



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

UNIVERSITE FERHAT ABBAS –SETIF-1

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES

THESE

Présentée pour l'obtention du diplôme de

Doctorat en sciences

Option: Génie Electrochimique

Par

CHALAL DJAZIA

Thème

**Elaboration des Cellules Photovoltaïques à Réseau
Interpénétré à base de P3HT:PCBM et Evaluation d'une
nouvelle architecture d'encapsulation pour améliorer leur
stabilité**

Soutenue publiquement le : / / 2016 devant le Jury :

A.ZEGADI

Professeur, U. Ferhat ABBAS-Sétif-1

Président

D. BENACHOUR

Professeur, U. Ferhat ABBAS-Sétif-1

Rapporteur

M.BENAICHA

MCA, U. Ferhat ABBAS-Sétif-1

Examineur

N.CHELLALI

Professeur, U. Mohamed Bachir El Ibrahimi-B.B.A

Examineur

L.MAKHLOUFI

Professeur, U. Abderrahmane Mira - Béjaïa

Examineur

M.MERROUCHE

Professeur, U. Mohamed Boudiaf -M'Sila

Examineur



Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire d'XLIM de l'université de Limoges et plus précisément dans l'équipe Optoélectronique Plastique du département MINACOM.

Je tiens à remercier principalement Bernard RATIER, Professeur et directeur de MINACOM pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et m'avoir inculqué les connaissances du domaine du photovoltaïque. Je voudrais le remercier pour ses qualités humaines, son savoir scientifique très diversifié et son dynamisme pour faire de la recherche.

Je remercie sincèrement Johann BOUCLE, Professeur Associé-HDR à l'Université de Limoges-XLIM pour m'avoir confié ce travail, de m'avoir guidé tout au long de sa réalisation et pour les discussions intéressantes que l'on a eues quand j'étais confronté à des difficultés de réalisation.

Je remercie vivement mon directeur de thèse, Djafer BENACHOUR pour m'avoir fait confiance, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et pour m'avoir laissé beaucoup d'autonomie pour réaliser cette thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à A. Zegadi, Professeur de l'Université Ferhat Abbas sétif 1 pour avoir accepté de présider ce jury de thèse.

Je voudrais remercier les professeurs : L. Makhloufi, de l'Université Abderrahmane-Mira de Bejaïa, M. MERROUCHE de l'Université Mohamed Boudiaf -M'Sila, N. CHELLALI, de l'Université Mohamed Bachir El Ibrahim-B.B.A, pour avoir accepté d'être les examinateurs de ce travail et d'avoir consacré de leur temps à la lecture de ce manuscrit.

J'exprime mes plus vifs remerciements à M. Benaïcha, Maître de conférences à l'Université Ferhat Abbas sétif1, pour ses conseils avisés et éclairés ainsi que pour le suivi passionné du déroulement de cette étude. Je souhaiterais lui exprimer toute ma gratitude pour l'aide, la disponibilité et l'intérêt dont il a fait preuve tout au long de ces années.



J'aimerais également remercier Thierry TRIGAUD, Rémi ANTHONY, maîtres de conférences de l'équipe Optoélectronique Plastique d' XLIM, pour m'avoir mobilisé tous les moyens pour la réalisation de ce travail, pour leur gentillesse au quotidien et leur grande disponibilité.

Ces remerciements vont nécessairement aussi à mes collègues doctorants, Gislain BOLOMA, Ahmed EL-HADJ, Ahmed SKAIKI, Mahfoud RAISSI, Anthony BARBOT, Martin SCHERR-BONNAS, Richard Garuz. Je les remercie pour leur aide, leur soutien, leur gentillesse et leur disponibilité.

Enfin, je ne peux pas oublier de remercier chaleureusement ma famille pour m'avoir soutenu et supporté tout au long de la réalisation de ce travail.



Sommaire



Sommaire

Liste des Abréviations	1
Introduction Générale	4
Chapitre I- Cellules Photovoltaïques : Etude Bibliographique	8
Introduction	
Généralités sur l'énergie photovoltaïque	8
I.1. Le soleil et l'énergie solaire	8
I.2. L'énergie photovoltaïque - les dates importantes	9
I.3. L'énergie photovoltaïque : les filières technologiques	11
I.3.1. La Filière silicium.....	11
I.3.2. Filières CIS et CdTe (les chalcogénures).....	12
I.3.2. Filières CIS et CdTe (les chalcogénures).....	12
I.3.3. Cellules solaires hybrides à colorants (ou cellules de Grätzel).....	12
I.3.4. Cellules III-V multijonctions.....	13
I.3.5. Filière organique : un saut technologique potentiel.....	13
I.4. L'effet photovoltaïque et la génération de charges au sein des cellules organiques	13
I.4.1. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire organique.....	14
I.4.2. Absorption de la lumière et génération des excitons.....	15
I.4.3. Diffusion des excitons.....	16
I.4.4. Dissociation des excitons.....	16
I.4.5. Transport des charges et collecte.....	16
I.5. Paramètres pour la caractérisation des cellules solaires	18
I.5.1. Le gisement solaire.....	18
I.5.2. Caractéristiques physiques d'une cellule photovoltaïque.....	19
I.5.2.1. Courant de court-circuit J_{cc}	20
I.5.2.2. Tension à circuit ouvert V_{co}	20
I.5.2.3. Facteur de Forme FF	21
I.5.2.4. Rendement photovoltaïque η	21
I.5.3. Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque organique.....	22
I.6. Les semi-conducteurs organiques actifs pour le photovoltaïque	22



I.6.1. Les semi-conducteurs donneurs d'électrons.....	23
I.6.2. Matériaux accepteurs d'électrons.....	26
I.7. Architecture des cellules.....	28
I.7.1. Structure bicouche	29
I.7.2. Structure à réseau interpénétrée.....	29
I.8. Etude de la morphologie de la couche active d'une cellule photovoltaïque organique à base de polymère conjugué et de dérivé du fullerène.....	32
I.9. Morphologies des mélanges P3HT:PCBM.....	34
I.9.1. Diagramme de phase du mélange binaire P3HT:PCBM	34
I.9.2. Régiorégularité (RR) du P3HT.....	35
I.9.3. La masse moléculaire du P3HT.....	38
I.10. Influence de la mise en œuvre sur la morphologie du mélange P3HT:PCBM	39
I.10.1. Importance du solvant.....	40
I.10.1. Importance du solvant.....	42
I.10.3. Recuit par vapeur de solvant.....	43
I.10.4. Ajout d'additifs pour contrôler la morphologie des films P3HT:PCBM....	46
Conclusion	48
Références Bibliographiques	49
Chapitre II - Etude de la morphologie des mélanges P3HT:PCBM	
Introduction.....	61
II. Mise en œuvre.....	61
II.1. Matériaux utilisés.....	63
II.2.Elaboration des cellules solaires à base de P3HT: PCBM: Méthodes expérimentales.....	63
II.2.1. Préparation des substrats verre/ITO.....	63
II.2.2. Dépôt de PEDOT:PSS.....	64
II.2.3. Dépôt de la couche active.....	65
II.2.4. Dépôt de la cathode en aluminium.....	66



II.3. Optimisation des différents paramètres influençant les performances des cellules organiques à base de P3HT:PCBM.....	67
II.3.1. Optimisation de la couche de PEDOT:PSS.....	67
II.3.2. Influence de la température et temps de recuit de la couche de PEDOT:PSS sur les paramètres photovoltaïques.....	68
II.4. Influence l'épaisseur de la couche active P3HT:PCBM sur les paramètres photovoltaïques.....	70
II.5. Etude de l'influence de la régiorégularité et de la masse moléculaire sur la morphologie des mélanges P3HT:PCBM.....	71
II.5.1. Optimisation du rapport massique P3HT-PCBM.....	72
II.5.2. Effet de la concentration en phase liquide sur les performances des mélanges.....	74
II.6. Etude du recuit thermique post production.....	76
II.6.1. Optimisation de température de recuit.....	76
II.6.2. Optimisation du temps de recuit	77
II.7. Influence de la température de recuit sur les performances des cellules.....	79
II.7.1. Effet du recuit thermique pour une concentration de 50mg/ml.....	79
II.7.1.a. Caractéristiques J(V)	80
II.7.1.b. Spectroscopie d'absorption UV-Visible.....	81
II.7.2. Effet du recuit thermique pour une concentration de 40mg/ml.....	82
II.7.2.a. Caractéristiques J(V)	82
II.7.2.b. Spectroscopie de photo-courant.....	83
II.8. Effet du temps du recuit thermique sur les performances des cellules.....	84
II.8.1.a. Caractéristiques J(V)	84
II.8.1.b. Spectroscopie d'absorption UV-Visible.....	85
II.8.1.c. Spectroscopie de photo-courant.....	86
Conclusion	87
Références Bibliographiques.....	89
Chapitre III Auto protection des cellules organiques inverses grandes surface	
III Introduction.....	92
III.1. Cellules et modules grandes surfaces : état de l'art.....	92
III.2. Techniques de dépôt des cellules sur grande surfaces.....	95



III.3. Modes de Vieillessement	97
III.4. Vieillessement des cellules photovoltaïques organiques	97
III. 4. a. Dégradation chimique.....	98
III. 4. a.1. Couche active.....	98
III. 4. a.2. Electrodes métalliques.....	99
III. 4.a.3. L'électrode transparente(TCO).....	100
III. 4. a. 4.Couche transporteuse d'électrons (ETL).....	100
III. 4. a. 5. Couche transporteuse de trous (HTL).....	101
III. 4. b. Dégradation Physique.....	101
III. 4. b. 1. Contrôle de la morphologie.....	102
III.5. Mécanismes de dégradation	102
III.6. Stratégies pour augmenter la durée de vie des cellules solaires organiques	103
III.6.1. Encapsulation.....	103
III.6.2. Couches Tampons.....	105
III.6. 3. Cellules inverses.....	106
III.7. Diagramme des niveaux d'énergie de la cellule inversée	107
III.8. Réalisation des cellules inverses grande surface	107
III.8.1 Design rectangulaire.....	108
III.8.2. Représentation graphique des différentes couches constitutives de la cellule encapsulée.....	109
III.9. Mise en œuvre	110
III.9.1. Dépôt de la couche d'oxyde de zinc (ZnO).....	110
III.9.2. Dépôt de la couche active de P3HT : PCBM.....	111
III.9. 4. Dépôt de l'anode en Ag.....	112
III.10. Performances des cellules encapsulée et non-encapsulée avant et après vieillissement	114
III.11. Fonctionnement des cellules encapsulée et non-encapsulée avant et après vieillissement	116
III.12. Caractérisation de la dégradation des cellules par la technique (LBIV)...	117
III .13.Procédure de vieillissement des cellules inversée encapsulée et non encapsulée	119



III.14. Facteurs de dégradation des cellules inverses.....	121
III.15. Cinétique de la dégradation des cellules photovoltaïques encapsulée et non-encapsulée.....	122
Conclusion	127
Références bibliographiques	128
Conclusion Générale	135
Annexe Expérimentale.....	139



Abréviations



Liste des abréviations

Abréviation	Nom complet
AIE	Agence Internationale de l'Energie
ADEME	Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
NREL	National Renewable Energy Laboratory
ASTM	American Society for Testing Materials
A	Matériaux accepteur d'électrons
A/D	Interface Donneur/Accepteur
A:D	Mélange Donneur:Accepteur
AFM	Microscope à Force Atomique (Atomic Force Microscope)
Alq3	Tris (8-hydroxyquinolinato) aluminium
AM	Air mass
Ag	Argent
Al	Aluminium
AM	Masse d'air 1.5
Au	or
BCP	bath-ocuproïne
CB	Chlorobenzène
CdTe	Tellure de Cadmium
CIGSS	Cuivre/Indium/Gallium/Diséléniure/Disulphide
CIGS	Cuivre/Indium/Gallium/Sélénium
CIS	Cuivre/Indium/Sélénium
CES	Chromatographie d'Exclusion Stérique
CuPc :C ₆₀	Mélange Phtalocyanine : fullerène
D	Matériaux donneur d'électrons
DSC	(Analyse) Calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry)
e	Epaisseur
ETL	Couche transporteuse d'électrons
EQE	External Quantum Efficiency
FF	Facteur de forme



HCl	Acide chlorodrique
HOMO	Orbitale moléculaire la plus haute occupée (Highest Occupied Molecular Orbital)
HTL	Couche favorisant le transport des trous (Hole Transport Layer)
I	Intensité lumineuse transmise
I0	Intensité lumineuse incidente
IBS	(Ion Beam Sputtering)
ICBA	Indene-C60-bisAdduct
ITO	Oxyde d'indium dopé à l'étain
IPCE	(Incident Photon to Current Efficiency)
J	Densité de courant
Jcc	Densité de courant de court- circuit
LUMO	Orbitale moléculaire la plus basse vacante (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
LBIC	laser beam-induced current
LBIV	laser beam-induced voltage
MDMO-PPV	Poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene]
MEH-PPV	Poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene]
ODCB	Ortho-dichlorobenzène
OLED	Organic Light-Emitting Diodes
OPV	Organic Photovoltaic
P3HT	Poly (3-hexylthiophène)
PC ₆₁ BM	1-[3-(méthoxycarbonyl)propyl]-1phényl-[6,6]C61
PC ₇₁ BM	[6,6] phenyl-C71-butanoate de metyl
PCDTBT	Poly[N-90-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(40,70-di-2-thienyl-20,10,30- benzothiadiazole
PCPDTBT	poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b ϕ]-dithiophene)-alt- 4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)]
PCE	Rendement photovoltaïque (Power Conversion Efficiency)
PDTSTPD	Thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione and Dithieno[3,2-b:20,30-d]silole Copolymer
PEDOT:PSS	Poly(3,4-éthylènedioxythiophène):poly(styrène sulfonate)
PEN	Poly (ethylene naphtalate)



PET	Polyethylene terephthalate
PPV	Poly(p-phénylènevinylène)
PTB7	poly((4,8-bis((2-éthylhexyl)oxy)benzo(1,2-b:4,5-b')dithiophène-2,6diyl)(3-fluoro-2-[(2-éthylhexyl)carbonyl]thiéno[3,4-b]thiophènediyl))
RR	Régiorégularité
Rs	Résistance série
Rsh	Résistance shunt (parallèle)
TEM	Transmission Electron Microscopy
TESEA	Top Electrode Self-Encapsulating Architecture
Tf	Température de fusion
Tg	Température de transition vitreuse
THF	Tetrahydrofurane
THN	Tetrahydronaphthalene
UV	Ultra-violet
Voc	Tension de circuit ouvert
Vmax	Tension au point de fonctionnement où la puissance délivrée par la cellule solaire est maximale
ZnO	Oxyde de Zinc
α	Coefficient d'absorption
η	Rendement photovoltaïque



Introduction Générale



Introduction Générale

L'offre limitée des sources d'énergie principales d'aujourd'hui (pétrole, charbon, uranium), la flambée des cours du brut et la lutte contre les émissions de gaz à effet de serre, rendent urgente la maîtrise des consommations et la diversification des sources d'énergie.

Les énergies renouvelables, dont les ressources sont inépuisables par nature, sont considérées comme une solution très efficace dans l'approvisionnement énergétique mondial. Une de ces énergies renouvelables les plus prometteuses est l'énergie solaire. L'énergie solaire recouvre en réalité de nombreuses technologies, parmi lesquelles l'énergie photovoltaïque qui repose sur la transformation de la lumière du soleil en électricité sans intermédiaire, grâce à un matériau semi-conducteur. Actuellement 95 % de la production mondiale de panneaux solaires est à base de silicium [1] et les panneaux solaires destinés à l'usage domestique atteignent des rendements photovoltaïques de l'ordre de 15%. Bien que le silicium soit abondamment présent sur notre planète, mais sa purification et ses traitements conduisent à des coûts très élevés de production qui constituent aujourd'hui un frein important au développement du photovoltaïque.

La nouvelle tendance va vers une limitation de la quantité de silicium employée par module photovoltaïque, en privilégiant de nouvelles technologies couches minces [2,3] (autres que celle du Si). Les technologies les plus courantes aujourd'hui sont à base de (CdTe), (CIS), (CIGS) et (CIGSS) qui présentent les rendements élevés de l'ordre de 20,5% [4]. Cependant ces technologies présentent certains inconvénients: industrialisation moins avancée, matières premières limitées et en concurrence avec d'autres usages, toxicité des matériaux (en particulier le Cd) qui rend le recyclage plus complexe mais à un coût élevé.

De nouveaux concepts sont donc explorés depuis une vingtaine d'années basés sur l'utilisation de matériaux organiques et/ou hybrides organique-inorganique. L'avantage majeur de ces filières est d'apporter des solutions d'utilisation de l'énergie solaire très complémentaires aux filières existantes. Ces solutions sont liées à la possibilité de réaliser des cellules avec des procédés adaptables à la réalisation de grande surface, sur substrats rigides ou souples, à la légèreté des dispositifs, à la possibilité de réaliser des cellules semi-transparentes, et avec des coûts faibles.



Récemment les cellules organiques ont atteint des rendements de 10% [5 ,6]. Cependant le rendement de conversion photovoltaïque des dispositifs photovoltaïques organiques dépendent en premier lieu, mais pas exclusivement, du matériau photo-actif. La couche photo-active des dispositifs photovoltaïques organiques à base de polymère est très souvent constituée d'un mélange de deux matériaux à caractère respectivement accepteur d'électrons (A) et donneur d'électrons (D). Pour le bon fonctionnement de ces dispositifs, ce mélange physique doit former un réseau de deux domaines interpénétrés de taille caractéristique de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Le contrôle de la morphologie de la couche active à l'échelle nanométrique est un défi majeur pour l'amélioration des performances des cellules organiques à base de polymères. Un des facteurs limitant le développement de tels dispositifs est la stabilité des matériaux organiques.

Aujourd'hui les panneaux solaires à base de silicium sont garantis à 25 ans alors que les premières cellules organiques performantes durent moins de 5000 heures. Cela résulte d'un certain nombre de problèmes non résolus à ce jour tels que les phénomènes de dégradation purement chimique des matériaux actifs par l'oxygène, de la vapeur d'eau, et à l'impact de la lumière [7]. Pour remédier à ces problèmes de dégradation, il est nécessaire d'encapsuler les cellules afin de les isoler le plus possible de l'atmosphère ambiante. La conception et la réalisation d'une couche barrière protectrice fait actuellement l'objet d'une attention croissante notamment au laboratoire XLIM.

Les travaux réalisés au niveau d'XLIM dans le cadre d'une thèse franco-algérienne sont basés sur deux axes importants :

Le premier concerne l'optimisation des paramètres de réalisation des cellules organiques, et l'étude de l'influence de caractéristiques physicochimiques différentes des matériaux utilisés dans la couche active des cellules, sur l'amélioration des performances.

Le second est basé sur l'encapsulation des cellules solaires organiques grande surface par leur propre électrode supérieure. Ce travail de thèse est décrit en trois chapitres :

Dans le premier chapitre nous proposons les différentes filières technologiques permettant de produire de l'électricité grâce à la lumière solaire. Ensuite nous décrivons le principe de fonctionnement et les différentes étapes de la conversion photovoltaïque dans les cellules solaires organiques. Une description des matériaux π -conjugués sera également



donnée et enfin nous soulignons plus particulièrement l'importance de contrôler la morphologie de la couche active de tels dispositifs.

Dans le second chapitre nous présenterons les caractéristiques physicochimiques des 4 polymères P3HTs utilisés dans la couche active des solaires organiques à réseaux interpénétré à base des polymères P3HT/PCBM, nous nous intéresserons en première partie à l'amélioration des performances de ces cellules par l'optimisation des paramètres d'élaboration tels que la concentration en matériau organiques dans les solutions, ratio, la température et temps de recuit de recuit et dans une deuxième partie nous comparons les performances des cellules élaborées à partir des 4 P3HTs aux propriétés physicochimiques différentes notamment la régiorégularité (RR) et le poids moléculaire (Mw).

Dans le troisième chapitre, nous présenterons dans un premier temps les différentes étapes de réalisation des cellules organiques de structure inversée ayant une surface active de 2cm^2 . Ces cellules sont élaborées avec une nouvelle architecture auto-encapsulante où l'électrode supérieur en argent (Ag) est déposée sur l'ensemble du substrat pour couvrir complètement la couche photo-active afin d'éviter tout contact avec l'air ambiant. Dans un deuxième temps, nous présenterons une étude du vieillissement de cellules solaires, employée par un grand nombre de laboratoires, en fonctionnement sous illumination continue et dans les conditions ambiantes. Cette étude nous a permis d'évaluer les améliorations que peut apporter cette architecture auto-encapsulante au dispositif, ensuite nous montrons la cinétique de dégradation des cellules encapsulée et non-encapsulée durant la procédure de vieillissement et enfin nous analysons les cartographies (LBIV) de photo-courants photo-tension de la surface active obtenues pour les deux types de cellules avant et après vieillissement.



Références Bibliographiques

- [1] <http://www.photovoltaique.info/-Contexte-mondial-.html>.
- [2] « Thin layer silicon materials on foreign substrates - InESS, Institut d'Électronique du Solide et des Systèmes ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www-iness.c-stasbourg.fr/Thin-layer-silicon-materials-on>, 531.
- [3] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, et E. D. Dunlop, « Solar cell efficiency tables (version 41) », *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 21 (2013) 1–11,.
- [4] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W.Warta and E. D. Dunlop, Solar cell efficiency tables (Version 44), *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 22 (2014) 701–710.
- [5] Y. Liu, C.C.Chen, Z. Hong, J. Gao, Y. M. Yang, H. Zhou, L. Dou, G.Li , Y. Yang, Solution-processed small-molecule solar cells: breaking the 10% power conversion Efficiency, *SCIENTIFIC REPORTS*, 28 November 2013.
- [6] Research Cell Efficiency Records, www.nrel.gov, (2014).
- [7] M. Jorgensen, K. Norrman, F.C. Krebs, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 92/7 (2008) 686.



Chapitre I : Cellules Photovoltaïques

Etude Bibliographique



Introduction

Dans ce chapitre nous définirons d'abord l'importance de l'énergie photovoltaïque. Nous proposons les différentes filières technologiques permettant de produire de l'électricité grâce à la lumière solaire. Ensuite nous décrivons le principe de fonctionnement et les différentes étapes de la conversion photovoltaïque dans les cellules solaires organiques. Une description des matériaux π -conjugués sera également donnée et enfin nous soulignons plus particulièrement l'importance de contrôler la morphologie de la couche active de tels dispositifs.

I. Généralité sur l'énergie photovoltaïque

L'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME), définit les énergies renouvelables comme étant des énergies inépuisables et n'émettent pas de gaz à effet de serre contrairement aux énergies fossiles (pétrole, gaz, charbon), qui restent néanmoins actuellement les sources primaires majoritaires de production d'électricité dans le monde (60%). Parmi ces énergies renouvelables, on peut citer par exemple l'énergie éolienne, l'énergie marémotrice, la géothermie ou encore l'énergie solaire photovoltaïque dont fait l'objet ce travail de recherche.

I.1. Le soleil et l'énergie solaire

L'énergie solaire, contrairement à toute autre énergie renouvelable est inépuisable et disponible partout sur la Terre, qui pourrait parfaitement couvrir la totalité de nos besoins énergétiques futurs. L'énergie solaire incidente représente plus de 10 000 fois la consommation mondiale d'énergies (environ $1,1 \times 10^{14}$ kWh).

L'exploitation directe de cette énergie peut se faire principalement de deux manières : le thermique et le photovoltaïque.

La filière thermique

L'énergie solaire est récupérable sous forme de chaleur thermique par des capteurs plans à liquide caloporteur. On chauffe ainsi l'eau sanitaire, les maisons, les piscines. Les rendements sont de 30 à 60% et les températures atteignent 60 à 80°C.

La filière photovoltaïque

Dans le cas de la voie photovoltaïque, on convertit directement jusqu'à 44,4% de l'énergie lumineuse incidente en énergie électrique. Cette approche est plus simple comparée à la filière précédente du fait qu'on peut produire de l'électricité sans mouvement circulaire, sans vapeur d'eau sous pression, sans turbine, sans refroidissement. Bien que la ressource est abondante (5% des déserts suffiraient pour alimenter la planète), mais la source (le soleil) n'est pas toujours disponible (nuit, nuages), ce qui implique un stockage ou le transport de cette énergie. Le toit photovoltaïque raccordé au réseau électrique, permet d'alimenter d'une façon continue une maison selon l'ensoleillement, sans stockage et vend son surplus d'énergie au réseau.

I.2. L'énergie photovoltaïque - les dates importantes

L'effet photovoltaïque découvert en 1839 par Henri Becquerel [1], permet la conversion des photons absorbés par les matériaux en énergie électrique. En 1954, la première cellule solaire à base de silicium monocristallin fut fabriquée par Chapin Fuller et Pearson [2] avec un rendement de conversion de 6%. En 1960 des cellules solaires à base de silicium sont devenues une source incontournable pour l'alimentation des satellites. Les systèmes actuels sont d'une grande fiabilité et le coût de fabrication est secondaire dans ce domaine. Le Tableau ci-dessous présente les événements notables dans l'histoire du photovoltaïques.

1839	Le physicien français Edmond Becquerel découvre l'effet photovoltaïque
1883	Fritts réalise des cellules solaires de grande surface à base de Se
1954	Des rendements de 6% sont obtenus : Si (Bell Lab, USA) and Cu ₂ S/CdS (Air Force, USA)
1955	Hoffman electronics (USA) propose des cellules Si à 2 % de rendement à \$1500/W
1958	Kearns et Calvin ont démontré l'effet photovoltaïque d'une cellule à base de MgPh
1970	Première cellule solaire à hétérostructures GaAs élaborée par Alferov, Andree et al. en URSS
1973	Première maison alimentée par des cellules photovoltaïques est construite à L'université Delaware, USA ; à base de Cu ₂ S
1980	La première cellule à base de Cu ₂ S/CdS délivrant un rendement > 10%
1982	Première unité de production de 1 MW (Californie, USA) avec des cellules Arco Si
1985	Les cellules à base de Si donnent un rendement > 20% sous le rayonnement solaire



1994	Des rendements > 30 % avec des cellules à concentration multijonctions à base de GaInP/GaAs (NREL, USA)
1996	Les cellules solaires hybrides à colorants atteignent un rendement de 11% (EPFL, Switzerland)
1998	Cellules couches minces Cu(InGa) Se ₂ atteignent un rendement de 19% (NREL, US)
2002	Le photovoltaïque installé mondial cumulatif atteint 2000 MW
2007	Cellules solaires organiques en structure tandem avec un rendement de 6,5 % (UCSB)
2008	Un rendement homologué de 5,9 % sur une surface active de 2 cm ² obtenu par Heliatek, BASF et l'Institut de photovoltaïque appliquée (IAPP) de l'Université technique de Dresde (Allemagne)
2009	Cellule polymère simple jonction avec un rendement de 6,1 % à base de PCDTBT et PC ₇₀ BM (UCSB, USA)
2012	Cellule inversée simple jonction à base de PTB7 et PC ₇₁ BM avec un rendement de 9,2 % (South China University of Technology,)
2013	Cellules hybrides sensibilisées à base de petites molécules atteignant 12% par Heliatek
2013	Cellules couches minces à base de silicium amorphe stabilisé (Si :H)atteignent un rendement de 13,4%
2014	Cellule à hétérojonction bicouche planaire avec un rendement de 15,9 % à base de perovskite obtenue par Sai Bai , Zhongwei, Université Zhejiang et Soochow de chine, (KRICT)
2014	Cellule solaire multijonctions de type (InGaP/GaAs/InGaAs) intégrant un dispositif concentrateur de lumière a conduit à un rendement de 45% , réalisée par Charp

Nous allons présenter brièvement les cellules photovoltaïques inorganiques actuellement, les plus avancées technologiquement. La production et la vente de ces cellules ne cessent d'augmenter (environ 60 MW installés par an). Nous nous consacrerons ensuite aux cellules photovoltaïques basées sur des matériaux organiques et la Figure I.1 rassemble les rendements record des différentes technologies photovoltaïques dans les laboratoires (NERL) au cours des années.

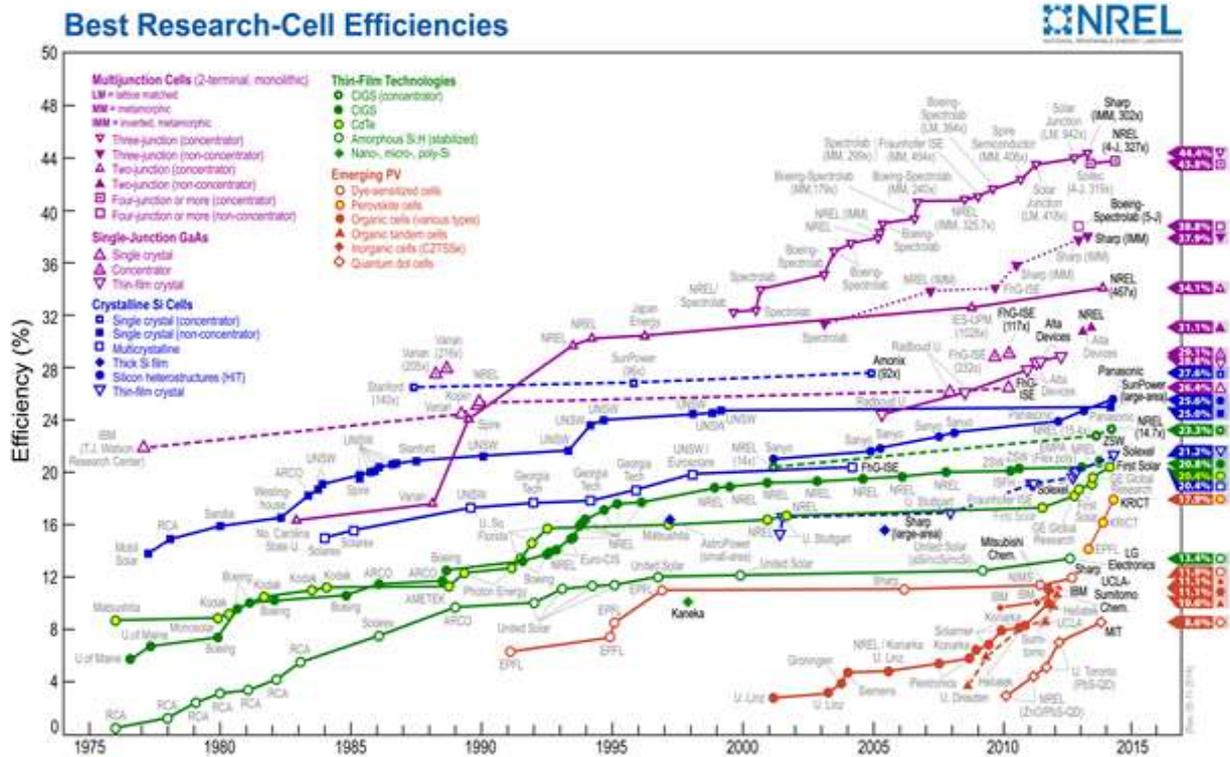


Figure I.1. Rendement record des différentes technologies photovoltaïques dans le laboratoire (NREL).

I.3. L'énergie photovoltaïque : les filières technologiques

I.3.1. La Filière silicium

Aujourd'hui la filière silicium est considérée comme la plus grande filière de production mondiale de panneaux photovoltaïques. Il s'agit d'un matériau extrêmement abondant, stable et non toxique. On distingue trois grandes filières selon la nature du silicium employé et/ou sa méthode de fabrication.

- Le silicium monocristallin regroupe les cellules produites à partir de silicium tiré puis découpé en plaquettes circulaires, ses rendements sont élevés et de l'ordre de 25 % [3] dans le laboratoire, le coût de production est très élevé pour cette filière vue la pureté du Si utilisé.
- Le silicium multi cristallin regroupe les cellules réalisées à partir des déchets de l'industrie électronique sous forme de lingots carrés refroidis axialement, découpés en plaquettes minces et débarrassés de leurs défauts recombinants par diffusion de



phosphore ou d'aluminium. Afin de réduire les coûts de production importante liée aux pertes de matière lors de la découpe des plaquettes, des technologies se sont développées utilisant directement le tirage de rubans de Si à partir de bains fondus.

- Le silicium amorphe noté a-Si, est doté d'une absorbance optique plus élevée que celle du silicium cristallin, ce qui permet son utilisation sous une faible épaisseur (1 à 2 μm au minimum), d'où réduire significativement les coûts de production. L'intérêt majeur des modules à base d'a-Si est de fonctionner sous de faibles éclairagements. La découverte récente d'autres formes structurales de silicium entre l'amorphe et le cristallin (polyamorphe, microcristallin) et susceptibles d'améliorer les rendements des modules autour de 10,1 % [3] constitue une nouvelle base de développement d'une nouvelle filière couche mince appelé « Silicium on glass ».

I.3.2.Filières CIS et CdTe (les chalcogénures)

Les recherches se sont développées pour trouver de nouveaux matériaux bien adaptés à l'utilisation en couches minces avec l'obtention de hauts rendements photovoltaïques. Deux filières se sont imposées progressivement, l'une à base de tellure de cadmium (CdTe), et l'autre sur les alliages Cu(In,Ga)Se_2 (Cuivre indium/gallium sélénium noté CIGS) appelée filière CIS. Des rendements records de 20,4 % pour CdTe et de près de 19,4 % pour CIS ont été obtenus. Ces matériaux possèdent un coefficient d'absorption beaucoup plus élevé que le silicium cristallin. Cela permet envisager la fabrication de cellules à couche mince, de l'ordre du micron d'épaisseur.

I.3.3.Cellules solaires hybrides à colorants (ou cellules de Grätzel)

Au début des années 90, Michael Grätzel [4] a développé des cellules solaires, appelées hybrides qui se composent d'un électrolyte, d'un colorant et d'un oxyde semi-conducteur inorganique. Ces cellules suscitent un grand intérêt à cause de la facilité de mise en œuvre et du faible coût des matériaux mis en jeu. Le meilleur rendement certifié reporté est autour de 12% [5]. Récemment, une nouvelle génération de cellules PV hybrides utilisant des pérovskites a vu le jour et a montré des rendements très prometteurs supérieurs à 16% [6].

I.3.4. Cellules III-V multijonctions

La filière des dispositifs multi-jonctions ou cellules Tandem, dite aussi de « troisième génération », sont des cellules constituées d'empilement de deux ou trois semi-conducteurs pour une absorption maximale du spectre solaire et mènent à une cellule unique composée en réalité de plusieurs cellules en série. Cette filière permet d'accéder aux rendements record dans le domaine de l'énergie photovoltaïque. Des chercheurs de l'institut Fraunhofer des systèmes énergétique solaires (ISE) ont réussi pour la première fois à transformer la lumière du soleil en électricité avec un rendement de 41,1% [7]. La nouvelle cellule photovoltaïque à multi-jonction constitué de trois semi-conducteurs de type III-V (InGaP/GaAs/InGaAs) a convertie 44,4% d'électricité d'une lumière concentrée.

I.3.5. Filière organique : un saut technologique potentiel

Les cellules photovoltaïques à base de matériaux organiques connaissent un développement considérable. A l'inverse des cellules à base de silicium, les cellules solaires organiques (CSO) peuvent être fabriquées sur des substrats flexibles de grandes dimensions (films polymères, textiles) par des techniques peu coûteuses (encres ou peintures). Durant ces dernières années les cellules organiques de type réseaux interpénétrés « bulk hetero-junction » à base de P3HT/PC₆₀BM sont parmi celles qui ont focalisé le plus d'attention tant au niveau recherche que développement. Ce type de cellule a permis d'atteindre un rendement proche de 5% [8]. A l'heure actuelle, de nouveaux polymères donneurs à faible gap énergétique comme, les thiéno [3,4-b] thiophène benzodithiophène (PTB7) [9] et les dérivés de benzodithiophène (ex : PBDTT-ST) [10] ont permis de dépasser le seuil de 5% en rendement de conversion, jusqu'à atteindre un record de 9% lorsqu'ils sont associés au dérivé de fullerène (PC₇₁BM). Ces polymères sont considérés comme les plus prometteurs pour cette nouvelle technologie.

I.4. L'effet photovoltaïque et la génération de charges au sein des cellules organiques

L'effet photovoltaïque est la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique. Une cellule solaire organique est généralement constituée d'un matériau donneur d'électrons (D) et d'un matériau accepteur d'électrons (A) formant une couche photo-active absorbante de lumière, insérée entre deux électrodes dont l'une est transparente (Figure I.2).

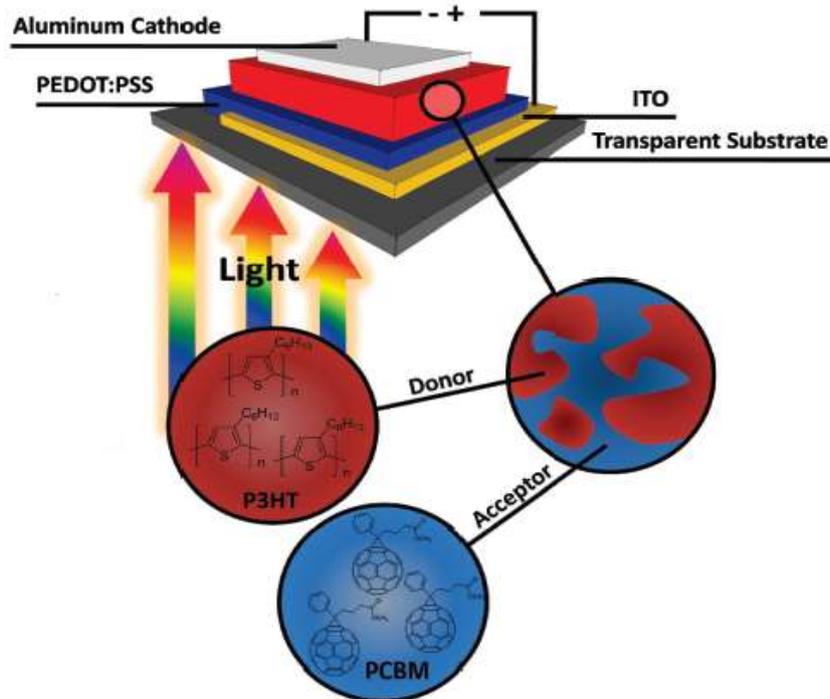


Figure I.2. Structure d'une cellule solaire organique [11].

I.4.1. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire organique

La conversion de la lumière en électricité par une cellule organique se produit selon les cinq étapes suivantes :

- 1) absorption de la lumière et génération d'excitons ;
- 2) diffusion des excitons jusqu'à l'interface donneur/accepteur D/A ;
- 3) dissociation de l'exciton en porteurs libres;
- 4) diffusion des porteurs libres sous l'influence d'un champ électrique interne;
- 5) extraction des charges aux électrodes.

La Figure I.3 illustre le processus de la conversion photovoltaïque.

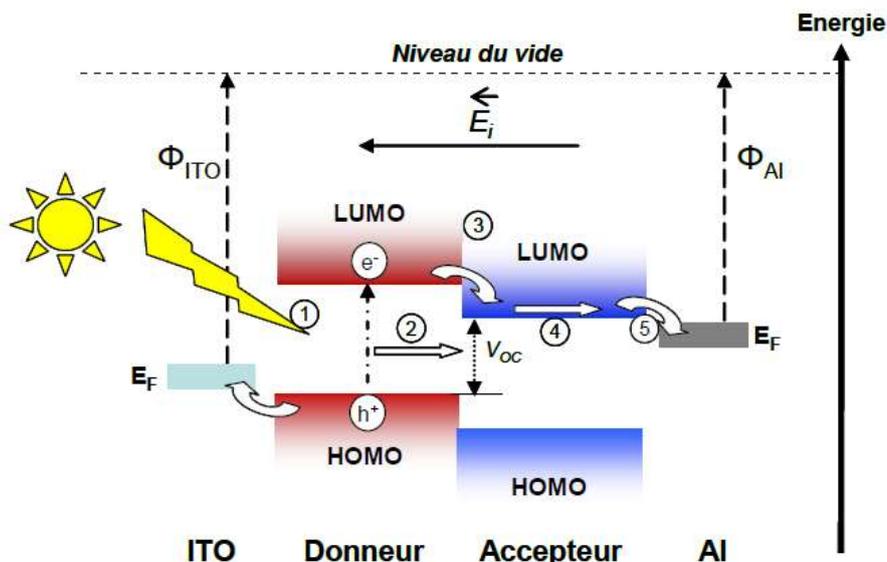


Figure I.3. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire organique.

A chaque étape de ce processus correspondent des pertes et/ou des limitations dont les origines sont diverses et qui tendent bien sûr à diminuer les rendements de conversion.

I.4.2. Absorption de la lumière et génération des excitons

Lors de l'absorption de la lumière émise par le soleil sous forme de photon, par le matériau organique de la cellule photovoltaïque, il se forme un état excité correspondant à la création d'une paire électron-trou localisée, en interaction coulombienne. Cette quasi particule est appelée l'exciton. L'exciton correspond à une transition de l'électron de la HOMO vers la LUMO du matériau organique et comporte un terme d'énergie de liaison liée à la force électrostatique existant entre les deux charges. Dans cet état excité, le matériau possède donc un électron dans sa LUMO et un trou (une lacune électronique) dans sa HOMO, ce qui maintient la neutralité de l'ensemble. Les excitons sont neutres, mais sont susceptibles de diffuser dans le volume environnant.

Il existe principalement deux types d'excitons, les uns sont localisés sur une seule molécule à laquelle ils sont fortement liés. On les nomme excitons de Frenkel [12]. Les autres sont délocalisés sur plusieurs unités moléculaires, c'est-à-dire que l'électron et le trou sont faiblement liés et peuvent être séparés par une distance plus grande que la distance moléculaire. Ce sont les excitons de type Mott-Wannier [13]. Dans le cas des matériaux organiques, les excitons sont presque toujours de type Frenkel [14].



I.4.3. Diffusion des excitons

Les excitons ainsi formés diffusent vers un site de dissociation, qui est à l'interface entre le matériau donneur de trous et le matériau accepteur d'électrons. La longueur de diffusion L_D d'un exciton pour un matériau organique est de l'ordre de 10-20 nm [15-18]. On observe néanmoins pour certains cas (exemple des perylenes) que les excitons peuvent avoir une longueur de diffusion supérieure de l'ordre de 30 à 100 nm [19-22]. L_D est fonction de la vitesse de déplacement des excitons et de leur durée de vie. Pour que les excitons puissent atteindre un site de dissociation, il faut qu'ils soient générés à une distance inférieure ou égale à L_D de ce site. Si l'exciton n'atteint pas un site de dissociation, celui-ci disparaît à travers une émission radiative ou non radiative et son énergie est alors perdue.

I.4.4. Dissociation des excitons

La dissociation des excitons se fait à l'interface entre le matériau donneur et le matériau accepteur. La différence des niveaux énergétiques à l'interface entre les deux composés organiques induisant un champ électrique qui assure la dissociation des excitons en porteurs de charges libres susceptibles de participer à la génération d'énergie photovoltaïque. La dissociation de l'exciton se fait par le transfert de l'électron du niveau LUMO du donneur vers le niveau LUMO de l'accepteur (de plus faible énergie). L'énergie nécessaire pour la dissociation est supérieure à l'énergie de liaison du couple électron-trou. Dans les semi-conducteurs organiques, cette énergie de liaison est fonction du matériau et peut varier de 0,1 eV à 1,4 eV [23-32].

I.4.5. Transport et collecte des charges

Les électrons et les trous séparés migrent à travers les matériaux actifs pour atteindre les électrodes ou ils sont collectés. Lors du transport, les charges peuvent se recombiner. La mobilité des porteurs de charge des deux matériaux, doivent être importante et équilibrées pour obtenir de bonnes performances photovoltaïques. La collecte des charges dépend essentiellement de la qualité de l'interface entre les électrodes et la couche active (qualité du dépôt de l'électrode, porosité de l'une des couches). Le choix des électrodes chargées de collecter les porteurs de charges est crucial. En effet, les travaux de sortie de ces électrodes doivent permettre un contact ohmique à l'interface entre les électrodes et la couche active. Ces électrodes doivent aussi être bloquantes pour les porteurs de charges opposées à ceux



qu'elles doivent collecter (électron pour l'anode et trou pour la cathode). Les travaux de sortie des deux électrodes doivent être bien adaptés aux matériaux de la couche active. Pour que la collecte soit efficace il faut réduire le maximum la barrière de potentiel que les charges auront à franchir pour passer de la couche active à l'électrode. Pour cela on utilise souvent des couches interfaciales ayant une absorption faible dans le domaine d'absorption de la couche active.

Les couches interfaciales peuvent servir de filtre, en laissant passer sélectivement les électrons ou les trous, et en bloquant les excitons. Elles protègent également la couche active de la diffusion du métal d'électrode lors de son évaporation en réduisant ainsi les courts circuits.

Les couches interfaciales, insérées entre la couche active et les électrodes, sont appelées couches de transport de charge. Dans le cas d'une cellule standard (classique) la couche recouvrant l'ITO est dite couche de transport de trous (CTT), exemple : le cas d'une couche de PEDOT-PSS (polyéthylène dioxy-thiophène dopé avec du polystyrène sulfonate) déposée sur l'anode permettant notamment de diminuer les pertes de charges. La couche supérieure à la couche active est une couche de transport d'électrons. On intervertit ces deux couches dans le cas des cellules inverses.

