y. Wu, C.H. Huang, X.M. Ding, X.Y. Hou, *Thin Solid Films* 515 (2007) 8050–8053.
 - 30- Mahmoud Chakaroun, « Composants Optoélectroniques Organiques : Etudes des effets de l'assistance ionique sur le dépôt de la cathode » Université de LIMOGES, thèse numéro 38-2008.
 - 31- E. PARBAILE, Université de LIMOGES, Thèse numéro 76-2009.
 - 32- R. RADBEH, Université de LIMOGES, Thèse numéro 71-2008.
 - 33- Chakaroun Mahmoud, Ratier Bernard, Moliton Aandré, *IECON 2006 – 32nd annual conferene on IEEE industrial electronics*, Vols 1-11 Book Series: IEEE Industrial Electronics Society, (2006), 5398-5402.
 - 34- A. Hamed, Y.Y. Sun, Y.K. Tao, R.L. Meng P.H. Hor, *PHYSICAL REIEW B*, 47 (1993) 10873.
 - 35- M. Lijgdlund, J. L. Bredas, *J. Chem. Phys.*, 101 (2004), 4357.

Conclusion GENERALE

L'objectif de ma thèse était d'améliorer la durée de vie des cellules photovoltaïques organiques, afin que des applications puissent être envisageables. Alors que la stabilité fait l'objet de nombreuses études sur les dispositifs protégés par des couches barrières (encapsulation), l'option que nous avons choisie a été de travailler directement sur l'architecture des cellules. Puisque c'est principalement la couche active organique de la cellule solaire qui nécessite une protection vis à vis de l'atmosphère ambiante, l'idée de départ a été d'utiliser la cathode, qui est l'électrode supérieure du dispositif, pour assurer le rôle de couche barrière.

Dans le but de développer ces cellules solaires auto-protégées, dont la réalisation et les caractérisations ont été décrites au chapitre V, nous avons été amenés à considérer les pertes par dissipation dans les dispositifs, afin que l'architecture spécifique que nous avons envisagée ne nuise pas aux performances photovoltaïques. L'architecture à cathode encapsulante implique en effet une géométrie d'anode qui induit une très forte dissipation par effet Joule au niveau de la collecte des charges positives, avec une augmentation substantielle de la résistance série. Nous avons cherché des solutions suivant deux axes :

- 1) augmenter la conductivité de l'anode sans perte de transmission. Notre choix s'est porté sur le développement d'anodes multicouches en insérant une fine couche métallique d'or ou d'argent entre deux couches d'oxyde transparent conducteur. Les résultats ont été présentés au chapitre III.
- 2) étudier des géométries de cellules comportant des électrodes où les lignes de courant divergent. Cela permet de compenser l'augmentation de la densité de courant collectée provenant de la couche active au fur et à mesure que l'on atteint le point de collecte des charges. Cette solution n'a pas pour le moment abouti à la réalisation de cellules auto-protégées. Elle a permis toutefois de réaliser des cellules de grande surface sans dégradation des paramètres photovoltaïques, comme cela a été présenté au chapitre IV.

Cette démarche nous a ainsi permis de nombreuses avancées que nous rappelons ici. L'insertion d'une couche mince métallique (Ag ou Au) entre deux couches d'oxyde (ITO) diminue substantiellement la résistance carrée de l'anode tri-couche, alors que la transmission optique dépend de la nature de la couche métallique et de l'épaisseur de la couche oxyde. L'or permet de transmettre efficacement dans la bande de longueurs d'ondes correspondant à l'absorption des couches actives de cellules solaires à base de petites molécules, alors que l'argent favorise plutôt la transmission pour des longueurs d'ondes inférieures, correspondant

au domaine d'absorption du P3HT. Ces différences de transmission sont dues à l'effet de résonance plasmonique de l'or et de l'argent. Nous avons ainsi été amenés à créer un nouveau facteur de mérite tenant compte de l'accord de bande entre la transmission de l'anode et l'absorption de la cellule. Les résultats obtenus lors de la réalisation de cellules solaires à base de petites molécules ou du mélange P3HT-PCBM sont bien en accord avec ce facteur de mérite, ce qui montre l'intérêt de définir ce type de grandeur pour l'évaluation des électrodes.

Nous avons également remplacé l'ITO par le ZnO dans les électrodes tri-couches car l'indium fait partie des éléments dont la disponibilité deviendra limitée dans un futur assez proche. Nous avons obtenu presque les mêmes propriétés électriques et optiques qu'avec l'anode ITO-Ag-ITO. Toutefois la plupart des cellules réalisées avec ces électrodes sont court-circuitées du fait de la morphologie des couches de ZnO.

Nous avons finalement évalué les performances d'une cellule solaire avec une couche active à base du mélange P3HT/PCBM réalisée sur un substrat plastique (PPC) recouvert d'une électrode ITO-Ag-ITO. Le rendement obtenu est faible comparé aux structures réalisées sur des substrats de verre dans les mêmes conditions de dépôt^{1,2}. Enfin nous avons observé, grâce à une étape de recuit de l'anode, une forte augmentation de la transmission optique à partir de 200°C sans modification apparente de la résistance carrée sur le substrat de verre.