Plusieurs familles de couches interfaciales [33] sont utilisées dans les dispositifs photovoltaïques comme : les métaux, les oxydes de métaux de transition, les semi-conducteurs organiques (petites molécules ou polymère), les monocouches auto-assemblées (SAMs).

Les couches interfaciales et interfaces sont des aspects complexes et cruciaux dans les dispositifs photovoltaïques. Néanmoins l'amélioration des dispositifs ne repose pas uniquement sur l'augmentation des charges générées au sein de la couche active mais aussi sur l'amélioration de l'architecture des dispositifs pour assurer une meilleure extraction.

Nous discutons en détail dans le troisième chapitre sur la nature d'électrodes utilisées, les couches transporteuses de trous et d'électrons et leur influence sur la stabilité des cellules solaires organiques.

I.5. Paramètres pour la caractérisation des cellules solaires

I.5.1. Le gisement solaire

En traversant l’atmosphère, le rayonnement solaire subit une atténuation et une modification de son spectre. Ainsi la couche d’ozone absorbe la majeure partie du rayonnement ultraviolet, tandis que la vapeur d’eau absorbe le rayonnement infrarouge. Le rayonnement solaire au sol dépend donc de l’épaisseur de l’atmosphère traversée par les rayons lumineux et n’est donc pas homogène sur toute la surface de la Terre. Pour tenir compte de ces différences, on introduit un coefficient x appelé masse atmosphérique ou nombre d’air masse (AM x) dont l’expression est :

$$x \approx \frac{1}{\sin \theta}$$

Cette expression, θ représente l’élévation du soleil sur l’horizon (90 au zénith) comme le montre la Figure I.4. Le soleil situé au zénith, correspond donc aux conditions AM 1 car les rayons lumineux traversent une épaisseur d’atmosphère unité (7,8 km).

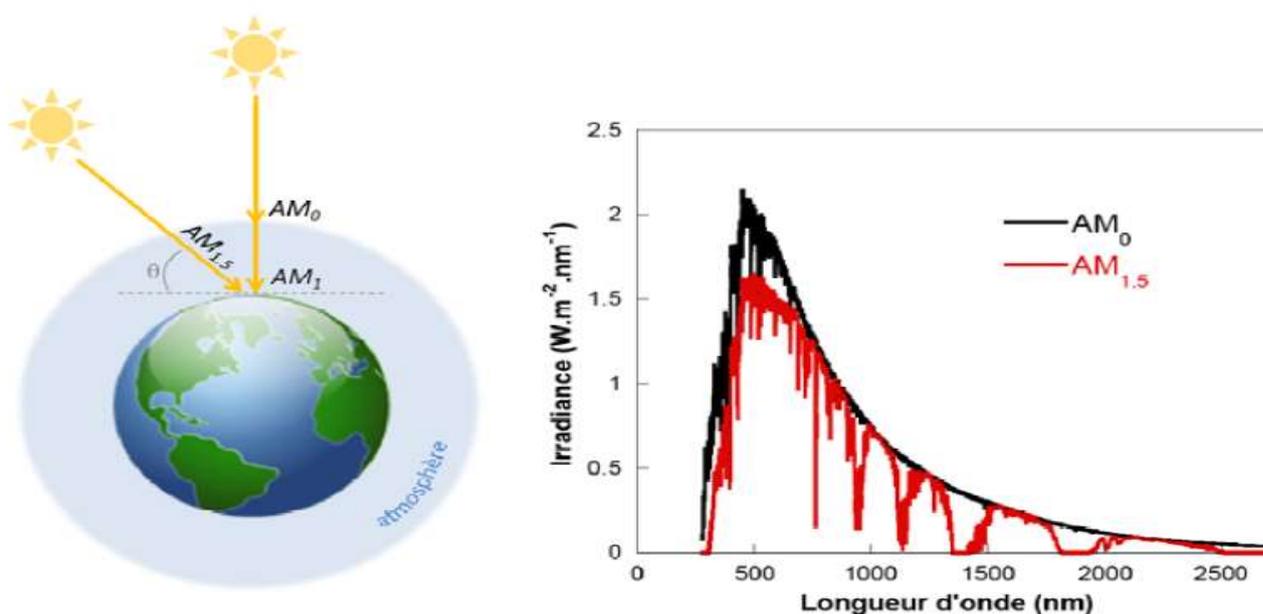


Figure I.4. Définition du nombre d'air masse (AM) et spectre d'émission du rayonnement solaire homologué par la Société Américaine de Tests et Matériaux (ASTM G173- 03) (Image reprise dans la référence [34]).



Avec un soleil à 30° sur l'horizon, on obtient les conditions AM2. Hors atmosphère à haute altitude, on définit les conditions AM0. En réalité le facteur x , correspondant à la masse d'air recouvre deux aspects. D'une part, il caractérise la puissance transportée par le rayonnement solaire (1353 W.m^{-2} pour AM0, 833 W.m^{-2} pour AM 1,5) ; d'autre part, il sert à définir un spectre de référence pour calibrer les cellules étalons destinées à déterminer les performances des dispositifs photovoltaïques. Ainsi les conditions standards de qualification des cellules correspondent à un spectre AM 1,5, une puissance incidente de 1000 W.m^{-2} et une température de 25°C et c'est pour de telles conditions que doivent être fournies les performances et spécifications d'un dispositif photovoltaïque donné. Ce spectre (Figure I.4) a été homologué par la Société Américaine de Tests et Matériaux (ASTM G173-03). Toutes les mesures réalisées au cours de ce travail ont été faites dans les conditions standards AM1, 5.

I.5.2. Caractéristiques physiques d'une cellule photovoltaïque

Les dispositifs photovoltaïques sont caractérisés par les caractéristiques densités de courant-tension $J = f(V)$ qui sont enregistrées dans l'obscurité et sous éclairement, présentés sur la Figure I.5.

Dans l'obscurité

Dans le noir, la cellule ne produit pas de courant, le dispositif est passif. La caractéristique $J = f(V)$ de la cellule dans le noir correspond à celle d'une diode et présente un effet rectifiant non symétrique.

Sous illumination

Quand la cellule est éclairée, des photons sont absorbés par le matériau actif et la cellule délivre un courant. La caractéristique $J(V)$ se déplace vers le bas à une valeur correspondant au courant de court-circuit (J_{cc}).

Les courbes de densités de courant en fonction de la tension $J = f(V)$ permettent de déterminer les paramètres photovoltaïques suivants :

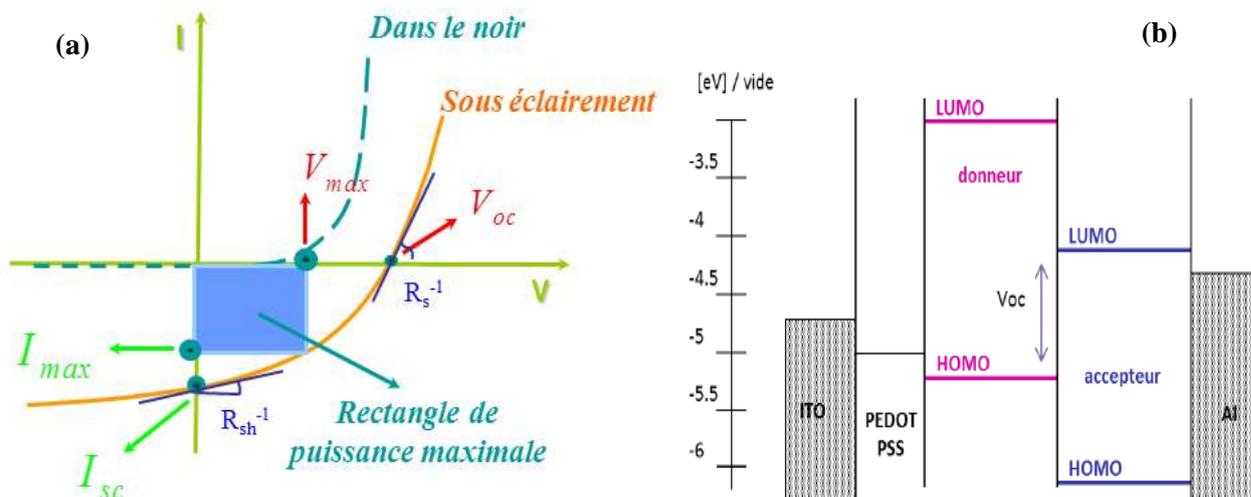


Figure I.5. Caractéristique J-V d'une cellule photovoltaïque dans le noir et sous éclairement (a), Diagramme de bande dans le cas d'une structure Bicouches (b).

I.5.2.1. Courant de court-circuit J_{cc}

Le courant de court-circuit J_{sc} est le courant maximum que l'on peut obtenir avec la cellule, en condition de court-circuit, il augmente en principe linéairement avec l'intensité d'illumination, dépend de la surface éclairée, de la longueur d'onde du rayonnement incident, de la température [35] et de la mobilité des porteurs de charge. Il est donc très fortement corrélé à la morphologie de la couche active.

$$J_{sc} = J(V = 0) = -J_{ph}$$

I.5.2.2. Tension à circuit ouvert V_{oc}

Le potentiel à circuit ouvert V_{oc} correspond à la différence de potentiel maximum atteignable entre les deux électrodes. Le V_{oc} dans les cellules organiques dépend de la position des niveaux HOMO du donneur [36] et LUMO de l'accepteur [37].

Le V_{OC} est affecté par les pertes de porteurs de charge dans le volume (mécanismes de recombinaison) et aux électrodes [38], mais aussi par la morphologie de la couche active [39] et il peut dans certains cas être prédit à partir de l'expression suivante :

$$V_{CO} = \left| E_{HOMO}^{Donneur} \right| - \left| E_{LUMO}^{PCBM} \right| - 0,3V$$

I.5.2.3. Facteur de Forme FF

Le facteur de remplissage (ou facteur de forme) permet d'évaluer la qualité de la caractéristique $J = f(V)$. Le FF dépend également de l'efficacité de collecte des charges photo-générées au point de fonctionnement P_{max} . Une barrière énergétique aux interfaces avec les électrodes conduit à de très faibles valeurs de FF. De même, le FF est dépendant des propriétés de transport des matériaux de la cellule et de la conductivité surfacique des électrodes. Il est défini par :

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{OC} \times J_{SC}} = \frac{V_{max} \times J_{max}}{V_{OC} \times J_{SC}}$$

I.5.2.4. Rendement photovoltaïque (η)

Le rendement de conversion de puissance est décrit par le rapport entre la puissance électrique maximale fournie par la cellule (P_{max}) et de la puissance lumineuse incidente (P_i).

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_i} = \frac{V_{max} \times J_{max}}{P_i} = \frac{V_{OC} \times J_{SC}}{P_i} \times FF$$

L'efficacité d'une cellule n'a de signification que pour une distribution spectrale et une intensité donnée. L'irradiation standard utilisée fréquemment correspond à un nombre de masse d'air AM 1,5 G (élévation du soleil d'environ 48,2° au-dessus de l'horizon).

I.5.3. Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque organique

Le circuit électrique équivalent correspondant au cas simple d'une cellule idéale mono-jonction soumise à un flux lumineux (modèle simple-diode), correspond à une diode idéale montée en parallèle avec une source de courant, comme le montre la figure suivante.

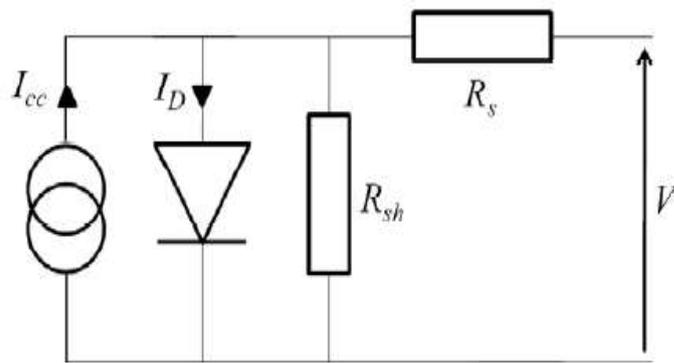


Figure I.6. Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque (modèle simple-diode)

R_s est une résistance série liée à la résistivité volumique et à l'impédance des électrodes et des matériaux. En première approximation, la pente de la courbe $I(V)$ au point V_{co} représente l'inverse de la résistance série ($1/R_s$).

$$R_s = \left(\frac{dV}{dI} \right)_{I \rightarrow 0}$$

Le facteur de forme sera d'autant plus grand que la résistance série sera faible. En deuxième approximation, la pente de la courbe $I(V)$ au point I_{cc} représente l'inverse de la résistance shunt ($1/R_{sh}$).

$$R_p = \left(\frac{dV}{dI} \right)_{V \rightarrow 0}$$

R_{sh} est une résistance parallèle ou « shunt » liée aux fuites de courant (incluant les effets de bord) et aux recombinaisons volumiques.

En théorie, la valeur de R_{sh} doit être plus grande de plusieurs ordres de grandeurs que celle de R_s . Pour minimiser les pertes, il faut diminuer R_s (moins d'opposition au passage du courant) et augmenter R_{sh} (moins de fuites, moins de recombinaisons). Le cas idéal est représenté par R_{sh} égale à l'infini et R_s égale à zéro [40, 41].

I.6. Les semi-conducteurs organiques actifs pour le photovoltaïque

Les matériaux constitutifs de la couche active dans la cellule solaire organique sont généralement des semi-conducteurs organiques qui peuvent être des polymères, des oligomères, des « petites molécules,... Ils doivent avoir des niveaux énergétiques (HOMO et LUMO) bien adaptés afin d'absorber efficacement la lumière visible et permettre le transfert

de charges photo-induit d'un matériau à l'autre. En outre les matériaux utilisés doivent assurer un bon transport des charges aux électrodes du dispositif.

Il convient cependant de distinguer deux types de matériaux, les matériaux donneurs d'électrons (type p) et les matériaux accepteurs d'électrons (type n).

Par la position relative des HOMO et des LUMO de matériaux organiques différents, il est possible de les classer comme donneur (D) ou accepteur (A) d'électrons. Une telle classification n'est pas à prendre comme un caractère intrinsèque du matériau mais vaut en comparaison par rapport à un autre.

On considère que la position du niveau HOMO par rapport au niveau du vide correspond pour un solide à l'énergie d'ionisation I_p . De même, la position du niveau LUMO par rapport à celui du vide correspond pour un solide à l'affinité électronique A_E .

Un matériau est d'autant plus donneur (D) que son potentiel d'ionisation I_p est faible. Un matériau est d'autant plus accepteur (A) qu'il possède une grande affinité électronique A_E . D'un point de vue électrochimique, un donneur d'électron a typiquement un potentiel d'oxydation tendant vers des valeurs négatives, son niveau HOMO remonte et I_p diminue en valeur absolue. Un accepteur d'électron a typiquement un potentiel de réduction tendant vers des valeurs positives, son niveau LUMO descend et A_E augmente en valeur absolue.

Par analogie aux semi-conducteurs inorganiques, le matériau organique donneur d'électrons est aussi appelé matériau de type p et accepteur d'électrons de type n.

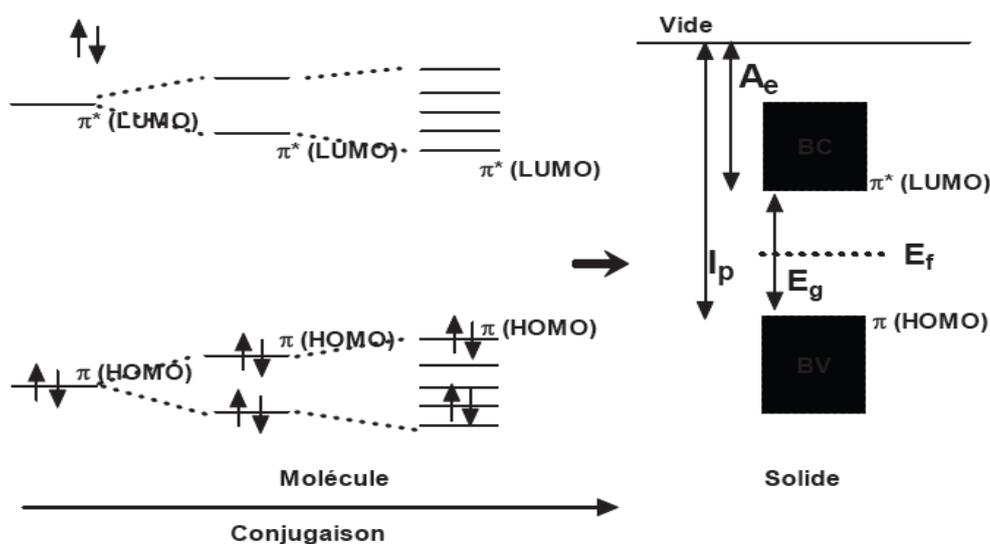


Figure I.7. Diagramme d'énergie des orbitales moléculaires π obtenu par l'allongement d'un système conjugué. Définition de l'affinité électronique A_e , du potentiel d'ionisation I_p .

I.6.1. Les semi-conducteurs donneurs d'électrons

les polymères donneurs historiquement les plus fréquemment utilisés, dans les cellules photovoltaïques organiques, ont été les dérivés du poly(phénylènevinylène), en particulier, le poly [2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene] (MEH-PPV), le poly [2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MDMO-PPV) [42, 43] ou encore les dérivés du polythiophène comme le poly(3-hexylthiophène) (P3HT) ont été largement exploités dans la littérature.

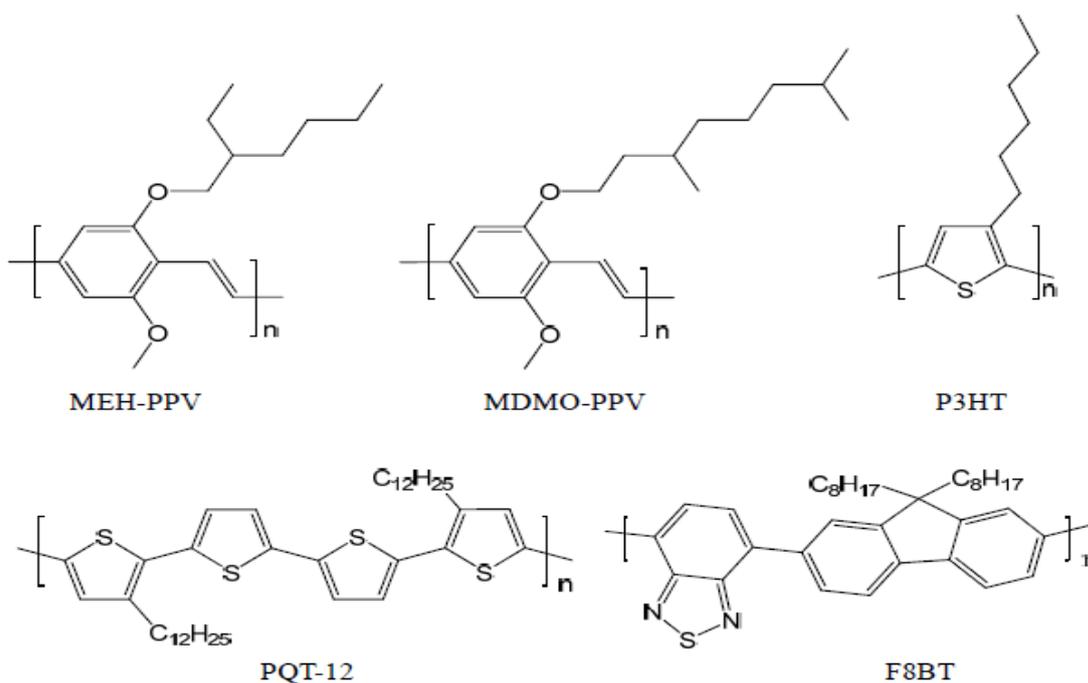


Figure I.8. Matériaux donneurs d'électrons.

Les PPVs présentent des mobilités de charges assez faibles et une faible résistance à l'oxydation, conduisant à des rendements limités lorsqu'on les utilise en cellule. Le MDMO-PPV a néanmoins été très en raison de sa grande solubilité dans les solvants contrairement au PPV. En 1992, Sariciftci démontre le transfert de charge photo induit entre le MDMO-PPV et le fullerène [44]. Des travaux de 2001 ont permis de déterminer la cinétique de ce processus [45]. La même année, Sariciftci et col réalisent une cellule de type réseaux interpénétrés MDMO-PPV:PCBM à haut rendement de conversion de 2,5% [46]. Depuis, de nombreux travaux utilisant le MDMO-PPV ont été réalisés. Les dérivés du polythiophène sont très utilisés dans les transistors et les cellules solaires photovoltaïques. A titre d'exemple, on cite



le poly (3,3-dodecylquaterthiophène) (PQT-12), il possède une mobilité de charge élevée de l'ordre de $0,1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ dans des transistors [47-51]. On peut citer également la famille des polyfluorènes ainsi que leurs copolymères [52-55]. Le polymère le plus utilisé, et faisant aujourd'hui office de référence, est le poly (3-hexylthiophène) (P3HT) régio-régulier écopolymère synthétisé en 1992 par Mc Cullough [56, 57]. Il combine des propriétés très intéressantes: une grande stabilité chimique, une bonne solubilité dans les solvants usuels et une mobilité des trous relativement élevée de l'ordre de $(0,1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ [58] qui dépend largement de sa structure semi cristalline. Toutefois la mobilité des trous mesurée pour le P3HT varie selon la masse molaire du polymère [59]. Le P3HT possède aussi une bonne capacité d'auto-organisation [60]. Les niveaux énergétiques du P3HT (LUMO : 3,2 eV ; HOMO : 5,2 eV) fait de lui un très bon candidat pour être utilisé comme donneur d'électrons dans les mélanges photovoltaïques organiques. En outre, ce matériau à gap de 1,9 eV [61] a la faculté d'absorber la lumière sur une plage de longueurs d'onde, comprise entre 400 et 650 nm, ce qui correspond à 35% des photons solaires incidents [62]. Les meilleurs rendements de conversion obtenus jusqu'à présent pour des cellules solaires organiques à base de P3HT régio-régulier [63, 64] sont de l'ordre de 4% en moyenne.

D'importants efforts de recherche ont été orientés vers la synthèse de polymères conjugués à faible gap énergétique dits « low band gap » ayant une gamme d'absorption plus étendue couvrant au mieux le spectre solaire et permettant de collecter davantage les photons émis. Nous citerons quelques polymères à faible gap qui sont à la progression du rendement de conversion.

Le copolymère (PDTSTPD) Thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione et Dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole obtenu par l'introduction des chaînes alkyles sur l'unité dithienosilole, conduit à un décalage du maximum d'absorption jusqu'à 700nm. Le gap étant de (1,73 eV pour un niveau de la LUMO à -3,88 eV celui de la HOMO à -5,57 eV). Un rendement de conversion de 7,3% [65], est atteint sur une cellule de 1 cm^2 , lorsqu'il est associé avec le PC₇₁BM.

Le Poly [9'-hepta-decanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole) (PCDTBT) synthétisé par Mario et col [66], est actuellement parmi les matériaux les plus efficaces pour la conversion en raison de sa grande stabilité chimique et sa longue durée de vie qui est estimée à 7ans. Ce polymère donne un rendement d'efficacité de l'ordre de 7,5%.

L'équipe de Zhicai. He [9] ont utilisé le polymère thieno [3,4-b]thiophene/benzodithiophene (PTB7) à gap de (1,7eV pour un niveau de la LUMO à -3,31eV celui de la HOMO à -5,15 eV). Ce PTB7 couplé au PC71BM a permis d'atteindre un rendement de 8,24 % en cellule classique et un rendement de 9,2 % en cellule inverse.

En 2013, l'utilisation des dérivés de benzodithiophenes (PCPDTBT) ont donné des rendements supérieurs à 9% [67].

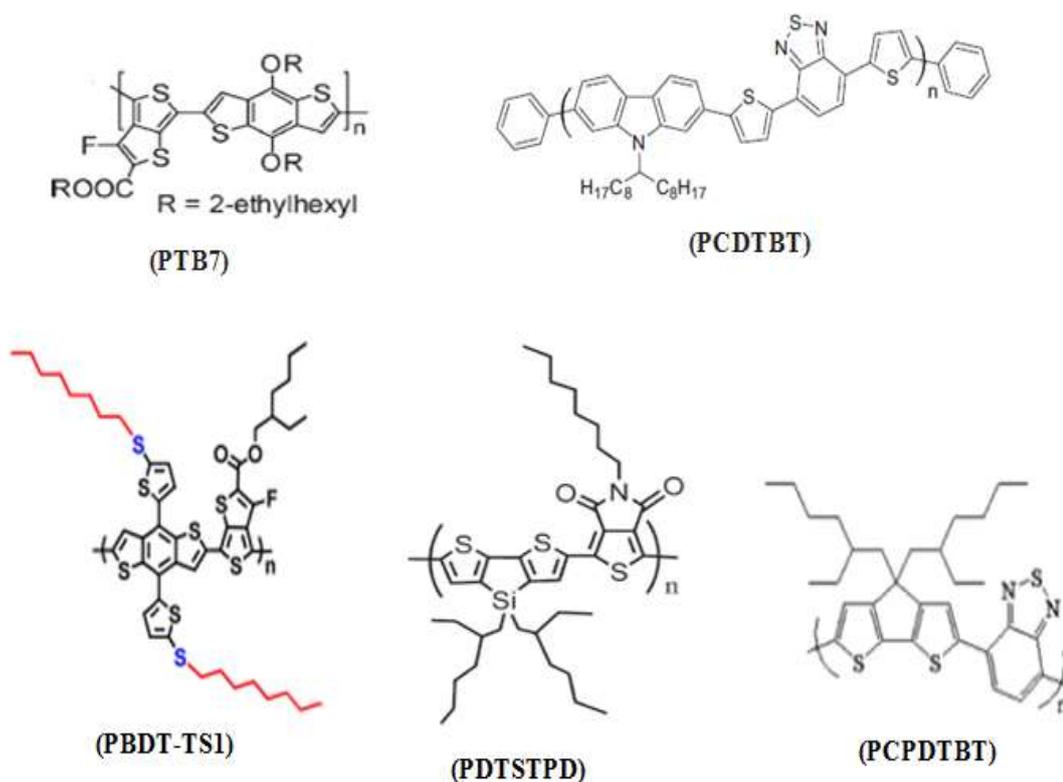


Figure I.9. Polymères donneurs d'électrons à faible gap énergétique.

Ces polymères à faible gap ont permis des rendements de conversion énergétique très importants qui sont au seuil de la commercialisation (9,2% pour les cellules à hétérojonction en volume et 10,6% pour les dispositifs de type tandem).



I.6.2. les semi-conducteurs accepteurs d'électrons

Les matériaux accepteurs d'électrons sont généralement de petites molécules (Figure 1-3). On peut citer les dérivés du pérylène (pérylène-3,4:9,10-bis(dicarboximide) (PDI), pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylic-3,4,9,10-dianhydride (PTCDA), ou encore la famille des fullerènes (comme le C_{60}). Historiquement ces composés sont essentiellement mis en œuvre par évaporation ou sublimation sous vide. Wudl [67] a synthétisé des dérivés solubles du C_{60} par une fonctionnalisation chimique qui devient beaucoup plus soluble dans des solvants usuels comme ODCB, TCB, THN et CB, sa solubilité est supérieure à 50 mg/ml [69]. Entre autres, le PCBM (1-[3-(méthoxycarbonyl)propyl]-1-phényl-[6,6]C₆₁) est aujourd'hui très largement utilisé dans les cellules photovoltaïques organiques en raison de sa bonne mobilité de charge qui a été évaluée entre 2.10^{-3} et $4,5.10^{-3} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ [70 -72]. Il est aussi caractérisé par une grande stabilité, un caractère tridimensionnel et une bonne diffusion excitonique.

L'inconvénient de ce matériau est sa faible absorption du spectre solaire ce qui limite sa participation à la génération d'excitons. Des dérivés du fullerène C_{70} sont aussi employés depuis plusieurs années. Leur incorporation dans des cellules photovoltaïques ont conduit à des rendements plus importants qu'avec leurs analogues C_{60} . En 2003, l'équipe de R. Janssen a conduit un travail dans lequel le poly [2-méthoxy-5-(3,7-diméthyl-octyloxy)]-1,4-phénylènevinylène (MDMO-PPV) est utilisé en association avec un PC₆₀BM ou un PC₇₀BM dans des cellules de type réseaux interpénétrés. Les densités de courant de court-circuit obtenues sont 50% [73] plus élevées dans le cas des cellules incorporant du PC₇₀BM que dans le cas des cellules incorporant du PC₆₀BM. Le même résultat a été démontré par Mühlbacher, [74] lorsqu'il a réalisé une cellule à base d'un polymère faible gap associé avec le PC₇₀BM. L'augmentation des performances est due à l'absorption plus étendue dans le domaine du visible du dérivé C_{70} comparé au dérivé C_{60} et compense par conséquent la faible absorption des polymères à faible gap dans les longueurs d'ondes entre 400 et 500nm.

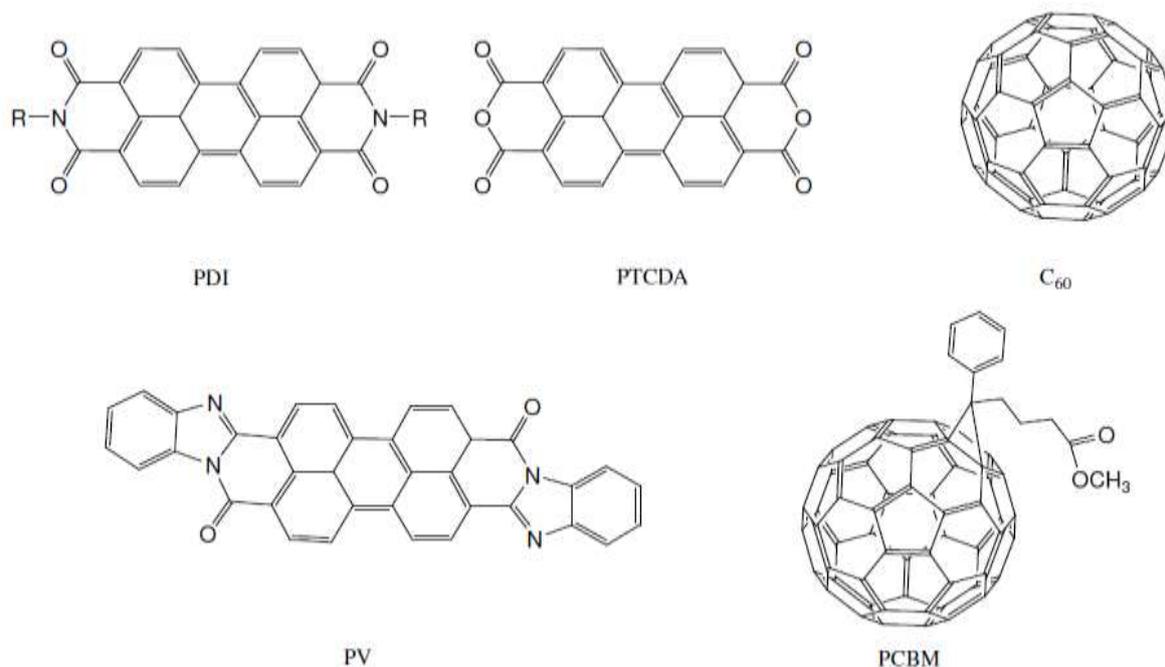


Figure I.10. Matériaux accepteurs d'électrons.

Les dérivés de fullerène les plus couramment utilisés dans les cellules photovoltaïques organiques sont : (a) PC₆₁BM [75], (b) Indene-C₆₀-bisAdduct (ICBA) [76], (c) [6,6] phenyl-C₇₁-butanoate de méthyle (PC₇₁BM) [77], (d) bis-PC₆₁BM [78] et sont présentés ci-dessous dans la Figure I.10. L'ICBA et le bis-PCBM possèdent un niveau d'énergie LUMO plus haut que le PCBM de 0,17 et 0,14 eV respectivement, permettant d'avoir une Voc plus élevée.

Les polymères peuvent également servir de matériaux accepteurs dans les cellules photovoltaïques. Nous pouvons citer les polymères de type cyano-polyphénylènevinylène benzothiadiazole qui ont été développés comme accepteurs d'électrons en 2013 par l'équipe de Fchetti [79].

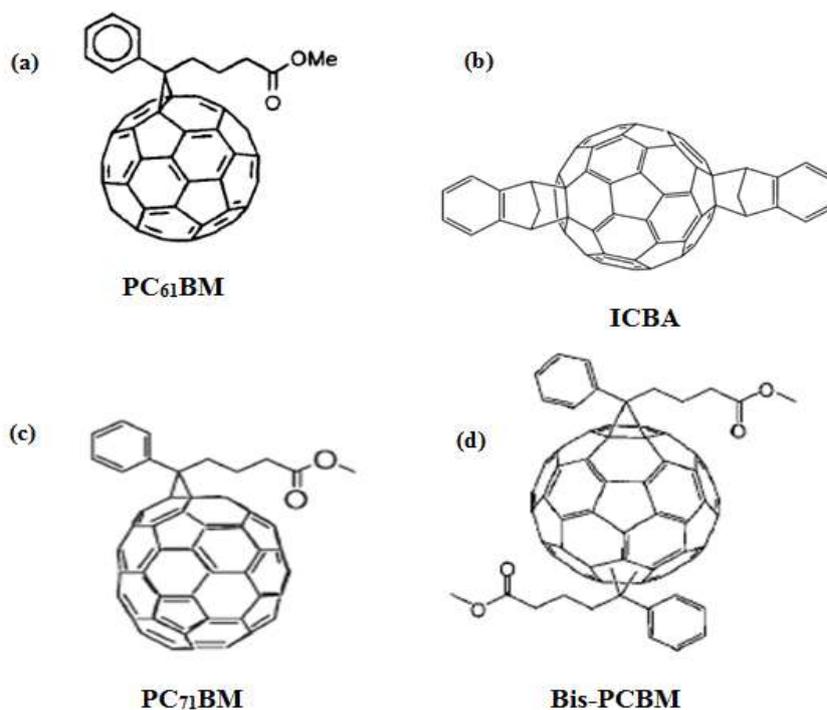


Figure I.11. Dérivés de fullerène les plus utilisés.

I.7. Architecture des cellules

Les structures des cellules photovoltaïques organiques de type hétérojonction peuvent se présenter sous forme de bicouche ou sous forme de réseaux interpénétrés.

I.7.1. Structure bicouche

Ces cellules se composent de deux couches de matériaux, l'un donneur et l'autre accepteur, formant une jonction p-n comme le montre la Figure I.12. La séparation des charges s'effectue à l'interface située entre les deux couches.

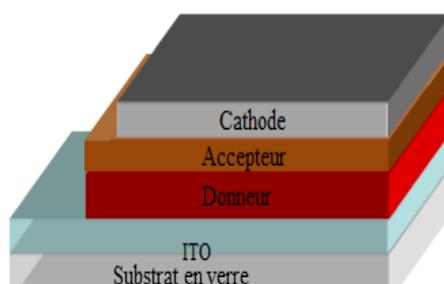


Figure I.12. Structure bicouche d'une cellule solaire organique.

Dans ce type de cellule, de nombreux composés organiques peuvent être utilisés, aussi bien pour le matériau donneur que pour le matériau accepteur. En 1986, Tang [80] obtient des rendements de conversion de 0,95 % ($AM\ 2, 75\ mA.cm^{-2}$) avec une bicouche de CuPc/PV (pérylène-3,4,9,10-tétracarboxyl-bis-benzimidazole) entre une électrode d'ITO et une électrode d'argent. Cependant l'inconvénient de cette structure en bicouche est que seuls les 10-20 nm de chaque côté de l'interface participent à la conversion photovoltaïque. Une grande partie des photons absorbés ne conduit pas à la création de porteurs libres à cause d'une distance de diffusion limitée des excitons et une distance aux sites de dissociation trop grande [3, 6]. Cependant des équipes travaillent à l'optimisation de chacune des couches et électrodes pour améliorer les performances de telles cellules [81-83]. Des rendements de conversion de 3,6 % ont ainsi été atteints avec une bicouche de CuPc/C60 ($AM1,5, 150\ mW.cm^{-2}$) [82]. L'équipe de Forrest a réussi à obtenir des cellules dont les deux semi-conducteurs organiques sont des petites molécules déposées par évaporation présentant des rendements atteignant les 5,7% [84].

I.7.2. Structure à réseau interpénétré

Une cellule de type réseaux interpénétrés est une cellule dans laquelle le donneur et l'accepteur sont mélangés intimement (Figure I.13). Cette structure offre une grande multiplication des interfaces entre le donneur et l'accepteur qui permet la dissociation des excitons générés dans l'ensemble du volume de la couche active, alors que dans le cas des structures bicouches une seule interface plane intervient entre le donneur et l'accepteur. L'intérêt majeur de l'utilisation des mélanges est d'augmenter la surface de contact entre le donneur et l'accepteur qui permet d'améliorer significativement les performances des cellules photovoltaïques organiques, et notamment la densité de courant photo-générée [85].

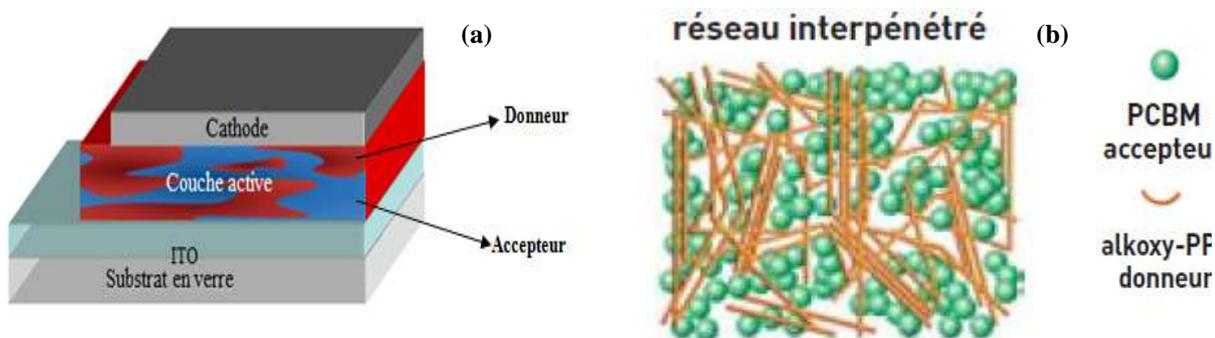


Figure I.13. Structure d'une cellule solaire organique à réseau interpénétré (a). Réseau interpénétré (D/A) à base de l'alkoxy-PPV: PCBM (b).

En 1992, le groupe d'Heeger a montré un transfert d'électrons photo induit entre le poly(p-phénylènevinylène) (PPV) et le fullerène (C_{60}) [44]. Ce processus, schématisé sur la figure I.14, est la base des cellules solaires de type réseaux interpénétrés.

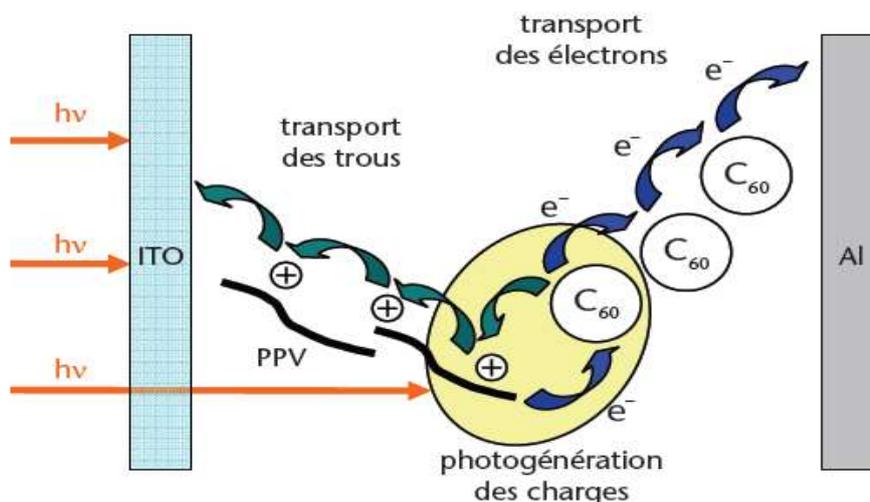


Figure I.14. Photo-génération des charges dans une cellule solaire organique à réseaux interpénétrés à base de PPV et C_{60} [44].

Ce type de cellule peut faire intervenir des mélanges «petite molécule/petite molécule» [86, 87] «petite molécule/polymère» [88] ou «polymère/polymère» [89]. Dans ce cas, les matériaux forment deux réseaux bi-continus interpénétrés avec une séparation de phase optimale de l'ordre de 10-20 nm [88, 90]. Chaque interface (site de dissociation des excitons) se trouve à une distance de l'ordre de la distance de diffusion d'un exciton. La morphologie d'une telle couche active est déterminante pour l'efficacité de la cellule.

Les premières cellules à réseau interpénétré, ont été réalisées à base du mélange MEH-PPV/ $PC_{60}BM$ et de MDMO-PPV/ $PC_{60}BM$ qui ont conduit à des rendements de l'ordre de 1,7% [91] et 2,9 % [92] respectivement après traitement thermique. Depuis 2005, le P3HT est le plus étudié en structure interpénétré jusqu'à aujourd'hui. Les cellules à base du P3HT arrivent aux limites de leur optimisation et ne peuvent pas donner des rendements de conversion vraiment supérieurs à 5%. De récents travaux utilisant de nouveaux polymères conjugués à faible gap énergétique dans ce type de structure qui ont permis d'augmenter les performances jusqu'à des valeurs de 10%.

L'équipe de Mario Leclerc a synthétisé le (PCDTBT) à base polycarbazole, à gap de 1,9 eV. Un rendement de 7,1% [93] est atteint en cellule classique de 1cm^2 . Par la suite et plus



précisément en 2013 Heeger a publié un rendement de 7,5% [66] avec le même polymère en cellule inversée en insérant une couche transporteuse d'électron en oxyde de graphène (G0). La même année, l'équipe de Zhang et col ont obtenu un rendement supérieur à 9 % pour les polymères en PTB7 et PCPTBT [9] couplé au PC₇₀BM. En 2014, l'équipe de Shaoqing Zhang [10] ont synthétisé le polymère PBDT-TS1 ayant une mobilité très grande de l'ordre de ($1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) qui a conduit à un rendement élevé de l'ordre de 9,48 % en rajoutant dans l'o-dichlorobenzène une quantité de 3% de 1,8-diiodooctane (DIO). En intégrant ce polymère dans une structure inverse les performances peuvent dépasser les 10%.

De nouvelles petites molécules déposables en voie liquide ont vu le jour et sont intégrées dans la structure interpénétrée, comme les dérivés de diketopyrrolopyrrole (DPP) [94] ou de dipyrromethane –bore (Bodipy) [95]. Un rendement de plus de 8,02% (en cellule classique) est obtenu en utilisant une molécule à base de benzodithiophène (SMPV1) [96] et un record est détenu par le groupe de Heeger qui dépasse, en 2013 les 9% en utilisant le p-DTS(FBTTH₂)₂ et en utilisant le barium [97] comme cathode. L'état de l'art mondial des cellules à réseau interpénétré ne cesse d'augmenter tous les ans.

Notre travail est consacré à l'étude des cellules à réseau interpénétré à base de P3HT et de PCBM, matériaux donneur et accepteur d'électrons respectivement.

I.8. Etude de la morphologie de la couche active d'une cellule photovoltaïque organique à base de polymère conjugué et de dérivé du fullerène

La morphologie de la couche active influence directement, les performances photovoltaïques des cellules solaires, et doit donc être contrôlée [98]. Les différents paramètres qui conditionnent la morphologie de la couche active dans le réseau interpénétré peuvent être classés en deux grandes classes qui sont :

Les paramètres thermodynamiques (intrinsèques) et les paramètres cinétiques (extrinsèques). Les paramètres thermodynamiques correspondent à la nature et aux propriétés de la solution initiale (les matériaux, le ratio entre eux, le solvant et l'interaction matériaux-solvant).

Les paramètres cinétiques interviennent principalement lors de la formation du film (temps d'évaporation du solvant, la cristallisation des matériaux et les traitements post-déposition).

Tous ces paramètres doivent être contrôlés afin d'obtenir une morphologie optimale des mélanges qui se traduit par une bonne organisation des matériaux donneurs et accepteurs en réseaux interpénétrés, permettant d'une part de limiter les recombinaisons électron-trou en générant une séparation de phase dont la taille caractéristique est équivalente à la longueur de diffusion de l'exciton (10 à 20 nm) , et d'autre part un bon transport des charges en créant des « chemins » ininterrompus de conduction vers les électrodes.