Pour améliorer la stabilité et la performance des cellules photovoltaïques organiques, une optimisation de la forme géométrique de l'anode des dispositifs a été nécessaire (chapitre IV). Pour cette raison nous avons étudié différentes géométries pour diminuer la puissance dissipée par les électrodes. Le calcul rigoureux de la puissance dissipée a nécessité une étape de modélisation impliquant deux logiciels « GMSH » et « EMXD ». Nous avons modélisé les géométries triangulaires de l'anode qui dissipent moins qu'une géométrie carrée utilisée habituellement. Cela nous a permis d'améliorer le rendement de conversion (η_c) des cellules solaires de plus de 117% par rapport à des cellules de forme classique à base de petites molécules (CuPc-C₆₀) et de plus de 61 % par rapport à des cellules à base de polymère (P3HT-PCBM).

1 - R. RADBEH, Université de LIMOGES, Thèse numéro 7-2008

2 - R. Radbeh, E. Parbaile, J. Bouclé, C. Di Bin, A. Moliton, V. Coudert, F. Rossignol, B. Ratier, Nanotechnology 21 (2010) 035201.

Pour terminer le « chapitre IV » nous avons modélisé et réalisé deux cellules photovoltaïques organiques sur une grande surface (2 cm²) ; la cellule avec une anode en forme de triangle isocèle présente une puissance dissipée réduite de 81% par rapport à celle d'une cellule rectangulaire, ce qui a permis d'améliorer les paramètres photovoltaïques. Enfin, nous avons étudié deux modules solaires organiques formés de 4 cellules en série (un avec des cellules triangulaires et l'autre avec des cellules carrées) ; l'utilisation de la géométrie triangulaire permet une augmentation du rendement de 0,4 % à 0,66 %.

Les résultats présentés dans le « chapitre V » concernent l'encapsulation des cellules photovoltaïques organiques. Le but que nous nous sommes assigné était de comparer les performances photovoltaïques de cellules solaires avec des architectures différentes pouvant favoriser la stabilité du dispositif. Il nous a fallu dans un premier temps mettre au point un protocole de mesure du vieillissement des cellules sous irradiation. Le suivi dans le temps de la seule densité de courant photogénéré par la cellule ne permet pas retirer les paramètres significatifs pour ce type d'étude. Aussi nous avons dû automatiser notre système de mesure pour effectuer à intervalles réguliers une caractérisation I(V) complète du dispositif.

Tout d'abord nous avons étudié une cellule de référence élaborée avec l'architecture conventionnelle employée par la plupart des laboratoires. Cette étude montre que les cellules solaires organiques subissent deux mécanismes de dégradation : (i) dégradation par la lumière et (ii) dégradation par la diffusion de O₂ et H₂O. Pour de longs temps d'exposition à l'air libre la dégradation par la lumière devient négligeable devant la dégradation par l'humidité. La pénétration de la vapeur d'eau et de l'oxygène accélère la dégradation de la couche organique en présence de la lumière.

Nous avons ensuite détaillé le fonctionnement d'une cellule solaire avec une structure à cathode encapsulante. La couche organique est totalement confinée entre l'anode et la cathode, pour protéger cette couche du dioxygène et de la vapeur d'eau de l'air grâce à la cathode. Toutefois les performances de cette cellule sont pénalisées par la résistance de contact du fait de la dissipation au niveau du doigt d'acheminement de l'anode. L'usage d'une anode avec une architecture tri-couche permet en partie de remédier à cette dissipation excessive. La structure encapsulante permet d'obtenir une durée de vie des cellules photovoltaïques organiques à l'air libre sous illumination continue 36 fois plus longue que celle d'une cellule sans encapsulation. L'effet d'une couche tampon insérée entre la couche active et la cathode sur le vieillissement des cellules solaires a également été envisagé.

Nous avons montré que l'Alq3 et le TPBI sont plus stables que le BCP habituellement utilisé pour cette couche tampon. La stabilité des cellules croît avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche tampon, au détriment des performances photovoltaïques, du fait de la faible conductivité de ces couches qui augmente la résistance série des dispositifs.

Malgré la capacité démontrée de la structure encapsulante à limiter la diffusion de l'oxygène et de la vapeur d'eau dans la couche active cette protection est critiquable car l'aluminium s'avère être une couche barrière médiocre. Il convenait de terminer cette étude par des essais de densification de la cathode effectuant son dépôt avec une assistance par un faisceau d'ions. Le vieillissement d'une cellule encapsulée avec une cathode déposée par IBAD montre que la dégradation de la résistance série est plus lente que celle des autres cellules, avec en conséquence une amélioration de la durée de vie 28 fois plus grande que celle d'une cellule de référence. L'assistance ionique du dépôt de cette cathode ralentit la diffusion des impuretés à travers la cathode elle-même (environ 40 % de la diffusion totale) par la suppression des micro-porosités de l'aluminium. De plus l'IBAD peut améliorer la collecte du courant, cette amélioration étant vraisemblablement due à la modification de la morphologie de l'interface couche organique/aluminium.

Finalement notre travail a contribué à apporter une amélioration à la stabilité des cellules solaires par un choix des technologies de réalisation et des géométries des cellules solaires. Nous ne prétendons pas avoir apporté de réponses sur la nature et les mécanismes de dégradation des cellules solaires, les suppositions étayées au cours de ce mémoire sont essentiellement issues de notre approche bibliographique. Il faudra pour cela compter sur les analyses physico-chimiques et l'étude des mécanismes de transport des dispositifs qui sortent du cadre que nous nous étions fixé, mais qui sont actuellement en cours dans le cadre d'une collaboration (ANR Vistasolor) avec les laboratoires LPMM et IMN.