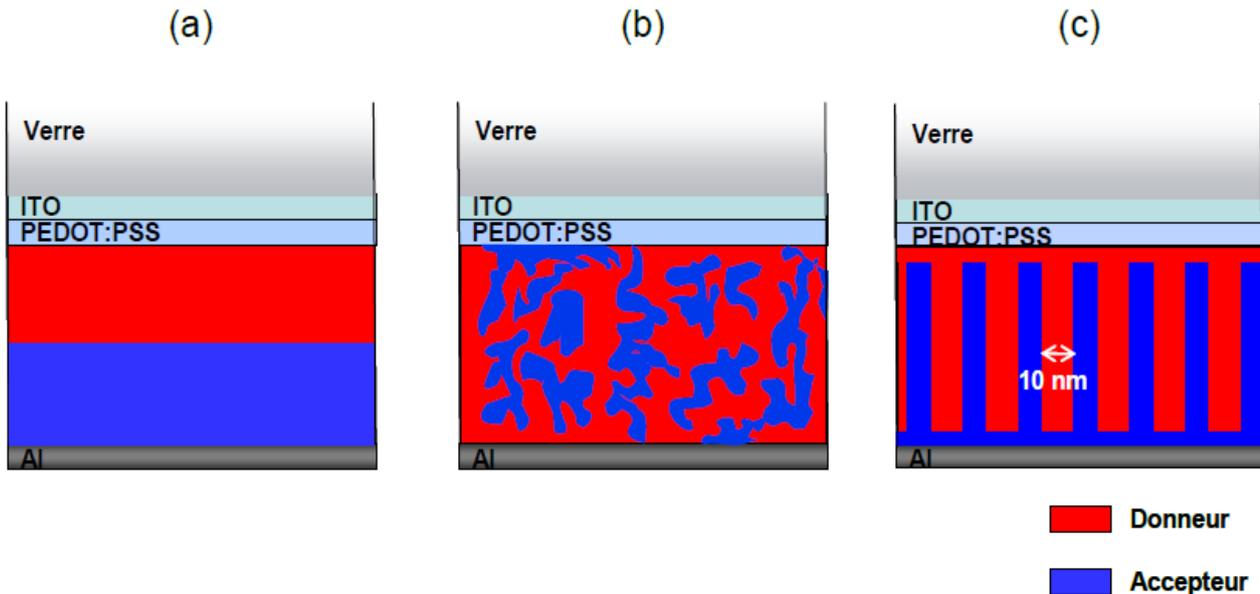


Figure I.15. Morphologie de la couche active : a) Structure bicouche, b) Hétérojonction volumique, c) Structure idéale avec interpénétration des domaines donneur et accepteur.

La couche active idéale est ainsi composée de deux phases (matériau donneur et matériau accepteur) comme deux peignes enchevêtrés en trois dimensions. La taille des dents du peigne pour le matériau photo-actif (dans notre cas le matériau donneur) doit être de l'ordre de la longueur de diffusion des excitons à savoir 10-20 nm. Pour l'autre matériau, ici le matériau accepteur, il suffit d'avoir une continuité du peigne. L'idéal est donc d'avoir la plus grande densité possible de colonnes de 20 nm de diamètre du matériau donneur qui préserve une bonne morphologie et une continuité des colonnes du matériau accepteur. Néanmoins aujourd'hui les morphologies optimisées des couches actives des réseaux interpénétrés ressemblent plus au schéma Figure I.16.

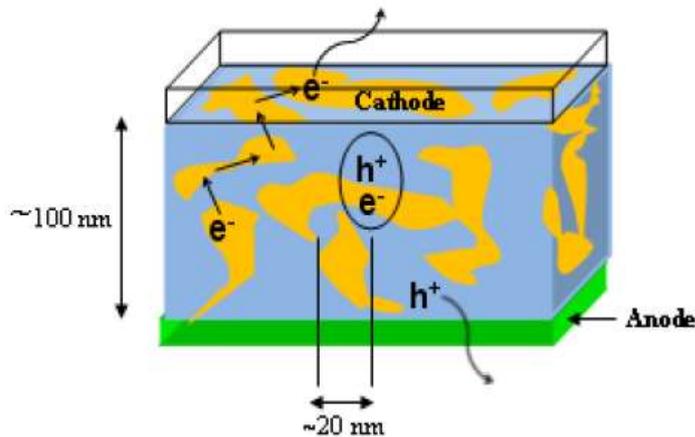


Figure I.16. Schéma de la morphologie optimisée d'une cellule à hétérojonction Volumique [99].

A l'heure actuelle, les systèmes D:A les plus utilisés sont des mélanges polymère: dérivé soluble du C₆₀. L'incompatibilité chimique entre les deux matériaux engendre une séparation de phase partielle entre les composants lors du dépôt du film, et peut conduire ainsi à la formation de domaines nanométriques donneur (polymère) et accepteur (fullerène) interpénétrés. La morphologie résultante est cependant dans un état métastable, et par conséquent très sensible à la procédure du dépôt et à l'historique thermique du mélange. Il peut en résulter une difficulté de reproductibilité et de robustesse du procédé de fabrication des cellules solaires, notamment lorsque celles-ci sont placées en conditions de fonctionnement sous illumination.

En réalité, de nombreux paramètres permettent de contrôler la morphologie du mélange donneur / accepteur pour bien optimiser les performances des cellules. On peut les regrouper en deux classes importantes.

- les paramètres extrinsèques, liés à la mise en œuvre du dispositif : nature du solvant, ratio donneur / accepteur, technique de dépôt, réalisation d'un traitement thermique.
- les paramètres intrinsèques, inhérents aux matériaux choisis : masse molaire et indice de polydispersité, taux de régiorégularité, miscibilité.

L'optimisation de ces paramètres conduit à une bonne interpénétration des matériaux du mélange (donneur/accepteur) favorable à la création des charges et à leur diffusion aux électrodes. Pour corréler le comportement morphologique d'un mélange à ses propriétés de transport, il est nécessaire de dresser le diagramme de phase de ce mélange.

I.9. Morphologies des mélanges P3HT: PCBM

I.9.1. Diagramme de phase du mélange binaire P3HT:PCBM

Pour que deux matériaux soient compatibles et forment un réseau parfaitement interpénétré, il faut que leurs paramètres de solubilité soient proches. Des études basées sur le diagramme de phase des mélanges ont montré que le P3HT et le PCBM sont miscibles jusqu'à 30% en masse du PCBM (figure I.17). Pour des concentrations inférieures à la limite de solubilité du PCBM dans le P3HT, le PCBM ne forme pas de réseau continu permettant l'acheminement des électrons d'une électrode à l'autre et seul le transport des trous est observé.

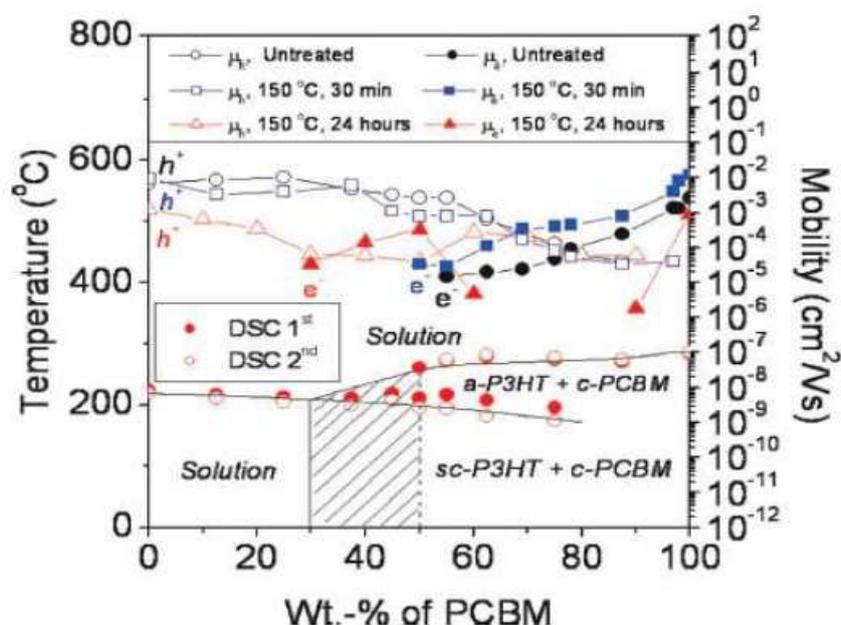


Figure I.17. Corrélation entre le diagramme de phase et la mobilité (calculée en régime linéaire à partir des caractéristiques d'un transistor à effet de champ) pour les mélanges P3HT:PCBM. Le trait vertical (à 30 % massique) est la limite de solubilité du PCBM observée par WAXS. La zone rayée correspond à la région métastable (entre 30-50 % massique) [100].

Au-delà de cette limite de solubilité, le P3HT et le PCBM se cristallisent simultanément et leurs organisations respectives se retrouvent en compétition. La même chose a été démontrée par Wu et col à partir des résultats obtenus par GIWAXS. Des agrégats de PCBM et des cristaux de P3HT se forment simultanément, le PCBM s'agrège et forme des agrégats d'une vingtaine de nanomètres pendant que la plupart des lamelles de P3HT croissent. Le confinement mutuel stoppe la croissance des deux phases et la saturation est atteinte, donnant lieu à des domaines de P3HT et de PCBM dont les dimensions n'excédant



pas les 20 nm[101]. La séparation de phase entre les domaines de P3HT et de PCBM dépend directement de la mise en forme des films de P3HT:PCBM. En effet, les films de P3HT:PCBM élaborés, sont figés dans une configuration métastable. Assistée d'un traitement thermique le P3HT s'organise de telle sorte qu'il forme un réseau continu permettant d'acheminer les trous. Ceci se traduit par l'augmentation du photocourant et du rendement photovoltaïque. Dans un deuxième temps, le PCBM migre lentement dans la matrice de P3HT jusqu'aux centres de nucléation afin de s'agglomérer [102,103]. Swinnen et col. dans une autre étude, ont suggéré que l'équilibre du mélange est atteint lorsque toutes les molécules de PCBM ont quitté la matrice de P3HT [104,105].

A la vue de toutes ces interprétations, on comprend que la morphologie de l'hétérojonction D/A des mélanges P3HT:PCBM est constituée de régions amorphes et cristallines. La séparation de phase du mélange est un processus thermodynamique mettant en cause la diffusion de chacun des matériaux ainsi que leur cristallisation. Il convient donc de trouver le juste milieu entre un mélange intime des constituants d'une part (favorable à la génération des charges), et la formation de chemins de percolation vers les électrodes d'autre part (favorable à la collection des charges). Comme nous allons le voir, la masse molaire et régiorégularité du P3HT peuvent aussi avoir une influence non négligeable sur l'auto-organisation du mélange.

I.9.2. Régiorégularité (RR) du P3HT

Le monomère 3-alkylthiophène de par sa nature asymétrique, donne lieu à 3 conformations différentes lors du couplage de deux noyaux thiophènes en position 2 et 5.

On définit les différentes configurations comme suit :

- H-T (« Head-to-Tail », soit Tête à Queue) est le couplage entre la position 2 d'un cycle et la position 5' d'un autre cycle
- H-H (« Head-to-Head », soit Tête à Tête) est le couplage entre la position 2 d'un cycle et la position 2' d'un autre cycle
- T-T (« Tail-to-Tail », soit Queue à Queue) est le couplage entre la position 5 d'un cycle et la position 5' d'un autre cycle

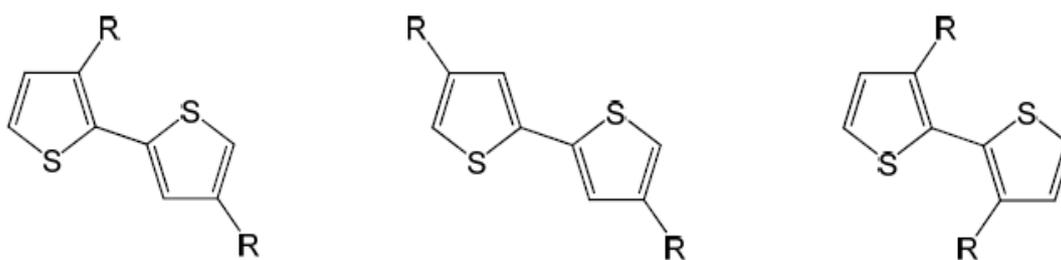


Figure I.18. Enchaînements possibles des poly (3-hexylthiophène)s (P3HTs).

Le couplage de trois monomères donne lieu à la formation de quatre triades régio-isomères (HT-HT, HT-HH, TT-HT et TT-HH) (Figure I.18) [55, 106, 107].

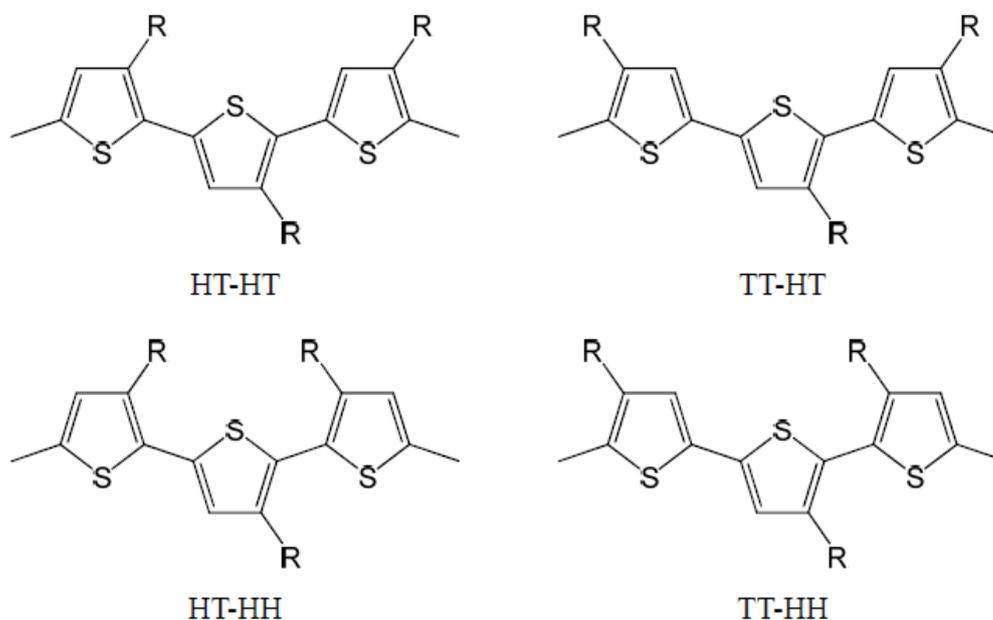


Figure I.19. Conformation des triades à base de P3HT.

La régiorégularité est définie comme le plus grand pourcentage d'enchaînement Tête – Queue (HT) des unités 3-alkylthiophène entre elles et traduit un certain arrangement des chaînes polymères. Kim et col ont démontré que l'accroissement de la régio-régularité du P3HT fait augmenter le rendement de conversion des cellules photovoltaïques de type réseaux interpénétrés, et améliore les performances des transistors à effet de champ (OFET). Ainsi le rendement de photo-conversion d'une cellule sans recuit thermique est de 2,1%, et chute à 0,9% pour une cellule à base de P3HT régiorégulier à 90,7%. L'étude sur les performances

des OFETs en fonction de la régiorégularité du P3HT [108] a montré qu'avec du P3HT régiorégulier à 96%, les mobilités obtenues sont de l'ordre de 0,05 à 0,1 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et chutent à $2 \cdot 10^{-4} \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ avec du P3HT régiorégulier à 81%.

La régiorégularité du polymère permet une bonne organisation des chaînes polymères entre elles, qui se traduit par un bon recouvrement des orbitales π (π -stacking) et l'obtention d'une structuration lamellaire du P3HT favorisant le transport de charge [109-111]. Cette caractéristique morphologique est en fait due à la bonne interdigitation des chaînes latérales alkyles. La figure I.20 montre les dispositions possibles des chaînes des polymères au sein de la couche active.

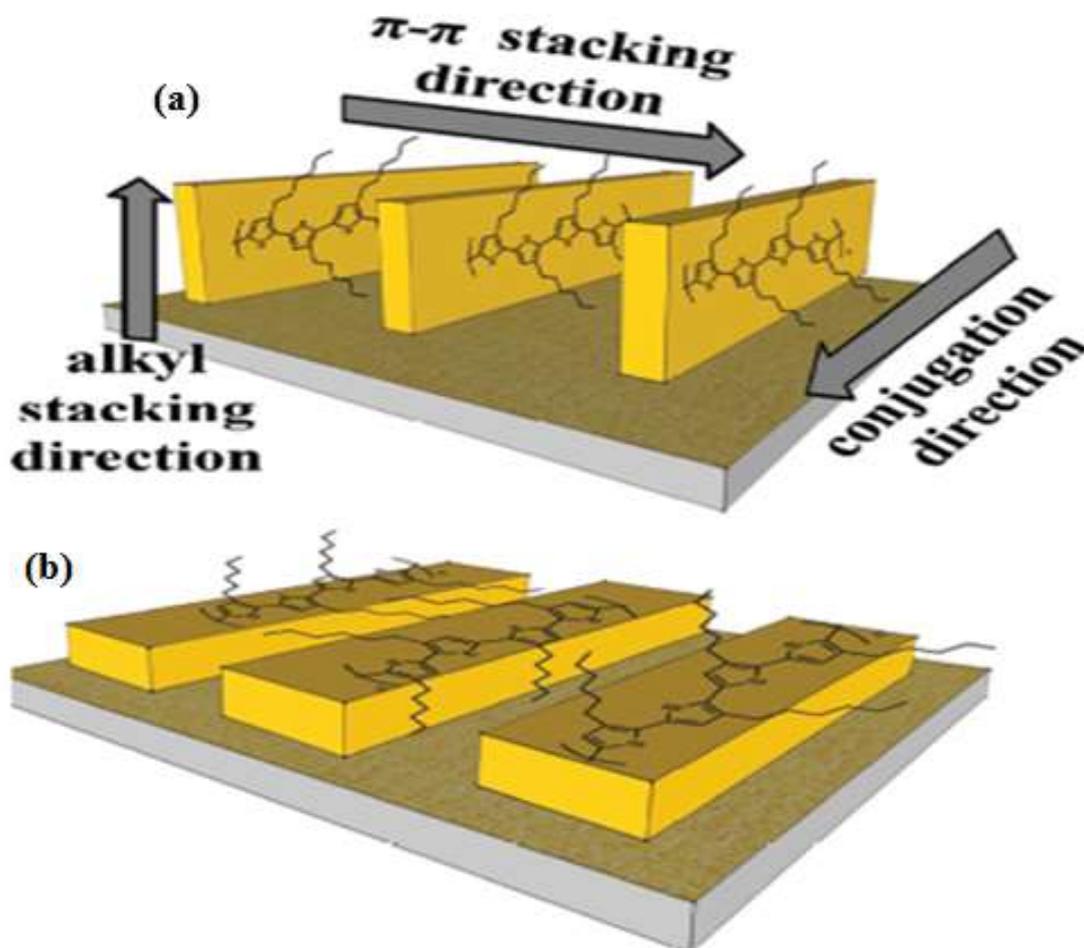


Figure I.20. Schéma des orientations du poly(3-hexylthiophene) (P3HT) régiorégulier .
(a) Texture "Edge-on", (b) Texture "Plane-on" [10].

Sirringhaus et col. [112,113] ont identifié par diffraction des rayons X deux différentes orientations des domaines microcristallins du P3HT. Le polymère de haute



régiorégularité (96%) mais de faible masse moléculaire ($M_w = 28$ kg/mol), adopte la texture « edge-on » dans laquelle les chaînes latérales sont perpendiculaires à la surface du substrat. Par contre, un P3HT de plus faible taux de régiorégularité (81%) mais de masse moléculaire plus élevée ($M_w = 175$ kg/mol) possède la texture « plan-on » où les chaînes latérales sont parallèles au substrat. Cette structuration dépend fortement de la technique de dépôt. [114,115] et la vitesse d'évaporation du solvant. En effet, le film du P3HT déposé par trempage (dip-coating) ou le drop-casting (évaporation de goutte) s'organise lentement et donne lieu à une texture « Edge-on ». A l'opposé du dépôt à la tournette, qui conduit à la texture « plan-on » résultante de l'évaporation rapide du solvant.

Les auteurs ont mis aussi en évidence la corrélation entre la mobilité des trous mesurée à partir de transistors à effet de champ (OFET) et les différentes textures. Les trous ont une mobilité plus élevée (supérieure à $0,1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) si la direction « π - π stacking » est dans le plan dans lequel le transport OFET a lieu.

En résumé, pour un faible taux de régio-régularité, les chaînes du matériau ne s'empilent pas de façon planaire dans des structures lamellaires, à cause de la non-périodicité des enchaînements, ce qui limite les interactions inter-chaînes et affecte énormément le transport des charges dans le matériau. A l'opposé du fort taux de régiorégularité qui conduit à un très bon empilement des chaînes et une meilleure absorption des photons vers les fortes longueurs d'ondes, ce qui conduit respectivement à une mobilité accrue et un plus grand nombre de porteurs de charges et donc à des performances supérieures.

Nous allons montrer l'influence importante de la régiorégularité du matériau P3HT utilisé dans notre étude sur les performances photovoltaïques de cellules à base de mélanges P3HT:PCBM dans le chapitre II.

I.9.3. La masse moléculaire du P3HT

La masse molaire constitue un facteur important pour l'organisation des chaînes du polymère. Des études [116, 117] de la morphologie des films de polymères établies par diffraction des rayons X, ont montré que les polymères de faibles masses molaires présentent un caractère cristallin prononcé défini par un pic (100) plus intense que celui des polymères à grandes masses molaires (Figure I.21). Ce phénomène a d'ailleurs également été observé par d'autres groupes de recherche [115, 117, 118]. La microscopie à force atomique (AFM)

permet d'observer la cristallisation de P3HT de différentes masses molaires (M_n). Les images AFM montrent une structure en bâtonnets pour le film de P3HT à 3,2 kg/mol (Figure I.16 b- en haut) et une structure isotrope de nodules lorsque la masse molaire est de 32 kg/mol.

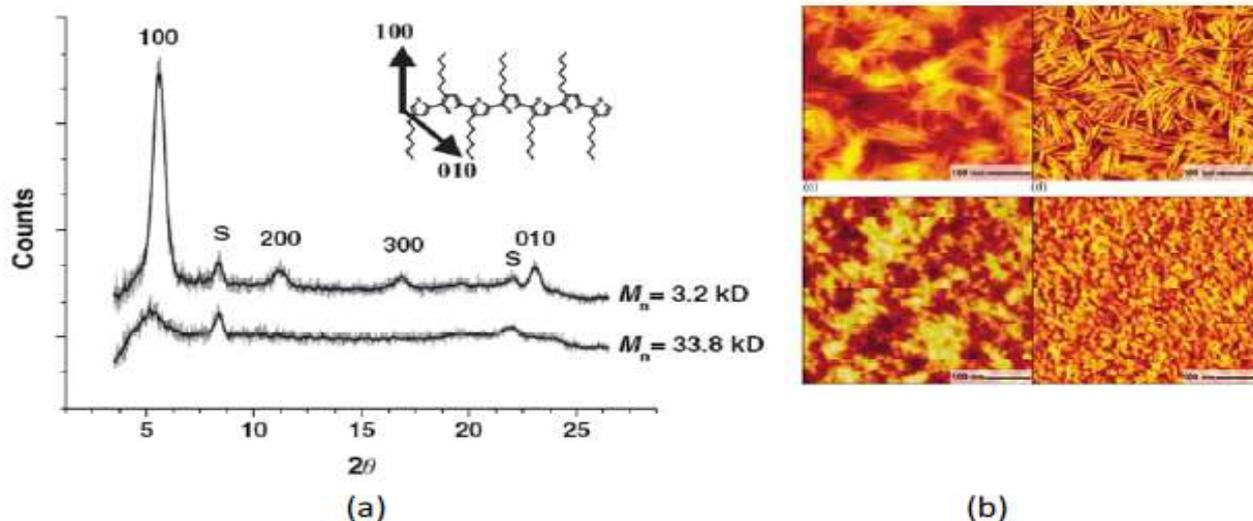


Figure I.21. Influence de la masse molaire sur la morphologie étudiée par (a) DRX et (b) AFM [116].

Kline et col [119,120] ont montré, qu'un P3HT de bas poids moléculaire forme des domaines beaucoup plus cristallins. Toutefois, ces domaines sont faiblement connectés entre eux ce qui provoque une diminution de la mobilité et altère le transport de charge. Pour un P3HT de haut poids moléculaire, les chaînes sont plus longues et vont être bien connectées les unes aux autres pour former de bons chemins de percolation favorables à une meilleure mobilité et un meilleur transport des charges, conduisant ainsi à de meilleures performances du fait d'une modification de la morphologie à travers la formation d'une plus grande ségrégation de phase [121-123].

I.10. Influence de la mise en œuvre sur la morphologie du mélange P3HT:PCBM

I.10.1. Importance du solvant

Le choix du solvant et son temps d'évaporation jouent donc un rôle très important dans la structuration et l'homogénéité des matériaux, qui constituent la couche active du dispositif photovoltaïque. Il existe un large choix de solvants qui peuvent être utilisés soit seuls soit en mélanges.

Dans le cas des mélanges de polymères avec des dérivés du fullerène, le nombre de solvants exploré est limité à cause de problèmes de faible solubilité des dérivés du fullerène. La solubilité du fullerène est un facteur important dans la ségrégation de phase avec le polymère. Martens et col. [124] observent dans une étude sur le mélange PPV fullerène, des domaines riches en PCBM dispersés dans la matrice de PPV. La taille de ces domaines varie de 80 nm dans le chlorobenzène (CB) à 600 nm dans le toluène. Cette différence est attribuée à la solubilité de fullerène. En effet, le PCBM est moins soluble dans le toluène que dans le chlorobenzène. Cette tendance a été également observée par Yang et col. [125] ainsi que Hoppe et col. [126]. Vanlaeke et col. ont trouvé, selon une étude par diffraction des rayons X, une nette différence de cristallisation du P3HT :PCBM (1:2) en utilisant des solvants différents [127] (Figure ci-dessous).

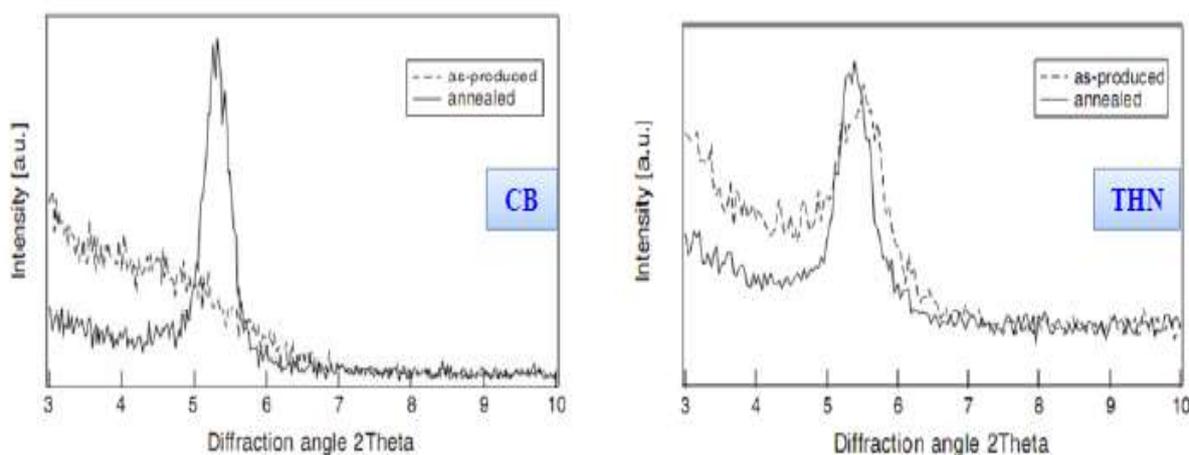


Figure I.22. Diffraction des rayons X de films de P3HT: PCBM (1 :2) déposés à partir de Chlorobenzène (à gauche) et de tétrahydronaphtalène (à droite) [127].

Selon les diffractomètres enregistrés pour les films de P3HT:PCBM, on s’aperçoit qu’à partir d’une solution de tétrahydronaphtalène (THN), le film présente un pic de réflexion (100), que ce soit avec ou sans recuit thermique, associé à la structure lamellaire des cycles de thiophènes du P3HT. Cette réflexion disparaît pour le film déposé à partir d’une solution de chlorobenzène (CB), sans recuit thermique, ce qui prouve clairement la présence d’une phase amorphe du matériau. Cette structuration est bien due à la différence de vitesse d’évaporation du solvant qui affecte la cristallinité du matériau P3HT. La température d’ébullition du THN, est très élevée et de l’ordre de (207°C) qui favorise une évaporation lente permettant une bonne cristallisation du P3HT. Plus l’évaporation du solvant est lente meilleure est la cristallisation du P3HT. Zhokhavets et col. [128] ont observé une cristallinité plus prononcée



pour les films préparés à partir du chlorobenzène par rapport à ceux déposés à partir du chloroforme.

D'autres auteurs ont mis aussi en évidence par spectroscopie U-Vvisible, la corrélation entre la cristallinité du P3HT et la nature du solvant. La densité optique pour le film de P3HT préparé avec du dichlorobenzène faiblement volatil (DCB) est plus importante que celle du P3HT préparé avec le chlorobenzène (CB), aussi les maxima d'absorption se déplacent vers les grandes longueurs d'onde, avec la présence de trois épaulement vibroniques dans le cas du DCB, ceux-ci étant non apparents dans le cas du chlorobenzène (CB) fortement volatil. Ce indique une augmentation des interactions de type π - π (stacking) et traduit une meilleure organisation du P3HT pour le film préparé avec le solvant dichlorobenzène (DCB).

Une approche originale a été proposée par l'équipe d'Inganäs et col. [129], où un mélange de solvants est utilisé pour modifier la morphologie de la couche active à base d'un copolymère du polyfluorène (APFO-3) et de PCBM. Les performances photovoltaïques des dispositifs ont été fortement influencées par la nature du solvant ajouté.

D'autres systèmes à base de polymères à faible gap ont également été étudiés par mélange de solvants. Ta-Ya Chu et col [64] ont obtenu un meilleur rendement de 7,3 % pour une cellule à base de (PDTSTPD: PC₇₁BM) solubilisé dans le chlorobenzène mais en rajoutant une faible quantité de 1,8-diiodooctane (DIO, 3% en volume). L'amélioration de (J_{cc} et facteur de forme) est attribuée à une meilleure organisation du film. Depuis, cette technique est appliquée plus couramment pour le système P3HT:PCBM et semble très prometteuse notamment pour les dépôts sur de grandes surfaces, à l'aide des technologies d'impression par jet d'encre [130-132], ou de dépôts par spray [133], ou par étalement en bandes (doctor blading) [134, 135].

Les traces de solvant dans les films déposés peuvent aussi avoir un effet néfaste sur la morphologie du mélange donneur/accepteur. En présence de traces de solvant, le PCBM peut continuer à diffuser dans la matrice polymère, ce qui engendre une séparation de phase importante accompagnée d'une ségrégation du PCBM. Il est communément admis qu'un traitement thermique élimine tout solvant du film et améliore la morphologie.

I.10.2. Recuit thermique

Une autre technique très bénéfique pour l'amélioration de la morphologie de la couche active du dispositif photovoltaïque correspond à l'application d'un traitement thermique sur l'ensemble du dispositif après son élaboration. Dans le cas du mélange P3HT PCBM, les couches obtenues après dépôt sont généralement amorphes. Après le recuit thermique [127, 136], le taux de cristallisation des couches devient très important. Cette tendance a également été confirmée par des mesures de diffraction des rayons X qui montrent une nette augmentation de la cristallinité du P3HT après recuit, définie par la réflexion (100) à 5,4° (2θ) figure I.23 [111, 137, 138].

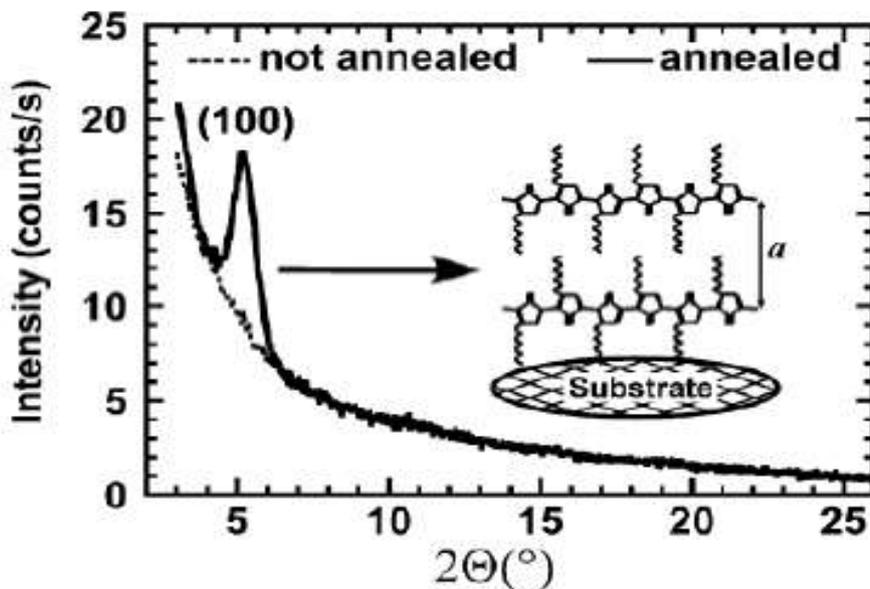


Figure I. 23. Spectre de diffraction des rayons X de la couche active d'une cellule photovoltaïque P3HT:PCBM (1:2) avant et après recuit (150 °C, 3 mn) [137].

La morphologie du mélange P3HT:PCBM évolue ainsi avec le traitement thermique via une augmentation de cristallisation des deux constituants, avec formation d'un réseau interpénétré de fibrilles de P3HT interconnectées (Figure 1-24) [139] et l'apparition de nano-cristaux de PCBM. Cette structuration obtenue par séparation de phase, a pour effet d'augmenter significativement la mobilité des porteurs de charges et favorisent le transport des trous. Parallèlement, les nano-cristaux de PCBM, favorisent le transport des électrons.

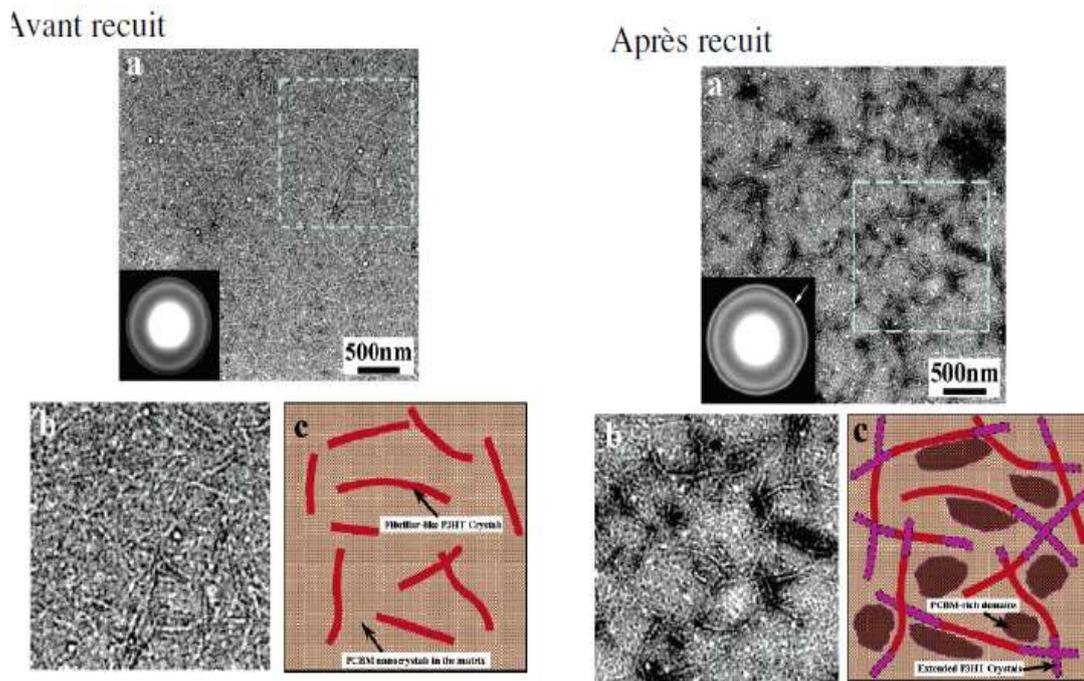


Figure I.24. Images TEM (a, vue d'ensemble, b, zoom) de films de P3HT:PCBM et (c) schéma représentatif de la morphologie de la couche active d'une cellule photovoltaïque avant et après recuit (120 °C, 60 min) [139].

De nombreuses observations par AFM ont montré une augmentation de la rugosité de surface du film avec la température de recuit [140-143], conformément à la croissance de domaines cristallins de polymères et de nano cristaux de PCBM. Les températures et durées de recuits doivent être optimisées suivant les polymères, leurs masses molaires, les épaisseurs des films,...

I.10.3. Recuit par vapeur de solvant

Cette technique consiste à placer la couche active déposée dans une atmosphère saturée en solvant. Ce procédé permet une évaporation très lente du solvant encore contenu dans le film, conduisant à une séparation de phase et à la cristallisation des composés de la couche active. Li et col [144] ont employé cette technique pour la première fois pour l'optimisation de la morphologie du mélange P3HT PCBM. Le rendement photovoltaïque obtenu, sans étape de recuit thermique, était alors de 4,4 %.

Dans le cas du mélange P3HT:PCBM, le processus de recuit par vapeur permet la re-solubilisation du film donnant lieu à une auto-organisation du P3HT et migration/diffusion du PCBM.

Pour confirmer l'effet de ce processus sur la morphologie, des films minces de P3HT:PCBM ont été préparés avec un rapport massique (1:1) dans l'ortho-dichlorobenzène (ODCB). Le premier film traité par un recuit sous vapeur de solvant, a présenté une rugosité importante, caractéristique d'une auto-organisation du polymère [145]. Shrotriya et col. [146] ont observé par AFM (figure I.25), pour un film identique, des domaines purs de P3HT ayant tendance à former des réseaux interconnectés et distribués de façon plus uniforme à travers le film. Le deuxième film traité par recuit thermique à une température de 70°C présente des domaines amorphe et cristallin de PCBM et P3HT.

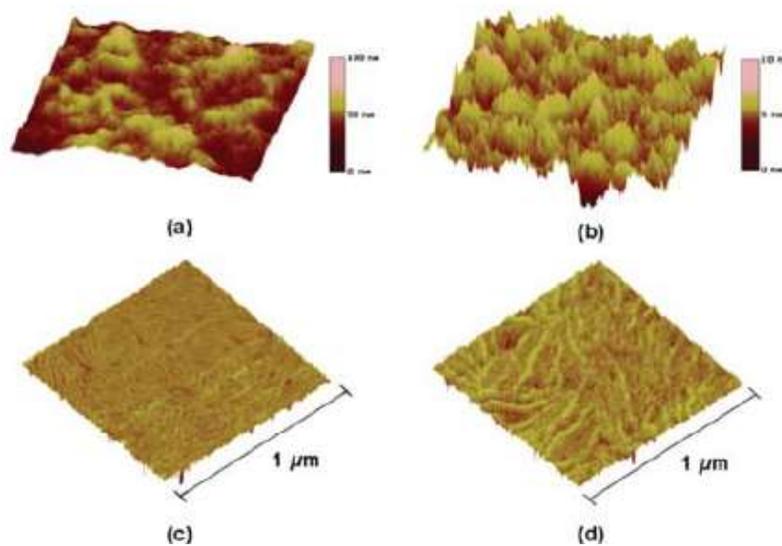


Figure I.25. Images AFM: Topographies: (a) “slow-grown” et (b) “fast-grown” et Phase: (c) slow et (d) fast-grown [146].

Par absorption UV-visible, une différence nette est constatée entre les deux films. Pour le film recuit par vapeur de solvant l'absorption apparait plus forte dans le rouge par rapport à celle du film traité par recuit thermique. L'absorbance de ce dernier a augmenté significativement après un recuit thermique à 110°C pendant 10 minutes et le spectre est devenu mieux résolue au niveau des contributions vibroniques. A l'opposé, le spectre du film traité par vapeur du solvant est resté inchangé après le recuit thermique indiquant l'effet bénéfique du processus de recuit par vapeur de solvant sur la cristallisation (Figure I.26)

[144]. Ce phénomène a été observé également par d'autres chercheurs qui appliquent la même méthode [147-150].

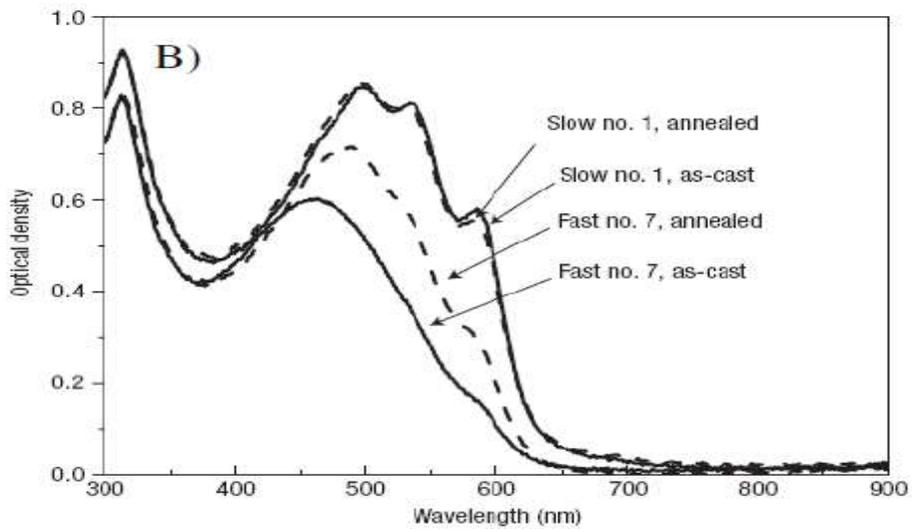


Figure I.26. Effet de la vitesse de croissance et du traitement thermique sur l'absorption du P3HT:PCBM [144].

D'autres études suggèrent de faire un second recuit par vapeur de solvant à la couche active afin de remplacer le recuit thermique additionnel souvent appliqué aux cellules après élaboration. Dans ce cas le solvant choisi pour la deuxième étape doit être différent du premier. Les deux solvants sont choisis pour leur faculté d'organiser un seul des deux constituants du mélange (Figure I.27). Ainsi, l'auto-assemblage du P3HT et celui du PCBM sont découplés (ce qui n'est pas faisable avec les traitements thermiques) [151].

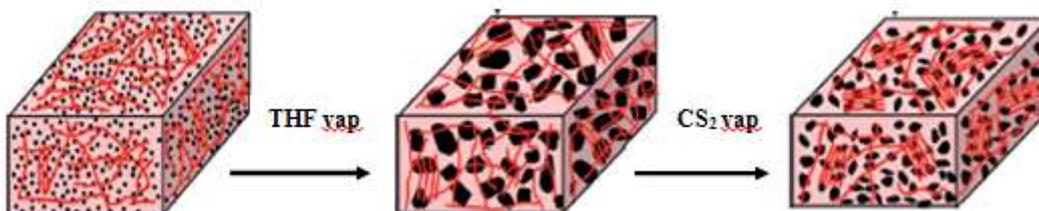


Figure I.27. Schématisation de l'évolution du film P3HT:PCBM en fonction des deux étapes de recuit par vapeur de solvant [151].

D'autres voies développées pour stabiliser et organiser plus efficacement les hétérojonctions, telles que l'incorporation d'additifs [152] ou les modifications moléculaires [153], sont aussi largement utilisées dans la littérature pour aboutir à la morphologie optimale.

I.10.4. Ajout d'additifs pour contrôler la morphologie des films P3HT:PCBM

L'incorporation d'additifs de type polymère ou copolymère dans les cellules à base de P3HT [154-156] est une voie particulièrement prometteuse pour obtenir la meilleure morphologie de la couche active des mélanges P3HT:PCBM. Plusieurs auteurs ont observé une amélioration de la cristallinité du P3HT en présence d'un copolymère avec une amélioration de la mobilité au sein du film organique et augmentation significative du rendement des cellules solaires (sans recours au traitement thermique).

Bechara et col [157] ont montré que l'ajout de 5 % d'un additif de type copolymère (DHPT) à base de thiéno-thiophène. (Figure I.28) agit comme centre de nucléation du P3HT dans les mélanges P3HT:PCBM.

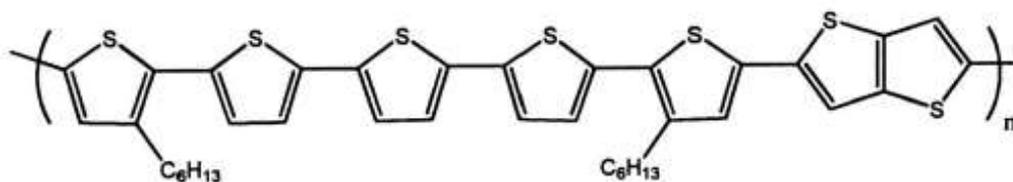


Figure I.28. Structure chimique du copolymère (DHPT) à base de thiéno-thiophène [157].

Sivula et col [152] ont contrôlé la morphologie de mélange P3HT :PCBM en ajoutant de (17% en masse) d'un copolymère intégrant des groupements thiophènes et fullerène (Figure I.29). Ce type d'additif, ayant une affinité chimique particulière avec les domaines donneur et accepteur, a permis de stabiliser l'interface D/A en réduisant l'énergie de surface entre ces domaines et a permis d'éviter la formation d'une macro-séparation de phase dans le mélange de P3HT : PCBM, même après un recuit à 140°C.

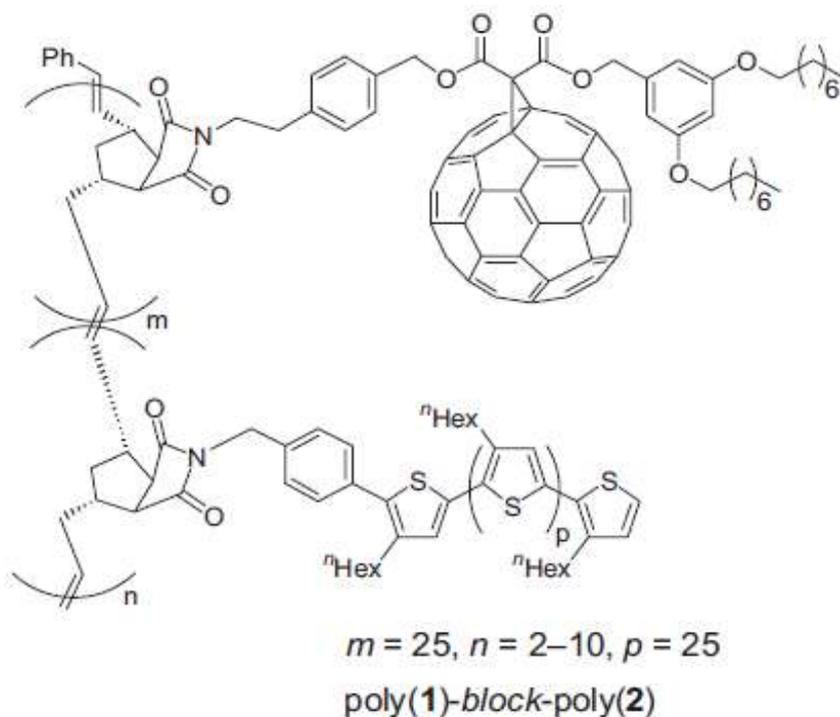


Figure I.29. Représentation du copolymère à blocs utilisé comme additif dans le mélange P3HT:PCBM [152].

En plus, au-delà de l'amélioration des performances photovoltaïques, Fréchet et col [158] ont remarqué la stabilité de la couche active stable par l'ajout de copolymère. Une étude de vieillissement par traitement thermique menée en boîte à gants, a permis de montrer, comparativement aux cellules à base de P3HT:PCBM, une stabilité accrue des performances photovoltaïques en présence du copolymère.

En résumé, plusieurs types d'additifs comptabilisant peuvent être incorporés dans le mélange donneur /accepteur binaire à condition que la quantité de l'additif soit optimisée pour l'amélioration de la morphologie de la couche active.



Conclusion

Ce premier chapitre est une introduction générale sur les cellules solaires d'origine photovoltaïque. Nous avons rappelé la position des cellules photovoltaïques organiques par rapport aux autres technologies existantes comme les cellules en silicium, les cellules multi-jonctions

Nous avons détaillé le principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques, leurs paramètres caractéristiques ainsi que leur architecture et les matériaux couramment utilisés.

Notre attention s'est portée sur le mélange P3HT/PCBM, le couple le plus étudié et utilisé à l'heure actuelle au sein des cellules solaires. Les rendements répertoriés sont très variables entre les laboratoires même parfois au sein d'une même équipe, cela est dû à la nature précise des matériaux de base et aux conditions expérimentales précises.

Notre étude a été menée sur la réalisation des cellules à réseau interpénétré de type P3HT/PCBM en utilisant différents P3HT commerciaux très régioréguliers (>98%) et peu régioréguliers (< 95%), dont l'indice de polydispersité et le poids moléculaire sont différents. Nous nous intéresserons ensuite à l'amélioration des performances des cellules par l'optimisation de la morphologie de la couche active en regardant plus particulièrement l'effet du traitement thermique et l'influence de la microstructure du P3HT.



Références Bibliographiques

- [1] E. Becquerel, Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumière solaire, au moyen des courants électriques, *Compte Rendu Des Séances L'académie Des Sci.* 9 (1839) 145–149.
- [2] D.M. Chapin, C.S. Fuller, G.L. Pearson, A New Silicon p-n Junction Photocell for Solar Radiation into Electrical Power.pdf, *J. Appl. Phys.* 25 (1954) 676–677.
- [3] J. Zhao, A. Wang, M.A. Green et F. Ferrazza, *Applied Physics Letters*, 73 (1998) 1991.
- [4] B. O'Regan, M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature*. 353 (1991) 737–740.
- [5] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop, Solar cell efficiency tables (version 43), *Prog. Photovoltaics*. 22 (2014) 1–9.
- [6] S. Bai, Z.Wu, X. Wu, Y. Jin, N. Zhao, Z. Chen, Q. Mei, X. Wang, High-performance planar heterojunction perovskite solar cells: preserving long charge carrier diffusion lengths and interfacial engineering, *Nano Research*. (2014);
- [7] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa et W. Warta, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. 16 (2008) 61.
- [8] Y. He, B. Peng, G. Zhao, Y. Zou, et Y. Li, « Indene Addition of [6,6]-Phenyl-C61-butyric Acid Methyl Ester for High-Performance Acceptor in Polymer Solar Cells », *Journal of physical chemistry*. 115,(10) (2011) 4340–4344.
- [9] Z. He, C. Zhong, S. Su, Miao Xu, H. Wu, Y. Cao, Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure, *Nat.Photonics*. 6 (2012) 593- 597.
- [10] L. Ye, S. Zhang, W. Zhao, H. Yao, J. Hou, Highly Efficient 2D-Conjugated Benzodithiophene-Based Photovoltaic Polymer with Linear Alkylthio Side Chain, *Chem. Mater*. 26 (2014) 3603–3605.
- [11] Thesis by K. Petritsch, University of Cambridge (United Kingdom) and Graz (Austria), July(2000).
- [12] J. Frenkel, *Physical Review*. 38 (1931) 309.
- [13] G. H. Wannier, *Physical Review*. 52 (1937) 191.
- [14] K. Yamashita, Y. Harima, and H. Iwashima. *The Journal of Physical Chemistry*. 91 (1987)3055- 3059.
- [15] J.-M Nunzi, *Organic photovoltaic materials and devices*. *C. R. Physique*.3 (2002) 523- 542.



- [16] S. Gunes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. *Chem.Rev.* 107,(4) 2007) 1324-1338.
- [17] R. A. J. Janssen, J. C. Hummelen, N.S. Sariciftci, Polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells, *MRS bulletin.* 30 (2005) 33-36.
- [18] C. Brabec, V. Dyakonov, J. Parisi, N. S. Sariciftci, *Organic Photovoltaics - Concepts and Realization*, Springer Series in Materials Science. (2003)
- [19] T. Stübinger and W. Brütting, *Journal of Applied Physics.* 90 (2001) 3632-364.
- [20] H. R. Kerp and E. E. v. Faassen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 1761-1763.
- [21] P. Peumans, V. Bulovic, and S. R. Forrest, *Applied Physics Letters.* 76 (2000) 2650-2652.
- [22] K. Y. Law, *Chemical Reviews*, 93 (1993) 449-486.
- [23] F.-R. Fan and L. R. Faulkner, *The Journal of Chemical Physics.*69 (1978) 3341-3349.
- [24] R. N. Marks, J. J. M. Halls, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, and A. B. Holmes, *Journal of Physics: Condensed Matter.* 6 (1994) 1379.
- [25] R. Kersting, U. Lemmer, M. Deussen, H. J. Bakker, R. F. Mahrt, H. Kurz, V. I.Arhipov, H. Bässler, and E. O. Göbel, *Physical Review Letters.* 73 (1994) 1440.
- [26] C. H. Lee, G. Yu, D. Moses, and A. J. Heeger, *Physical Review, B* 49 (1994) 2396.
- [27] I. H. Campbell, T. W. Hagler, D. L. Smith, and J. P. Ferraris, *Physical Review Letters,* 76 (1996) 1900.
- [28] M. Liess, S. Jeglinski, Z. V. Vardeny, M. Ozaki, K. Yoshino, Y. Ding, and T. Barton, *Physical Review. B* 56 (1997) 15712.
- [29] S. Barth and H. Bässler, *Physical Review Letters.* 79 (1997) 4445.
- [30] S. F. Alvarado, P. F. Seidler, D. G. Lidzey, and D. D. C. Bradley, *Physical Review Letters.* 81 (1998) 1082.
- [31] I. G. Hill, A. Kahn, Z. G. Soos, and J. R. A. Pascal, *Chemical Physics Letters.* 327 (2000) 181-188.
- [32] M. Knupfer, *Applied Physics A: Materials Science and Processing.* 77 (2003) 623-626.
- [33] R. Steim, F.R. Kogler, C. Brabec, J. Interface materials for organic solar cells, *J.mater.chem.*20 (2010) 2499-2512.
- [34] M. Urien, *Thèse Université Bordeaux 1* (2008).



- [35] P. Destruel, I. Seguy, Les cellules photovoltaïques organiques. Techniques de l'ingénieur 2004, pages: 1-11.
- [36] C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, T. Fromherz, M. T. Rispens, L. Sanchez, J. C. Hummelen, Origin of the open circuit voltage of plastic solar cells. *Adv. Funct. Mater.* 11, (5), (2001) 374-380.
- [37] M. C. Scharber, D. Wuhlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. L. Brabec, Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells - Towards 10 % energy-conversion efficiency. *Adv. Mater.* 18, (6), (2006) 789-794.
- [38] G. G. Malliaras, J. R. Salem, P. J. Brock, J. C. Scott, Photovoltaic measurement of the built-in potential in organic light emitting diodes and photodiodes, *J. Appl. Phys.* 84, (3) (1998) 1583-1587.
- [39] J. Liu, Y. J. Shi, Y. Yang, Solvation-induced morphology effects on the performance of polymer-based photovoltaic devices. *Adv. Funct. Mater.* 11, (6) (2001) 420-424.
- [40] A. Moliton and J.-M. Nunzi, *Polymer International*, 55 (2006) 583-600.
- [41] M. Oukachmih, Thèse-Université Toulouse Paul Sabatier (2003).
- [42] P. W. M. Blom, V. D. Mihailetschi, L. J. A. Koster, and D. E. Markov, *Advanced Materials* 19, 1551-1566 (2007).
- [43] X. Yang and J. Loos, *Macromolecules* 40, 1353 (2007).
- [44] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science*. 258 (1992) 1474-1476.
- [45] C. J. Brabec, G. Zerza, G. Cerullo, S. De Silvestri, S. Luzzati, J. C. Hummelen, S. Sariciftci, *Chem. Phys. Lett.* 340 (2001) 232-236.
- [46] S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J. C. Hummelen, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 841-843.
- [47] B. S. Ong, Y. Wu, P. Liu, and S. Gardner, *Advanced Materials*. 17 (2005) 1141-1144.
- [48] F. M. Li, A. Nathan, Y. Wu, and B. S. Ong, *Journal of Applied Physics*. 104 (2008).
- [49] Q. J. Cai, M. B. Chan-Park, Q. Zhou, Z. S. Lu, C. M. Li, and B. S. Ong, *Organic Electronics: physics, materials, applications*. 9 (2008) 936-943.
- [50] Q. J. Cai, M. B. Chan-Park, J. Zhang, Y. Gan, C. M. Li, T. P. Chen, and B. S. Ong, *Organic Electronics: physics, materials, applications*. 9 (2008) 14-20.
- [51] Q. J. Cai, M. B. Chan-Park, Z. S. Lu, C. M. Li, and B. S. Ong, *Langmuir*. 24 (2008) 11889-11894.



- [52] M. Svensson, F. Zhang, S. C. Veenstra, W. J. H. Verhees, J. C. Hummelen, J. M. Kroon, O. Inganäs, and M. R. Andersson, *Advanced Materials*. 15 (2003) 988-991.
- [53] O. Inganäs, M. Svensson, F. Zhang, A. Gadisa, N. K. Persson, X. Wang, and M. R. Andersson, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 79 (2004) 31-35.
- [54] D. Mühlbacher, M. Scharber, M. Morana, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, and C. Brabec, *Advanced Materials*. 18 (2006) 2884-2889.
- [55] C. Soci, I. W. Hwang, D. Moses, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, C. J. Brabec, and A. J. Heeger, *Advanced Functional Materials*. 17 (2007) 632-636.
- [56] R. D. McCullough, R. D. Lowe, M. Jayaraman, and D. L. Anderson, *The Journal of Organic Chemistry*. 58 (1993) 904-912.
- [57] R. D. McCullough, S. Tristram-Nagle, S. P. Williams, R. D. Lowe, and M. Jayaraman, *Journal of the American Chemical Society*. 115 (1993) 4910-4911.
- [58] H. Sirringhaus, P.J. Brown, R.H. Friend, M.M. Nielsen, K. Bechgaard, B.M.W. Langeveld-Voss, A.J.H. Spiering, R.A.J. Janssen, E.W. Meijer, P. Herwig, D.M. Leeuw, Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers, *Nature*. 401 (1999) 685-688.
- [59] A.M. Ballantyne, L. Chen, J. Dane, T. Hammant, F.M. Braun, M. Heeney, W. Duffy, I. McCulloch, D.D.C. Bradley, J. Nelson, The effect of poly(3-hexylthiophene) molecular weight on charge transport and the performance of polymer:fullerene solar cells, *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008) 2373-2380.
- [60] V. Shrotriya, J. Ouyang, R.J. Tseng, G. Li, Y. Yang, *Chemical Physics Letters* 411(1-3) (2005) 138.
- [61] W. R. Salaneck, O. Inganäs, B. Themans, J. O. Nilsson, B. Sjogren, J. E. Osterholm, J.L Bredas, and S. Svensson, *The Journal of Chemical*, 89 (1988) 4613-4619.
- [62] E. Bundgaard, F.C. Krebs, Low band gap polymer for organic photovoltaic, *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 91 (2007) 954-985.
- [63] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. L ee, A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 1617-1622.
- [64] M. Reyes-Reyes, K. Kim, D. L. Carroll, *Appl. Phys. Lett.* 87 (200) 083506 (1-3).
- [65] T.Y. Chu, J. Lu, S. Beaupré, Y. Zhang, J-R. Pouliot, S. Wakim, J.Zhou, M. Leclerc, Z. Li, J. Ding, and Y. Tao, Bulk Heterojunction Solar Cells Using Thieno [3,4-c] pyrrole- 4,6-dione and Dithieno [3,2-b:20,30-d] silole Copolymer with a Power Conversion Efficiency of 7.3%, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 4250-4253.



- [66] D. H. Wang, J.K. Kim, J.H. Seo, I. Park, B.H.Hong, J.H. Park, and A.J. Heeger, Transferable Graphene Oxide by Stamping Nanotechnology: Electron-Transport Layer for Efficient Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 2874–2880.
- [67] Z. He, et al. Enhanced power conversion efficiency in polymer solar cells using inverted device structure, *Nat. Photonics.* 6 (2012) 593-597.
- [68] F. Wudl, The chemical properties of buckminsterfullerene (C₆₀) and the birth and infancy of fullerenes, *Acc. Chem. Res.* 25 (1992) 157-161.
- [69] L. Li, H. Tang, H. Wu, G. Lu, and X. Yang, *Organic Electronics* (2009).
- [70] A. Ikeda, K. Nobusawa, T. Hamano, J.I. Kikuchi, Single-walled carbon nanotubes Template the one-dimensional ordering of a polythiophene derivative, *Org. Lett.* 8(24) (2006) 5489-5492.
- [71] B. Brousse, Réalisation et caractérisation de cellules photovoltaïques organiques Obtenues par dépôts physiques, Thèse de l'Université de Limoges n° 54-2004, p82
- [72] C. Li, Y. Chen, Y. Wang, Z. Iqbal, M. Chhowalla, S. Mitra, A fullerene-single wall Carbon nanotube complex for polymer bulk heterojunction photovoltaic cells, *J. Mater. Chem.* 23(2007) 2406-2411.
- [73] M. M. Wienk, J. M. Kroon, W. J. H. Verhees, J. Knol, J. C Hummelen, P.A. Van Hal, R. A. J. Janssen, *Angew. Chem., Int. Ed.* 42 (2003) 3371-3375.
- [74] D. Mühlbacher, M. Scharber, M. Morana, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, C. Brabec, *Adv. Mater.* 18 (2006) 2884-2889.
- [75] J. C. Hummelen and al. Preparation and characterization of fulleroid and methanofullerene derivatives. *J. Org. Chem.* 60 (1995) 532-538.
- [76] Y. He, H.-Yu Chen, J. Hou, and Y.f. Li, Indene-C₆₀ Bisadduct: A New Acceptor for High-Performance Polymer Solar Cells *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 1377–1382.
- [77] M. M. Wienk, J.M. Kroon, W.J. H. Verhees, J. Knol, Jan C. Hummelen, P.A. van Hal, and R.A. J. Janssen, Efficient Methano[70]fullerene/MDMO-PPV Bulk Heterojunction Photovoltaic Cells, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 3371 – 3375.
- [78] M. Lenes, G. Jan A. H. Wetzelaer, F. B. Kooistra, S.C. Veenstra, J. C. Hummelen, and P.W. M. Blom, Fullerene Bisadducts for Enhanced Open-Circuit Voltages and Efficiencies in Polymer Solar Cells, *Adv. Mater.* 20 (2008) 2116–2119.
- [79] A. Faccetti, Polymer donor-polymer acceptor (all-polymer) solar cells, *Mater. Today.* 16 (2013) 123-132.
- [80] C. W. Tang, Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.* 48, (2) (1986) 183- 185.



- [81] J. Rostalski, D. Meissner, Photocurrent spectroscopy for the investigation of charge carrier generation and transport mechanisms in organic p/n-junction solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 63, (1), (2000) 37-47.
- [82] P. Peumans, S. R. Forrest, Very-high-efficiency double-hetero-structure copper phthalocyanine/C60 photovoltaic cells. *Appl. Phys. Lett.* 79, (1), (2001) 126-128.
- [83] A. K. Pandey, S. Dabos-Seignon, J.-M. Nunzi, Pentacene : PTCDI-C13H27 molecular blends efficiently harvest light for solar cell applications, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 113506.
- [84] J. Xue, S. Uchida, B.P. Rand and S.R. Forrest, *Applied Physics Letters*. 85 (2004) 5757.
- [85] J. Gao, F. Hide and H. Wang, Efficient photodetectors and photovoltaic cells from composites of fullerenes and conjugated polymers: Photoinduced electron transfer, *Synth.Met.* 84 (1997) 979.
- [86] K. Petritsch, J. J. Dittmer, E. A. Marseglia, R. H. Friend, A. Lux, G. C. Rozenberg, S. C. Moratti, A. B. Holmes, Dye based donor/acceptor solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 61 (2000) 63-72.
- [87] L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Mullen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, Self-Organized Discotic Liquid Crystals for High-Efficiency Organic Photovoltaics. *Science*, 293 (2001) 1119-1122.
- [88] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, Plastic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* 11, (1), (2001) 15-26.
- [89] G. Yu, A. J. Heeger, Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions, *J. Appl. Phys.* 78 (1998) 4510- 4515.
- [90] H. Hoppe, N. S. Sariciftci, Morphology of polymer/fulleren bulk heterojunction solar cells, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 45-61.
- [91] T. Kietzke, H.-H. Hörhold and D. Neher, Efficient Polymer Solar Cells Based on M3EH-PPV, *Chem. Mater.* 17 (2005) 6532-6537.
- [92] S. E. Shaheen, R. Radspinner, N. Peyghambarian, et G. E. Jabbour, « Fabrication of bulk heterojunction plastic solar cells by screen printing », *Applied Physics Letters*. 79 (2001) 2996.
- [93] T.Y. Chu, S. Alem, S.W. Tsang, Sh-Chi Tse, S. Wakim, J. Lu, G. Dennler, D. Waller, R. Gaudiana and Y. Tao, Morphology control in poly carbazole based bulk heterojunction solar cells and its impact on device performance, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 253301.



- [94] B. Walker and al .Nanoscale phase Separation and Hight Photovoltaic Efficiency in Soluton -Processed, Small-molecule Bulk Heterojunction solar cells, *Adv. Funct. Mater.* 9 (2009) 3063-3069.
- [95] Y. Liu and al . High-Performance solution-Processed solar cells and ambipolar behavior in organic field-effect transistors with thienyl-BODIPY scaffolding, *J. Am. Chem. Soc.* 34 (2012) 17404-17407.
- [96] Y. Liu, C.C.Chen, Z. Hong, J. Gao, Y. M. Yang, H. Zhou, L. Dou, G.Li , Y. Yang, Solution-processed small-molecule solar cells: breaking the 10% power conversion Efficiency, *SCIENTIFIC REPORTS*, 28 November 2013.
- [97] V. Gupta and al, Barium an efficient cathode layer for bulk-heterojunction solar cells. *Sci. Rep.* 3 (2013) 1965_1-1965_6.
- [98] W.R. Salaneck, O. Inganas, B. Thémans, J. Nilsson, B. Sjögren, Thermochromism in poly(3-hexylthiophene) in solid State : A spectroscopic study of temperature-dependent conformational defects, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 4613-46-19.
- [99] X. Yang, J. Loos, Toward High-Performance Polymer Solar Cells: The Importance of Morphology Control. *Macromolecules.* 40, (5), (2007) 1353-1362.
- [100] J.Y. Kim, C.D. Frisbie, Correlation of phase behaviour and charge transport in conjugated polymer/fullerene blends, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 17726-17736.
- [101] W.R. Wu, U.S. Jeng, C.J. Su, K.H. Wei, M.S. Su, M.Y. Chiu, C.Y. Chen, W.B. Su, A.C. Su, Competition between fullerene aggregation and poly (3-hexylthiophene) crystallization upon annealing of bulk heterojonction solar cells, *ASC Nano.* 5 (2011) 6233-6243.
- [102] T. Agostinelli, S. Lilliu, J.G. Labram, M. Campoy-Quiles, M. Hampton, E. Pires, J. Rawle, O. Bikondoa, D.D.C. Bradley, T.D. Anthopoulos, J. Nelson, J.E. Macdonald, Real-time investigation of crystallization and phase-segregation dynamics in3HT:PCBM solar cells during thermal annealing, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 1701-1708.
- [103] S. Lilliu, T. Agostinelli, E. Pires, M. Hampton, J. Nelson, J.E. Macdonald, Dynamics of crystallization and disorder during annealing of P3HT/PCBM bulk heterojunctions, *Macromolecules.* 44 (2011) 2725-2734.
- [104] A. Swinnen, I. Haeldermans, M. Vande Ven, J. D'Haen, G. Vanhoyland, S. Aresu, M. D'Olieslaeger, J. Manca, Tuning the dimensions of C60-based needlelike crystals in blended thin films, *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006) 760-765.
- [105] A. Swinnen, I. Haeldermans, P. Vanlaeke, J. D'Haen, J. Poortmans, J.V. Manca M. D'Olieslaeger, , Dual crystallization behaviour of polythiophene/fullerene blends, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 36 (2007) 251-256.



- [106] H. Mao, B. Xu, and S. Holdcroft, *Macromolecules*. 26 (1993) 1163-1169.
- [107] T.-A. Chen, X. Wu, and R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 233-244
- [108] R. Zhang, B. Li, M. C. Lovu, M. Jeffries-EL, G. Sauvé, J. Cooper, S. Jia, S. Tristram-Nagle, D. M. Smilgies, D. N. Lambeth, R. D. McCullough, T. Kowalewski, Nanostructure Dependence of Field-Effect Mobility in Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Thin Film Effect Transistors. *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 3480-3480.
- [109] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, N. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, D. M. de Leeuw, Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers, *Nature*. 401 (1999) 685-688.
- [110] R. J. Kline, M. D. McGehee, E. N. Kadnikova, J. Liu, J. M. J. Fréchet, M. F. Toney, Dependence of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Film Morphology and Field-Effect Mobility on Molecular Weight *Macromolecules*. 38 (2005) 3312-3319.
- [111] T. Erb, U. Zhokhavets, G. Gobsch, S. Raleva, B. Stühn, P. Schilinsky, C. Waldauf, C. Brabec, Correlation Between Structural and Optical Properties of Composite Polymer/Fullerene Films for Organic Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 1193-1196.
- [112] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, and D. M. De Leeuw, *Nature*. 401 (1999). 685-688
- [113] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, and E. W. Meijer, *Synthetic Metals*, 111-112 (2000) 129-132.
- [114] G. Wang, J. Swensen, D. Moses, and A. J. Heeger, *Journal of Applied Physics*, 93 (2003) 6137-6141.
- [115] H. Yang, J. S. Tae, Z. Bao, and C. Y. Ryu, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. 45 (2007). 1303-1312.
- [116] R. J. Kline, M. D. McGehee, E. N. Kadnikova, J. Liu, and J. M. J. Fréchet, *Advanced Materials*, 15 (2003) 1519-1522
- [117] A. Zen, J. Pflaum, S. Hirschmann, W. Zhuang, F. Jaiser, U. Asawapirom, J. P. Rabe, U. Scherf, and D. Neher, *Advanced Functional Materials*, 14 (2004) 757-764.
- [118] R. Zhang, B. Li, M. C. Iovu, M. Jeffries-El, G. Sauve, J. Cooper, S. Jia, S. Tristram-Nagle, D.M. Smilgies, D. N. Lambeth, R. D. McCullough, and T. Kowalewski, *Journal of the American Chemical Society*. 128 (2006) 3480-3481.
- [119] R.J. Kline, M.D. McGehee, E.N. Kadnikova, J. Liu, J.M.J. Fréchet, M.F. Toney, *Macromolecules*. 38, 8 (2005) 3312.



- [120] A. Zen, J. Pflaum, S. Hirschmann, W. Zhuang, F. Jaiser, U. Asawapirom, J.P. Rabe, U. Scherf, D. Neher, *Advanced Functional Materials* 14/8 (2004) 757.
- [121] C. Goh, R.J. Kline, M.D. McGehee, E.N. Kadnikova, J.M.J. Frechet, *Applied Physics Letters*. 86, 12 (2005) 122110.
- [122] P. Schilinsky, U. Asawapirom, U. Scherf, M. Biele, C.J. Brabec, *Chemistry of Materials*. 17, 8 (2005) 2175.
- [123] J.-M. Verilhac, G. LeBlevenec, D. Djurado, F.o. Rieutord, M. Chouiki, J.-P. Travers, A. Pron, *Synthetic Metals*. 156, 11-13 (2006) 815.
- [124] T. Martens, J. D'Haen, T. Munters, Z. Beelen, L. Goris, J. Manca, M. D'Olieslaeger, D.Vanderzande, L. De Schepper, and R. Andriessen, *Synthetic Metals*. 138 (2003) 243-247.
- [125] X. Yang, J. K. J. v. Duren, R. A. J. Janssen, M. A. J. Michels, and J. Loos, *Macromolecules*. 37 (2004) 2151-2158.
- [126] H. Hoppe, M. Niggemann, C. Winder, J. Kraut, R. Hiesgen, A. Hinsch, D. Meissner, and N. S. Sariciftci, *Advanced Functional Materials*. 14 (2004) 1005-1011.
- [127] P. Vanlaeke, G. Vanhoyland, T. Aernouts, D. Cheyngs, C. Deibel, J. Manca, P. Heremans, and J. Poortmans, *Thin Solid Films*. 511-512 (2006) 358-361.
- [128] U. Zhokhavets, T. Erb, G. Gobsch, M. Al-Ibrahim, and O. Ambacher, *Chemical Physics Letters*. 418 (2006) 347-350.
- [129] F. Zhang, K. G. Jespersen, C. Björström, M. Svensson, M. R. Andersson, V. Sundström, K.Magnusson, E. Moons, A. Yartsev, and O. Inganäs, *Advanced Functional Materials*. 16 (2006) 667-674.
- [130] C. N. Hoth, S. A. Choulis, P. Schilinsky, and C. J. Brabec, *Advanced Materials*. 19 (2007) 3973- 3978.
- [131] T. Aernouts, T. Aleksandrov, C. Girotto, J. Genoe, and J. Poortmans, *Applied Physics Letters*. 92 (2008) 033306.
- [132] C. N. Hoth, S. A. Choulis, P. Schinlinsky, and C. J. Brabec, *Journal of Materials Chemistry*. 19 (2009) 5398-5404.
- [133] C. N. Hoth, R. Steim, P. Schilinsky, S. A. Choulis, S. F. Tedde, O. Hayden, and C. J. Brabec, *Organic Electronics: physics, materials, applications*. 10 (2009) 587-593.
- [134] R. Mens, P. Adriaensens, L. Lutsen, A. Swinnen, S. Bertho, B. Ruttens, J. D'Haen, J. Manca, T. Cleij, D. Vanderzande, and J. Gelan, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 46 (2008) 138-145.



- [135] Y. H. Chang, S. R. Tseng, C. Y. Chen, H. F. Meng, E. C. Chen, S. F. Horng, and C. S. Hsu, *Organic Electronics: physics, materials, applications*. 10 (2009) 741-746.
- [136] G. Janssen, A. Aguirre, E. Goovaerts, P. Vanlaeke, J. Poortmans, and J. Manca, *EPJ Applied Physics*. 37(2007) 287-290.
- [137] U. Zhokhavets, T. Erb, H. Hoppe, G. Gobsch, N. S. Sariciftci, Effect of annealing of poly(3-hexylthiophene)/fullerene bulk heterojunction composites on structural and optical properties, *Thin Solid Films*. 496 (2006) 679-682.
- [138] L. H. Nguyen, H. Hoppe, T. Erb, S. Günes, G. Gobsch, N. S. Sariciftci, Effects of annealing on the nanomorphology and performance of poly(alkylthiophene):fullerene bulk- heterojunction solar cells, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 1071-1078.
- [139] X. Yang, J. Loos, S. C. Veenstra, W. J. H. Verhees, M. M. Wienk, J.M. Kroon M. A. J. Michels, R. A. J. Janssen, *Nanoscale Morphology of High-Performance Polymer Solar Cells*. *Nano Letters*. 5 (2005) 579-583.
- [140] T. Hu, F. Zhang, Z. Xu, S. Zhao, X. Yue, and G. Yuan, *Synthetic Metals*, 159 (2009) 754-756.
- [141] H. Kim, W. W. So, and S. J. Moon, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91 (2007) 581-587.
- [142] K. Inoue, R. Ulbricht, P. C. Madakasira, W. M. Sampson, S. Lee, J. Gutierrez, J. Ferraris, and A. A. Zakhidov, *Synthetic Metals*. 154 (2005) 41-44.
- [143] M. Reyes-Reyes, K. Kim, and D. L. Carroll, *Applied Physics Letters*. 87 (2005) 083506.
- [144] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, High efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends, *Nature Materials*. 4 (2005) 864-868.
- [145] X. Yang, J. Loos, S. C. Veenstra, W. J. H. Verhees, M. M. Wienk, J. M. Kroon, M. A. J. Michels, and R. A. J. Janssen, *Nano Letters*. 5 (2005) 579-583.
- [146] V. Shrotriya, Y. Yao, G. Li, and Y. Yang, *Applied Physics Letters*. 89 (2006) 063505-3
- [147] Y. Zhao, Z. Xie, Y. Qu, Y. Geng, and L. Wang, *Applied Physics Letters*. 90 (2007) 043504.
- [148] M. Campoy-Quiles, T. Ferenczi, T. Agostinelli, P. G. Etchegoin, Y. Kim, T. D. Anthopoulos, P. N. Stavrinou, D. D. C. Bradley, and J. Nelson, *Nat Mater*. 7 (2008) 158-164.
- [149] T. F. Guo, T. C. Wen, G. L'Vovich Pakhomov, X. G. Chin, S. H. Liou, P. H. Yeh, and C.H. Yang, *Thin Solid Films*. 516 (2008) 3138-3142.



- [150] C.-W. Chu, H. Yang, W.-J. Hou, J. Huang, G. Li, and Y. Yang, *Applied Physics Letters*. 92 (2008) 103306-3.
- [151] H. Tang, G. Lu, L. Li, Y. Wang, X. Yang, Precise construction of PCBM aggregates for polymer solar cells via multi-step controlled solvent vapor annealing, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 683-688.
- [152] K. Sivula, Z.T. Ball, N. Watanabe, J.M. J Fréchet, Amphiphil diblock copolymer compatibilizers and their effect on the morphology and performance of polythiophene:fullerene solar cells, *Adv. Mater.* 18 (2006) 206-201.
- [153] G. Tu, A. Bilge, S. Adamczyk, M. Forster, R. Heiderhoff, L.J. Balk, D. Mühlbacher, M. Morana, M. Koppe, M.C. Scharber, S.A. Choulis, C.J. Bradec, U. Scherf, The influence of interchain branches on solid state packing, hole mobility and photovoltaic properties of poly(3-hexylthiophene) (P3HT), *Macromol. Rapid Commun.* 28 (2007) 1781-1785.
- [154] Y. Hayashi, H. Sakuragi, T. Soga, I. Alexandrou, and G. A. J. Amaratunga, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 313-314 (2008) 422-425.
- [155] H. Kim, M. Shin, and Y. Kim, *Journal of Physical Chemistry C*. 113 (2009)1620-1623.
- [156] Y. A. M. Ismail, T. Soga, and T. Jimbo, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 93 (2009) 1582-1586.
- [157] R. Bechara, N. Leclerc, P. Lévêque, F. Richard, T. Heiser, G. Hadziioannou, Efficiency enhancement of polymer photovoltaic devices using thieno-thiophene based copolymers as nucleation agents for polythiophene crystallization, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 13306.
- [158] B. J. Kim, Y. Miyamoto, B. Ma, and J. M. J. Fréchet, *Advanced Functional Materials*.19 (2009) 2273-2281.



Chapitre II : Etude de la morphologie des mélanges P3HT:PCBM





Introduction

Nous consacrons ce chapitre à la description des matériaux utilisés, la mise au point des conditions expérimentales, et la fabrication des cellules solaires complètes à base de mélanges P3HT:PCBM. L'objectif est d'observer l'influence des principaux paramètres expérimentaux sur les performances des dispositifs. En particulier, nous nous focaliserons sur l'influence des propriétés physico-chimiques du polymère et sur l'influence du post-traitement thermique.

De nombreuses études ont montré l'influence de la microstructure du P3HT (poids moléculaire [1, 2], régiorégularité [3, 4] ...) sur les performances de cellules solaires à base de P3HT. Notre objectif est de définir la relation entre la microstructure, des P3HTs utilisés dans cette étude, sur les performances des cellules élaborées avec ces mêmes matériaux.

II. Mise en œuvre

II. 1. Matériaux utilisés

Les cellules solaires organiques sont élaborées avec quatre lots différents de P3HT et deux lots de PCBM. Les deux P3HT nommés AL proviennent de la société Sigma Aldrich (provenance des matériaux : Plextronics) et les BA proviennent de la société BASF. Les appellations 01 attribuées aux moins régioréguliers et 02 au plus régioréguliers. Les caractéristiques relevées dans les fiches techniques des quatre P3HT sont résumées dans le Tableau 1.

Tableau II. 1. Caractéristiques structurales des quatre P3HT données par les fournisseurs.

P3HT	AL01	AL02	BA01	BA02
Prix/gramme	(898 €)	(1995 €)	(394 €)	(394 €)
Régiorégularité (%)	≥ 95	≥ 98	≈ 95	> 98
Masse moléculaire (Kg/mol)	25-35	45-65	~ 50	< 50
Polymolécularité	≤ 2	-	≤ 2	-
Pureté	99,99%	99,99%	Très peu de résidu métallique	Très peu de résidu Métallique



Dans le cadre de sa thèse, A. Dupuis (Université de Clermont Ferrand, LPPM) [5] a réévalué expérimentalement, la masse molaire ainsi que la polydispersité (distribution des masses molaires des différentes macromolécules au sein du polymère), des quatre P3HT par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) et RMN. Les données expérimentales sont reportées dans le Tableau II.2.

Tableau II.2. Paramètres structuraux des P3HTs mesurés par Aurélie Dupuis [5].

P3HT	AL01	AL02	BA01	BA02
Régiorégularité (%)	96,5	97,5	93,5	97,7
Masse moléculaire (Kg/mol)	106 ± 1 - 36 ± 1	90 ± 3	49 ± 2	26 ± 1
Polymolécularité	> 2	1,5	1,6	1,5

Les résultats obtenus montrent que les masses molaires des P3HTs : AL02, BA01 et BA02 sont respectivement de 90 000, 49 000 et 26 000 g /mol alors que, selon les fournisseurs, leur masse molaire est d'environ 50 000 g/ mol. De plus, le P3HT AL01 est polydisperse, avec deux distributions centrées à 36 000 et 106 000 g/ mol.

Les deux P3HT AL02 et BA02, les plus régioréguliers, ont un taux de régiorégularité élevé de l'ordre de 97,5 %. Le P3HT AL01 est quant à lui (96.5%) plus régiorégulier que le P3HT BA01(93.5%).

Le PCBM ([6,6]-phényl-C61-butanoate de méthyle (PC₆₀BM)) utilisé comme matériau accepteur, provient de la société American Dye Source Inc (USA), avec une pureté supérieure à 99,5 %.

Le poly (3,4-éthylènedioxythiophène):poly(styrène-sulfonate) (PEDOT:PSS) de type Clevios PH 500 provient de chez Heraeus. Il se présente sous forme d'une dispersion aqueuse dont le pH est compris entre 1,5 et 2,5 à 20°C.

Le chlorobenzène est de qualité HPLC et provient de chez Aldrich.

II.2 Elaboration des cellules solaires à base de P3HT:PCBM : Méthodes expérimentales

Le type de cellules organiques réalisé dans cette partie suit la structure directe suivante: ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al. La structure est basée sur une anode d'ITO (oxyde d'indium et d'étain) recouverte par une couche du polymère conducteur PEDOT:PSS qui permet de réduire la rugosité du substrat tout en jouant le rôle de couche bloqueuse d'électrons. La couche active est constituée d'un mélange intime des deux matériaux P3HT et PCBM, et la cathode est constituée d'aluminium et est déposée par évaporation sous vide par effet Joule.

II.2.1 Préparation des substrats verre/ITO

Les substrats utilisés (Viontek systems Ltd) sont en verre d'une épaisseur de 1,1mm découpés en carrés de 12mm de côté. Ils sont recouverts par une couche d'ITO d'une épaisseur de 220 nm caractérisée par un travail de sortie de 4.8 eV (valeur communément admise dans la littérature [6, 7]), une résistance carrée de $7\Omega/\square$, et une transmittance de l'ordre de 90 % entre 400 -500nm, et 89% entre 500-750 nm (figure II.1).

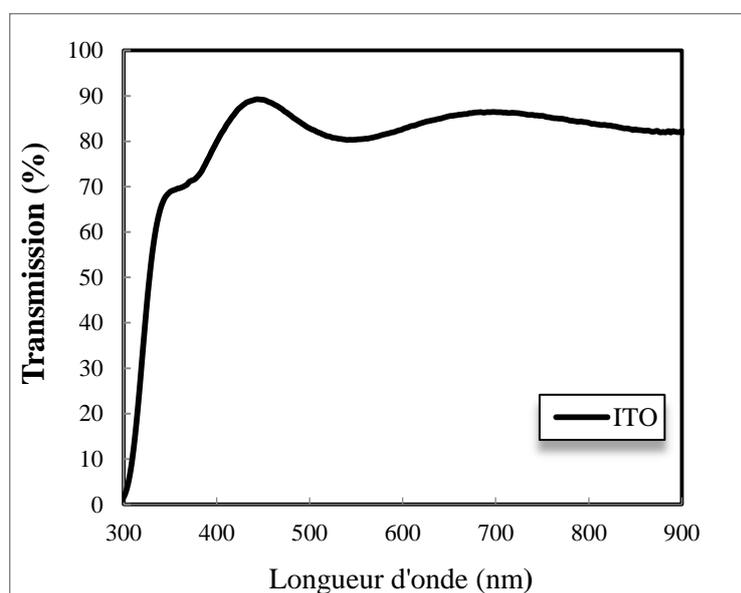


Figure II.1. Spectre de transmission d'une plaque de Verre/ITO.

L'ITO est gravé afin d'assurer la géométrie adaptée à la caractérisation photovoltaïque. Pour ce faire, les substrats sont recouverts avec du vernis à l'exception d'une bande de 2mm de large (figure II.1). Les échantillons sont ensuite immergés pendant environ

5 minutes dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl) diluée à 60% et chauffée à 90°C. La qualité de la gravure est vérifiée à l'aide d'un ohmmètre.

Les substrats d'ITO sont finalement nettoyés dans des bains successifs d'eau distillée, d'acétone, d'éthanol et enfin d'isopropanol(10 min pour chacun). Les substrats sont finalement sont séchés sous flux d'azote.

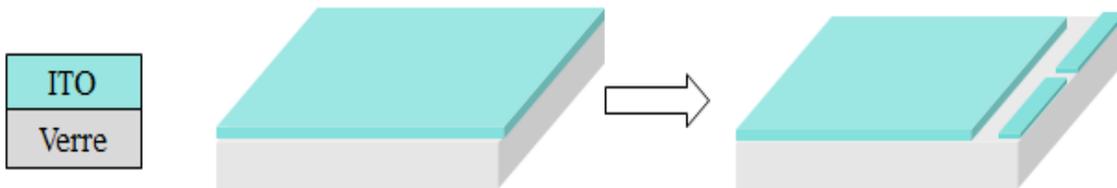


Figure II.2. Gravure du substrat d'ITO.

II.2.2 Dépôt de PEDOT:PSS

L'obtention de dépôts homogènes de PEDOT:PSS, nécessite un traitement supplémentaire de surface de l'ITO par UV-ozone pendant 10 min. Ce traitement permet un nettoyage de la surface au niveau atomique, tout en modifiant sensiblement le travail de sortie de l'ITO. Le dépôt du PEDOT:PSS en solution aqueuse s'effectue de la manière suivante :

La solution de PEDOT:PSS est premièrement filtrée avec un filtre dont le diamètre des pores est de 0,45 μ m, pour éliminer les gros agrégats présents dans la solution. Ensuite un volume de 60 μ l de cette solution est déposé à la tournette sur les substrats de verre/ITO, avec une vitesse de 6000 tr/min (accélération de 5000tr/min.s) pendant 50 s. On obtient ainsi un film d'épaisseur de 30 à 40 nm (valeur mesurée par profilomètre mécanique DEKTAK XT).

Une fois le dépôt réalisé, le film de PEDOT:PSS est gravé à l'aide d'un coton-tige imbibé d'eau de manière à ce que le film ne couvre que l'ITO (figure II.2) suivant la géométrie voulue. Les substrats verre/ITO/PEDOT:PSS sont ensuite transférés dans la boîte à gants pour un recuit thermique de 40 minutes à 150 °C, ceci afin d'évaporer toute l'eau résiduelle et pour densifier la couche.

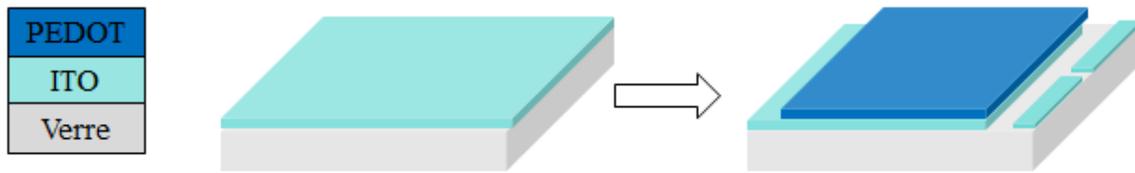


Figure II.3. Dépôt et gravure de la couche de PEDOT:PSS sur substrat d'ITO.

II.2.3 Dépôt de la couche active

La couche active est composée d'un mélange des deux matériaux organiques soit le P3HT et le PCBM. Ceux-ci sont solubles dans le même solvant, le chlorobenzène. La solution précurseur P3HT:PCBM est préparée selon les étapes suivantes :

Le P3HT et le PCBM sont dissouts séparément dans un même volume de chlorobenzène donnant ainsi deux solutions « mères ».

- 1- la solution de P3HT de x mg/ml (x compris entre 5 et 60 mg/ml) est placée sous agitation magnétique et thermique à 80°C pendant 15 Min.
- 2- la solution de PCBM de x mg/ml est mise en bac à ultrasons pendant 1 heure.

On mélange ensuite les deux solutions précédentes suivant un ratio P3HT:PCBM donné, et la solution finale est soumise à un bain d'ultrasons pendant 30 min, avant d'être filtrée avec un filtre dont les pores sont de $0,2\mu\text{m}$. La solution est finalement soumise à une agitation thermique à 50°C dans la boîte à gants jusqu'au dépôt des couches actives. La couche active est déposée à la tournette sur les substrats de verre/ITO/PEDOT:PSS selon les paramètres suivants : accélération de 1000 rpm, une durée de 30s, et une vitesse variable selon le type de P3HT utilisé. La couche active est ensuite gravée mécaniquement aux endroits dédiés aux prises de contacts anode et cathode de la cellule (figure II.4).

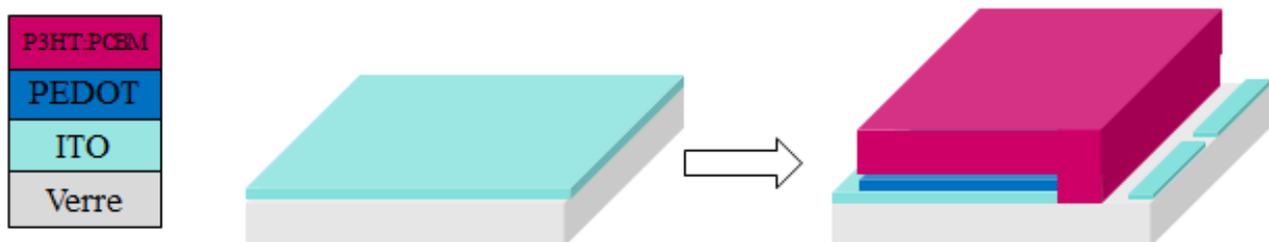


Figure II.4. Dépôt et gravure de la couche active au niveau de la prise de contact des électrodes.