Toutefois nous pouvons d'ores et déjà apporter quelques perspectives qui devront faire suite à cette étude :

- Au niveau du choix des matériaux : ce travail a été commencé avec des matériaux organiques disponibles au laboratoire. Depuis, une étude comparative de la stabilité des matériaux a été entreprise et montre d'importantes disparités suivant la nature des synthèses et la régiorégularité des polymères. Il conviendra d'adapter nos procédés de fabrication, et notamment de trouver un procédé de gravure convenable des polymères, pour réaliser des dispositifs à cathode encapsulantes avec les matériaux les plus stables.
- Au niveau de la modélisation : les géométries explorées pour la limitation de la dissipation s'avèrent certainement bénéfiques pour la réalisation de modules. Il conviendra d'améliorer les modèles avec un traitement complet des architectures de connexions.
- Au niveau des anodes : le remplacement de l'ITO par le ZnO constituerait certainement une grande avancée si l'on souligne la rareté de l'indium. Il reste toutefois un long travail d'optimisation sur la croissance des couches afin d'obtenir des rugosités acceptables pour la réalisation des dispositifs.
- Au niveau de l'optimisation des couches barrières : toutes les cellules envisagées ont été réalisées suivant une optimisation d'épaisseur qui était spécifique à l'emploi de la BCP. Ce travail n'a pas été fait dans le cas des nouvelles couches barrières utilisées, au détriment des performances photovoltaïques. D'autre part des couches barrières telles que les oxydes de titane peuvent apporter des résultats encore plus probants, étant donné la stabilité de ces oxydes. Nous n'avons pas également traité la possibilité de remplacer le PEDOT-PSS dont la dégradation est maintenant bien connue.

Finalement, il restera à étudier le vieillissement des cellules optimisées pour la stabilité en situation réelle, avec une encapsulation externe. Avec l'objectif d'une insertion des cellules solaires organiques dans les vitrages, il conviendra dans un premier temps d'étudier le scellement des cellules entre deux plaques de verre.

Annexe A

| |
|--------------------------------|
| Partie statique de EMXD |
|--------------------------------|

I. Introduction

La simulation EMXD basée sur la méthode des éléments finis dans le domaine temporel a été développée au sein de l'XLIM par Michel Aubourg. EMXD ne réalise pas le maillage, il sert uniquement à la résolution des équations de Maxwell pour un domaine pré-discrétisé.

Les formulations utilisées par EMXD sont exprimées en champs à l'exception de l'approximation quasi-TEM en propagation guidée (2D). Des formulations en potentiel scalaire électrique sont ajoutées pour traiter des cas simples de l'électrocinétique, ceci en 3D.

II. Mise en équations

Ce type de problème électrocinétique, se traite avec des formulations très similaires où seules les interprétations physiques du modèle mathématique diffèrent. Dans ce cas on utilise le potentiel électrique scalaire $v(x)$ est défini sur un domaine borné $\Omega \subset \mathcal{R}^3$, le champ électrique s'écrivant alors $e(x) = -\text{grad}(v(x))$; le bord $\partial\Omega$ du domaine de calcul Ω est formé de deux familles sur lesquelles sont appliquées, pour l'une des conditions de Dirichlet (valeur du potentiel imposées), pour l'autre des conditions de Neuman (valeur de la dérivée normale imposées). On note : $\partial\Omega = (\bigcup_{i=1}^{n_D} S_i) \cup (\bigcup_{l=1}^{n_N} A_l)$

Sur les surfaces S_i , deux à deux disjointes, on impose une valeur de potentiel qui sera ici constante par surface, soit V_i sur S_i ; sur les surfaces A_l , dont les intersections réciproques, ainsi qu'avec les S_i , sont, soit vides soit réduits à une ligne ou un point, on impose une valeur, de densité surfacique de courant normal dans le cas électrocinétique, qui là encore sera une valeur constante par surface, soit R_l sur A_l .

En ce qui concerne l'intérieur de Ω , les matériaux qui le constituent sont caractérisés par une conductivité $\sigma(x)$ pour l'électrocinétique. En notant :

$$H(\text{grad}, \Omega) = \{f \in L^2(\Omega) / \text{grad}(f) \in (L^2(\Omega))^3 \}$$

$$H_0(\text{grad}, \Omega) = \{f \in H(\text{grad}, \Omega) / f = 0 \text{ sur } S_i, i = 1, \dots, n_D\}$$

Le problème s'écrit : trouver $v(x) \in H(\text{grad}, \Omega)$ tel que, $\forall \varphi \in H_0(\text{grad}, \Omega)$,

$$\iiint_{\Omega} (a(x) \text{grad}v(x)) \cdot \text{grad}\varphi(x) dx = \sum_{l=1}^{n_N} \iint_{A_l} R_l \varphi(s) ds \quad (1a)$$

$$v(x) = V_i \text{ sur } S_i, i=1, \dots, n_D \quad (1b)$$

Où $a(x)$ est la conductivité $\sigma(x)$ pour l'électrocinétique ; on se limite à des fonctions scalaires à valeurs réelles : $\sigma(x) \in \mathfrak{R}$. Le système (1) représente l'équation :

$$\text{Electrocinétique : } \text{div}(\mathbf{j}) = js \text{ avec } \mathbf{j} = \sigma \mathbf{e} = -\sigma \text{ grad}(v)$$

Auxquelles il faut ajouter les conditions de Dirichlet (1b) sur les surfaces S_i .