Dans notre étude, les rapports massiques utilisés varient de (1:0,8), (1:1) à (1:1,2) pour des concentrations x allant de 20mg à 50mg dans le chlorobenzène. Ces paramètres ont été optimisés pour les quatre P3HT testés.

II.2.4 Dépôt de la cathode en aluminium

Pour compléter la structure, une cathode en aluminium est utilisée comme électrode supérieure sur nos dispositifs. Ce métal a été choisi à cause de son travail de sortie plus faible que celui de l'ITO et du PEDOT:PSS de façon à asymétriser la structure et favoriser la collecte des électrons [8]. L'aluminium est déposé sur la couche active par évaporation sous vide (à environ 2.10^{-6} mbar) à travers un masque déterminant la géométrie de la couche active. Le masque utilisé permet d'obtenir sur un même substrat deux cellules de 18mm^2 de surface (figure II.5). L'aluminium utilisé est d'une pureté de 99,99%, placé dans une nacelle en tungstène chauffé par effet joule jusqu'à évaporation du métal. Les échantillons sont disposés sur un porte substrats situé à 20 cm à la verticale de la nacelle.

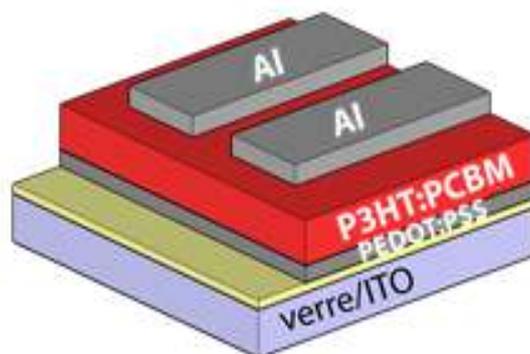


Figure II.5. Structure complète de la cellule photovoltaïque organique.

II.2.5 Recuit thermique des cellules

Après le dépôt de la cathode, les cellules sont finalement recuites afin d'optimiser à la fois la morphologie du mélange à l'échelle nanométrique, ainsi que la cristallinité des phases des matériaux donneurs et accepteurs. Ce recuit est effectué sur une plaque chauffante sous atmosphère inerte dans une boîte à gants.

Les techniques de caractérisations des cellules à base de P3HT:PCBM seront décrites dans l'annexe du manuscrit.



II. 3. Optimisation des différents paramètres influençant les performances des cellules organiques à base de P3HT:PCBM

Les cellules photovoltaïques organiques de type réseaux interpénétrés à base de P3HT en mélange avec le PCBM ont été préparées sur substrats de verre recouverts d'ITO. Les cellules réalisées ont la structure suivante : ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al. Les dépôts et mesures ont été réalisés sous atmosphère inerte (boîte à gants) sous illumination AM1.5G, à 100 mW.cm^{-2} .

Dans le cadre de la thèse de G. boloma [9], une optimisation rigoureuse de toutes les épaisseurs des couches constitutives des cellules solaires organiques, a été réalisée (travail auquel j'ai participé de façon très active).

II.3.1. Optimisation de la couche de PEDOT-PSS

Le PEDOT:PSS constitue une couche interfaciale entre l'électrode d'ITO et la couche active. L'utilisation de PEDOT:PSS permet la collecte des trous à l'électrode d'ITO [10,11] du fait de son potentiel d'ionisation compris entre le niveau HOMO du P3HT et le niveau de Fermi de l'ITO. Nous avons pris pour valeur de travail de sortie celle trouvée dans la littérature (donc de l'ordre de 5,2 - 5,3 eV) [12,13]. Compte tenu du rôle majeur des interfaces électrodes/matériaux actifs dans les performances des cellules, le PEDOT:PSS a fait l'objet d'un prétraitement spécifique.

II.3.2. Influence de la température et temps de recuit de la couche de PEDOT: PSS sur les paramètres photovoltaïques

Dans un processus classique de fabrication de cellules photovoltaïques organiques, la couche de PEDOT:PSS est recuite afin de la densifier, de réduire sa rugosité et d'enlever les traces résiduelles d'eau, et finalement pour assurer la stabilité des dispositifs.

Au cours de sa thèse, G. Boloma a optimisé la température et le temps de recuit pour la couche du PEDOT:PSS. A cet effet il a réalisé des cellules à base du mélange constitué par le P3HT BA02 à une concentration massique de 40 mg/ml dans le chlorobenzène (CB), pour un massique P3HT:PCBM de (1:0,8), qui correspond à une valeur relativement optimale dans la littérature. La couche de PEDOT:PSS a été recuite à des températures allant de 100°C jusqu'à 250°C , pour une épaisseur fixée à 30 nm [14]. Toutes les cellules ont subi un recuit de

150 °C pendant 10 minutes après métallisation de la cathode (température optimisée dans la littérature) [15,16]. La variation du rendement de conversion de puissance des cellules obtenues en fonction de la température et du temps de recuit est représentée sur les figures (II.6, II.7)

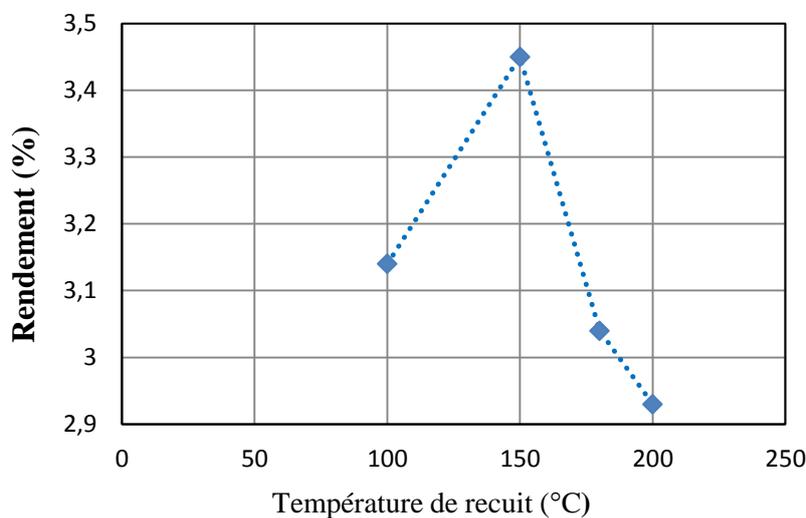


Figure II.6. Influence de la température du recuit de la couche de PEDOT : PSS sur les performances des cellules à base de P3HT:PCBM.

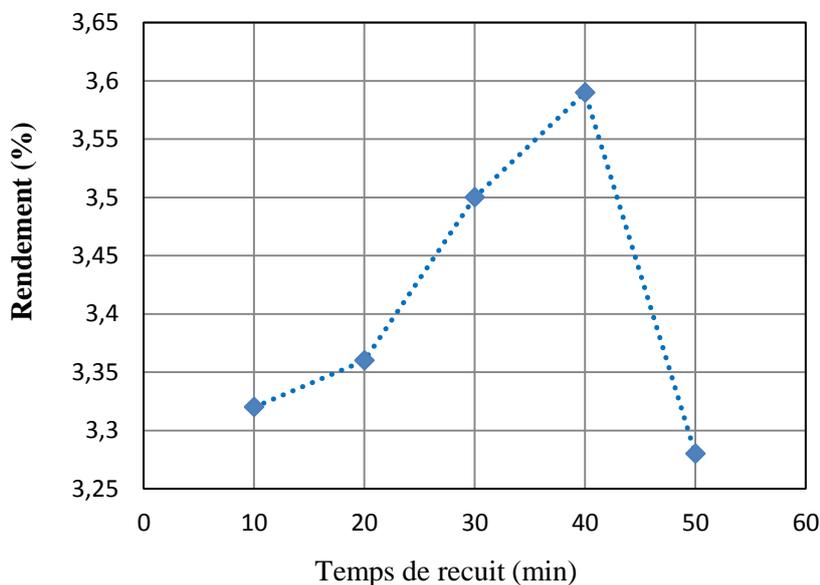


Figure II.7. Influence du temps de recuit de la couche de PEDOT : PSS sur les performances des cellules à base de P3HT:PCBM.

Les meilleures performances sont obtenues avec un recuit à 150 °C pendant 40 min. Ces valeurs optimisées sont maintenues fixées pour la suite de la réalisation des cellules.

L'épaisseur de la couche de PEDOT:PSS, peut éventuellement avoir une influence sur les performances des cellules, en raison de l'introduction d'une résistance série supplémentaire, ou en raison du confinement optique dans les cellules [17,18].

L'épaisseur optimale de la couche du PEDOT:PSS a été identifiée en réalisant une étude systématique, présenté sur les courbes de variation du rendement et densité de courant (figure II. 8) des cellules.

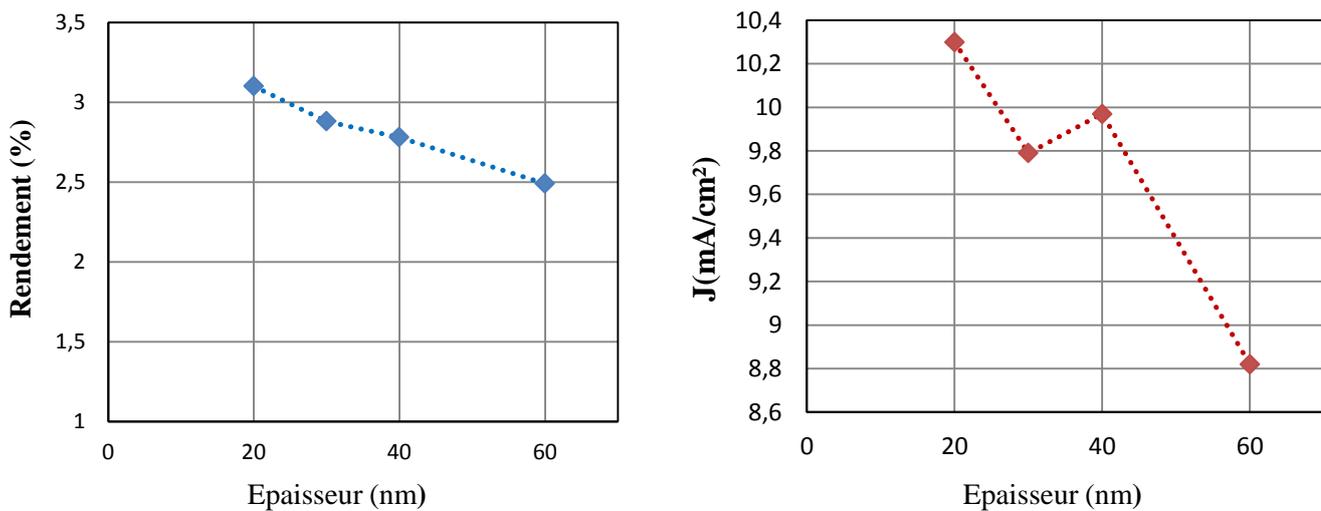


Figure II.8. Influence de l'épaisseur de la couche de PEDOT:PSS sur les performances des cellules à base de BA02 : PCBM.

Les différentes épaisseurs de la couche de PEDOT:PSS sont obtenues en variant la vitesse de rotation du spin-coateur pendant l'étape de dépôt, l'accélération étant maintenue constante à 5000 (rpm/s) pour un temps de 50 secondes pour toutes les couches de PEDOT:PSS déposées.

Les résultats montrent que les meilleures performances en cellule sont obtenues avec une épaisseur de 20 nm (valeur qui correspond à une vitesse de dépôt de 6000 rpm). Dans la suite de ce travail, nous utiliserons systématiquement les paramètres optimisés pour la couche de PEDOT:PSS.

II.4. Influence de l'épaisseur de la couche active P3HT :PCBM sur les paramètres Photovoltaïques

Dans le but d'optimiser les paramètres de la couche active, une série préliminaire de cellules a été élaborée avec une concentration en phase liquide des matériaux de 50mg/ml dans le CB, pour un rapport massique 1:0,8. Les épaisseurs de la couche active sont ajustées en faisant varier la vitesse de rotation lors du dépôt à la tournette, l'accélération et la durée de rotation étant maintenues respectivement à 1000 tours/min/s et 30 s. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II.3.

Tableau II.3. Paramètres photovoltaïques des cellules élaborées avec la couche active (BA02 :PCBM) pour différentes épaisseurs [9].

Epaisseur de la couche (nm)	η (%)	FF	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	Rs(Ω)	Rsh (Ω)
80	3,32	0,54	0,56	10,91	57	3311
100	3,55	0,57	0,57	10,93	51	5729
150	3,61	0,54	0,56	11,83	54	3236
230	3,37	0,54	0,57	10,86	58	2866
340	3,08	0,48	0,55	11,56	74	2270

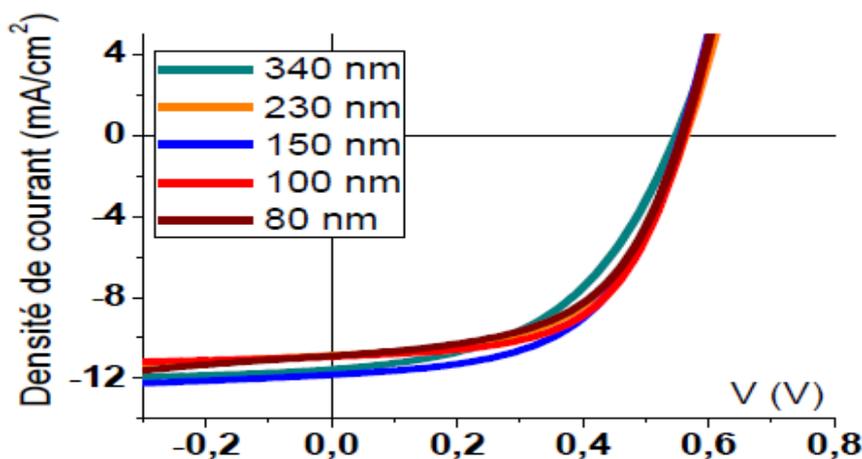


Figure II.9. Caractéristiques J(V) des cellules pour BA0₂ en mélange avec le PCBM (ratio 1:0,8) pour différentes épaisseurs, mesurées sous AM 1,5, 100 mW.cm⁻² [9].

Les résultats issus de cette étude montrent que le rendement est peu affecté par l'épaisseur de la couche active. La plus grande épaisseur a donné la plus grande densité de



courant due à une forte absorption de la lumière par la couche active, ce résultat étant en bon accord avec la littérature. Cependant cette épaisseur augmente sensiblement la résistance série de la cellule et diminue la résistance parallèle. Une épaisseur plus importante conduit généralement à favoriser la recombinaison de charges. Ces différents facteurs conduisent à un facteur de forme réduit, et finalement à un rendement plus faible. Pour la suite de la réalisation des cellules, nous avons fixé l'épaisseur de la couche active à la valeur optimale de 150 nm, pour laquelle le rendement est a priori maximal.

II.5. Etude de l'influence de la régiorégularité et de la masse moléculaire sur la morphologie des mélanges P3HT:PCBM

Cette partie est dédiée à l'étude de la morphologie du mélange de P3HT avec PCBM en fonction des paramètres physico-chimiques des polymères donneurs utilisés. Dans un premier temps, les cellules solaires sont réalisées avec les deux P3HT (BA02 et AL02) ayant des masses moléculaires différentes mais un taux de régio-régularité très proche de l'ordre de 97 %.

II.5.1. Optimisation du rapport massique P3HT:PCBM

Essentiellement, la valeur du ratio D/A a un impact important sur le comportement électrique du mélange. La relation entre le transport de charge et la composition a déjà été étudiée par plusieurs groupes [19-23]. Plus la proportion de PCBM augmente, plus la mobilité des trous diminue à cause de la difficulté pour les chaînes du polymère à s'orienter. Un comportement opposé est observé pour les électrons, et leur mobilité augmente avec la quantité de PCBM dans le mélange. De ce fait, il existe toute une gamme de composition où un transport ambipolaire a été observé. Afin d'aboutir à un composant photovoltaïque efficace, il est nécessaire d'équilibrer le transport des électrons et des trous, c'est-à-dire qu'il est nécessaire que la mobilité des deux porteurs soit du même ordre de grandeurs [20].

L'étude en fonction du rapport massique P3HT:PCBM a été menée pour déterminer la concentration optimale en PCBM à introduire dans la couche active. A cet effet, cinq ratios ont été testés : 1:0,4 ; 1:0,6 ; 1:0,8 ; 1:1 ; et 1:1,2. La concentration en phase liquide des solutions de P3HT et de PCBM dans le chlorobenzène (la valeur de x) est quant à elle constante et égale à 50 mg/ml. Les divers rapports massiques sont obtenus en mélangeant différents volumes des solutions mères de P3HT et de PCBM (voir détails expérimentaux). Par exemple, le ratio P3HT:PCBM de (1:0,8) correspond au mélange de 0,5 ml de la solution

de P3HT avec 0,4 ml de la solution de PCBM, toutes deux concentrées à 50 mg/ml dans le chlorobenzène.

L'évolution des différents paramètres photovoltaïques des cellules en fonction de la fraction en PCBM est représentée sur la figure II.11

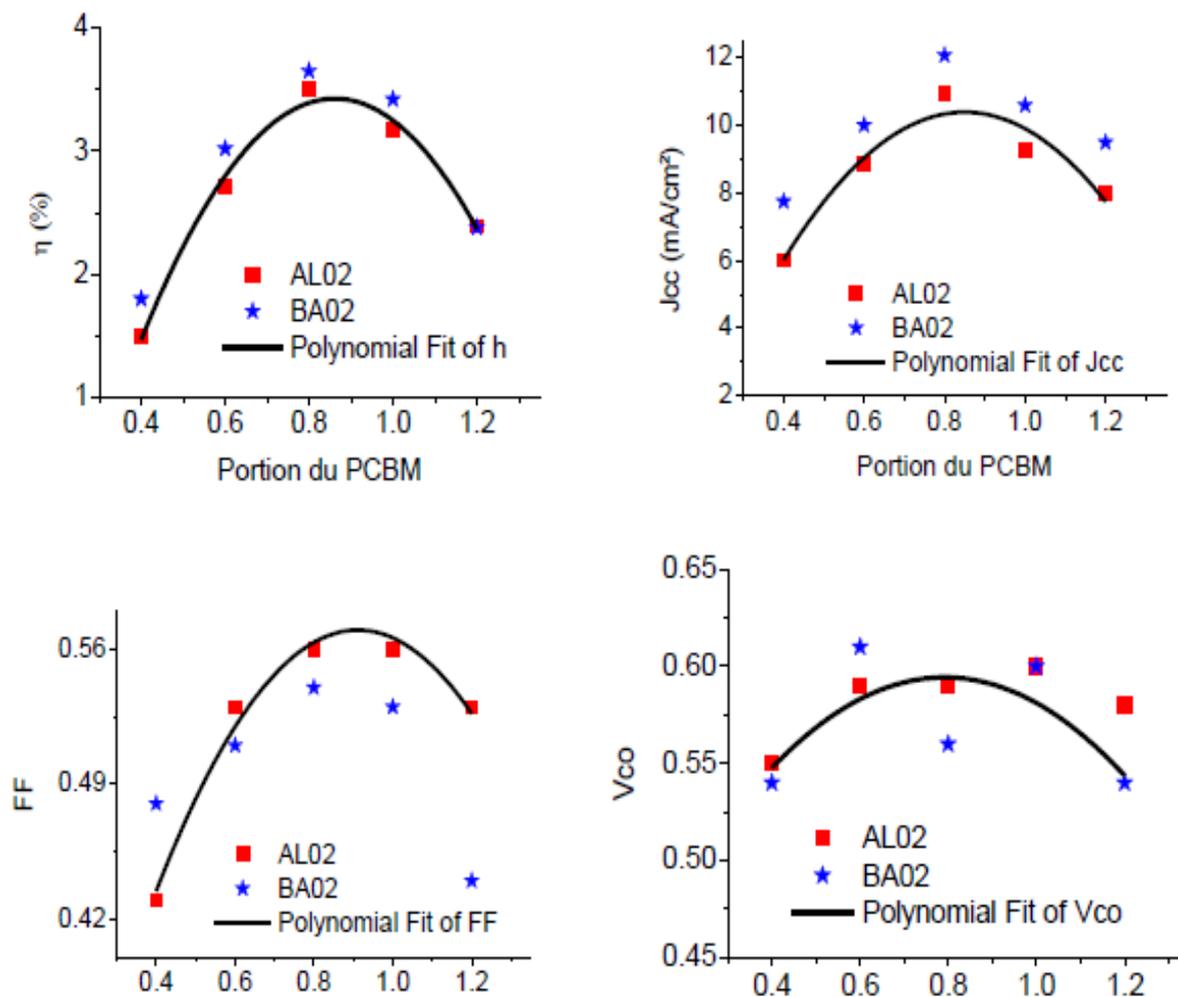


Figure II.10. Evolution des paramètres photovoltaïques des polymères BA02 et AL02 en fonction de la fraction en PCBM dans le P3HT[9].

Selon les performances globales des cellules réalisées pour les deux P3HT (BA02 et AL02), un optimum est clairement observable pour un rapport massique de (1:0,8). L'augmentation de la quantité de PCBM entraîne une diminution de la densité de courant J_{sc} , du FF et de la tension V_{oc} des cellules. La diminution du courant photo-généré (J_{sc}) traduit la moins bonne structuration de la couche active qui contribue au déséquilibre des mobilités des porteurs dans les phases donneur et accepteur. L'ensemble des résultats obtenus montrent qu'il n'y a que peu d'effet de la masse moléculaire du P3HT sur le rapport massique optimal

pour les deux P3HT utilisés. Les deux polymères présentant des masses molaires relativement différentes (90 kg/mol pour AL02 contre 26 kg/mol pour BA02), il apparaît que la concentration optimale en PCBM est sensiblement la même dans les deux cas.

II.5.2. Effet de la concentration en phase liquide sur les performances des mélanges

Dans le but d'optimiser la concentration de la solution précurseur de la couche active (avant dépôt par spin-coating) pour les matériaux BA02 et AL02, nous avons fait varier les concentrations x des solutions mères de 20 à 50 mg/ml dans le chlorobenzène. A chaque fois, nous avons utilisé le ratio optimal P3HT:PCBM de 1:0,8, observé dans l'étude précédente. Les mélanges sont placés sous agitation thermique à 50 °C afin de permettre la bonne solubilisation des matériaux jusqu'au dépôt des couches actives. Les paramètres de la tournette ont été ajustés dans chaque cas pour obtenir une épaisseur constante d'environ 75 nm.

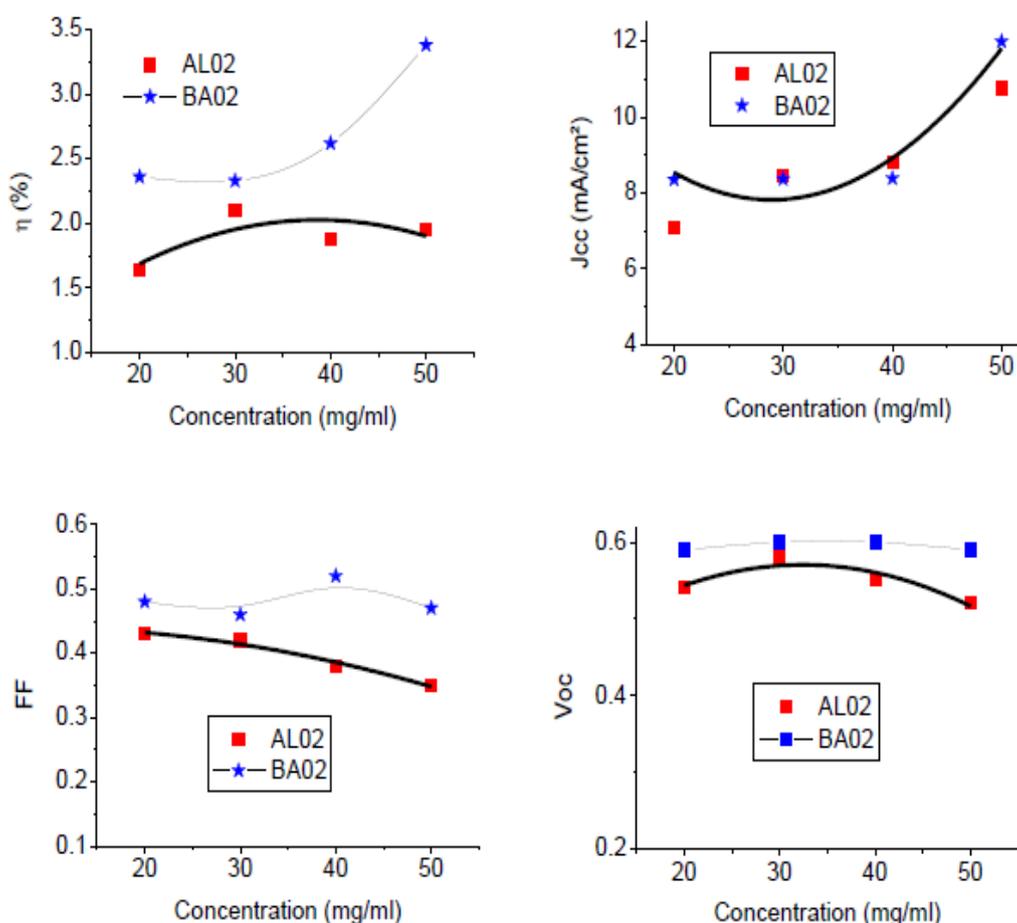


Figure II.11. Evolution des paramètres photovoltaïques en fonction de la concentration totale des solutions pour les deux P3HT BA02 et AL02, l'épaisseur de la couche active est de 75 ± 5 nm [9].



D'après les résultats obtenus, les performances du BA02 et AL02 sont maximales pour une concentration de 50 mg/ml et 40mg/ml respectivement. Pour les mêmes concentrations, on s'aperçoit que le BA02 semble permettre des meilleures performances que l'AL02, en termes de rendement et de densité de courant. Néanmoins, plus la masse molaire du polymère est élevée, plus la vitesse de dépôt doit être importante afin d'assurer la même épaisseur de 75nm de couche active. La masse moléculaire du polymère influence en effet la viscosité du mélange. De ce fait, le film à base d'AL02, qui présente une forte masse moléculaire, a été déposé avec une vitesse relativement élevée. Ceci peut bloquer l'organisation de ses chaînes, à l'origine possible de performances plus modestes. Concernant la couche active à base de BA02, de faible masse moléculaire, une vitesse plus modérée a pu être utilisée au cours du dépôt, permettant une évaporation plus lente du solvant.

Cette évaporation lente a pu favoriser la structuration des chaînes du polymère, conduisant à l'obtention de meilleures performances que dans le cas du P3HT AL02. Cette différence de cinétique de séchage affecte l'organisation du film et induit de meilleures performances photovoltaïques pour l'échantillon séché lentement.

La différence dans les performances obtenues est ainsi certainement liée à la disparité dans la masse moléculaire des deux matériaux.

Il est donc clair que la masse molaire est un paramètre crucial qui impacte de façon importante les processus de formation des films, et donc la morphologie des couches actives des cellules solaires finales. Dans ce contexte, plusieurs équipes ont étudié l'influence du poids moléculaire (de 3 000 à 300 000 g /mol) sur l'organisation structurale du P3HT [24]. Les P3HT de plus haut poids moléculaires ont une meilleure conduction intramoléculaire due à une plus grande longueur de conjugaison, et ils présentent donc une meilleure mobilité de charge. Brabec et son équipe ont mis en évidence l'impact de la masse molaire du P3HT sur l'organisation de l'hétérojonction et sur les performances des dispositifs P3HT:PCBM, ainsi que sur le transport de charges [25]. Ils ont notamment montré que la masse molaire du polymère P3HT influe sur le degré de planéité de la molécule.

II.6. Etude du recuit thermique post production

Il a été démontré qu'un recuit thermique judicieux appliqué aux cellules après dépôt de la cathode peut influencer la morphologie de la couche active d'une manière significative [26, 27]. L'équipe de Heeger a mis en évidence les changements morphologiques induits par les recuits thermiques. Dans le cas du mélange P3HT:PCBM, des rendements de 5 % sont atteints seulement après recuit de la couche active entre 100 et 150 °C pendant un temps plus ou moins important [28-30]. Dans la suite de ce chapitre, nous nous focalisons ainsi l'optimisation des paramètres de ce recuit thermique en fonction du polymère P3HT utilisé.

II.6.1. Optimisation de température de recuit

Comme nous avons évoqué, la masse molaire a un effet important sur la modification de la morphologie du mélange de la couche active. Nous allons optimiser dans cette partie la température de recuit des quatre P3HT que nous disposons au laboratoire, suivant leurs masses molaires et taux de régiorégularité. Pour cela, nous avons appliqué un recuit thermique de 110 °C, 130 °C et 150 °C, pendant un temps de 10 minutes aux cellules solaires après leur production. Les cellules ont été réalisées avec les paramètres optimisés précédemment (ratio P3HT:PCBM notamment).

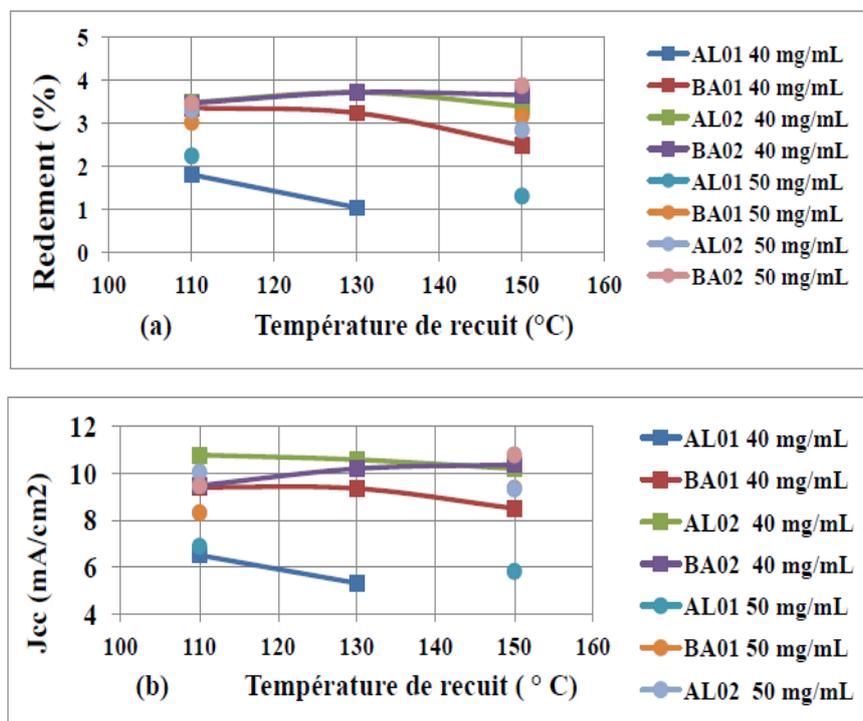


Figure II.12. Rendement et densité de courants obtenus, des 4 P3HT à différentes température de recuit (épaisseur de la couche active 150nm).



Les résultats obtenus sur plusieurs réalisations, nous ont permis d'obtenir plus d'informations sur les différents P3HT testés.

Les cellules élaborées avec les deux P3HT (BA02 et AL02), ayant un taux élevé et très proche de régiorégularité, ont montré de bonnes performances par rapport à celles réalisées avec le BA01 et AL01 les moins régioréguliers, ceci pour les concentrations en phase liquide utilisées (de 40 et 50mg/ml).

Le rendement et la densité de courant associés au BA02 sont relativement importants et augmentent avec l'augmentation de la température de recuit, contrairement à l'AL02, pour lequel les performances diminuent lorsque la température de recuit augmente. Néanmoins, des performances maximales très similaires (rendement de l'ordre de 4%) sont obtenues pour les deux polymères, mais pour des températures de recuit différentes (150°C pour le BA02 et 110°C pour l'AL02).

Cet effet de la température pour un P3HT de forte masse moléculaire avait déjà été commenté dans une étude menée par Neher et son équipe. Il a en effet montré qu'à température ambiante, un P3HT de haute masse molaire adopte une conformation plane qui permet d'augmenter les interactions π - π entre les chaînes et d'améliorer ainsi ses propriétés de transport [25,31]. En revanche, à haute température, les polymères de haut poids moléculaire se distordent et le transport de charges est dégradé.

Une température de recuit de l'ordre de 110°C est donc favorable pour les P3HT ayant une masse molaire importante, contrairement aux P3HT de faibles masses molaires qui ont besoin eux d'une température assez élevée (de l'ordre de 150°C dans notre étude) pour assurer la cristallisation des chaînes et offrir une forte mobilité des trous.

Pour le polymère AL01, de faibles performances sont observées pour toutes les concentrations étudiées ici, ainsi que pour toutes les températures de recuit appliquées. Ceci peut être dû à son importante poly-dispersité (nous avons observé une double distribution pour ce polymère). A. Depuis [5] a trouvé dans une étude par UV-visible, que la présence d'une double distribution de masse, déterminée pour le P3HT AL01, réduit sa longueur de conjugaison et augmente le désordre spatial qui a conduit le décalage de son maximum d'absorption vers les courtes longueurs d'onde (maximum à 519 nm) par rapport aux P3HT AL02 et BA02 (maximum à 553 nm), correspondant ainsi à une structure moins cristalline.



Pour le BA01, de grande masse molaire et de faible régiorégularité, la densité de courant et le rendement diminuent avec l'augmentation de la température de recuit pour la concentration en phase liquide de 40 mg/ml. A l'opposé, pour une concentration de 50mg/ml, la densité de courant (J_{sc}) et le rendement se sont améliorés avec l'augmentation du recuit thermique, ce qui laisse penser que la régiorégularité et la masse influe directement sur la morphologie des couches actives.

De par son caractère amorphe et sa forte masse moléculaire, le BA01 présente des chaînes longues qui limitent la diffusion du PCBM dans la couche. Ceci peut contribuer à limiter la percolation des électrons lors de leur transport vers l'électrode. Néanmoins, le rendement de conversion de la cellule à base de BA01 s'est amélioré pour atteindre plus de 3% après un recuit à 150°C. Cette température permet relativement une bonne structuration du polymère, bien que la faible régiorégularité limite toujours la croissance de domaines cristallisés conséquents pouvant permettre l'acheminement efficace des porteurs de charge vers les électrodes [27].

II.6.2. Optimisation du temps de recuit

Il est acquis qu'un traitement thermique améliore les performances des dispositifs photovoltaïques organiques en permettant la réorganisation des domaines donneurs et accepteurs. En plus de la température utilisée, la durée du recuit est aussi un paramètre important que nous cherchons à optimiser pour les quatre polymères étudiés dans cette section. Notre objectif est toujours d'identifier l'influence des paramètres physico-chimiques des polymères sur les performances obtenues.

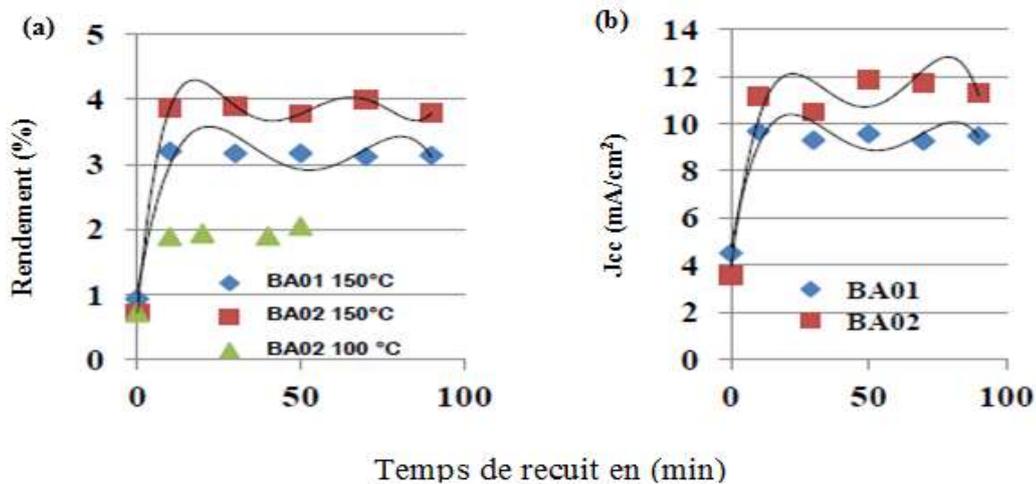


Figure II.13. Evolution du rendement (a) et densité de courant (b) des 2 P3HT (BA01 – BA02) en fonction du temps de recuit à température T= 150°C.

L'ensemble des résultats de la durée de recuit pour le BA02 et BA01, montre que le recuit est effectif dès les dix premières minutes du traitement mais cette durée n'est pas optimale pour tous les polymères testés.

Le P3HT BA02 montre des rendements et densités de courant assez importants pour un recuit de 150°C pendant 30 min. Il semble qu'une morphologie optimale soit atteinte pour ces paramètres de recuit.

Le BA01, de faible taux de régiorégularité et de grande masse moléculaire, se comporte comme le BA02 : ses performances s'améliorent avec l'augmentation de la température et du temps de recuit. Le rendement et la densité de courant sont de l'ordre de 3,23% et 9,67mA/cm² respectivement, sont atteints pour une température de 150°C pour un temps de 30 min, donc il lui faut un temps étendu pour aboutir à une morphologie optimale.

II.7. Influence de la température de recuit sur les performances des cellules

II.7.1. Effet du recuit thermique pour une concentration de 50mg/ml

La température de recuit a une grande influence sur l'amélioration des performances des cellules. A cet effet des cellules à base des 4 P3HTs, ont été réalisées avec une concentration de 50mg/ml en solution dans le chlorobenzène (CB), ayant la même épaisseur de la couche active de 150nm. Ces cellules ont subi un recuit thermique post élaboration à 110°C et 150°C pendant 30min. Les cellules sont testées sous une irradiation de 100 mW.cm⁻² (AM1.5) et les caractéristiques $J = f(V)$ (densité de courant en fonction de la tension) sont représentées sur la figure II.14

- **Caractéristiques J(V)**

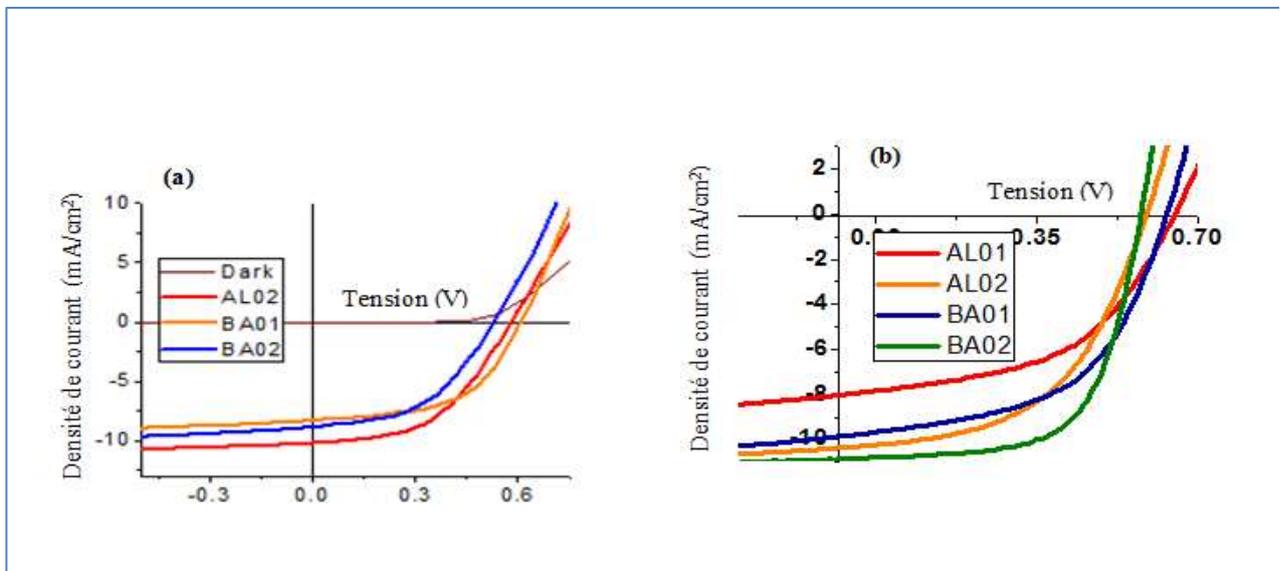


Figure II.14. Caractéristiques $J = f(V)$ des cellules à base des 4 P3HTs ayant subi un recuit thermique post élaboration de 110°C (a) et 150°C (b) pendant 30 min pour une concentration de 50mg/ml.

Les caractéristiques $J(V)$ montrent une augmentation significative du courant de court-circuit et donc du rendement, pour les cellules à base du polymère BA02 après un recuit à 150°C, pour atteindre un rendement de 4%. Ceci peut s'expliquer à la fois par un très bon empilement des chaînes qui conduit à une mobilité accrue et un plus grand nombre de porteurs de charges. Cependant les performances du BA01 et AL02 varient très légèrement en passant de 2,71 % et 2,85% respectivement pour atteindre les 3% pour le même recuit. L'augmentation de température de recuit a perturbé la conformation planaire et l'ordre des chaînes des polymères BA01 et l'AL02 ce qui a réduit l'absorption et la mobilité des porteurs

de charges. Cette tendance a également été confirmée par des mesures des spectres d'UV-Visible, faites à 150°C qui sont enregistrés sur la figure ci-dessous.

- **Spectroscopie d'absorption UV-visible**

Les spectres enregistrés relatifs aux couches actives P3HT:PCBM préparées à partir des quatre P3HT sont présentés sur la Figure II.15. Les films ont été déposés par spin-coating à partir des solutions mères de concentration de 50mg/ml dans le Chlorobenzène (CB) et ont été recuits à 150°C pendant 30 min.

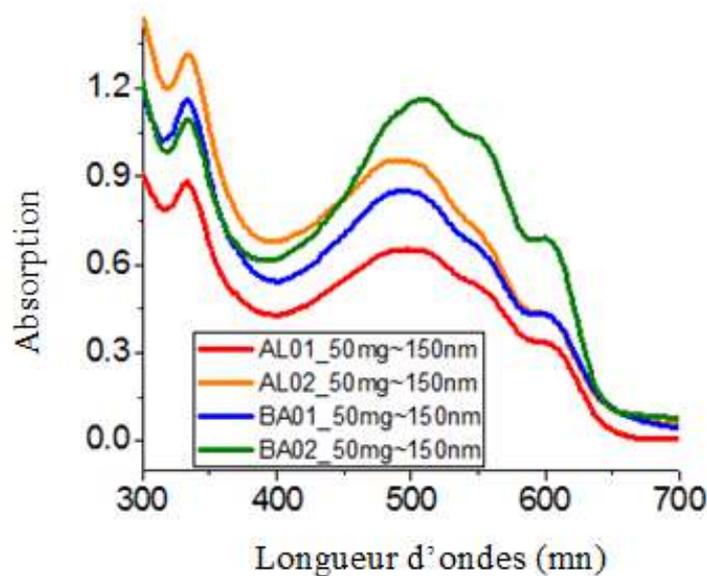


Figure II.15. Spectre d'absorption des couches actives P3HT:PCBM élaborées à partir des 4 P3HT déposés à partir de solutions de 50mg/ml dans le chlorobenzène (CB), et recuits à 150°C pendant 30 min.

Sur ces spectres, le pic d'absorption notable vers 380 nm correspond à la contribution du PCBM à l'absorption. L'absorption du P3HT se manifeste dans la gamme 400-650 nm. Les quatre polymères montrent des différences, aussi bien au niveau de la forme des spectres que de leur densité optique. Le mélange élaboré à partir du BA02 montre une absorbance plus intense et beaucoup mieux définie avec des contributions nettes à 522, 555, et 607 nm. Ces épaulements témoignent d'une meilleure cristallisation du P3HT après le recuit à 150°C par rapport aux autres polymères. Le spectre du film formé à partir de l'AL02 est un peu moins structuré, illustrant le fait que la température de recuit de 150°C n'est pas la plus adaptée pour sa structuration, comme discuté dans les sections précédentes.

Les spectres d'absorption du BA01 et de l'AL01 sont moins intenses que pour les P3HTs les plus régioréguliers, ce qui est à mettre en relation des moins bonnes performances observées pour ces 2 polymères. Concernant l'épaulement à 600 nm, celui-ci est mieux défini et plus intense sur le spectre des P3HTs les plus régioréguliers [3, 32], compatible avec la présence majoritaire de la configuration HT-HT qui permet un empilement des chaînes (π -stacking) [33], beaucoup plus compact associé à un meilleur ordre des polymères.

II.7.2 Effet du recuit thermique pour une concentration de 40mg/ml

L'effet du recuit thermique sur les performances des cellules a été démontré pour une concentration de 50mg/ml dans le paragraphe précédent. Dans cette section, nous voulons utiliser des solutions ayant une concentration de 40mg/ml et suivre l'influence de l'augmentation du recuit thermique sur l'amélioration des performances des cellules.

- **Caractéristiques J(V)**

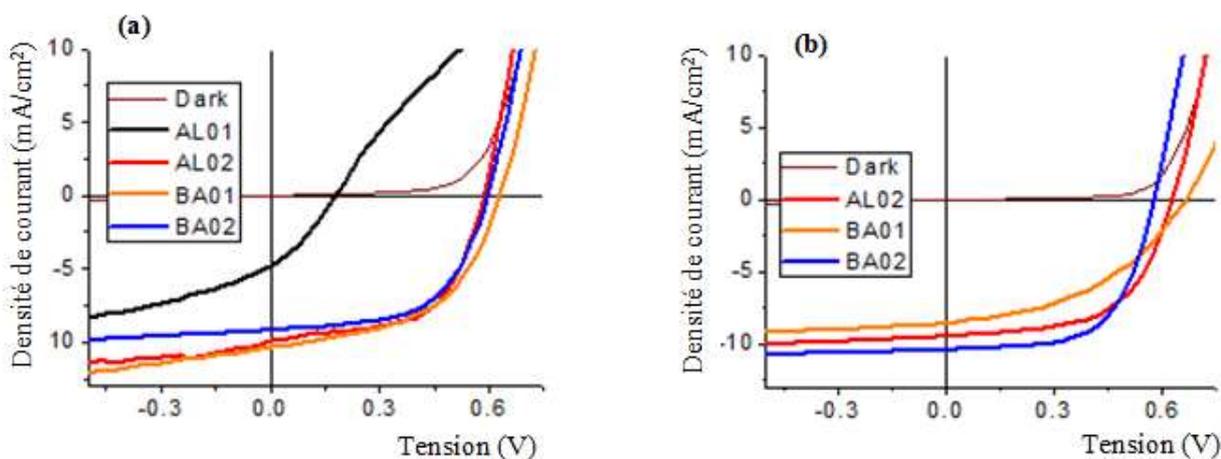


Figure II.16. Caractéristiques $J = f(V)$ des cellules à base des 4 P3HTs ayant subi un recuit thermique post élaboration de 110°C (a) et 150°C (b) pendant 30 min pour une concentration de 40mg/ml.

Pour une concentration de 40mg/ml, seul le BA02 qui a démontré une amélioration de ses performances après un recuit à 150°C, le rendement de conversion de courant a augmenté de 3,16% à 3,66% et le facteur de forme de 0,58 à 0,62, contrairement au polymère BA01. L'augmentation de la température, pour une durée étendue de 30min, a provoqué la désorganisation des chaînes du polymère BA01 qui s'est traduit par une diminution

significative de la densité de courant, en passant de 10,30 à 8,44 (mA/cm²) et du facteur de forme qui a chuté de 0,52 à 0,44, et par conséquent le rendement de conversion énergétique. En revanche de faibles variations, de densité de courant, de facteur de forme et de rendement, ont été enregistrées pour l'AL02 à 150°C.

- **Spectroscopie de photo-courant**

Les spectres d'action (IPCE) des cellules à base des P3HTs, après des recuits thermiques à 110°C et 150°C, sont mesurés sous irradiation monochromatique et sont enregistrés sur la Figure II.17. Ces spectres correspondent à la variation de l'efficacité quantique externe (EQE), autrement dit au rapport entre le nombre d'électrons collectés et le nombre de photons incidents pour une longueur d'onde d'irradiation donnée.

Pour chaque polymère, le spectre IPCE montre que le maximum d'efficacité de la cellule se situe sur une gamme spectrale allant de 400 nm à 660 nm. L'efficacité diminue ensuite jusqu'à être quasi nulle au-delà de 670 nm environ, ainsi les photons absorbés au-delà de cette longueur d'onde ne participent pas au photo courant.

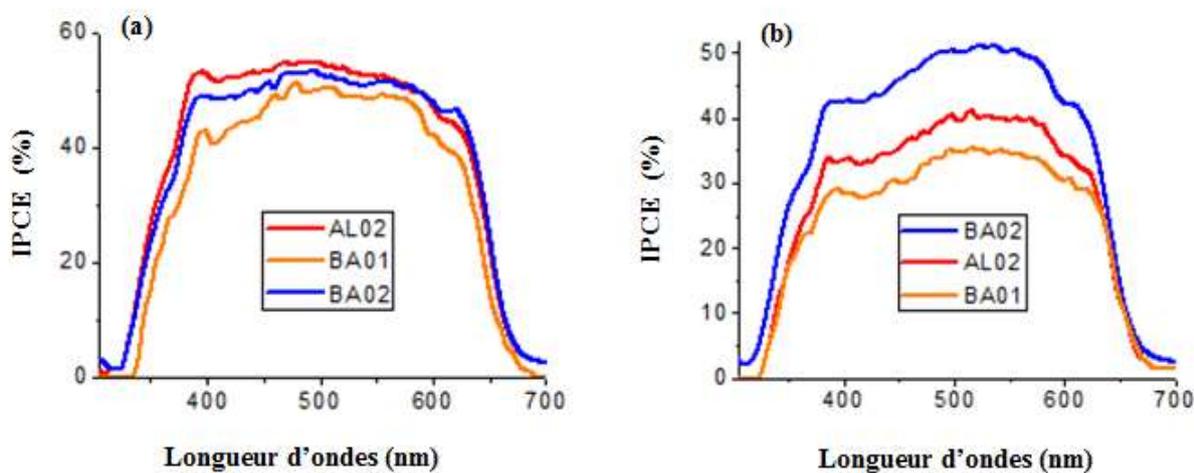


Figure II.17. Spectres d'IPCE des cellules à base des quatre P3HTs recuites à 110°C/ 30min (a) et 150°C / 30min (b), pour une concentration en solution de 40mg/ml.

On constate qu'un maximum d'efficacité de l'ordre de 54 % est obtenue pour le BA02 sur une gamme étendue de 450nm jusqu'à 650 nm après un recuit à 150°C ce qui correspond à une absorption maximale du polymère traduit par un bon empilement de ses chaînes. Alors

que pour les deux autres polymères (AL02 et BA01), leur efficacité a diminué de 55% jusqu'à 38% et de 48% jusqu'à 32% respectivement, pour le même recuit thermique qui se traduit par leur faible absorption aux températures élevées. Tous les spectres présentent un épaulement notable vers 380 nm qui correspond à la contribution du PCBM au photo courant.

II.8. Effet du temps du recuit thermique sur les performances des cellules

De la même manière que précédemment, nous allons étudier l'influence du temps de recuit sur l'amélioration des performances des cellules pour une concentration en solution de 40mg/ml.

- **Caractéristiques J(V)**

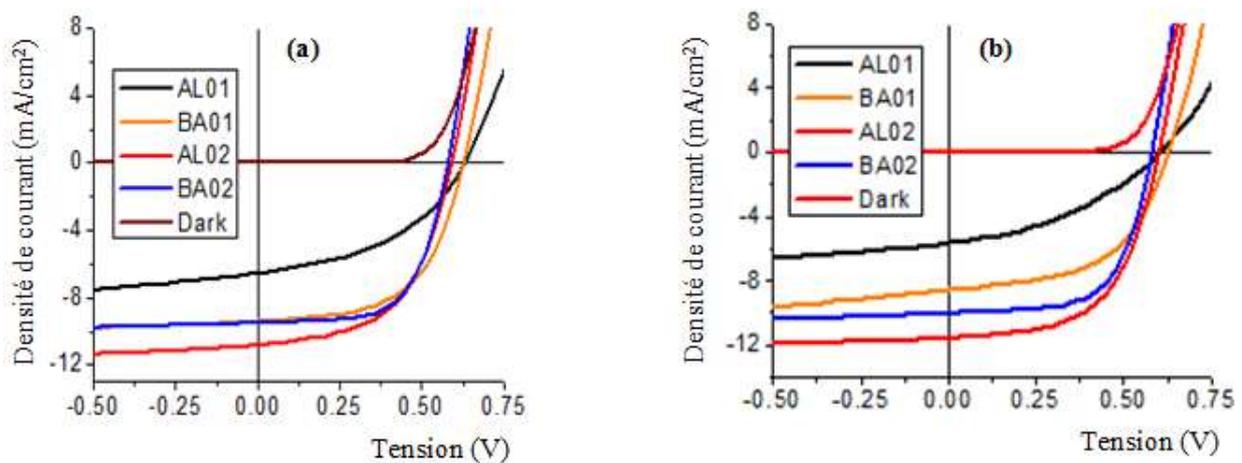


Figure II.18. Caractéristiques $J = f(V)$ des cellules à base des 4 P3HTs ayant subi un recuit thermique post élaboration à 110°C /10min (a) et 110°C/30 min (b) pour une concentration de 40mg/ml.

Les paramètres photovoltaïques issus des caractéristiques $J(V)$ confirment l'effet du temps de recuit sur l'amélioration des performances des cellules. Des rendements de conversion comparables ont été obtenus pour les BA01, BA02 et AL02 au bout des dix premières minutes, sauf pour le AL01 qui n'a permis qu'un faible rendement. L'allongement du temps de recuit jusqu'à 30 min, était efficace pour le AL02 et BA02 puisqu'il a conduit à un accroissement de la densité de courant et la tension de circuit ouvert, faisant passer le rendement de 3,49 jusqu'à 3,95 % pour le AL02 et de 3,47 jusqu'à 3,65 % pour le BA02. Par

contre pour les BA01 et AL01, leurs rendements ont chuté d'une manière significative passant de 3,36 jusqu'à 2,91% et de 1,81 jusqu'à 1,30% respectivement, cela indique clairement l'utilisation des temps de recuit faibles de l'ordre de 10min afin de permettre une bonne morphologie pour ces deux derniers polymères.

- **Spectroscopie UV-Visible**

L'effet du temps de recuit se manifeste sur les spectres d'absorption UV-visible des couches actives déposées à partir d'une concentration de 40mg/ml et recuites à 110°C pendant 30 minutes.

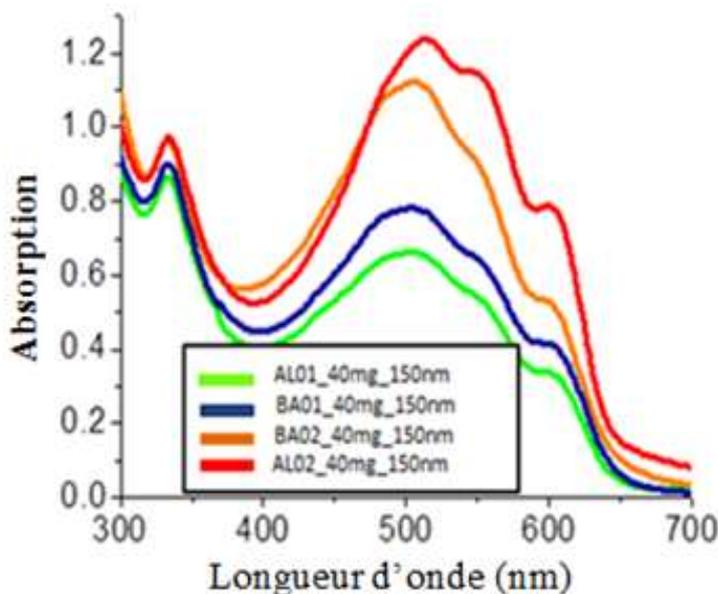


Figure II.19. Spectre d'absorption des couches actives P3HT:PCBM élaborées à partir des quatre P3HT, pour une concentration en phase liquide de 40mg/ml dans le chlorobenzène (CB), après recuit thermique à 110°C pendant 30 min.

Les spectres UV-visibles pour une concentration de 40mg/ml de la Figure II.19, sont relativement semblables aux spectres de la Figure II.15 (concentration en phase liquide de 50 mg/ml). Cette fois ci, la couche élaborée à partir de l'AL02 montre un spectre mieux défini que celui du BA02. Le pic à 600 nm est aussi plus intense et plus défini que pour les autres P3HT. Ceci peut s'expliquer par l'obtention d'une structuration optimale pour ce polymère après le recuit à 110°C pendant 30min en accord avec les conclusions de Neher concernant

l'influence de la masse moléculaire sur les conditions de structuration des couches actives [31], et en accord avec nos observations précédentes.

- **Spectroscopie de photo-courant**

De plus les spectres d'efficacité quantique externe (IPCE) ont apporté plus de confirmation sur l'effet du temps de recuit sur les performances des cellules voir figure ci-dessous

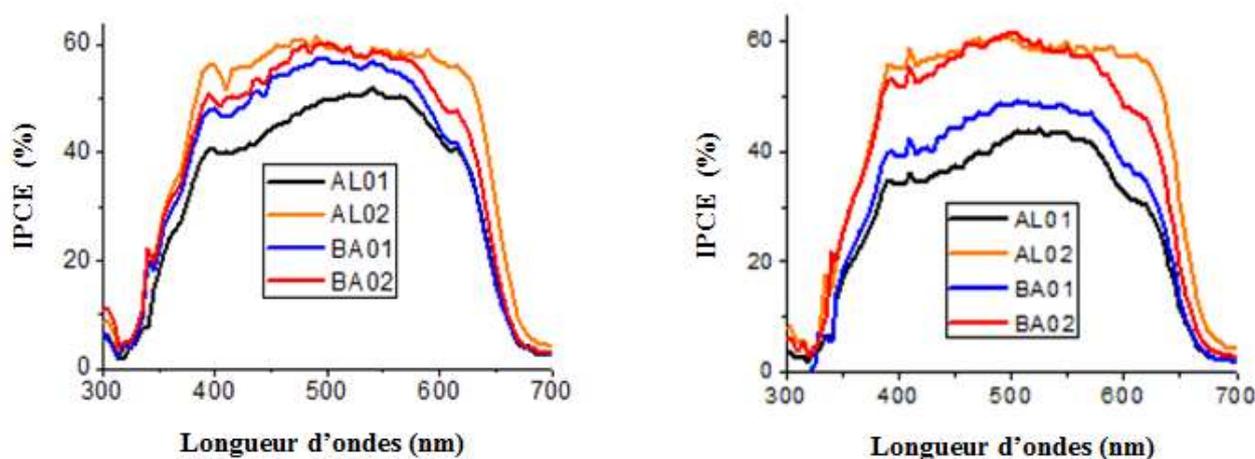


Figure II.20. Spectres d'IPCE des cellules à base des quatre P3HTs recuites à 110°C/10min (a) et 110°C/30min (b), pour une concentration en solution de 40mg/ml.

Une nette différence est apparue entre les spectres d'IPCE, enregistrés pour les deux temps de recuit appliqués. Pour un temps de recuit de 10min, les maximum d'efficacité quantiques externes des trois P3HT : AL02, BA02 et BA01 sont sensiblement identiques et de l'ordre de 58% sur une gamme d'absorption allant de 450 jusqu'à 660nm. Le maximum du spectre IPCE est seulement à près de 49% pour le polymère AL01 à 550nm. Lorsqu'on a fait augmenter le temps de recuit à 30min, l'efficacité spectrale a augmenté jusqu'à 60 % pour le cas de l'AL02 et BA02 conformément aux performances mesurées en cellules. Les maximum d'efficacité se situent sur une gamme spectrale allant de 400 nm jusqu'à 670 nm pour le AL02, et de 400 nm jusqu'à 560nm pour le BA02 ce qui explique la plus grande quantité des photons absorbée par le polymère AL02, comparée à celle du BA02 pour un temps de 30min. Le rendement quantique externe diminue à environ 47 % pour le BA01 et 42 % pour l'AL01.



Les résultats obtenus montrent que les performances des cellules sont relativement meilleures pour des durées de recuit longues et à des températures faibles de l'ordre de 110°C. Le polymère AL02 a montré des performances maximales à une température de recuit de 110°C au bout d'une durée de 30 min. On peut confirmer donc que lorsque les recuits sont faits à des températures supérieures à 110 °C (exemple:130°C, 150°C), il faut réduire la durée de recuit, afin d'éviter la dégradation des cellules.

Il convient cependant de noter que le recuit thermique et le temps de recuit ont un effet positif sur le rendement des cellules, jusqu'à une certaine limite. Cette limite est fonction de la masse molaire du polymère et de sa régiorégularité.

En effet, l'expérience nous a montré que la qualité du matériau en terme pureté, de masse molaire, de régiorégularité, ...) pouvait varier d'un fabricant à l'autre et pour un même fabricant la qualité variait d'un lot au suivant.



Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudiés l'influence de la régiorégularité et la masse moléculaire des quatre polymères que nous disposons sur les performances des cellules solaires. Nous avons aussi optimisé les paramètres suivants : le rapport massique du mélange P3HT-PCBM, la concentration des matériaux en solution, la température et la durée du recuit pour valider le Protocol d'élaboration des cellules.

Sur la base des résultats obtenues, on peut conclure que :

1. les cellules solaires à base des P3HTs : AL02 et BA02 les plus régioréguliers ont permis de meilleures performances par rapport aux P3HTs les moins régioréguliers : AL01 et BA01. Ce résultat montre clairement l'influence importante de la régiorégularité du P3HT sur les performances photovoltaïques des cellules. En effet, un fort taux de régiorégularité conduit à un très grand ordre moléculaire et un très bon arrangement des chaînes entre elles qui conduit à un transport des charges et une absorption accrues [4, 34]. Inversement et dans le cas de P3HTs présentant un faible taux de régiorégularité, les chaînes ne s'empilent pas dans des structures lamellaires, à cause de la non-périodicité des enchaînements, ce qui limite les interactions interchaînes et affecte énormément le transport des charges dans le matériau [35].
2. Le polymère AL01 a permis de faibles performances à cause de sa double distribution massique qui entraîne une réduction de la longueur de conjugaison et par conséquent une diminution de la longueur d'onde d'absorption.
3. La masse moléculaire et le taux de régiorégularité n'ont pas influencé le rapport massique optimal polymère-fullerène, tout au moins dans la gamme de masses moléculaires explorée.

La disparité des résultats recueillis dans la littérature ne permet pas de prévoir la composition optimale du ratio du mélange P3HT:PCBM. En effet, on trouve dans la littérature des cellules optimisées dont la couche active contient entre 33% et 70% en masse de P3HT [36]. A partir du diagramme de phases du mélange P3HT / PC₆₀BM, Müller et al ont établi que le système idéal devait théoriquement contenir entre 45 et 65% en masse de P3HT [37].



4. Le recuit thermique permet dans tous les cas d'améliorer la morphologie de la couche active avec une meilleure cristallisation des deux constituants et la formation d'un réseau de fibrilles de P3HT interconnectées. Cette nano-structuration a pour effet une augmentation significative du courant de court-circuit et donc du rendement des cellules. Les paramètres à utiliser sont très dépendants des propriétés physico-chimiques du polymère utilisé. Des chaînes plus courtes nécessitent un recuit thermique à plus haute température, mais sur une durée plus courte. A l'opposé, un poids moléculaire important requiert un recuit plus long afin de permettre la réorganisation efficace du polymère.

Dans tous les cas, il est possible d'obtenir des performances importantes (de près de 4%) en ajustant les paramètres cinétiques de fabrication des hétérojonctions en volume, pour prendre en compte la nature physico-chimique du polymère. L'utilisation de matériaux fortement régio-réguliers, est néanmoins requis pour permettre une bonne cristallisation de la phase polymère et permettre une génération de courant optimal.



Références Bibliographiques

- [1] R.C. Hiorns, R. de Bettignies, J. Leroy, S. Bailly, M. Firon, C. Sentein, A. Khoukh, H. Preud'homme, C. Dagron-Lartigau, *Advanced Functional Materials*, 16/17 (2006) 2263.
- [2] W. Ma, J.Y. Kim, K. Lee, A.J. Heeger, *Macromolecular Rapid Communications* 28/17 (2007) 1776.
- [3] M. Urien, L. Bailly, L. Vignau, E. Cloutet, A. de Cuendias, G. Wantz, H. Cramail, L. Hirsch, J.-P. Parneix, vol. 57, John Wiley & Sons, Ltd., (2008) p 764.
- [4] R. Mauer, M. Kastler, F. Laquai, *Advanced Functional Materials* 20/13 (2010) 2085.
- [5] Thèse A. Dupuis , Université Blaise Pascal, U.F.R. Sciences et Technologies, (2012).
- [6] C. Hosokawa, H. Higashi, and T. Kusumoto, *Applied Physics Letters*, 62 (1993) 3238-3240.
- [7] Y. Park, V. Choong, Y. Gao, B. R. Hsieh, and C. W. Tang, *Applied Physics Letters*, 68 (1996) 2699-2701.
- [8] H. B. Michaelson, *Journal of Applied Physics*, 48 (1977) 4729-4733.
- [9] Thèse G.BOLOMA Université de Limoges, 2013.
- [10] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, et E. D. Dunlop, « Solar cell efficiency tables (version 41) », *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 21 (2013) 1–11.
- [11] directive 2006/66/ce du parlement européen et du conseil du 6 septembre 2006 relative aux piles et accumulateurs ainsi qu'aux déchets de piles et d'accumulateurs et abrogeant la directive 91/157/CEE.
- [12] T. M. Brown, J. S. Kim, R. H. Friend, F. Cacialli, R. Daik, and W. J. Feast, *Applied Physics Letters*, 75 (1999) 1679-1681.
- [13] G. Greczynski, T. Kugler, and W. R. Salaneck, *Thin Solid Films*, 354 (1999) 129-135
- [14] J.-M. Tarascon, « Le photovoltaïque: principes et filières inorganiques, organiques, hybrides », mars 2011.
- [15] G. Kalita *, M. Masahiro, W. Koichi, M.Umeno, Nanostructured morphology of P3HT:PCBM bulk heterojunction solar cells, *Solid-State Electronics*, 54 (2010) 447–451.
- [16] C. H. Woo, B. C. Thompson, B. J. Kim, M. F. Toney, and J. M. J. Fréchet, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 16324-16329.
- [17] W. Smith, « Selenium, its electrical qualities and the effect of light thereon », *Journal of the Society of Telegraph Engineers*, 6 (1877) 423-441.



- [18] Thin layer silicon materials on foreign substrates - InESS, Institut d'Électronique du Solide et des Systèmes. Disponible sur: <http://www-iness.c-strasbourg.fr/Thin-layersilicon-materials-on> 531.
- [19] J. Y. Kim and C. D. Frisbie, *Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 17726-17736.
- [20] J.-i. Nakamura, K. Murata, and K. Takahashi, *Applied Physics Letters*, 87 (2005) 132105-3.
- [21] J. Huang, G. Li, and Y. Yang, *Applied Physics Letters*, 87 (2005) 112105-3.
- [22] M. Shibao, T. Morita, W. Takashima, and K. Kaneto, *Japanese Journal of Applied Physics*, 46 (2007) 123-125.
- [23] A. Baumann, J. Lorrmann, C. Deibel, and V. Dyakonov, *Applied Physics Letters*, 93 (2008).
- [24] R.C. Hiorns, R. de Bettignies, J. Leroy, S. Bailly, M. Firon, C. Sentein, A. Khoukh, H. Preud'homme, C. Dagron-Lartigau, *Advanced Functional Materials* 16/17 (2006) 2263.
- [25] P. Schilinsky, U. Asawapirom, U. Scherf, M. Biele, C.J. Bradec, Influence of the molecular weight of poly(3-hexylthiophene) on the performance of bulk heterojunction solar cells, *Chem. Mater*, 17 (2005) 2175-2180.
- [26] F. Padinger, R. S. Rittberger, and N. S. Sariciftci, *Advanced Functional Materials*, 13 (2003) 85- 88.
- [27] X. Yang, J. Loos, S.C. Veenstra, W.J.H. Verhees, M.M. Wienk, J.M. Kroon, M.A.J. Michels, R.A.J. Janssen, *Nanoscale morphology of high-performance polymer solar cells*, *Nano Letters*, 5 (2005) 579-583.
- [28] Zhokhavets, U.; Erb, T.; Hoppe, H.; Gobsch, G.; Sariciftci, N. S., Effect of annealing of poly(3-hexylthiophene)/fullerene bulk heterojunction composites on structural and optical properties. *Thin Solid Films*, 496 (2006) 679-682.
- [29] Nguyen, L. H.; Hoppe, H.; Erb, T.; Günes, S.; Gobsch, G.; Sariciftci, N. S., Effects of annealing on the nanomorphology and performance of poly(alkylthiophene):fullerene bulk-heterojunction solar cells. *Adv. Funct. Mater*, 17 (2007) 1071-1078.
- [30] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A.J. Heeger, Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology, *Adv. Funct. Mater*, 15 (2005) 1617-1622.
- [31] A. Zen, J. Pfaum, S. Hirschmann, W. Zhuang, F. Jaiser, U. Asawapirom, J.P. Rabe, U. Scherf, D. Neher, Effect of molecular weight and annealing of poly(3-hexylthiophene)s on the performance of organic field-effect transistors, *Adv. Funct. Mat*, 14 (2004) 757-764.
- [32] C.J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N.S. Sariciftci, T. Fromherz, M. Minse, L. Sanchez, J.C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater*, 11 (2001) 374.



- [33] P.J. Brown, D. S. Thomas, A.Köhler, J.S. Wilson, Ji-S. Kim, C. M. Ramsdale, H. Sirringhaus, and Richard H. Friend, "Effect of interchain interactions on the absorption and emission of poly(3-hexylthiophene)," *Physical Review B* 67 (6) (2003) 064203.
- [34] Y.Kim, S. Cook, S. M. Tuladhar, S. A. Choulis, J. Nelson, J.R. Durrant, D.D. C. Bradley, M.Giles, I.McCulloch, Chang-Sik Ha, and M.Ree, "A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and highefficiency polythiophene:fullerene solar cells," *Nat Mater* 5 (3) (2006) 197-203.
- [35] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, and D. M. de Leeuw, "Twodimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers," *Nature* 401 (6754) (1999) 685-688.
- [36] B.C. Thompson, J.M.J. Fréchet, *Angewandte Chemie International Edition* 47/1 (2008) 58.
- [37] C. Müller, T.A.M. Ferenczi, M. Campoy-Quiles, J.M. Frost, D.D.C. Bradley, P. Smith, N. Stingelin-Stutzmann, J. Nelson, *Advanced Materials* 20/18 (2008) 3510.



Chapitre III : Auto protection des cellules organiques inverses grande surface



Introduction

Dans ce chapitre, nous étudions les performances et la stabilité des cellules solaires organiques de structure inverse à réseau interpénétré à base du mélange P3HT:PCBM ayant une surface active de 2cm^2 . Ces cellules organiques inversées sont élaborées avec une nouvelle architecture d'électrode où l'anode tient lieu de couche de protection. Cette architecture auto-encapsulante limite l'entrée d'oxygène et de vapeur d'eau dans la couche active du dispositif. Ensuite nous montrons l'effet de cette encapsulation sur l'amélioration de la stabilité et par conséquent la durée de vie des cellules et enfin nous discutons la cinétique de dégradation en suivant attentivement la variation du rendement de conversion en puissance au cours du temps pour les deux types de cellules et par les cartographies (LBIV) correspondantes.

III.1. Cellules et modules grandes surfaces : état de l'art

L'objectif de ce travail concerne les aspects grande surface et procédés de dépôts en continu des couches polymères des cellules photovoltaïques organiques. Nous nous sommes intéressés dans ce premier temps à une étude bibliographique sur les cellules grande surface.

Actuellement la filière photovoltaïque s'intéresse à l'élaboration des cellules grandes surfaces et avec différents design. La majorité des publications scientifiques concernent des cellules de petite surface dont la taille n'excède pas $0,1\text{cm}^2$ et par conséquent les cellules photovoltaïques organiques dont, la surface dépassant cette valeur, est considéré comme grande surface. La grande surface active des cellules constitue également un paramètre fondamental en vue d'applications commerciales. Alors que la taille de la plupart des cellules fabriquées en laboratoire ne dépasse pas 1cm^2 , la recherche devra s'attacher à résoudre certains verrous relatifs aux grandes tailles avec de faibles coûts de production.

Des difficultés ont été rencontrées par Al-Ibrahim et col [1] lorsqu'ils ont réalisé des cellules à base de MDMOPPV: PCBM (avec un rapport massique 1:3 dans un solvant non précisé) déposées par spin-coating en augmentant la taille de la surface active des cellules sur un substrat en PET. Ils ont constaté une diminution d'environ 25% de la densité de courant de court-circuit apparait suivie par une chute du facteur de forme (Figure III.1) en augmentant la taille d'une cellule de 25mm^2 à 175mm^2 . La diminution des deux paramètres a entraîné une diminution du rendement de conversion de 3% pour la petite cellule et moins de 1,7%

pour la grande cellule. La chute du facteur du forme est pénalisée par l'augmentation de la résistance série des dispositifs aux grandes dimensions.

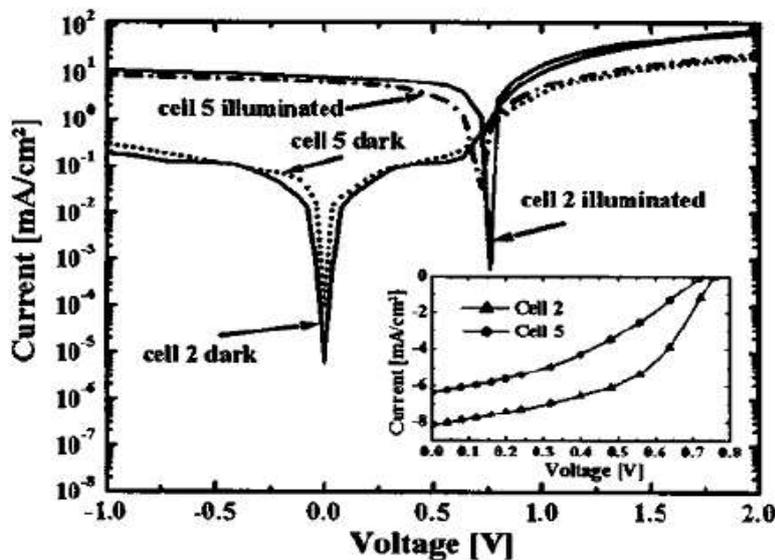


Figure III.1. Courbes I(V) d'une cellule de 25mm²(cell5) et d'une cellule de 175mm²(cell2) [1].

Plus tard et en 2008 une autre étude a été menée, par A.K. Pandkey et col [2], sur l'influence de l'aire de la couche active sur les paramètres photovoltaïques pour des cellules de structure (ITO/pentacène/C60/BCP/Al) ayant des surfaces comprises entre 0,8 et 0,03 cm². Le tracé des courbes de la figure III.2, montre que le facteur de forme et la densité de courant augmentent considérablement avec la décroissance de l'aire de la cellule et le rendement de la cellule ne fait qu'augmenter tandis que l'aire de celle-ci décroît.

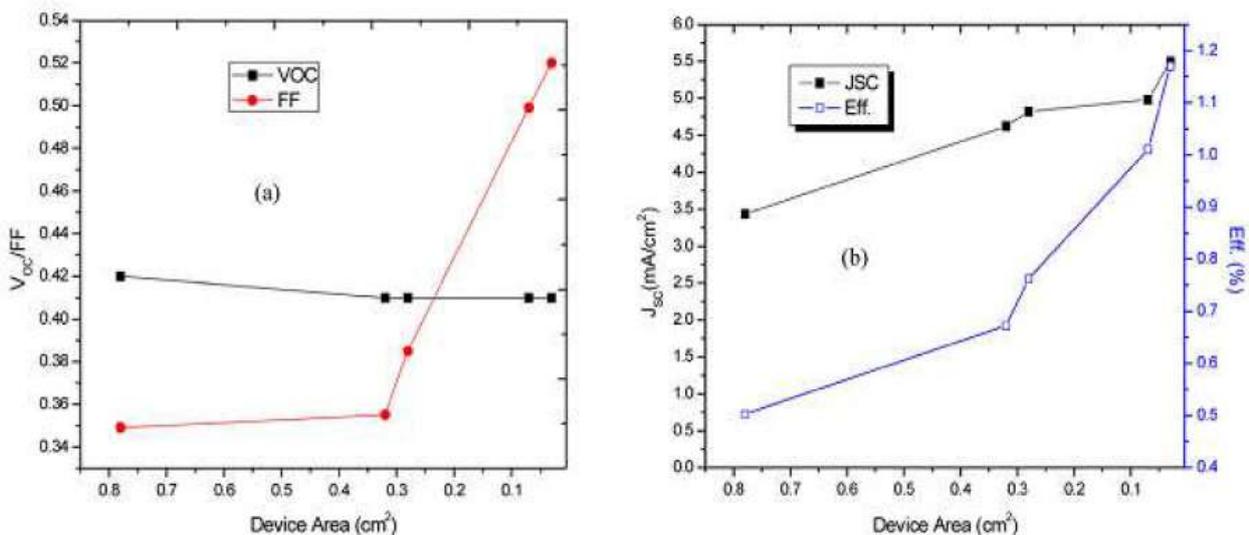


Figure III.2. Effet de la surface de la couche active sur les paramètres photovoltaïques pour une cellule de structure (ITO/pentacène/C60/BCP/Al) [2].

Sun-Young .Park et col [3] ont montré l'influence de la surface active sur les performances des cellules avec une configuration classique de type ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al. Les cellules ayant des surfaces actives allant de 0.38, 4,08, 9,08, jusqu'à 12,25 cm² étaient élaborées avec une géométrie sous électrodes ou la surface active est délimitée par la surface d'aluminium située à la verticale de l'ITO. L'augmentation de la surface active de 0,38 cm² à 12,25 cm² a entraîné une diminution spectaculaire du rendement de conversion passant de 3,13% à 1,68% due à une augmentation significative de la résistance série R_s de 4 Ω à 42 Ω/cm^2 et enfin une diminution du facteur de forme FF de 64,2% à 38,2%. Les performances sont donc pénalisées par l'augmentation de surface. (voir tableau III.1).

Dans un second temps Sun-Young Park et col [3] ont comparé les performances d'une grande surface active de l'ordre de 12,25 cm² délimitée par une géométrie sous électrodes, et une géométrie de grille métallique en aluminium qui est déposée directement sur le substrat d'ITO avant le dépôt des couches constitutives de la cellule (figure III.1). Les performances des cellules à géométrie grille métallique se sont révélées plus intéressantes qu'avec la géométrie sous électrodes en vue de l'augmentation de 26% en rendement, 20% de FF et une diminution de 25% de la résistance série. L'amélioration des caractéristiques photovoltaïques pour dispositifs à base de grille-électrode est due à diminution de la résistance de l'ITO par structuration avec l'aluminium.

Tableau III.1. Performances des cellules solaires avec différentes surface active réalisées avec spray coating et deux géométries sous- électrode et grille métallique [3].

Cell type	Cell area (cm ²)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)	R_s (Ω cm ²)
Sub-electrode	0.38	8.42	0.58	64.2	3.13	5
	4.08	8.50	0.58	53.5	2.64	20
	9.08	7.99	0.58	38.5	1.79	37
	12.25	7.57	0.58	38.2	1.68	42
Grid-electrode	12.25	7.85	0.59	45.5	2.11	32

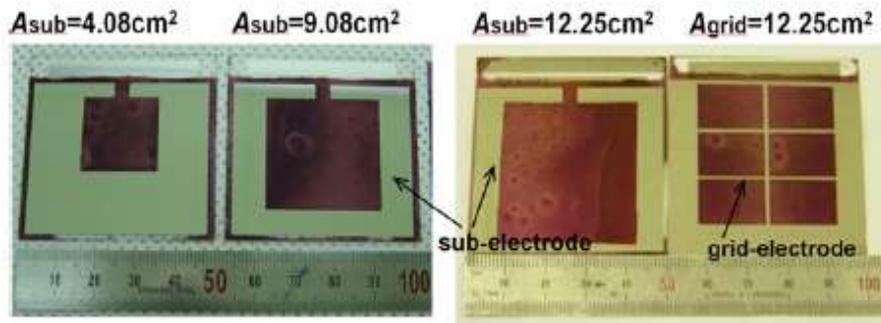


Figure III.3. Images de deux géométries sub-électrode et grid-électrode pour cellules solaires organiques réalisées par spray-coating ayant différentes surfaces [3].

L'ajout d'une grille conductrice semble donc indispensable pour le bon fonctionnement de cellules à grande surface car elle facilite la collecte des charges sur l'ensemble de la cellule. Il s'agit donc d'éviter à ces charges de se déplacer sur l'ITO ou les pertes résistives sont très importantes.

Seungkeun Choi et col [4] ont montré que la collecte des charges peut être améliorée par structuration de l'ITO avec des lignes de métal déposées par évaporation ou sérigraphie appelée *bus bar* servant de lignes de transport préférentielles pour les porteurs de charge. Ce système est également employé dans les cellules solaires à base de silicium, ou elles consistent en des barres d'étain soudées sur la cellule.

III.2. Techniques de dépôt des cellules sur grande surface

L'avantage des cellules photovoltaïques organiques par rapport aux cellules inorganiques est d'être réalisable par différentes méthodes de dépôt appliquées aux grandes surfaces comme : le spin-coating, doctor-balde, brush-painting, jet d'encre et spray-coating sur un seul substrat. D'autres techniques très souhaitables pour une application (roll to roll) rouleau à rouleau comme Knife-over-edge coating, Slot die coating, Gravure coating, Curtain, multilayer slot et slide coating [5]. Les premières techniques ne sont pas adaptées pour une production en masse comme les procédés rouleau à rouleau.

- Le spin-coating (dépôt à la tournette) : est la technique la plus communément utilisée pour le dépôt de films minces très homogènes et d'une épaisseur contrôlable, cependant, il ne convient pas pour une fabrication rouleau à rouleau (roll-to-roll) à cause des grandes pertes de matériaux pour une taille limitée du substrat.



- Doctor-blading : consiste à tirer un film humide sur des grands substrats à l'aide d'une lame dont l'écartement et la vitesse par rapport au substrat sont connus, l'épaisseur du film déposé dépend de la viscosité de la solution du polymère ainsi que la vitesse de la lame. En 2007 Lungenschmiedt et col [6] ont obtenu un rendement de conversion de 1,5% d'un mélange P3HT:PCBM dans le chloroforme sur des modules de plus de 17cm².
- Le brush painting : est une technique qui consiste à peindre la couche active sur le substrat en moyen d'un pinceau. L'équipe de Dong-Yu [7] a élaboré des cellules avec ce procédé et le rendement obtenu était de 3,6 % pour une surface de 4,6 mm². Ce procédé ne peut se mettre au point en continu car il n'apporte rien par rapport aux nouvelles technologies mieux maîtrisées comme l'héliogravure.
- Le spray-coating ou bien revêtement par pulvérisation : cette technique permet d'avoir un revêtement uniforme sur un substrat de surface non limitée avec peu de matériaux et elle est compatible à la fabrication rouleau à rouleau à faible coût. De plus, cette méthode de revêtement offre pratiquement l'opportunité de régler le système de déposer presque tout type de solution et obtenir les propriétés désirées du film. Jae-Wook Kang [8] ont réalisé des cellules de types inversées par cette technique de revêtement par pulvérisation et ont montré un rendement de conversion de 3,17 et 1,33 % pour des cellules de 0,36 et 15,25 cm² respectivement, sous illumination de 1.5. AM.
- Le jet d'encre : c'est une technique d'impression relativement complexe qui repose sur la formation d'une petite gouttelette d'encre qui est ensuite déposée sur le substrat. La formation de la gouttelette peut être mécanique par compression de l'encre à travers une buse (piézoélectrique) ou par chauffage de l'encre (et donc de créer une augmentation de pression) [5]. A la sortie de la buse, ces gouttes peuvent être électriquement chargées en passant à proximité d'une électrode. L'épaisseur à sec de la couche imprimée est donnée par le nombre de gouttes délivrées par unité de surface. En général, les encres dédiées pour impression doivent être de faible viscosité (4-30 CP) afin d'éviter le dessèchement de la solution sur la buse et son obstruction, et d'assurer le mouillage du substrat.



Des rendements très intéressants de l'ordre de 1,4% [9] ont été atteints avec des cellules réalisées en jet d'encre sur une surface de 0,03 cm².

III.3. Modes de Vieillessement

Les modes de dégradation physique et / ou chimique des cellules solaires organiques peuvent être divisés en deux catégories principales:

- la dégradation intrinsèque : concerne la dégradation des interfaces suite à la mise en contact de matériaux différents (couche active-électrode par exemple), sous l'effet de l'illumination. La dégradation est appelée photolyse.
- la dégradation extrinsèque : concerne la dégradation des matériaux organiques et les matériaux d'électrodes de la cellule par l'action de l'eau et l'oxygène. La dégradation est appelée la photo-oxydation.

III.4. Vieillessement des Cellules Photovoltaïques Organiques

Les cellules solaires organiques ont attiré une grande attention en raison leur facilité de mise en œuvre et leur efficacité de conversion d'énergie, les rendements actuels de conversion sont de l'ordre de 8% pour une surface inférieure à 1cm². En effet, ces rendements record ne font pas en général état de leur stabilité dans le temps.

Plusieurs rapports publiés [10-15] ont traité la dégradation des cellules solaires organiques ainsi que les stratégies pour l'amélioration de leur stabilité au cours du temps. A la lumière de ces études, il a été montré que de nombreux phénomènes participaient à la perte des propriétés fonctionnelles des cellules aussi bien la dégradation du matériau actif que les problèmes liés à l'interface couche active-électrode.

Les facteurs qui cause la dégradation des cellules peuvent être : les réactions chimiques dues à l'oxygène, l'eau [16-17], la température [18] et les rayons ultraviolets (UV) [19, 20] qui affectent et détruisent l'interface des électrodes et la couche active de la cellule. Les facteurs physiques tels que la morphologie appropriée de la couche active [15, 21], la diffusion des atomes de l'électrode métallique dans les couches organiques [16, 22], la cristallisation des matières organiques [10, 11, 22] et l'existence d'impuretés et de défauts, constituent d'autres raisons responsables de la faible stabilité des cellules solaires organiques.



Plusieurs solutions ont été proposées pour améliorer la stabilité des cellules et leur durée de vie en se concentrant sur le procédé d'encapsulation ou modification des interfaces par insertion des couches d'oxydes entre le polymère et les électrodes ou encore utiliser la structure inversée pour les dispositifs solaires.

Les cellules solaires organiques subissent deux mécanismes de dégradation [23] : le premier concerne l'interaction entre l'électrode et le matériau polymère (changement des propriétés des interfaces) sous l'action de la lumière, le second est basé sur la photo-oxydation de la couche active causée par la diffusion de l'oxygène et la vapeur d'eau (humidité). Pour de longs temps d'exposition à l'air libre la dégradation par la lumière devient négligeable devant la dégradation par l'humidité et leur présence concomitante accélère la dégradation de la couche organique.

III. 4. a. Dégradation chimique

III. 4. a.1. Couche active

Les polymères organiques souvent utilisés dans la couche active sont connus pour mal vieillir, sous l'impact de la lumière. La dégradation ou l'oxydation chimique affecte plus particulièrement le degré de conjugaison des polymères (coupure de chaîne) conduisant à une diminution d'absorption dans l'UV-Vis qui se traduit par une diminution significative du (J_{cc}) et par conséquent la chute des performances des cellules.

Certains matériaux sont plus vulnérables à la dégradation que d'autres, il convient donc de sélectionner des polymères possédant des propriétés électro-optiques souhaitables qui sont également résistants à la dégradation chimique et photochimique. Les polymères de type PPV tels que le MEH-PPV et MDMO-PPV, les premiers utilisés dans les cellules organiques sont facilement dégradables. La décomposition photochimique du polymère de type PPV se fait au niveau de la chaîne latérale, et au groupement vinylène [24]. Auparavant, les espèces réactives de l'oxygène singulet a été pensé pour être impliqués, mais une recherche récente a conclu qu'un transfert de charge photo-induit, conduit à la formation de l'anion superoxyde en oxygène. [20, 25, 26]. Le Poly-3-hexylthiophène (P3HT) est beaucoup plus stable mais les cellules basées sur ce matériau sont également sensibles à la dégradation chimique [27, 28]. Auparavant les chercheurs croyaient que la dégradation du (P3HT) est provoquée par l'attaque directe sur le cycle thiophène par l'oxygène singulet, mais actuellement ils ont montré que l'oxydation responsable de la dégradation est celle de la chaîne latérale avec



formation d'hydro peroxyde à la position benzylique. L'ajout du PCBM ralentit considérablement ce processus, ce comportement a été expliqué à la fois par piégeage des radicaux de la molécule de dérivé de fullerène et sa capacité à étancher l'état P3HT singulet.

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, 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 [29].

III. 4. a.2. Electrodes métalliques

Les métaux habituellement utilisés comme électrodes pour les cellules classiques ont un faible travail de sortie (l'électrode métallique est l'électrode collectrice d'électrons) comme le calcium et / ou d'aluminium [30].

Dans le cas des cellules classiques, la dégradation de ces électrodes négatives est principalement causée par l'oxydation du métal (Ca étant plus réactif avec l'oxygène que l'Al [30, 31]) en présence de l'oxygène. L'oxygène et l'eau diffusent à travers les micro-trous du métal pour provoquer une modification de l'interface de l'électrode /matériau organique [24, 32] en formant des couches isolantes généralement des couches d'oxyde de métal (Al_2O_3) induisant une réduction du transfert de charge de l'électrode vers la couche active qui entraîne par la suite la délamination de l'électrode lors de longues durées d'exposition. Krebs et col ont rapporté que les espèces radicalaires formées dans la couche active peuvent réagir avec l'électrode d'aluminium, ce qui conduit à une détérioration progressive de l'électrode et par conséquent la qualité de l'interface [33].

Dans les deux cas, la dégradation conduit à la réduction de la zone de contact de l'interface métal /couche active avec augmentation de la résistance série et donc une diminution de FF. Cependant, dans le cas de la structure inverse, Suh et col. ont observé à travers les images TEM, des particules d'Ag à l'interface couche active et la couche tampon (PEDOT:PSS), l'Ag semble diffuser de l'électrode supérieure vers l'interface (Ag/PEDOT:PSS). La lumière accélère la formation et la croissance des particules d'Ag conduisant à la détérioration des caractéristiques électriques de la cellule photovoltaïque [34].