III. Résolution

Comme les conditions aux limites du problème (1) sont des valeurs constantes sur les surfaces S_i et A_l et que ce problème est linéaire, on peut calculer deux familles de solutions particulières à partir desquelles la solution correspondant à des valeurs données des V_i et R_l est obtenue en post-traitement par simple combinaison linéaire.

Première famille : $\{v_i^D\}_{i=1,\dots,n_D}$, v_i^D étant la solution de (1) avec $R_l = 0$, $l = 1, \dots, n_N$ et $V_j = \delta_{ij}$, $j = 1, \dots, n_D$;

Deuxième famille : $\{v_l^N\}_{l=1,\dots,n_N}$, v_l^N étant la solution de (1) avec $R_m = \delta_{lm} R_0$, $m = 1, \dots, n_N$ et $V_i = 0$, $i = 1, \dots, n_D$.

V_0 et R_0 sont des valeurs de référence a priori arbitraires qui, dans EMXD valent : $V_0 = 1 \text{ V}$ et $R_0 = 1 \text{ A.m}^{-2}$. Alors la solution générale du problème (1) s'écrit :

$$v(x) = \sum_{i=1}^{n_D} \tilde{V}_i v_i^D(x) + \sum_{l=1}^{n_N} \tilde{R}_l v_l^N(x) \quad (2).$$

$$\tilde{V}_i = \frac{V_i}{V_0}, i = 1, \dots, n_D$$

En notant :

$$\tilde{R}_l = \frac{R_l}{R_0}, l = 1, \dots, n_N$$

Qui sont des coefficients sans dimension physique.

III.1. Solution de type Dirichlet

Pour calculer $v_i^D(x)$ on doit imposer la valeur V_0 sur V_i et 0 sur V_j , $j \neq i$; ceci s'obtient simplement en écrivant $v_i^D(x) = \tilde{v}_i^D(x) + u_i^D(x)$ avec $\tilde{v}_i^D(x)$, qui est une fonction choisie dans $H(\text{grad}, \Omega)$ de sorte qu'elle prenne la valeur V_0 sur S_i et 0 sur S_j , $j \neq i$, $u_i^D(x)$ étant à calculer dans $H_0(\text{grad}, \Omega)$. Après avoir choisi la fonction $\tilde{v}_i^D(x) \in H(\text{grad}, \Omega)$ le problème s'écrit :

Chercher $u_i^D(x) \in H_0(\text{grad}, \Omega)$ tel que, $\forall \varphi \in H_0(\text{grad}, \Omega)$,

$$\iiint_{\Omega} (\sigma(x) \text{grad}(u_i^D(x))) \cdot \text{grad}(\varphi(x)) dx = - \iiint_{\Omega} (\sigma(x) \text{grad}(\tilde{v}_i^D(x))) \cdot \text{grad}(\varphi(x)) dx \quad (3)$$

$$\Rightarrow v_i^D(x) = \tilde{v}_i^D(x) + u_i^D(x) \quad (4)$$

III.2. Solution de type Neuman

La solution notée $v_i^D(x)$ doit être nulle sur toutes les surfaces S_i , il suffit donc de la chercher dans $H_0(\text{grad}, \Omega)$, d'où le problème :

Chercher $v_i^N(x) \in H_0(\text{grad}, \Omega)$ tel que, $\forall \varphi \in H_0(\text{grad}, \Omega)$,

$$\iiint_{\Omega} (\sigma(x) \text{grad}(v_i^N(x))) \cdot \text{grad}(\varphi(x)) dx = \iint_{A_l} R_0 \varphi(s) ds \quad (5)$$

IV. Grandeurs énergétiques

On calcule ici la puissance dissipée (électrocinétique), les expressions de ces grandeurs étant formellement identiques ; elle s'exprime par :

$$W = \frac{1}{2} \iiint_{\Omega} (\sigma(x) \text{grad}v(x)) \cdot \text{grad}v(x) dx \quad (6)$$

En utilisant la décomposition (2) on obtient :

$$\begin{aligned} W &= \frac{1}{2} \iiint_{\Omega} (\sigma(x) (\sum_{i=1}^{n_D} \tilde{V}_i \text{grad}v_i^D(x) + \sum_{l=1}^{n_N} \tilde{R}_l \text{grad}v_l^N(x))) \times \\ &\quad (\sum_{i=1}^{n_D} \tilde{V}_i \text{grad}v_i^D(x) + \sum_{l=1}^{n_N} \tilde{R}_l \text{grad}v_l^N(x)) dx \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_D} \sum_{j=1}^{n_D} \tilde{V}_i \tilde{V}_j \iiint_{\Omega} (\sigma(x) \text{grad}(v_i^D(x))) \cdot (\text{grad}(v_j^D(x)) dx \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_D} \sum_{l=1}^{n_N} \tilde{V}_i \tilde{R}_l \iiint_{\Omega} (\sigma(x) \text{grad}(v_i^D(x))) \cdot (\text{grad}(v_l^N(x)) dx \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{n_N} \sum_{i=1}^{n_D} \tilde{R}_l \tilde{V}_i \iiint_{\Omega} (\sigma(x) \text{grad}(v_l^N(x))) \cdot (\text{grad}(v_i^D(x)) dx \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{n_N} \sum_{m=1}^{n_N} \tilde{R}_l \tilde{R}_m \iiint_{\Omega} (\sigma(x) \text{grad}(v_l^N(x))) \cdot (\text{grad}(v_m^N(x)) dx \end{aligned}$$