III. 4.a.3. L'électrode transparente(TCO)

Le deuxième type d'électrodes largement utilisés est un (TCO), oxyde de métal conducteur transparent (ITO, FTO), caractérisé par une surface polaire et hydrophile ne permettant pas une bonne adhérence des couches organiques apolaire déposées par-dessus [35]. La mauvaise adhérence des couches induit leur délamination et par conséquent l'instabilité de la cellule. Pour améliorer la mouillabilité des (TCO), des traitements de surface par UV ozone s'avèrent importants ou fixation des groupes polaires [36], ou encore l'insertion d'une couche tampon appropriée avant dépôt de la couche active (matériau organique).

Les couches tampon les plus souvent utilisées sont le poly (éthylènedioxythiophène) dopée avec de l'acide polystyrène sulfonique (PEDOT: PSS) [37, 38] ainsi que l'oxyde de métal de transition tel que V_2O_5 et MoO_3 [39] pour l'amélioration la qualité de l'interface. Cependant, Le PEDOT:PSS a été signalé étant à l'origine de la dégradation des cellules organiques, principalement en raison de son caractère hygroscopique [40]. Tout d'abord, l'absorption de l'eau par PEDOT:PSS entraîne une diminution de sa conductivité, une plus grande résistance série et donc une moins bonne extraction des trous à l'anode. La dégradation de la couche du PEDOT:PSS est associée à la formation des zones isolantes à l'interface ayant pour résultat la diminution de l'efficacité du dispositif. Ensuite, la nature acide de PSS induit la gravure de l'ITO par libération des ions d'indium qui diffusent à travers le PEDOT:PSS et la couche active [41, 42]. Dans tous les cas une très faible évolution des interfaces peut avoir des conséquences drastiques sur les performances photovoltaïques.

III. 4. a. 4. Couche transporteuse d'électrons (ETL)

La couche de transport d'électrons (ETL) insérée, entre la couche active et l'électrode supérieure dans des cellules solaires organiques classiques, est un matériau de type n. Le fluorure de lithium (LiF) [43, 44] fut le premier matériau utilisé pour empêcher la pénétration des atomes d'aluminium dans la couche active lors de l'évaporation de la cathode .Cette couche a contribué à l'amélioration de la stabilité des cellules en raison d'une inhibition de l'oxydation de l'électrode d'Aluminium. Il a été également montré que l'insertion d'une couche mince, soit de (C_6H_5COOLi) [45] ou CS_2CO_3 [46] améliore les performances des cellules d'une manière significative et augmente la durée de vie des cellules. Li et col [47, 48] ont montré que l'utilisation d'une couche de TiO_x améliore sensiblement la stabilité des cellules à



base du mélange P3HT:PCBM lors de l'exposition à la fois aux UV et à l'oxygène. Pour le même but de l'amélioration de la stabilité, M. Wang et col [49] ont inséré l'oxyde de chrome (CrO_x) évaporée thermiquement entre la couche active et la cathode d'aluminium. Cependant l'influence de ces différentes couches sur la stabilité des dispositifs n'est pas identique et l'amélioration de la durée de vie varie dans le sens suivant : $\text{CrO}_x > \text{TiO}_x > \text{CS}_2\text{CO}_3 > \text{LiF}$.

III. 4. a. 5. Couche transporteuse de trous (HTL)

Le PEDOT:PSS est considéré comme étant la couche de transport de trous (HTL) la plus adaptée pour les cellules photovoltaïques. Ce polymère ionique a des formulations fortement acide, dont le pH varie de 1 à 3. En présence de l'eau résiduelle ou de l'humidité de l'air le PEDOT: PSS constitue une source potentielle de corrosion, en particulier en conjonction avec des métaux à faible travail de sortie tels que l'aluminium ou du calcium souvent utilisés dans les cellules classiques. Le PEDOT:PSS est impliqué aussi dans la dégradation de l'électrode d'ITO [50]. Voroshazi et col ont récemment étudié le rôle de PEDOT: PSS dans la dégradation des cellules solaires organiques standards [51,52] et ont conclu qu'il accélère l'oxydation de la cathode en raison de son caractère hygroscopique. Les oxydes MoO_x [53], NiO [54], CrO [55], sont considérés comme une alternative pour substituer le PEDOT :PSS et améliorent considérablement la stabilité des cellules solaires. Norrman et col [56] ont étudié la dégradation des cellules de type inversée dans différents environnements en utilisant les techniques (XPS et TOF-SIMS). Ils ont conclu que la dégradation de l'interface PEDOT: PSS/couche active est attribuée à la séparation de phase du PEDOT:PSS et aux changements morphologiques qui ont lieu à l'interface de la couche active.

III. 4. b. Dégradation Physique

La dégradation physique des cellules solaires organiques n'a pas été encore étudiée en détail. L'efficacité de la cellule dépend essentiellement de la bonne l'organisation des différents matériaux qui la constitue ainsi que l'épaisseur des couches qui influence directement sur les photons et le transport des porteurs de charge. Dans les cellules à hétérojonction en volume, leur bon fonctionnement est conditionné par la séparation en nano phase entre donneur et accepteur de la couche active. Les petites molécules organiques comme PCBM et même des polymères tels que P3HT peuvent encore avoir une certaine liberté de diffuser lentement au fil du temps ou recristalliser en particulier à température



élevée. Ces changements graduels dans la microstructure conduiront à une dégradation des performances des dispositifs photovoltaïques. La dégradation physique met donc en corrélation la structure interne avec les performances des dispositifs photovoltaïques. Différents types de microscopie ont été utilisées pour mieux comprendre la distribution de la taille des cristallites PCBM en fonction de la température de recuit.

III. 4. b. 1. Contrôle de la morphologie

La morphologie du mélange donneur /accepteur et la séparation de leur phase dans les cellules à hétérojonction en volume apparaissent pendant la formation du film du mélange et dépendent fortement de plusieurs paramètres (voir chapitre II).

Une fois la morphologie optimale est obtenue, il est souhaitable que le système reste «gelée». Toute autre réorganisation du mélange des polymères est susceptible d'induire une dégradation de l'efficacité du système. La réorganisation se produit généralement à des températures supérieures à la transition vitreuse des composants de couche active [57].

En outre, la diffusion de la molécule accepteuse tel que le fullerène dans la matrice du polymère donneur conduit à une ségrégation de phase et formation de gros agrégats cristallins (conduisant à une réduction de l'interface D/A interface et à l'interruption possible des chemins de percolation pour les charges) [58- 63].

III.5. Mécanismes de dégradation

Les mécanismes de dégradation mis en jeu au cours du fonctionnement des cellules solaires organiques contribuent à la détérioration de leurs performances globales photovoltaïques et réduisent par conséquent la durée de vie du dispositif. Le facteur le plus important semble être la diffusion de l'oxygène moléculaire et de l'eau qui provoquent une photo-oxydation des couches organiques et les interfaces.

Trois mécanismes de dégradation peuvent avoir lieu: i) oxydation des électrodes de faible travail de sortie tels que l'aluminium et le calcium et formation des oxydes métalliques à l'interface créant un obstacle pour le transport des charges et cause une détérioration des performances photovoltaïques , ii) photo-oxydation de la matière organique qui dégrade les propriétés de transport d'électrons/trous et entraîne la dégradation (perte) du rendement photovoltaïque, et iii) Réaction du métal avec le matériau organique (par exemple, via des liaisons vinyliène) et formation d'un produit d'addition qui va réagir efficacement avec

l'oxygène moléculaire et de l'eau. Toutefois, ce dernier mécanisme n'a pas été jusqu'à présent documentée.

La cinétique de diffusion l'oxygène moléculaire est différente de celle de l'eau à travers les électrodes d'aluminium dans les cellules classiques [23]. Le phénomène est décrit schématiquement dans la figure III.4.

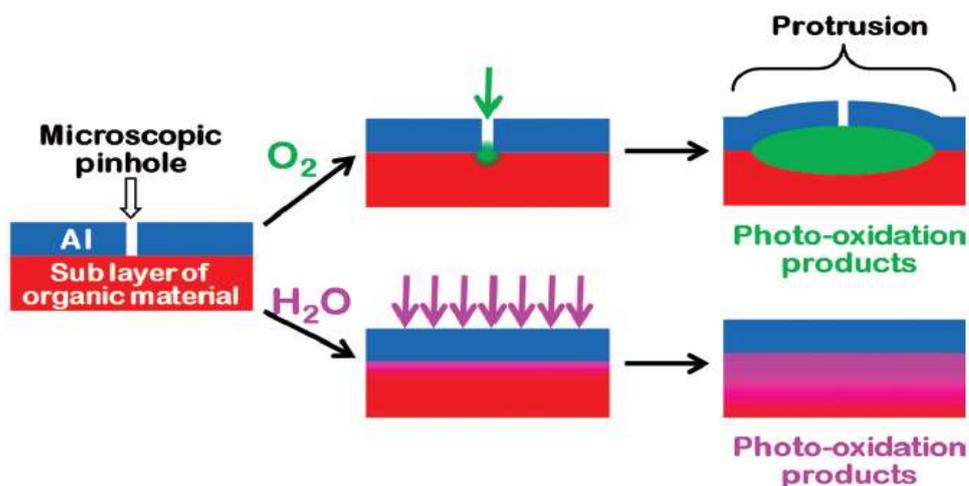


Figure III.4. Représentation schématique de l'entrée de l'eau et de l'oxygène moléculaire à travers l'électrode d'aluminium d'une cellule classique [23].

L'eau diffuse principalement entre les grains d'aluminium par contre l'oxygène moléculaire diffuse à travers des trous d'épingle microscopiques (micro-trous) et atteignent l'interface (matériau organique/métal de l'électrode) [32]. L'eau induit une photo-oxydation homogène de la matière organique dans l'interface et sous l'action de l'oxygène la photo oxydation est non homogène représentée par un cercle dans le plan latéral de l'interface.

III.6. Stratégies pour augmenter la durée de vie des cellules solaires organiques

III.6.1. Encapsulation

En raison de la sensibilité de la cellule solaire organique à l'oxygène et à l'eau, il convient donc de l'encapsuler afin d'augmenter sa résistance envers ces deux agents agressifs de l'atmosphère et également augmenter sa résistance à la rayure qui améliore par conséquent sa stabilité mécanique.

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 de 10^{-6} g.m².jour⁻¹ pour l'eau et de 10^{-3} cm³.m².jour⁻¹ pour l'oxygène. L'encapsulation peut agir comme un filtre UV pour enlever la partie la plus dangereuse du spectre solaire. Les premiers systèmes d'encapsulation ont impliqué une plaque de verre comme substrat barrière, en effet le dispositif solaire est enfermé entre une plaque supérieure en verre et le substrat de base (en verre) du dispositif, le verre est fixé à l'aide d'une colle pour sceller les bords.

Une technique d'encapsulation plus rigide a été étudiée par F.C Krebs [64] où le dispositif est pris en sandwich entre une plaque de fond en aluminium et une plaque avant en verre. Le dispositif étant scellé avec une résine époxy thermodurcissable. Une telle encapsulation est totalement imperméable à l'oxygène et à l'humidité et a permis un fonctionnement plus d'une année (01), pour un grand nombre de cellules à hétérojonction en volume, à base de P3HT:PCBM. Madakasira et col [65] ont étudié l'utilisation d'une barrière constituée par plusieurs couches à base de parylène et d'oxyde d'aluminium évaporées par la technique (PCVD). Ils ont conclu que ces multicouches pourraient tenir la promesse pour les cellules solaires. Sarkar et col [66] ont utilisé d'ultraminces couches barrières à base d'oxyde (Al₂O₃) générés à partir de triméthyl aluminium et de l'ozone déposées par la technique (ALD) (atomic layer deposition).

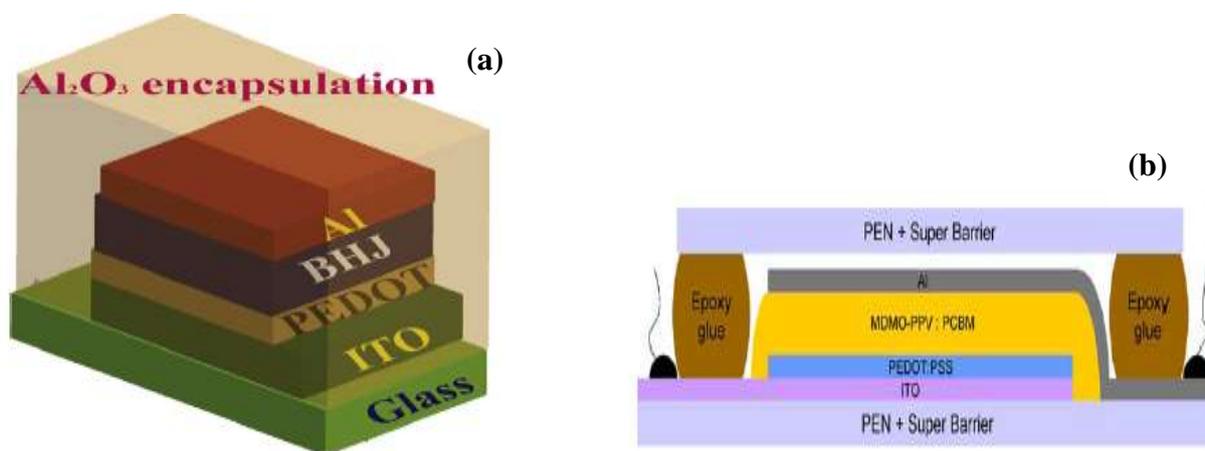


Figure III.5. Encapsulation d'une cellule à hétérojonction en volume avec une couche de Al₂O₃ [66]. Encapsulation avec une couche ultra barrière au moyen d'une colle Epoxy (b) [67].

D'autres solutions ont été apportées pour réaliser une bonne encapsulation et ceci en utilisant des films barrières en alternant des couches minces organiques-inorganiques [67, 68]. La couche inorganique joue le rôle de barrière qui empêche la pénétration de l'eau et de



l'oxygène, tandis que la couche organique contribue à la réduction du nombre de trous d'épingle et permet aussi de lisser la surface de la couche inorganique. En d'autres termes, cette géométrie multicouche conduit à une réduction spectaculaire de la vitesse de pénétration de l'eau et de l'oxygène par plusieurs ordres de grandeur, en fournissant un chemin de diffusion plus tortueux [69]. En outre, chaque couche contribue à la tenue mécanique de l'ensemble de la structure [70, 71].

Actuellement les cellules solaires élaborées sur substrat flexible nécessitent des films barrières en plastique facilement applicables pour encapsulation. Ces films sont beaucoup plus adaptés pour une application grande surface (roll to roll) et peuvent être utilisés pendant une longue période. Toutefois ces films barrières permettent la pénétration de l'oxygène et de l'eau dans le dispositif à un rythme beaucoup plus réduit. La société Konarka a utilisé un matériau non divulgué comme film barrière à très haute imperméabilité aux gaz pour encapsuler des dispositifs à base de MDMO-PPV / PCBM [72]. D'autres films barrières de type Fasson Roll Materials (25 μm PET) ou Amcor Flexibles (100 μm PET) ont été utilisés [73].

III.6.2. Couches Tampons

L'introduction des couches tampons dans différents dispositifs organique (OLED, OPVs ...) permet d'augmenter la stabilité des OPVs, en évitant la pénétration des atomes d'aluminium dans la couche active dans les cellules standards. Initialement ces couches ont été employées pour limiter la diffusion des excitons vers la cathode pour les cellules à base de petite molécules ou en tant que couche dipolaire et pour faciliter l'extraction des charges pour les cellules à hétérojonction en volume.

Un des premiers exemples fut rapporté par Chen et col [74] qui ont inséré une couche de carbonate de césium en tant que couche tampon entre cathode et couche active. Jin et col [75] ont montré qu'une mince couche de 5 nm du séléniure de cadmium (CdSe) retarde la dégradation due au rayonnement UV. Plus tard une étude comparative, entre les couches tampons de LiF et de CS_2CO_3 , conclue que cette dernière est plus efficace pour l'amélioration des performances et la stabilité des dispositifs [76].

Récemment Li et col ont montré que l'utilisation d'une couche de TiOx améliore sensiblement la stabilité de P3HT:PCBM lorsque celui-ci est exposé à la fois aux UV et à l'oxygène [77] et ceci est due au pouvoir absorbeur du TiOx à l'oxygène. Wang et col ont



signalé l'intérêt de l'introduction d'une couche d'oxyde de chrome (CrO_x) évaporé thermiquement entre la couche active et la cathode d'aluminium sur l'amélioration des performances et la stabilité des cellules [49]. Les mêmes auteurs ont montré un effet similaire par l'insertion d'une qu'une couche d'oxyde de cuivre (CuO_x) seule et simultanément avec le fluorure de lithium. De même, les oxydes de phosphine 2,7-bis (diphénylphosphoryle) -9,9'-spirobi [fluorène] ont été utilisés pour améliorer la stabilité thermodynamique [78]. D'autres couches tampons à savoir Alq3, (BCP), TPBI ont été utilisées dans les cellules solaires organiques à base de petites molécules [79] qui agissent comme couche de blocage des excitons.

Q. L. Song et col ont montré que le BCP se dégrade beaucoup plus rapidement que la couche tampon Alq3 en présence de l'oxygène et de l'eau d'après les mesures de la variation des paramètres photovoltaïques à l'air ambiant [80]. 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.

En outre Lo et col [81] ont trouvé que la stabilité est plus renforcée en utilisant le Alq3 dopée avec du magnésium métallique qu'avec le Alq3 seul.

III.6. 3. Cellules inverses

Les cellules à hétérojonction en volume standards, de structure ITO/PEDOT-PSS/couche active/Al, ne sont pas stables à l'air. Différentes raisons ont été évoquées pour expliquer cette instabilité : l'instabilité à l'air de l'électrode d'Al [19] et la présence de PEDOT-PSS qui, de par son acidité, dégraderait l'électrode d'ITO [82]. Pour pallier ce problème, les chercheurs ont développé une structure plus stable en changeant la configuration standard en configuration inverse selon la structure suivante: ITO/ZnO/couche active/ MoO_3 /Ag. Les électrodes sont alors inversées, l'électrode inférieure étant alors cathode (électrode susceptible de capter des électrons) et l'électrode supérieure l'anode (électrode susceptible de capter des trous). Dans ce type de cellule, le ZnO joue le rôle de collecteur d'électrons et le MoO_3 de collecteur de trous. L'Ag présente l'avantage d'augmenter son travail de sortie de 4,3 à 5 eV quand il est oxydé, ce qui lui rend plus favorable la collection des trous [83].

Le ZnO peut être également remplacé par un autre oxyde de type TiO_x et la grande mobilité des électrons associée au ZnO comparée à celle de TiO_2 , lui confère d'être plus

utilisé comme une couche sélective de contact [84] dans les cellules solaires. Néanmoins ces oxydes exigent des températures de recuit élevées afin d'améliorer leur cristallinité et par conséquent augmenter leur mobilité [85] de porteurs de charge. A la température ambiante, la mobilité des électrons du ZnO est importante et de l'ordre de $0.066\text{cm}^2/\text{V.s}$, lui permettant son utilisation dans les cellules organiques élaborées sur substrats flexibles.

La couche du PEDOT:PSS est utilisable aussi dans les cellules inverse et peut être remplacée par des couches d'oxyde de trioxyde de molybdène (MoO_3) [86,87] ou penta-oxyde de vanadium (V_2O_5) [88-91] ou encore le trioxyde tungstène (WO_3) [92, 93] afin d'améliorer la durée de vie des cellules.

Les rendements des cellules inverses sont encore inférieurs à celui des cellules standards mais l'écart se réduit de plus en plus. Récemment Hsieh et al. ont obtenu un rendement de 4,4% sur des cellules inverses avec une bonne durée de vie sans encapsulation [94]. Le consortium IMEC/Plextronics/Solvay vient également d'annoncer en septembre 2011 des progrès remarquables dans les performances des cellules inverses avec un rendement de 6,9% [95]. Un module photovoltaïque de 25 cm^2 avec un rendement de 5% a également été annoncé, ce qui représente une avancée spectaculaire dans le domaine.

III.7. Diagramme des niveaux d'énergie de la cellule inverse

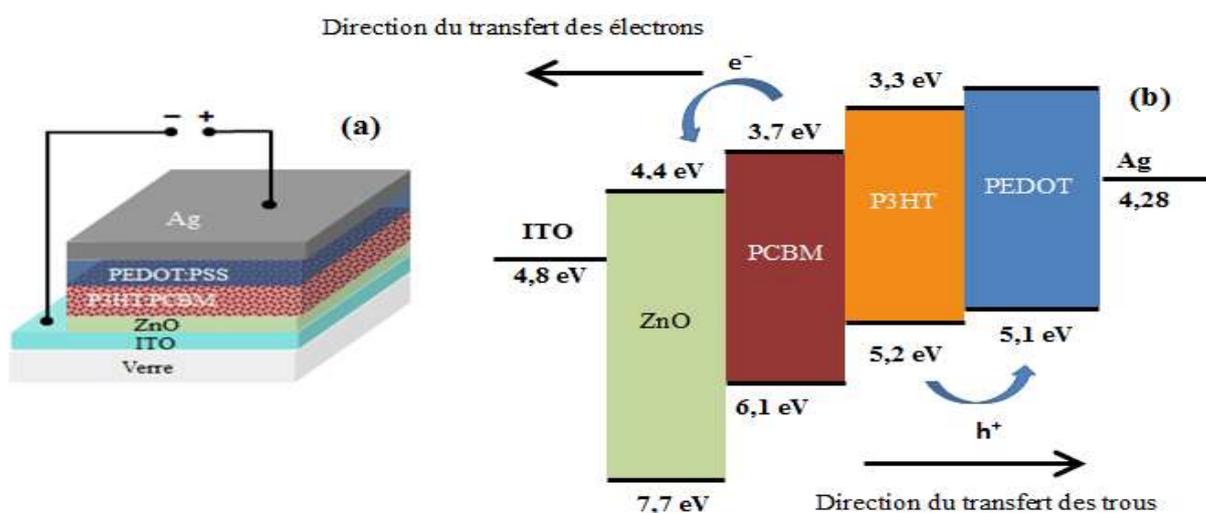


Figure III.6. Architecture d'une cellule inverse à base de P3HT:PCBM (a). Diagramme des niveaux d'énergie de la cellule inversée (b) [96].

III.8. Réalisation des cellules inverses sur grande surface

Dans cette partie, on a élaboré des cellules organiques inverses sur un substrat carré de verre d'ITO de 25mm² de côté. Les cellules réalisées ont une surface active de 2cm².

III.8.1 Design rectangulaire

Les cellules photovoltaïques grande surface, dans ce paragraphe sont modélisées avec une géométrie en forme rectangulaire pour la cathode. La structure détaillée de la cellule est représentée sur la figure III.7 est la suivante :

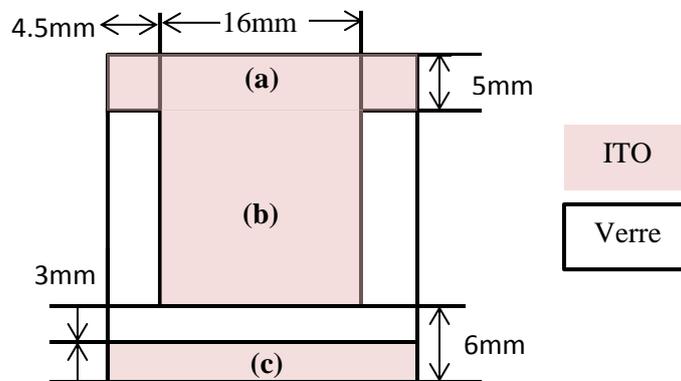


Figure III. 7. Schéma du design rectangulaire des cellules grande surface.

La bande (a) : en ITO, qui sert pour report de contact d'anode (pour cellule classique) ou cathode (pour cellule inversée), de longueur 25 mm et de largeur 5mm, sur laquelle est déposée une couche d'or ou d'Ag d'une épaisseur de 60 nm.

La partie (b) : en ITO, délimite la surface de la couche active de la cellule solaire en forme rectangulaire, de longueur 14 mm et de largeur 16 mm

La partie (c) : report de contact cathode (pour cellule classique), ou anode (pour cellule inversée) de longueur 25mm et de largeur 2 mm.

Les cellules photovoltaïques de structure inverse, étudiées dans ce chapitre, sont élaborées avec une nouvelle conception d'électrode supérieure. Cette électrode permet de recouvrir totalement la couche active jusqu'au substrat de verre afin de limiter le contact direct de la couche active avec l'air libre.

III.8.2. Représentation graphique des différentes couches constitutives de la cellule encapsulée

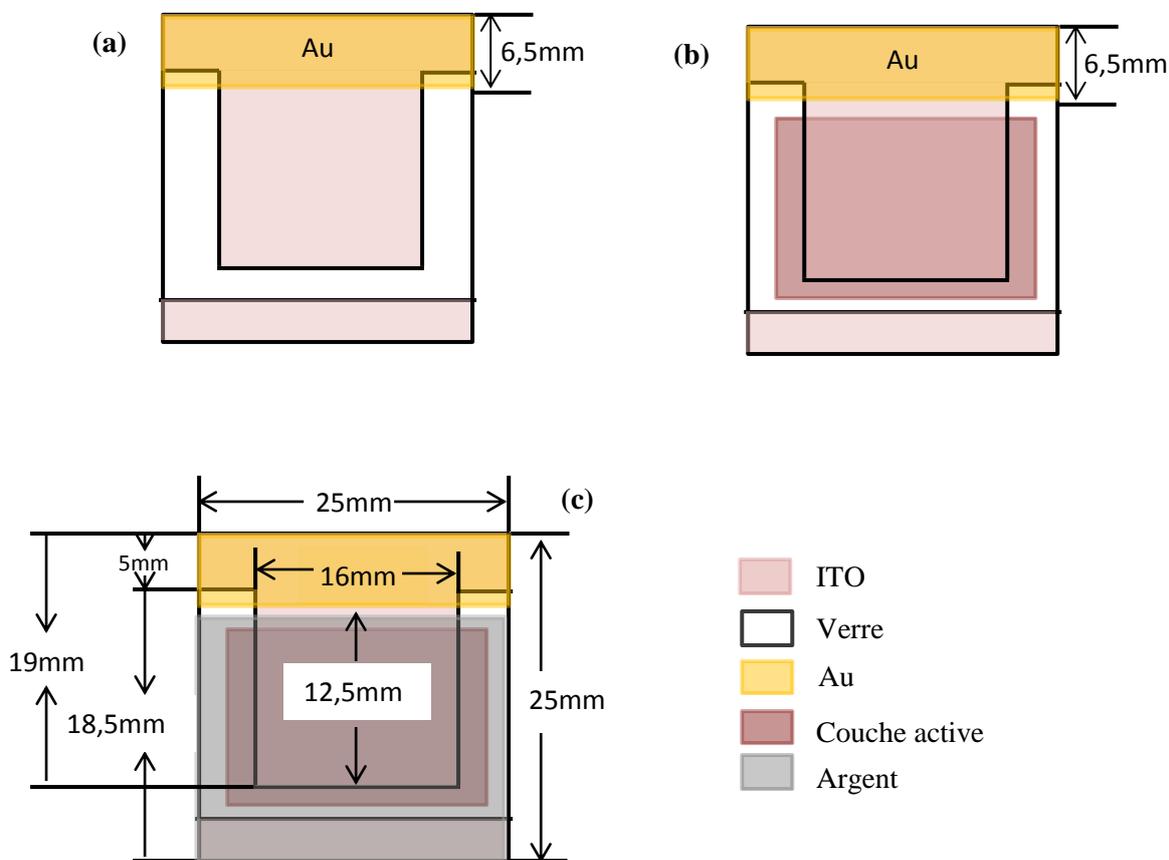


Figure III.8. Dépôt de la bande d'or (a), dépôt et gravure de la couche active (b), Encapsulation de la cellule avec l'électrode supérieure en Ag.

La figure III.8 illustre les différentes étapes de dépôts des couches d'une cellule inverse avec réalisation d'une architecture auto-encapsulante par l'électrode supérieure en Ag. La surface active de la cellule étant fixée à 2cm^2 .

III.9. Mise en œuvre

L'élaboration des cellules de structure inverse avec et sans anode encapsulante, est effectuée selon les étapes suivantes :



- Préparation des substrats : gravure des substrats d'ITO de manière à obtenir une forme rectangulaire et traitement de la surface d'ITO (étapes communes aux cellules standards) voire annexe expérimental.
- Dépôt de la couche de ZnO : dépôt à la tournette, gravure et traitement thermique.
- Dépôt de la couche active à base du mélange P3HT:PCBM: dépôt à la tournette, recuit thermique et gravure.
- Dépôt de l'anode d'Ag : dépôt par évaporation sous vide avec des masques appropriés.

III.9.1. Dépôt de la couche d'oxyde de zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur transparent de type n à large gap autour de 3,3 eV [97]. Les propriétés électroniques du ZnO (mobilité des électrons et affinité électronique) en font une couche tampon efficace pour collecter les électrons et bloquer les trous. La position énergétique du minimum de la bande de conduction est à -4,4 eV, ce qui suggère que les électrons du PCBM sont injectés vers la cathode ITO/ ZnO alors que les trous sont bloqués puisque la bande de valence du ZnO est à -7,7 eV.

La couche de ZnO d'épaisseur de 25 nm, est déposée à la tournette à partir d'une solution des nanoparticules de ZnO provenant de Genes'Ink (Rousset, France), en deux étapes avec les paramètres suivants :

1^{ère} étape : Vitesse : 800 rpm/s, temps : 7s, Accélération : 700rpm/s²

2^{ème} étape : Vitesse : 2000 rpm/s, temps : 40s, Accélération: 700rpm/s²

La première étape est lente permettant d'étaler la solution sur tout le substrat sans perdre beaucoup de solution et la deuxième étape plus rapide afin d'affiner la couche sur tout le substrat et obtenir un film homogène. Une fois le dépôt est réalisé, on gratte les endroits de contact anode et cathode au moyen d'un coton-tige imbibé d'isopropanol (Figure III.9). Les échantillons sont ensuite placés sur une plaque chauffante sous la hotte pour un recuit thermique à 130°C pendant 10min et après ils sont transférés dans la boîte à gants pour déposer la couche organique

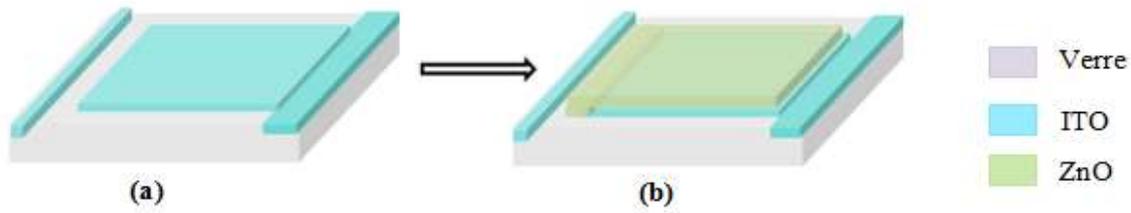


Figure III.9. Gravure d'un substrat d'ITO sous forme rectangulaire (a), dépôt et gravure de la couche ZnO (b).

III.9.2. Dépôt de la couche active de P3HT : PCBM

La couche active basée sur le mélange de matériaux P3HT : PCBM, est déposée sur la couche de ZnO dans la boîte à gants, en deux étapes avec les paramètres suivants :

1^{ère} étape : Vitesse : 500 rpm/s, temps : 6s, Accélération : 700rpm/s²

2^{ème} étape : Vitesse : 800 rpm/s, temps : 50s, Accélération: 700rpm/s²

Ces paramètres de dépôt ont été optimisés dans le but d'avoir une épaisseur de 220 nm. La couche active est ensuite densifiée par un recuit thermique de 15 min à 50°C pour améliorer son adhérence avec la couche du PEDOT:PSS utilisée comme couche transporteuse de trous dans nos cellules inverses.

III.9.3. Dépôt du PEDOT:PSS

Dans la conception des cellules solaires inverses, le PEDOT:PSS (Clevios AH 110), est utilisé comme couche tampon entre la couche active et l'anode d'argent. Le PEDOT:PSS fournit par Baytron, a une formulation différente de celle du PEDOT:PSS utilisé dans les cellules standards. Ce polymère conducteur a une bonne mouillabilité sur les plastiques et résiste aux solvants aliphatiques et aromatiques [98].

La couche du PEDOT :PSS est déposée sous la hotte de la même manière que les autres couches et les paramètres de dépôt sont fixés à :

1^{ère} étape : Vitesse : 2000 rpm/s, temps : 10s, Accélération : 3000rpm/s²

2^{ème} étape : Vitesse : 4000 rpm/s, temps : 40s, Accélération : 3000rpm/s².

Après un séchage sous la hotte pour pendant 10 min, les couches de polymères (P3HT:PCBM) et (PEDOT:PSS) ainsi déposées, sont grattées en même temps aux endroits dédiés aux dépôts de l'anode et autour de l'ITO du centre du substrat pour bien encapsuler la couche active, (voir figure ci-dessous).

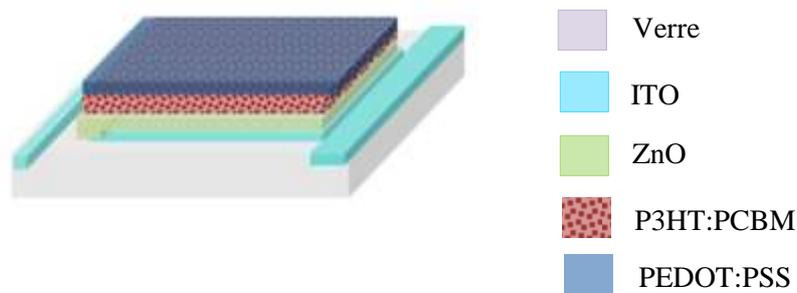


Figure III.10. Dépôt et gravure de la couche active (P3HT:PCBM) et la couche du (PEDOT:PSS).

III.9. 4. Dépôt de l'anode en Ag

La dernière étape consiste à déposer l'anode en Ag. L'évaporation par effet Joule du métal est réalisée à travers un masque qui encapsule toute la cellule, sous un vide de 10^{-6} mbar. La couche d'Ag d'une épaisseur de 80 à 100 nm est réalisée dans l'évaporateur à un seul creuset en tungstène ou à deux creusets et la structure finale est représentée sur la figure III.11.

L'argent est le métal préféré dans les cellules inversées grâce à sa grande résistance à l'oxydation et à son travail de sortie plus élevé que celui de l'aluminium.

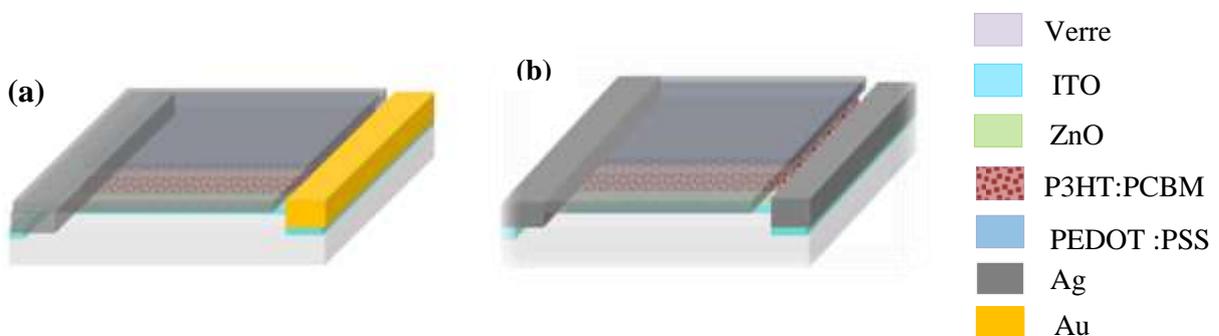


Figure III.11. Structure d'une cellule encapsulée avec reprise de contact en or (a) et reprise de contact en Ag (b).

Les cellules sont ensuite soumises à un recuit thermique à 110°C pendant 30min dans la boîte à gants avant caractérisation afin d'améliorer le contact entre couche active et l'électrode d'Ag et aussi la morphologie.

L'élaboration de la cellule non encapsulée se fait de la même façon, toutefois les dimensions du masque désigné pour l'évaporation de l'anode d'Ag, sont plus petites et par conséquent une partie de la couche active reste en contact avec l'air libre (figure III.12).

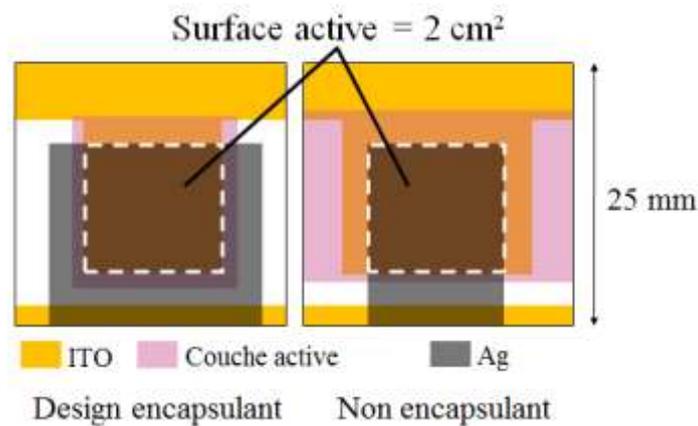


Figure III.12. Architecture auto-encapsulante non-encapsulante par l'électrode supérieure en Ag.

L'objectif du dispositif à électrode encapsulante est de couvrir totalement la couche active afin d'éviter l'exposition de la couche active aux agents agressifs de l'air (oxygène et humidité). Dans cette structure encapsulante, la couche active doit être minimisée par gravure afin de lui permettre un recouvrement totale par l'électrode supérieure jusqu'au substrat (figure III.12). La couche active est donc protégée sur sa face inférieure par le substrat en verre et sur sa face supérieure et les parois latérales par l'anode. Par ailleurs, pour éviter tout risque de court-circuit entre les deux électrodes, la couche active s'intercale en tout point entre anode et cathode.

Dans la section suivante, nous allons présenter les premiers résultats obtenus pour une cellule encapsulée et non encapsulée, avec une reprise de contact cathode en or afin d'améliorer la conductivité de l'ITO et favoriser une collecte maximale des électrons de la couche active.

III.10. Performances de cellules encapsulée et non encapsulée avant et après vieillissement

Nous avons réalisé plusieurs cellules encapsulée et non encapsulée avec la structure suivante: ITO/Au(60nm)/ZnO(25nm)P3HT :PCBM(220nm)/PEDOT :PSS(40nm)/Ag(100nm) La bande d'or évaporée sur l'ITO sert pour lignes de transport préférentielles pour les porteurs de charge afin d'éviter leur déplacement sur l'ITO ou les pertes résistives sont très importantes. La métallisation de l'or est réalisée en une épaisseur suffisante pour obtenir une section de conducteur suffisante.

Lors de la réalisation des cellules, on a rencontré un problème de la gravure des couches déposées de la cellule au niveau de la bande d'or, l'or se détache facilement à cause de sa mauvaise adhérence sur le verre. Pour pallier ce problème, on a changé l'or avec l'Ag. L'Ag étant déposé par la technique IBS qui nous a permis d'avoir des bandes très adhérentes.

La figure III.13 montre les caractéristiques électriques $J(V)$ mesurées dans l'obscurité et dans des conditions d'illumination standard ($AM1.5G, 100mW.cm^{-2}$) des cellules non-encapsulée et encapsulée fraîches (figure III.13 a) et après une procédure de vieillissement sous illumination continue pendant 14h (figure III.13 b).

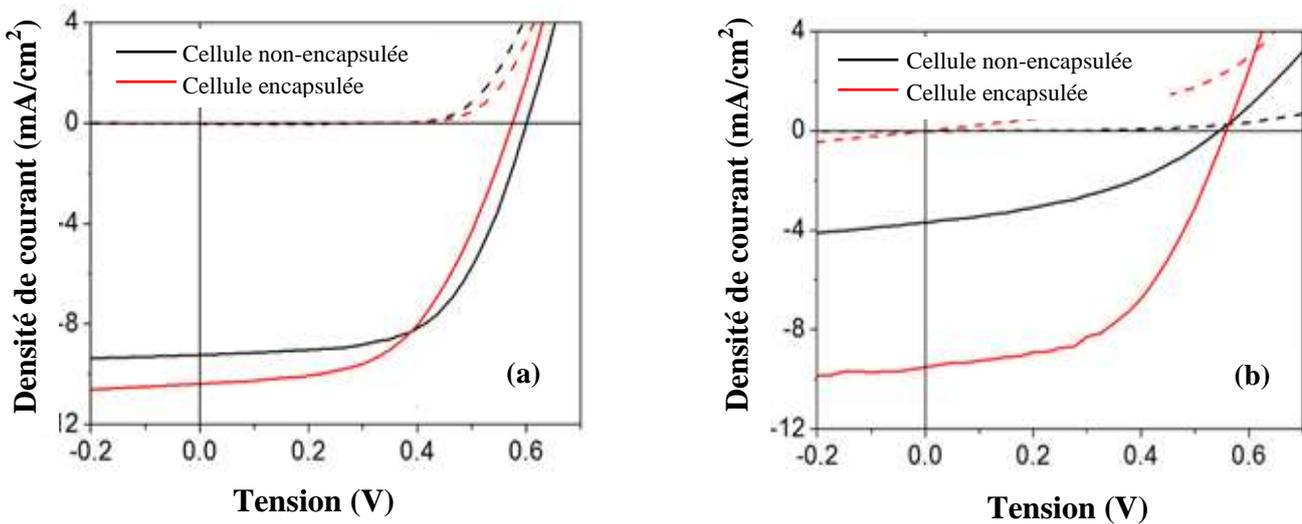


Figure III.13. Caractéristiques $J(V)$ des cellules encapsulée et non encapsulée (a) avant,(b) après vieillissement, mesurées dans l'obscurité (lignes pointillées) et sous éclairage à $100 mW.cm^{-2}$ (traits pleins).

La mesure des caractéristiques photovoltaïques des cellules est effectuée dans la boîte à gants dans une atmosphère inerte avant vieillissement. Dans le noir les deux cellules sont identiques et présentent la caractéristique d'une diode ce qui confirme le bon fonctionnement des cellules réalisées.

Tableau. III. 2. Paramètres photovoltaïques des cellules encapsulée et non encapsulée avant et après vieillissement.

Paramètres OPV		Voc (V)	Jcc (mA /cm ²)	FF	η (%)	Rs[Ω]	Rshunt[Ω]
Cellule non encapsulée	fraîche	0.59 \pm 0.02	9.2 \pm 1.4	0.59	3.2 \pm 0.5	7	541
	Après vieillissement	0.54 \pm 0.02	3.7 \pm 0.6	0.40	0.8 \pm 0.2	30	205
Cellule encapsulée	fraîche	0.57 \pm 0.02	10.4 \pm 1.6	0.54	3.2 \pm 0.5	8	403
	Après vieillissement	0.56 \pm 0.02	9.5 \pm 1.5	0.52	2.7 \pm 0.4	9	235

Les paramètres photovoltaïques issus des caractéristiques J(V) et représentés dans le tableau III.2, montrent des performances photovoltaïques plutôt identiques avant le vieillissement pour les deux types de cellules organiques encapsulée et non encapsulée avec un rendement global de conversion en puissance de l'ordre de 3,2%, ce qui est en accord avec la plupart des travaux publiés sur des cellules solaires organiques à base de P3HT:PCBM [99]. Nous notons que ces gains d'efficacité constituent un résultat intéressant compte tenu de la grande zone active de (2cm²) dans notre cas. Les résultats obtenus étaient reproductibles sur plus de 200 réalisations des cellules encapsulées et non encapsulées.

Après l'application de la procédure de vieillissement sur les deux cellules sous un éclairage constant à 100 mW.cm⁻² dans des conditions ambiantes (niveau d'humidité d'environ 50 \pm 10%) et une température moyenne de l'ordre de 55°C durant 15 heures, on a enregistré une perte significative de l'efficacité pour la cellule non-encapsulée qui est principalement causée par la chute du facteur de forme (FF) et la densité de courant de court-circuit (J_{CC}) contrairement à la cellule encapsulée qui a pu maintenir 85% de son efficacité initiale.