On définit les matrices M^{DD} , M^{DN} , M^{ND} et M^{NN} par les termes :

$$M_{ij}^{DD} = \iiint_{\Omega} (\sigma(x) \text{grad}(v_j^D(x))) \cdot \text{grad}(v_i^D(x)) dx \quad (7a).$$

$$M_{il}^{DN} = \iiint_{\Omega} (\sigma(x) \text{grad}(v_l^N(x))) \cdot \text{grad}(v_i^D(x)) dx \quad (7b).$$

$$M_{li}^{ND} = \iiint_{\Omega} (\sigma(x) \text{grad}(v_i^D(x)) \cdot \text{grad}(v_i^N(x))) dx \quad (7c).$$

$$M_{lm}^{NN} = \iiint_{\Omega} (\sigma(x) \text{grad}(v_m^N(x)) \cdot \text{grad}(v_l^N(x))) dx \quad (7d).$$

Avec $1 \leq i \leq n_D$, $1 \leq j \leq n_D$, $1 \leq l \leq n_N$, $1 \leq m \leq n_N$

L'équation (3) montre que les matrices M^{DN} et M^{ND} sont nulles : il n'y a pas de couplage entre les solutions de type Dirichlet et celles de type Neuman. En définissant les vecteurs suivants :

$$V = \begin{bmatrix} \tilde{V}_1 \\ \vdots \\ \tilde{V}_{n_D} \end{bmatrix}, R = \begin{bmatrix} \tilde{R}_1 \\ \vdots \\ \tilde{R}_{n_N} \end{bmatrix}$$

$$\text{La puissance dissipée s'écrit : } W = \frac{1}{2} (V^T M^{DD} V + R^T M^{NN} R) \quad (8)$$

Avec l'hypothèse faite sur $\sigma(x)$, fonction scalaire à valeur réelles, ces matrices sont symétriques. On peut aussi écrire plus globalement :

$$M = \begin{bmatrix} M^{DD} & 0 \\ 0 & M^{NN} \end{bmatrix}, X = \begin{bmatrix} V \\ R \end{bmatrix} \Rightarrow W = \frac{1}{2} X^T M X$$

C'est cette matrice M qui est fournie en résultat par EMXD. Ce problème est traité numériquement par le méthode des éléments finis avec des éléments de type Lagrange, ces éléments étant conformes dans $H(\text{grad}, \Omega)$.

Annexe B

**Manuel d'utilisation des programmes
LabVIEW mesurant I(V) et la durée de vie
des cellules photovoltaïques**

I - Objectif

L'objectif est de piloter deux programmes informatiques pour contrôler un appareil *Keithley 2400* relié à un ordinateur. Nous avons choisi le logiciel LabVIEW pour la programmation :

Programme « 1 » : Il s'agit de mesurer les caractéristiques du courant (A) et de la densité de courant (mA/cm²) en fonction de la tension (V) puis de calculer les paramètres photovoltaïques (J_{CC} , P_{max} , η_e , V_{OC} , FF, R_S et R_{Sh}), ensuite d'enregistrer ces caractéristiques I(V), J(V) et ces paramètres dans un fichier texte (*Nom.txt*).

Programmes « 2 » : Il s'agit de mesurer la durée de vie d'une cellule solaire en fonction du temps durant une période « T » de fonctionnement. Tout d'abord, il faut faire une évaluation de I(V) et J(V) pour différents temps « t » tel que $0 < t < T$. Puis, à chaque temps « t », on calcule les paramètres photovoltaïques (J_{CC} , P_{max} , η_e , V_{OC} , FF, R_S et R_{Sh}) et les paramètres normalisés ($\frac{J_{cc}(t)}{J_{CC}(max)}$, $\frac{\eta_e(t)}{\eta_{e_{max}}}$, Etc). Enfin, on enregistre toutes les caractéristiques J(V) de t=0 jusqu'à l'instant « t » quelque soit le nombre d'exécutions dans un fichier texte appelé *Nom_J(V,t).txt*, tous les paramètres photovoltaïques dans un autre fichier appelé *Nom_Param.txt* et tous les paramètres photovoltaïques normalisés dans un troisième fichier appelé *Nom_Param_Norm.txt*.

II - Introduction

LabVIEW (Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench) est un logiciel de développement d'applications d'instrumentation. Bien que tout à fait utilisable dans un grand nombre de domaines, LabVIEW est plus particulièrement destiné à l'acquisition de données et au traitement du signal. En effet, ce logiciel offre de larges possibilités de communication entre l'ordinateur et le monde physique (par cartes d'acquisitions analogiques ou numériques, cartes GPIB, réseau, liaisons série et parallèles, etc.) ainsi que d'importantes bibliothèques mathématiques permettant de traiter les signaux mesurés.

Le langage de programmation graphique, appelé LabVIEW est un environnement de programmation bien adapté à la mesure, au test, à l'instrumentation et à l'automatisation. Le temps nécessaire à l'assemblage d'un système de mesure ou de contrôle/commande est en

général négligeable par rapport à celui nécessaire à sa programmation dans un langage classique (C, Pascal etc.). Les utilisateurs disposent avec LabVIEW d'un outil intégré d'acquisition, d'analyse et de présentation des données. L'environnement de ce logiciel offre la souplesse et la puissance d'un langage de programmation sans les difficultés ni la complexité correspondante puisque sa méthode de programmation graphique fonctionnelle est naturellement familière aux ingénieurs.

III - Etapes d'utilisation :

III.1 Programme I(V)/I(V)

Lorsqu'on démarre le programme, on obtient l'interface suivante (figure B-1) avec les différentes options :

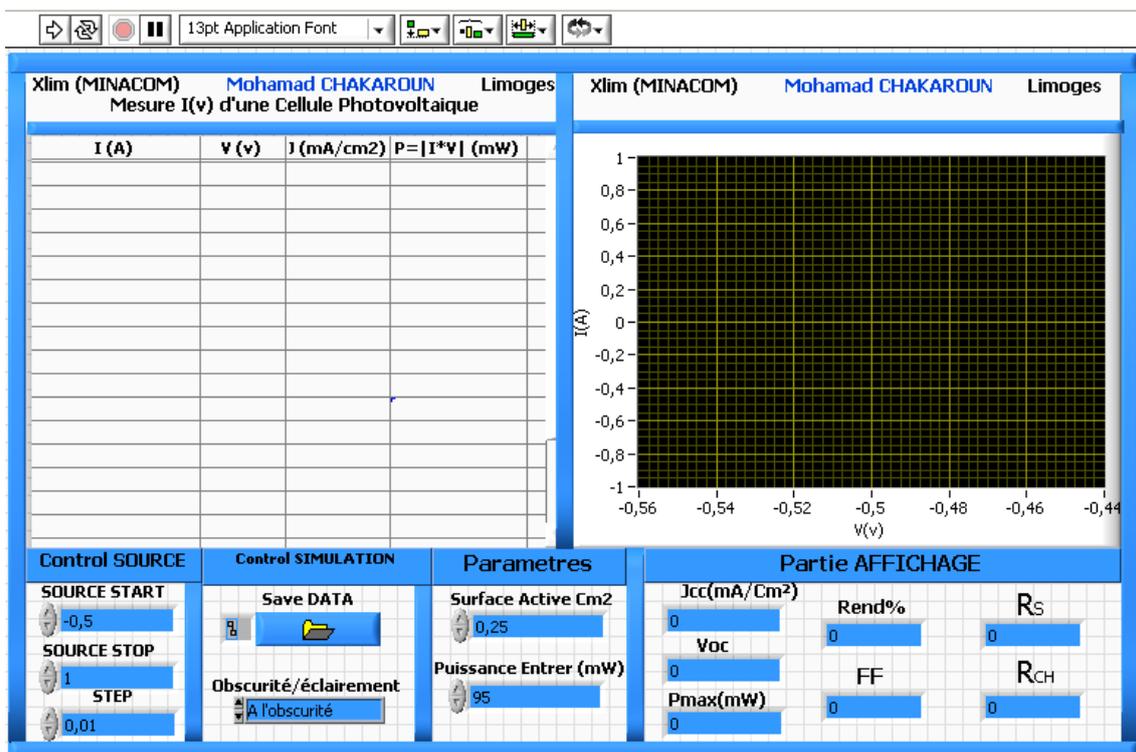


figure B-1: Interface graphique du programme qui caractérise les cellules photovoltaïques.

A l'aide de cette interface, nous pouvons contrôler les options de l'appareil « Keithley 2400 » et les paramètres d'exécution et nous pouvons afficher les caractéristiques I(V) et J(V) et les paramètres photovoltaïques. Cette interface se comporte de :

- « **Control SOURCE** » : Dans cette partie, on contrôle la tension START, STOP et STEP (en volt) de l'appareil Keithley. La valeur par défaut sont : SOURCE START = -0,5V, SOURCE STOP = 1V et SOURCE STEP = 0,01V ;

- « **Control SIMULATION** » : Cette partie comporte deux options (i) « Save DATA » pour nommer l'exécution et déterminer le trajet d'enregistrement. (ii) « Obscurité/éclairage » pour caractériser les cellules à l'obscurité ou sous éclairage.
- « **Paramètres** » : Dans cette partie, on détermine la surface de la couche active en cm^2 (valeur par défaut $0,25 \text{ cm}^2$) et la puissance du simulateur solaire en mW/cm^2 (valeur par défaut 95 mW/cm^2).
- « **Partie AFFICHAGE** » Dans cette partie, on affiche les paramètres photovoltaïques calculés.
- « **Tableau** » : Pour afficher les valeurs de $I(\text{A})$, $V(\text{v})$, $J(\text{mA/cm}^2)$ et $P(\text{W})$ pour chaque valeur de la tension.
- « **Graphe** » : Pour tracer la courbe $J(V)$ à l'obscurité et sous éclairage.

Pour exécuter le programme, il suffit d'appuyer sur la flèche blanche  . Durant l'exécution, nous pouvons voir le graphe destiné à donner la densité de courant en fonction de la tension, de même que le remplissage du tableau. A la fin des mesures, les valeurs de $V(\text{v})$, $I(\text{A})$, $J(\text{mA/cm}^2)$ sont enregistrées automatiquement dans un fichier texte pour enfin les traiter. Le programme s'arrête automatiquement à la fin des exécutions.

III.2 Programme Durée de vie

Ce programme est utilisé pour mesurer l'évaluation de $J(V)$ et les paramètres photovoltaïques en fonctions de temps. La figure B-2 montre l'interface graphique de ce programme (les options d'initialisation de l'appareil « Keithley 2400 », temps de simulation etc...), qui comporte :

« **Control TEMPS** » : Dans cette partie, on détermine le temps de fin de simulation (par défaut 1440 minutes) et le temps de chaque exécution (par défaut 15 minutes).

« **Un chronomètre** » : Pour contrôler le temps de simulation.

« **Toolbar** » : On affiche $I(V)$, $V_{\text{OC}}(t)$, $J_{\text{CC}}(t)$, $P_{\text{max}}(t)$, $R_{\text{en}}(t)$, $FF(t)$, $R_{\text{série}}(t)$ et $R_{\text{CH}}(t)$; pour chaque option, on affiche les valeurs numériques en fonction du temps dans un tableau et on trace la courbe de ces valeurs en fonction du temps dans un graphe.

Les caractéristiques $J(V)$, les paramètres photovoltaïques et les paramètres photovoltaïques normalisés par rapport à la valeur maximum sont sauvegardés dans trois

fichiers textes ($Nom_J(V,t).txt$, $Nom_param.txt$ et $Nom_param_Norm.txt$) après chaque exécution automatique « t » durant la durée totale « T » de la simulation. Le programme s'arrête automatiquement lorsque la $\sum t \geq T$ ou on arrête manuellement le programme en appuyant sur la touche rouge .

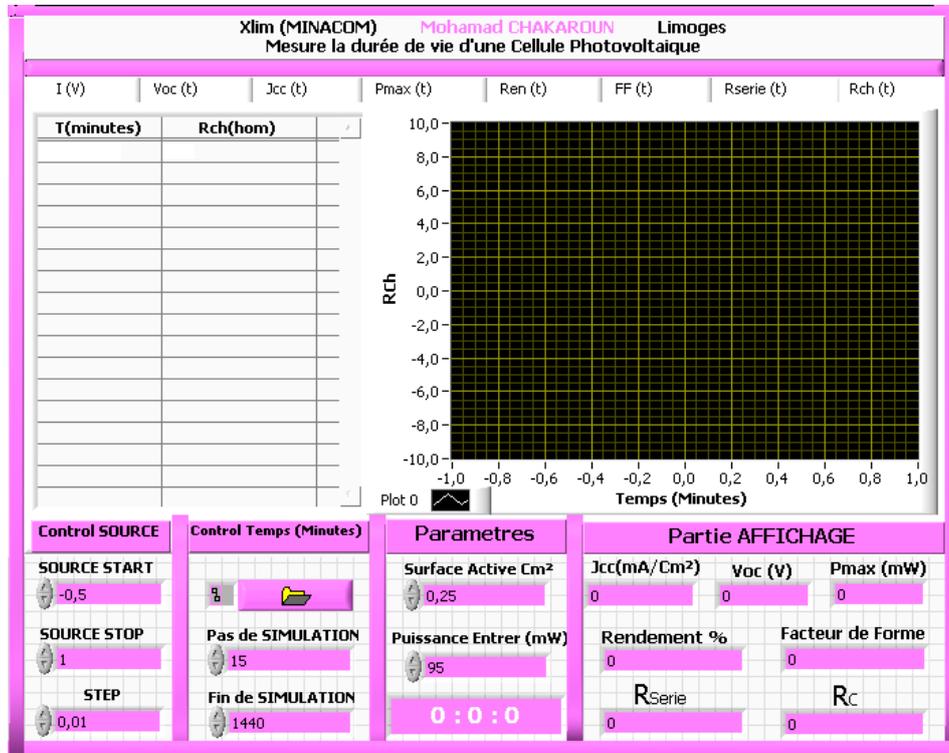


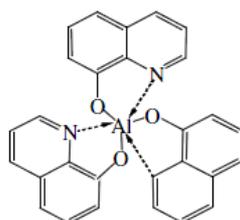
figure B-2 : Interface graphique du programme qui mesure la durée de vie d'une cellule photovoltaïque.

Annexe C

Molécules mises en œuvre

Alq3

Tris(8-hydroxyquinoliate) d'aluminium ou Alq3 (figure C.1), c'est un complexe métallique de type chélate dans lequel le métal central est lié aux ligands organiques. Son affinité électronique est 3.5 eV et son potentiel d'ionisation est égal à 5.9 eV. Dans les OPVs l'Alq3 joue le rôle d'une couche tampon entre la couche active et la cathode, pour bloquer la diffusion des molécules d'Al, oxygène et l'eau vers les couches organique [1,2].



Alq₃

figure C.1: Structure de la molécule d'Alq3

TPBI

1,3,5-tris(2-N-phenylbenzimidazolyl) benzène ou TPBI (figure C.2), qui a une stabilité par rapport à l'oxygène, et qui stabilise la cellules photovoltaïque organique surtout pendant le fonctionnement des cellules dont on étudie la durée de vie [3].

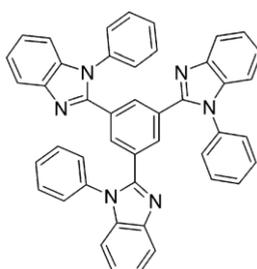


figure C.2: Structure de la molécule de TPBI

P3HT

Poly (3-hexylthiophene) (P3HT) est très utilisé en cellules photovoltaïques [4,5], mais aussi en transistor [6,7,8,9,10]. Nous avons utilisé le P3HT régiorégulier (figure C.3). Considéré comme un bon matériau transporteur de trous, il est souvent considéré comme le matériau donneur d'électrons [11]. Le P3HT régiorégulier est un des rares polymères à présenter une forte mobilité, autour de $0,1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. La régiorégularité du polymère est très

importante pour obtenir de bonne performance et il a été montré que la mobilité du matériau pouvait augmenter d'un facteur 1000 lorsque le taux de régiorégularité passe de 70% à plus de 98% [7].

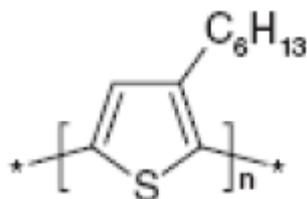


figure C.3: Structure moléculaire de P3HT

PCBM

Pour une mise en oeuvre par voie humide, Wudl [12] a synthétisé des dérivés du C_{60} qui, par une fonctionnalisation appropriée, deviennent beaucoup plus solubles dans des solvants usuels. Entre autres, le PCBM (1-[3-(méthoxycarbonyl)propyl]-1-phényl-[6,6] C_{61}) est aujourd'hui très largement utilisé dans les cellules photovoltaïques organiques en tant que matériau accepteur d'électrons (figure C.4).

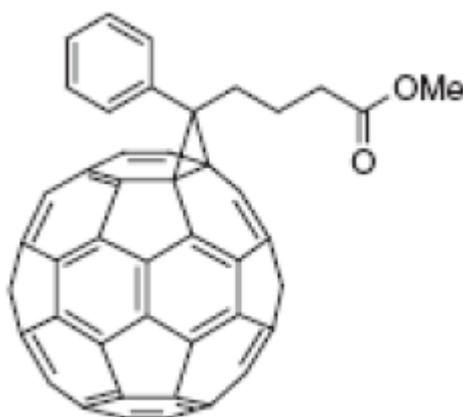


figure C. 4 : Structure moléculaire de PCBM

Référence bibliographiques du « ANNEXE C »

- 1- Q.L. Song, F.Y. Li, H. Yang, H.R. Wu, X.Z. Wang, W. Zhou, J.M. Zhao, X.M. Ding, C.H. Huang, X.Y. Hou, *Chemical Physics Letters* 416 (2005) 42–46
- 2- P. Vivo, J. Jukola, M. Ojala, V. Chukharev, H. Lemmetyinen, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 (2008) 1416– 1420.
- 3- H.R. Wu, Q.L. Song, M.L. Wang, F.Y. Li, H. Yang, Y. Wu, C.H. Huang, X.M. Ding, X.Y. Hou, *Thin Solid Films* 515 (2007) 8050–8053
- 4- G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *Nature Materials* 4, (2005), 864-868
- 5- M. Reyes-Reyes, K. Kim, J. Dewald, R. Lopez-Sandoval, A. Avadhanula, S. Curran, D. L. Carroll, *Organic Letters*, 7(26), (2005), 5749-5752
- 6- R.J. Kline, M.D. McGehee, M. F. Toney, *Nature Materials* 5, (2006), 222-228
- 7- H. Sirringhaus, P.J. Brown, R.H. Friend, N.M. Nielsen, K. Bechgaard, B.M.W. Langeveld-Voss, A.J.H. Spiering, R.A.J. Janssen, E.W. Meijer, P. Herwig, D.M. de Leeuw, *Twodimensional, Nature*, 401, (1999), 685-688
- 8- M. Surin, P. Leclère, R. Lazzaroni, J. D. Yuen, G. Wang, D. Moses, A. J. Heeger, S. Cho, K. Lee, *J. Appl. Phys.* 100, (2006), 033712
- 9- J.M. Verilhac, G. LeBlevenec, D. Djurado, F. Rieutord, M. Chouiki, J.P. Travers, A. Rron, *Synthetic Metals*, 156(11-13), (2006), 815-823
- 10- R. Zhang, B. Li, M. C. Lovu, M. Jeffries-EL, G. Sauvé, J. Cooper, S. Jia, S. Tristam-Nagle, D. M. Smilgies, D. N. Lambeth, R. D. McCullough, T. Kowalewski, *Thin Film Effect Transistors, J. Am. Chem. Soc.* 128, (2006), 3480-3480
- 11- C. Zafera, C. Kacapire, N.S. Sariciftci, S. Icli, *Solar Energy materials and solar cells*, 88, (2005), 11
- 12- J.C. Hummelen, B.W. Knight, F. LePeq, F. Wudl, *J. Org. Chem.* 60, (1995), 532-538