III.11. Fonctionnement des cellules avant et après vieillissement

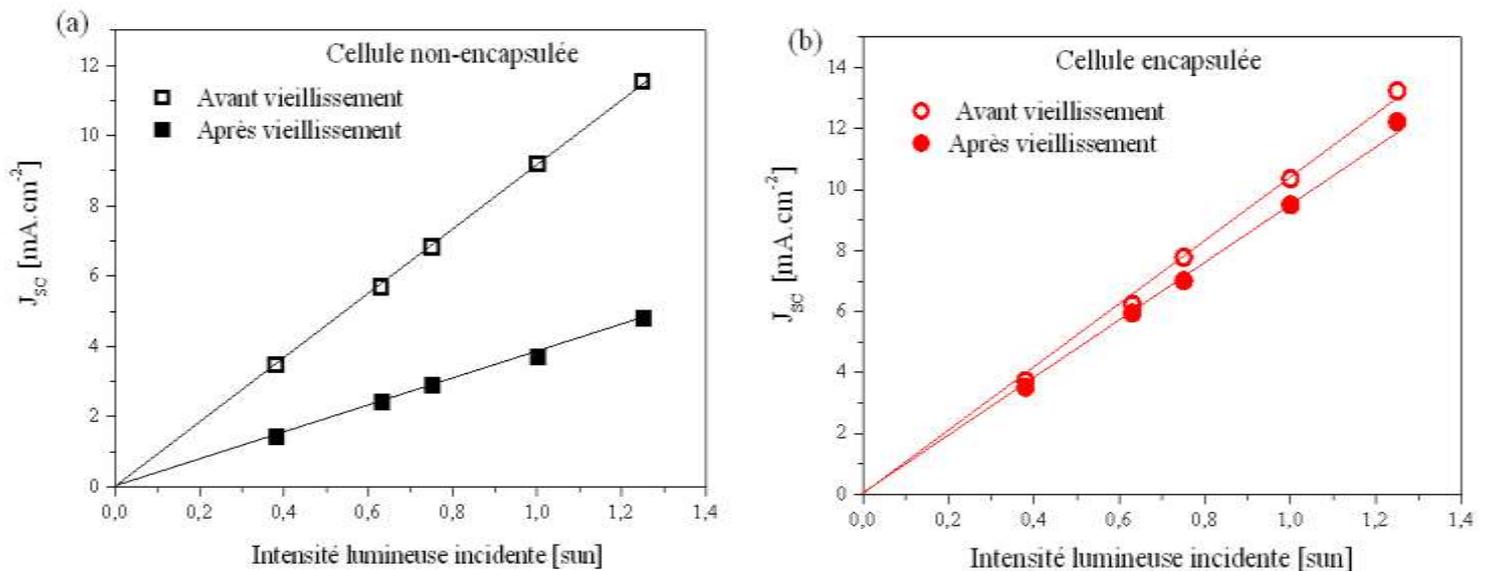


Figure III.14. Evolution de la densité de courant J_{sc} en fonction de l'intensité de la lumière incidente des cellules non-encapsulée (a) et encapsulée (b), représentée avec (symboles ouverts) et (symboles pleins) avant et après vieillissement respectivement.

Une autre technique d'analyse utilisée dans cette partie pour montrer le fonctionnement des deux types de cellules. On a tenté d'étudier l'évolution des paramètres photovoltaïques en fonction de l'intensité d'éclairement car ils reflètent mieux la dégradation ou le bon fonctionnement des dispositifs et permet aussi d'identifier les facteurs responsables de la dégradation des cellules. Dans cette section, on montre uniquement la variation de la densité de courant (J_{cc}) avec la puissance lumineuse incidente du fait qu'elle est identique aux autres paramètres. La densité courant varie linéairement dans le domaine d'éclairement allant de 25 à 125 mW cm⁻² (figure III.14). Cette linéarité indique clairement que la dégradation des cellules n'est due ni à la recombinaison biomoléculaire [100] ni à la limitation de charge d'espace [101] après vieillissement. De plus la résistance série associée à notre grande surface de l'électrode ne limite pas la collecte de charge pour les deux types de dispositifs [102]. Par ailleurs le comportement du courant reste linéaire après la procédure de vieillissement, qui peut être expliqué par la diminution de la surface active pour les deux types de cellules.



Bien que cette technique nous apporte quelques explications mais elle reste insuffisante. Il est donc important d'identifier l'origine de la dégradation des cellules encapsulée et non encapsulée après vieillissement. A cet effet on a utilisé une technique non destructive (LBIV) pour l'analyse de la couche active avant et après vieillissement.

III.12. Caractérisation de la dégradation des cellules par la technique (LBIV)

La technique d'analyse non destructive (LBIC/LBIV) est aujourd'hui la plus adaptée et capable d'apporter simultanément les informations sur les caractéristiques associées aux défauts du procédé d'élaboration [103, 104] et les mécanismes liés à la dégradation des performances [105, 106] des cellules et des modules.

Pour tenter d'identifier la dégradation des cellules, nous avons analysé leur couche active avant et après vieillissement par la technique électrique (LBIV) (laser beam induced voltage). Cette technique permet de contrôler l'homogénéité du courant généré dans la zone active de la cellule avant et après vieillissement (figure.III.15).

L'impédance d'entrée pour la mesure (LBIV) étant proche de la tension de circuit ouvert. Cette tension en circuit ouvert est plutôt proportionnelle au photo-courant généré, en absence de limitation de charge d'espace. Les cartographies photo-courant reflètent principalement l'homogénéité du courant photo-généré dans la zone active et peuvent apporter de précieuses informations sur la dégradation de la cellule après vieillissement.

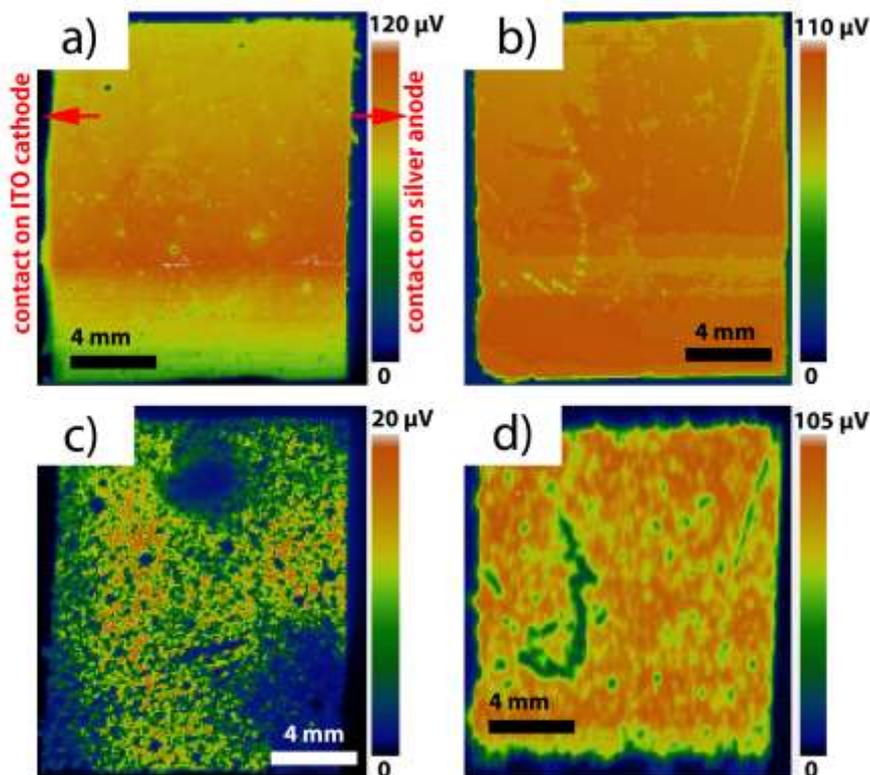


Figure III.15. Cartographies de courant obtenues par (LBIV) avant vieillissement des cellules non-encapsulée (a), encapsulée (b) et après vieillissement des cellules non-encapsulée (c) et encapsulée (d), avec un contact cathode à gauche (ITO) et un contact anode (électrode d'argent) à droite.

Pour les deux types de cellules et juste après leur élaboration, on n’observe pas de défauts significatifs au niveau de leur surface active, à l’exception de présence de petits trous d’épingle (micro-trous) pour les deux types de cellules. On remarque aussi une faible homogénéité au niveau des épaisseurs pour la cellule non-encapsulée (zone jaune et verte dans le bas de la figure III.15 a). Cette inhomogénéité est due à une faible absorption de la lumière par la couche active qui a entraîné une légère réduction du photo-courant par rapport à la cellule encapsulée comme le montre la figure III.13 et dans le Tableau III.2 avant vieillissement.

Pour le cas de la cellule non-encapsulée, la valeur moyenne de la photo-tension est dix fois plus faible après vieillissement par rapport à la cellule fraîche, voir (figure III.15 c). Nous attribuons cette diminution à l’apparition de très grandes zones endommagées étalées aux bords et localisées beaucoup plus autour des trous d’épingle de la couche active. Nous



pouvons corrélérer la présence des zones endommagées au changement de la morphologie de la couche active des cellules après vieillissement.

Les cartographies LBIV illustrent une répartition non-homogène du photo-courant au sein de la surface active et plus particulièrement près des bords et des interfaces de l'électrode métallique d'Ag pour la cellule non-encapsulée après son vieillissement (figure III.15c). Ce résultat confirme la dégradation rapide de la cellule non-encapsulée. A l'opposé, le photo-courant reste assez homogène dans la surface active pour la cellule encapsulée, avec présence de zones endommagées (figure III.15 d) beaucoup plus petites situées aux mêmes endroits observées pour la cellule fraîche.

En conclusion, l'encapsulation des cellules par leur électrode supérieure, que nous avons envisagée s'avère importante pour retarder la dégradation et améliorer la stabilité des cellules organiques.

III .13. Procédure Vieillissement des cellules inverses encapsulée et non encapsulée

Dans la partie suivante, nous présenterons une étude de vieillissement de nos cellules encapsulée et non-encapsulée. La procédure de vieillissement a été effectuée sous illumination continue (100 mW/cm^2) sur une durée de 15 heures dans les conditions ambiantes, avec un taux d'humidité d'environ ($50 \pm 10\%$) et une température moyenne de l'ordre de 55°C . Les cellules étant laissées sous les conditions de circuit ouvert entre toutes les mesures électriques et les caractéristiques courant-tension ont été enregistrées toutes les 5 min.

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.

Dans notre étude, l'évolution des paramètres photovoltaïques en fonction du temps sous illumination nous a permis dans un premier temps de contrôler la vitesse de dégradation des performances au cours du fonctionnement des cellules et de déterminer l'origine de leur dégradation. Dans un second temps, cette évolution permet de montrer l'influence de

l'architecture auto-protectrice sur le ralentissement de la dégradation et l'amélioration de la stabilité des dispositifs.

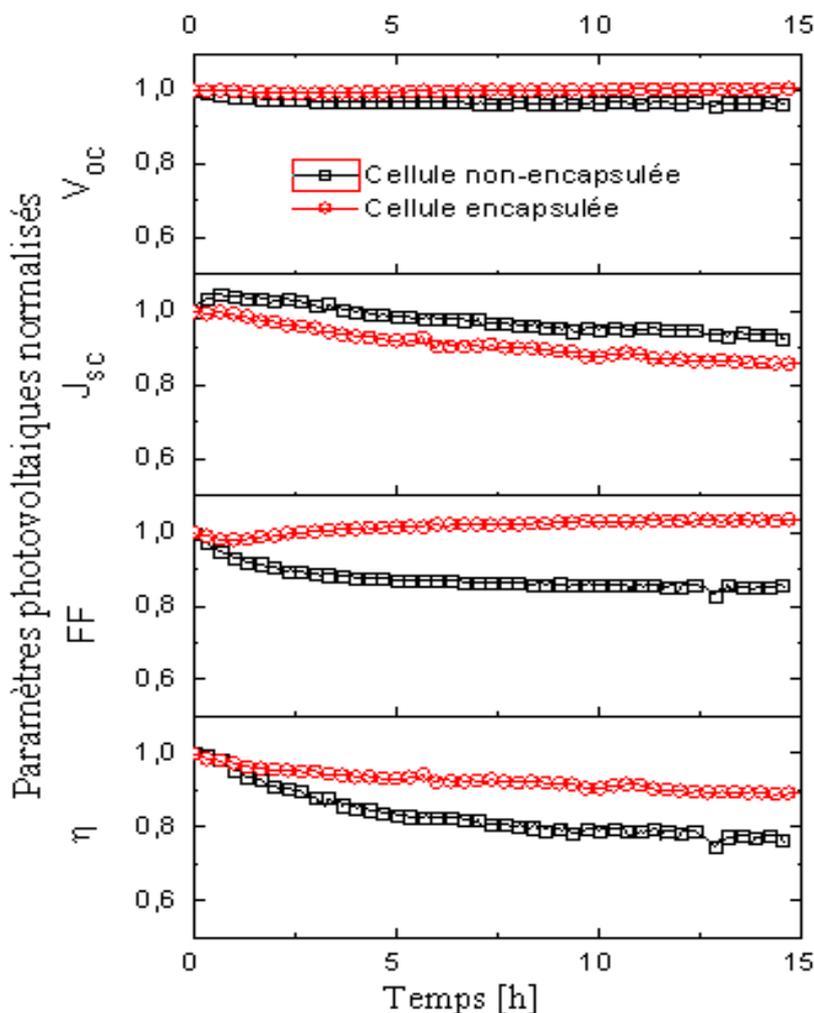


Figure III.16. Evolution des paramètres photovoltaïques normalisés des cellules encapsulée et non-encapsulée au cours de la procédure de vieillissement (illumination continue à 100 mW.cm^{-2} / AM1.5G et dans l'air ambiant).

L'évolution des paramètres photovoltaïques normalisés reportés sur la figure III.16, montre une dégradation rapide de la densité de courant (J_{sc}), du facteur de forme (FF) et du rendement de conversion (η) durant les deux (2) premières heures d'éclairage, suivie d'une dégradation plus lente pour le reste de la procédure du test dans le cas de la cellule non-encapsulée. La chute du facteur de forme (FF) est corrélée à une augmentation de la résistance série de 7 à 30Ω (voir le tableau III.2) et observable aussi clairement sur la courbe $J(V)$ enregistrée après vieillissement (Figure III.13 b). Après vieillissement, la chute de photo-



courant est principalement due à la faible extraction de charges au niveau des électrodes. Le rendement de conversion de puissance (η) montre une décroissance plus prononcée étant proportionnel au produit de ($FF \times J_{cc}$).

Pour le cas de la cellule encapsulée, la tension du circuit ouvert (V_{oc}) et le facteur de forme (FF) sont révélés être constants sur toute la procédure de vieillissement (Figure III.16 – carrée rouge), tandis que le photo-courant (J_{cc}) et le rendement de conversion de puissance (η) diminuent très lentement ne perdant que de 15% et 10% respectivement de leurs valeurs initiales. On peut remarquer que les vitesses de de dégradation ne sont pas identiques pour les deux cellules, notamment la décroissance des paramètres photovoltaïques de la cellule non-encapsulée est très accélérée que pour la cellule encapsulée après les premières heures de fonctionnement. Il en résulte que l'architecture auto-encapsulante permet une protection efficace pour les cellules et en conséquence l'amélioration de leur durée de vie.

Dans cette partie nous avons vu que les paramètres photovoltaïques 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 puis une phase plus lente faisant intervenir la dégradation dans le volume de la couche active.

III.14. Facteurs de dégradation des cellules inverses

Dans les sections précédentes, on a vu que les cellules photovoltaïques organiques se dégradent rapidement sous l'impact de la lumière et par diffusion de l'humidité et l'oxygène. La présence concomitante de ces deux facteurs de dégradation accélère bien entendu le processus de vieillissement.

Lloyd et col ont démontré la dégradation des cellules solaires organiques similaires à nos cellules de structure inverse en utilisant le PEDOT:PSS comme couche transporteuse de trous [107]. Ils ont montré l'apparition du plateau de la stabilité après la première phase rapide de dégradation. Le plateau apparaît habituellement après une première décroissance exponentielle du rendement de conversion pour une durée allant de quelques dizaines d'heures jusqu'à environ 400h (figure III.17). Ce plateau n'est pas observable dans notre cas.

La deuxième décroissance catastrophique apparaît généralement après 600 h de fonctionnement attribuable à la croissance latérale des taches sombres qui réduisent la zone active des cellules, non observable aussi dans notre cas (figure III.18).

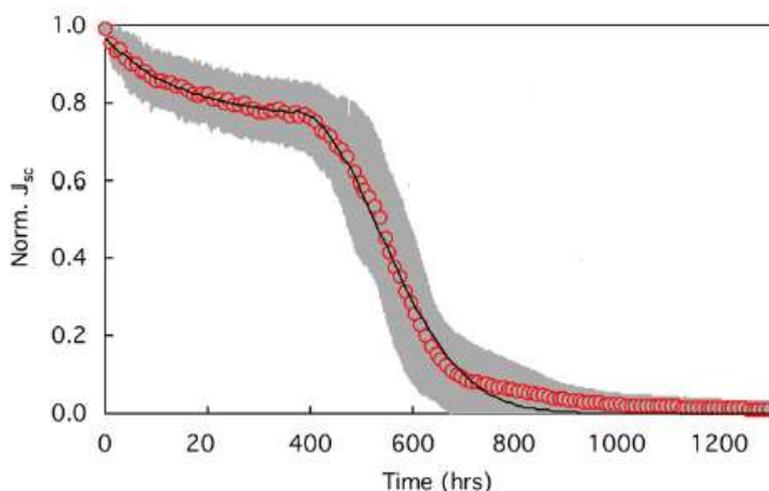


Figure III.17. Dégradation du rendement normalisé des dispositifs de structure inverse utilisant la couche PEDOT :PSS comme HTL sur une durée de 1200 heures [107].

Les taches sombres observées sur les cartographie, obtenues par la technique LBIC (laser beam induced current), sont caractéristiques de zones non-génératrices de photocourant (zones de courant nul). L'apparition des taches sombres est principalement attribuée à l'absorption de l'eau à travers les piqûres de l'électrode d'argent par le PEDOT:PSS qui fait diminuer sa résistance électrique. Le délaminage de l'électrode supérieure en argent est également mentionné comme une cause possible de ce deuxième processus de dégradation qui se produit après de longues heures de fonctionnement de la cellule. Récemment, la diffusion latérale de l'oxygène à travers des trous d'épingle des électrodes métalliques a été également signalée, dans le cas des cellules solaires à base de petites molécules [108].

III.15. Cinétique de dégradation des cellules inverses encapsulée et non-encapsulée

Afin de comprendre et identifier les différentes cinétiques de dégradation pour les deux types de cellules étudiées, nous avons regardé attentivement la variation de l'efficacité de conversion de puissance en fonction du temps au cours de la procédure de vieillissement (figure III.18). Les données ont été ajustées en utilisant les fonctions de décroissance bi-exponentielle pour les deux cas sous la forme suivante:

$$y = A_1 \cdot e^{-t/\tau_1} + A_2 \cdot e^{-t/\tau_2} \quad (1)$$

Cette équation met en évidence la vitesse de dégradation des cellules organique par deux termes, le premier $A_1 \cdot e^{-t/\tau_1}$ correspond au régime rapide et le deuxième $A_2 \cdot e^{-t/\tau_2}$ correspond au régime lent du mécanisme de dégradation.

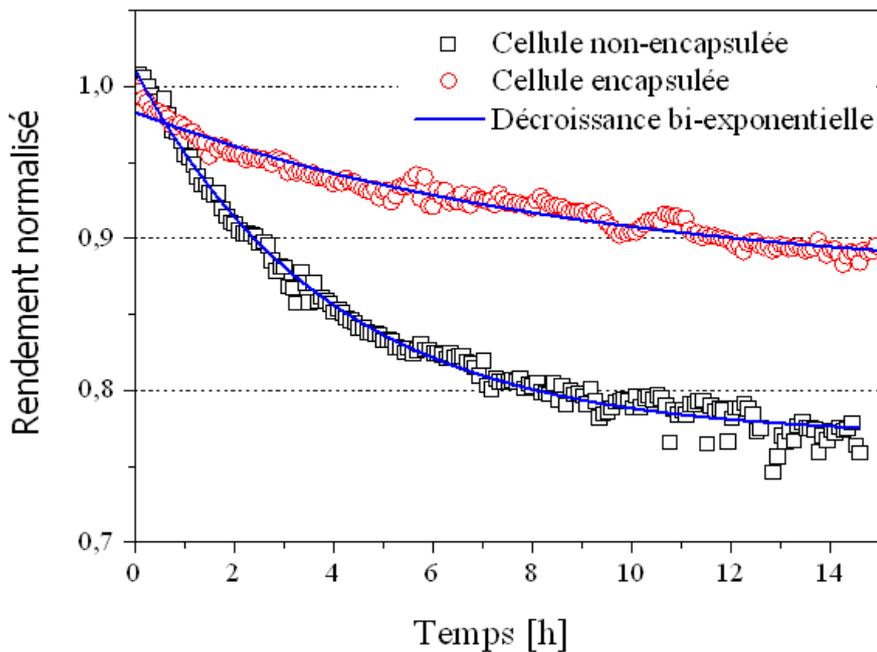


Figure III.18. Cinétique de dégradation au cours du temps pour les cellules non encapsulée(carrés noirs ouverts) et encapsulée (cercles rouges ouverts). Ajustement des points expérimentaux par une fonction de décroissance bi-exponentielle pour les deux types de cellules (lignes bleues).

Notons ici qu'aucune ligne de base constante n'a été exigée dans notre cas pour assurer la convergence de la procédure d'ajustement. Les paramètres d'ajustement pour les deux types de cellules sont résumés dans le tableau ci- dessous :

Tableau III.3. Paramètres d'ajustements extraits de la désintégration bi-exponentielle du rendement de conversion en puissance au cours du vieillissement pour les deux types de cellules.

Type de Cellules	A_1	τ_1 [h]	A_2	τ_2 [h]
Encapsulée	0,04	1,16	0,96	195
Non-encapsulée	0,20	2,88	0,82	230

L'évolution de rendement de conversion en fonction du temps (figure III.18) présente deux phases :

- une décroissance exponentielle rapide durant les premières heures,
- une diminution plus lente des performances au-delà.

En se basant sur les données issues de l'ajustement du rendement de conversion (Tableau III. 3) et les mécanismes de dégradation mentionnés dans la littérature pour les cellules solaires organiques [107, 108], nous pouvons discerner l'influence de l'architecture de l'électrode encapsulante (TESEA) sur les principaux mécanismes de la dégradation de la couche active.

Tout d'abord, l'origine de la dégradation des performances n'est pas due à un dysfonctionnement intrinsèque de la couche active, étant donné que ni recombinaison bimoléculaire ni limitation de charge d'espace ne sont perceptibles sur les cellules après leur vieillissement (figure III.14). La chute de la performance est principalement attribuée à la diminution de la surface de la couche active en raison de la présence de taches sombres qui apparaissent pendant le fonctionnement de la cellule dans l'air ambiant. L'apparition des taches sombres isolantes provient de l'absorption de l'eau par PEDOT:PSS entraînant son dopage ou même le délaminage de l'électrode d'Ag.

Une étude similaire menée par kim et col [109] suggère qu'après la diffusion de l'eau à travers les piqûres dans la cathode pour cellules standards, l'eau se dissocie en ions H^+ et



OH^- qui agissent localement sur le PEDOT: PSS faisant augmenter sa résistance et devient non conducteur [110].

L'évolution du rendement de conversion nous a permis d'identifier la cinétique de dégradation de nos cellules encapsulée et non encapsulée au cours de leur fonctionnement.

Une première partie de décroissance, associée à une dégradation rapide pendant un temps τ_1 de l'ordre de 2h. Cette dégradation est beaucoup plus dominante dans le cas de la cellule non-encapsulée. Le premier terme A_1 pour la cellule non-encapsulée diminue de 80% par rapport à la cellule encapsulée. Cette chute provient d'une réduction estimée à 65% des interfaces à l'air ambiant, notamment entre la couche active organique (y compris le PEDOT: PSS couche intermédiaire) et la couche d'argent. La différence dans la dégradation pour les deux dispositifs peut éventuellement provenir d'une différence de l'adhérence de métal. En effet les trois bords de l'anode en argent se trouvent sur le substrat en verre pour le dispositif encapsulé, par contre ces bords se trouvent sur les couches de PEDOT: PSS et couche active dans le cas du dispositif non-encapsulée ce qui facilite la diffusion de l'eau et l'oxygène à travers les parois latérales.

Une deuxième décroissance caractérisée par la partie $A_2 \cdot e^{-t/\tau_2}$ semble être similaire pour les deux types de cellules pour un temps ($\tau_2 \approx 200$ h). Cette décroissance correspond à la diffusion de l'eau à travers les trous d'épingle orthogonale introduits dans l'électrode supérieure d'argent. Ce processus étant commun aux deux architectures encapsulée et non-encapsulée des cellules.

La légère déviation observée entre les paramètres d'ajustement peut être expliquée par la délamination de l'électrode d'Ag en facilitant la diffusion de l'humidité à travers la couche active en plus de la quantité d'interface Ag/couche active (les bords) exposée à l'oxygène au voisinage de la zone active. Les cartographies (LBIV) de la figure III.15 confirment clairement cette hypothèse de dégradation pour les deux types de cellules. En conséquence, nos observations suggèrent que la décroissance rapide est causée par la diffusion latérale de l'humidité dans la surface active du dispositif (dégradation des interfaces).

Dans le cas de la cellule encapsulée l'anode en argent recouvre 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 trous d'épingle de l'électrode d'argent, avec un retard du mécanisme de vieillissement favorisant l'amélioration de la durée de vie. A l'opposé la cellule non encapsulée permet donc la diffusion rapide d'une grande quantité d'humidité dans les couches organiques par les bords et en dessous de l'électrode supérieure d'argent. L'apparition rapide des zones non-génératrices de courant à partir des bords de l'échantillon (voir la figure III.15c) proviennent de l'absorption de l'eau par la couche interfaciale (PEDOT:PSS) dans le dispositif qui est à l'origine de dégradation des performances et limite ainsi la protection de la couche active dans les conditions ambiantes.

Il est important de souligner que cette couche interfaciale joue un rôle important dans la dégradation des cellules organiques comme évoquer dans plusieurs études pour les contacts polymère- métal [111, 112].

L'ensemble de nos résultats confirme l'effet bénéfique de l'architecture auto-encapsulante pour l'amélioration de la stabilité des cellules organiques jusqu'à une certaine limite.



Conclusion

Nous avons démontré une amélioration significative de la stabilité pour les cellules solaires organiques grande surface et de structure inverse par l'utilisation d'une nouvelle conception d'électrode supérieure, qui a empêché sensiblement la diffusion latérale de l'humidité dans le dispositif. La cellule encapsulée a retenu 90% de ses performances initiales après pendant 15h d'exposition sous illumination continue au moyen d'un simulateur solaire et dans une atmosphère ambiante (niveau d'humidité d'environ 50%) et à une température moyenne de 55 ° C. Cette encapsulation intrinsèque de la couche active par l'électrode supérieure sert de barrière pour la diffusion de l'eau à l'intérieur de la couche photo active par les bords de l'électrode supérieure, et par conséquent peut empêcher la délamination de l'électrode métallique d'argent en raison de ses propriétés d'adhérence médiocres sur le PEDOT: PSS.

Nous avons également soulevé deux points spécifiques liés à la diffusion latérale de l'eau dans la couche active de cellule solaire organique.

Premièrement, nous soulignons l'importance primordiale de la diffusion de l'humidité latérale, ce qui induit certainement plus de zones endommagées dans la surface active par la diffusion orthogonale à travers les piqûres (micro-trous) de l'électrode métallique supérieure.

Deuxièmement, nous observons la présence de taches sombres qui réduisent la zone active, plutôt qu'un vieillissement intrinsèque de la couche active comme la recombinaison biomoléculaire ou la limitation de charge d'espace.

La structure encapsulante a contribué à apporter une amélioration à la stabilité des cellules solaires en limitant la pénétration de l'oxygène et l'humidité dans la couche active par une réduction des bords (endroits de diffusion).

L'architecture auto-encapsulante n'augmente pas le coût de fabrication, puisqu'elle ne nécessite aucune étape supplémentaire de fabrication.

Même si cette encapsulation n'était pas très suffisante pour une stabilité parfaite pour la cellule organique, nous croyons que si cette méthode de conception se combine avec la stratégie de l'état de l'art de l'encapsulation, elle peut permettre la production de cellules et de modules solaires organique, efficaces et stables dans le temps, élaborées sur une grande surface .



Références Bibliographiques

- [1] M Al-Ibrahim, HK Roth and S. Sensfuss, *Appl. Phys. Lett*, 85 (2004).
- [2] A.K. Pandey, J.M. Nunzi, B. Ratier, A. Moliton, *Applied Physics Letters*, 372 (2008) 1333–1336.
- [3] S.Y.Park , Y. J. Kang, S. Lee, D.G. Kim, J.K. Kim, J. H. Kim, J.W. Kang, Spray-coated organic solar cells with large-area of 12.25 cm^2 , *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95 (2011) 852–855.
- [4] Seungkeun Choi, W. J. Potscavage Jr., and B. Kippelen , *J. Appl. Phys* , 106 (2009) 054507.
- [5] F. C. Krebs, Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93 (2009) 394–412.
- [6] C. Lungenschmied, G. Dennler, H. Neugebauer, S. N. Sariciftci, M. Glatthaar, T. Meyer, A. Meyer, *Solar Energy Mat. And Solar Cells*, 91 (2007) 379-389.
- [7] Dong-Yu Kim ,Seok-Soon Kim, Seok-In Na, Seok-Ju Kang , *Solar Energy Materials & Solar Cells* (2009).
- [8] Jae- Wook Kang , Y. J .Kang , S. Jung , M. Song a, Do-G. Kim , C. Su. Kim , S.H. Kim, Fully spray- coated inverted organic solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 103 (2012) 76–79.
- [9] T. Aernouts, T. Aleksandrov, C. Girotto, J. Genoe, and J. Poortmans *Appl. Phys. Lett*, 92 (2008) 033306.
- [10] 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, Stable small-molecule organic solar cells with 1,3,5-tris(2-N-phenylbenzimidazolyl) benzene as an organic buffer, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 8050– 8053.
- [11] 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, Small-molecule organic solar cells with improved stability, *Chemical Physics Letters*, 416 (2005) 42–46.
- [12] Y. Xahin, S. Alem, R. Bettignies, J.M. Nunzi, Development of air stable polymer solar cells using an inverted gold on top anode structure, *Thin Solid Films*, 476 (2005) 340–343.
- [13] M. Tavakkoli, R. Ajeian, M.N. Badrabadi, S.S. Ardestani, S.M.H. Feiz, K. Elahinasab, Progress instability of organic solar cells exposed to air, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95 (2011) 1964–1968.
- [14] Y. Kanai, T. Matsushima, H. Murata, Improvement of stability for organic solar cells by using molybdenum trioxide buffer layer, *Thin Solid Films*, 518 (2009) 537–540.



- [15] C.S. Kim, J.B. Kim, S.S. Lee, Y.S. Kim, Y.L. Loo, Sequence of annealing polymer photoactive layer influences the air stability of inverted solar cells, *Organic Electronics*, 10 (2009) 1483–1488.
- [16] F.C. Krebs, K. Norrman, Analysis of the failure mechanism for stable organic photovoltaic during 10,000 h of testing, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 15 (2007) 697–712.
- [17] H.B. Yang, Q.L. Song, C. Gong, C.M. Li, The degradation of indium tin oxide/pentacene/fullerene/tris-8-hydroxy-quinolinato aluminum/aluminum hetero-junction organic solar cells: by oxygen or moisture? *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94 (2010) 846–849.
- [18] M. Jørgensen, K. Norrman, F.C. Krebs, Stability/degradation of polymer solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92 (2008) 686–714.
- [19] M. Manceau, A. Rivaton, J. Gardette, S. Guillerez, N. Lemaître, Light-induced degradation of the P3HT-based solar cells active layer, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95 (2011) 1315–1325.
- [20] A. Rivaton, S. Chambon, M. Manceau, J. Gardette, N. Lemaître, S. Guillerez, Light-induced degradation of the active layer of polymer-based solar cells, *Polymer Degradation and Stability*, 95 (2010) 278–284.
- [21] S. Heutz, P. Sullivan, B.M. Sanderson, S.M. Schultes, T.S. Jones, Influence of molecular architecture and intermixing on the photovoltaic, morphological and spectroscopic properties of CuPc–C60 heterojunctions, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 83 (2004) 229–245.
- [22] M. Jørgensen, K. Norrman, S.A. Gevorgyan, T. Tromholt, B. Andreasen, F.C. Krebs, Stability of polymer solar cells, *Advanced Materials*, 24 (2012) 580–612
- [23] K. Norrman, F.C. Krebs, Life times of organic photovoltaics : using TOF-SIMS and $^{18}\text{O}_2$ isotopic Labelling to characterize chemical degradation mechanisms, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90 (2006) 213–227.
- [24] S. Chambon, A. Rivaton, J.-L. Gardette, M. Firon, L. Lutzen, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem*, 45 (2007) 317.
- [25] S. Chambon, A. Rivaton, J.-L. Gardette, M. Firon, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem* 47 (2009) 6044.
- [26] S. Chambon, A. Rivaton, J.-L. Gardette, M. Firon, *Polym. Degrad. Stab*, 96 (2011) 1149.
- [27] M. Manceau, A. Rivaton, J.-L. Gardette, S. Guillerez, N. Lemaître, *Polym. Degrad. Stab* 94 (2009) 898.
- [28] D. E. Motaung, G. F. Malgas, C. J. Arendse, *J. Mater. Sci*, 46 (2011) 4942.



- [29] 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.
- [30] M.T. Llyod, D.C. Olson, P. Lu, E. Fang, D.L. Moore, M.S. White, M.O. Reese, D.S. Ginley, J.W.P. Hsu, *Journal of Materials Chemistry*, 19 (2009) 7638–7642.
- [31] M.O. Reese, M.S. White, G. Rumbles, D.S. Ginley, S.E. Shaheen, *Applied Physics Letters*, 92 (2008) 053307.
- [32] K. Norrman, A. Gevorgyan, F.C. Krebs, *Applied Materials Interfaces*, 1 (2009) 102.
- [33] F.C. Krebs, J.E. Carlé, N. Cruys-Bagger, M. Andersen, M.R. Lilliedal, M.A. Hammond, S. Hvidt, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 86 (2005) 499–516.
- [34] Y.J. Suh, S.Y. Park, T.H. Lee, W.S. Chung, K.K. Kim, M.J. Kim, *Microsc. Microanal.* 16 (Suppl. 2) (2010) 1378–1379.
- [35] J.S. Kim, R.H. Friend, F. Cacialli, *Journal of Applied Physics*, 86 (1999) 2774–2778.
- [36] N.R. Armstrong, C. Carter, C. Donley, A. Simmonds, P. Lee, M Brumbach, B.ippelen, B. Domercq, S. Yoo, *Thin Solid Films*, 445 (2003) 342–352.
- [37] P. Peumans, S.R. Forrest, *Applied Physics Letters*, 79 (2001) 126–128.
- [38] K. Book, H. Bässler, A. Elschner, S. Kirchmeyer, *Organic Electronics*, 4(2003) 227–232.
- [39] V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, C.-W. Chu, Y. Yang, *Applied Physics Letters*, 88 (2006) 073508.
- [40] A.M. Nardes, M. Kemerink, M.M. de Kok, E. Vinken, K. Maturova, R.A.J. Janssen, *Organic Electronics*, 9 (2008) 727–734.
- [41] M.P. de Jong, L.J. van IJendoorn, M.J.A. de Voigt, *Applied Physics Letters*, 77 (2000) 2255–2257.
- [42] C.W.T. Bulle-Lieuwma, W.J.H. van Gennip, J.K.J. van Duren, P. Jonkheijm, R.A.J. Janssen, J.W. Niemantsverdriet, *Applied Surface Science*, 203–204 (2003) 547–550.
- [43] D. Gao, M. G. Helander, Z.-B. Wang, D. P. Puzzo, M. T. Greiner, Z.-H. Lu, *Adv.Mater.* 22 (2010) 5404.
- [44] K. Kawano, C. Adachi, *Appl. Phys. Lett*, 96 (2010) 053307.
- [45] Y. Wang, L. Yang, C. Yao, W. Qin, S. Yin, F. Zhang, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95 (2011) 1243–1247.
- [46] L. Yang, H. Xu, H. Tian, S. Yin, F. Zhang, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94 (2010) 1831–1834.



- [47] C. Waldauf, M. Morana, P. Denk, P. Schilinsky, K. Coakley, S. A. Choulis, C. J. Brabec, *Appl. Phys. Lett.*, 89 (2006) 233517.
- [48] R. Steim, A. S. A. Choulis, P. Schilinsky, C. J. Brabec, *Appl. Phys. Lett.*, 92 (2008) 093303.
- [49] M. Wang, Q. Tang, J. An, F. Xie, J. Chen, S. Zheng, K. Y. Wong, Q. Miao, J. Xu, *ACS Appl. Mater. Interface*, 2 (2010) 2699.
- [50] M. P. D. Jong, L. J. V. Ijzendoorn, M. J. A. D. Voigt, *Appl. Phys. Lett.*, 77 (2000) 2255.
- [51] E. Voroshazi, B. Verreet, A. Buri, R. Müller, D. Di Nuzzo, P. Heremans, *Org. Electron.* 12 (2011) 736.
- [52] E. Voroshazi, B. Verreet, T. Aernouts, P. Heremans, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95 (2011) 1303.
- [53] I. Hancox, P. Sullivan, K. V. Chauhan, N. Beaumont, L. A. Rochford, R. A. Hatton, T. S. Jones, *Org. Electron*, 11 (2010) 2019.
- [54] R. Betancur, M. Maymó, X. Elias, L. T. Vuong, J. Martorell, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 95 (2011) 735.
- [55] P. Qin, G. Fang, Q. He, N. Sun, X. Fan, Q. Zheng, F. Chen, J. Wan, X. Zhao, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 95(2011) 1005.
- [56] K. Norrman, M. V. Madsen, S. A. Gevorgyan, F. C. Krebs, *J. Am. Chem. Soc* 132 (2010) 16883.
- [57] J. Zhao, A. Swinnen, G. Van Assche, J. Manca, D. Vanderzande, B. van Mele, *Journal of Physical Chemistry B*, 113 (2009) 1587–1591.
- [58] X. Yang, J. Loos, *Macromolecules*, 40 (2007) 1353–1362.
- [59] J. Jo, S.-S. Kim, S.-I. Na, B.-K. Yu, D.-Y. Kim, *Advanced Functional Materials*, 19 (2009) 866–874.
- [60] B. Watts, W.J. Belcher, L. Thomsen, H. Ade, P.C. Dastoor, *Macromolecules*, 42 (2009) 8392–8397.
- [61] H. Hoppe, M. Niggeman, C. Winder, J. Kraut, R. Hiesgen, A. Hinsch, D. Meissner, N.S. Sariciftci, *Advanced Functional Materials*, 14 (2004) 1005–1011.
- [62] X. Yang, J.K.J. Van Duren, R.A.J. Janssen, M.A.J. Michels, J. Loos, *Macromolecules* 37 (2004) 2152–2158.
- [63] B. Conings, S. Bertho, K. Vandewal, A. Senes, J. D’Haen, J. Manca, R.A.J. Janssen, *Applied Physics Letters* 96 (2010) 163301.
- [64] F.C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 90 (2006) 3633.



- [65] P. Madakasira, K. Inoue, R. Ulbricht, S. B. Lee, M. Zhou, J. P. Ferraris, A. A. Zakhidov, *Synth. Met*, 155 (2005) 332.
- [66] S. Sarkar, J. H. Culp, J. T. Whyland, M. Garvan, V. Misra, *Org. Electron* 11 (2010) 1896.
- [67] G. Dennler, C. Lungenschmied, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, M.Latreche, G. Czeremuszkin, M.R. Wertheimer, *Thin Solid Films*, 511–512 (2006) 349–353.
- [68] T.W. Kim, M. Yan, A.G. Erlat, P.A. McConnelee, M. Pellew, J. Deluca, T.P. Feist, A.R. Duggal, M. Schaepkens, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 23 (2005) 971–77
- [69] G.L. Graff, R.E. Williford, P.E. Burrows, *Journal of Applied Physics*, 96(2004) 1840–1849.
- [70] A.A. Abdallah, In: *Mechanical integrity of multi-layered structures for flexible displays*, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, the Netherlands, (2007).
- [71] G.M. Wallner, C. Weigl, R. Leitgeb, R.W. Lang, *Polymer Degradation and Stability*, 85 (2004) 1065–1070.
- [72] G. Dennler, C. Lungenschmied, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, A. Labouret, *J. Mater. Res*, 20 (2005) 3224.
- [73] A. J. Medford, M. R. Lilliedal, M. Jørgensen, D. Aarø, H. Pakalski, J. Fyenbo, F. C. Krebs, *Optics Express*, 18 (2010) A272.
- [74] F.-C. Chen, J.-L. Wu, S. S. Yang, K.-H. Hsieh, W.-C. Chen, *J. Appl. Phys*, 103 (2008) 103721.
- [75] H. Jin, M. Tuomikoski, J. Hiltunen, P. Kopola, A. Maaninen, F. Pino, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 16807.
- [76] L. Yang, H. Xu, H. Tian, S. Yin, F. Zhang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 94 (2010) 1831.
- [77] J. Li, S. Kim, S. Edington, J. Nedy, S. Cho, K. Lee, A. J. Heeger, M. C. Gupta, J. T. Yates Jr., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 95 (2011) 1123.
- [78] S. O. Jeon, J. Y. Lee, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 95 (2011) 1102.
- [79] Y. Lare, B. Kouskoussa, K. Benchouck, S. O. Ouro Djobo, L. Cattin, M. Morsli, F. R. Diaz, M. Gacitua, T. Abachi, M. A. del Valle, F. Armijo, G. A. East, J. C. Bernède, *J. Phys. Chem. Solids*, 72 (2011) 97.
- [80] 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.



- [81] M. F. Lo, T. W. Ng, S. L. Lai, F. L. Wong, M. K. Fung, S. T. Lee, C. S. Lee, Appl. Phys. Lett, 97 (2010) 143304.
- [82] M. De Jong, "Stability of the interface between indium-tin-oxide and poly(3,4-Ethylene dioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) in polymer light-emitting diodes," Appl. Phys. Lett, 77 (14) (2000) 2255.
- [83] M. S. White, "Inverted bulk-heterojunction organic photovoltaic device using a Solution derived ZnO underlayer," Appl. Phys. Lett, 89 (14), (2006) 143517.
- [84] H. L. Yip, S. K. Hau, N. S. Baek, and A. K. Y. Jen, Appl. Phys. Lett, 92 (2008) 193313
- [85] B. S. Ong, C. S. Li, Y. N. Li, Y. L. Wu, and R. Loutfy, J. Am. Chem. Soc, 129 (2007) 2750.
- [86] T. Stubhan, T. Ameri, M. Salinas, J. Krantz, F. Machui, M. Halik, C.J.Brabec, Appl. Phys. Lett, 98 (2011) 253308.
- [87] K. Zilberberg, H. Gharbi, A. Behrendt, S. Trost, T. Riedl, ACS Appl. Mater. Interf, 4 (2012) 1164.
- [88] J.-S. Huang, C.-Y. Chou, C.-F. Lin, Electron Dev. Lett., IEEE, 31 (2010) 332.
- [89] C.-P. Chen, Y.-D. Chen, S.-C. Chuang, Adv. Mater, 23 (2011) 3859.
- [90] K. Zilberberg, S. Trost, H. Schmidt, T. Riedl, Adv. Energy Mater, 1 (2011) 377.
- [91] K. Zilberberg, S. Trost, J. Meyer, A. Kahn, A. Behrendt, D.Lützenkirchen-Hecht, R. Frahm, T. Riedl, Adv. Funct. Mater, 21 (2011) 4776.
- [92] T. Stubhan, N. Li, N.A. Luechinger, S.C. Halim, G.J. Matt, C.J. Brabec, Adv. Energy Mater., in press. <http://dx.doi.org/10.1002/aenm.201200330>.
- [93] H. Choi, B. Kim, M.J. Ko, D.-K. Lee, H. Kim, S.H. Kim, K. Kim, Org.Electron, 13 (2012) 959.
- [94] Chao-Hsiang Hsieh, Yen-Ju Cheng, Pei-Jung Li, Chiu-Hsiang Chen, Martin Dubosc, Ru-Meng Liang, and Chain-Shu Hsu, "Highly Efficient and Stable Inverted Polymer Solar Cells Integrated with a Cross-Linked Fullerene Material as an Interlayer," Journal of the American Chemical Society, 132 (13), (2010) 4887-4893
- [95] "http://www.osa-direct.com/osad-news/innovative-organic-photovoltaic-cell-Architecture-achieves-69-power-conversion-efficiency.html."
- [96] Po-Ching Yang, Jen-Yu Sun, Shou-Yuan Ma, Yu-Min Shen, Yu-Hong Lin, Chih-Ping Chen, Ching-Fuh Lin Interface modification of a highly air-stable polymer solar cell, Solar Energy Materials & Solar Cells, 98 (2012) 351–356,
- [97] V. Srikant, D.R. Clarke, J. Appl. Phys, 83 (1998) 5447.



- [98] Y. Zhou, H. Cheun, S. Choi, C. Fuentes-Hernandez, B. Keppelen, Optimization of polymer top electrode for inverted semitransparent organic solar cells, *Organic Electronics*, 12 (2011) 827-831.
- [99] M.T. Dang, L. Hirsch, G. Wantz, *Adv. Mater.* 23 (2011) 3597–3602.
- [100] L.J.A. Koster, V.D. Mihailetschi, P.W.M. Blom, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 052104.
- [101] V.D. Mihailetschi, J. Wildeman, P.W.M. Blom, *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005) 126602.
- [102] A. Manor, E.A. Katz, T. Tromholt, B. Hirsch, F.C. Krebs, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 074508.
- [103] G.A. Rivière, J.-J. Simon, L. Escoubas, W. Vervisch, M. Pasquinelli, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 102 (2012) 19–25.
- [104] D.M. Rösch, M. Jørgensen, M. Seeland, M. Bärenklau, M. Hermenau, E. Voroshazi, M.T. Lloyd, B. Galagan, U. Würfel, M. Hösel, H.F. Dam, S.A. Gevorgyan, S. Kudret, W. Maes, L. Lutsen, D. Vanderzande, R. Andriessen, G. Teran-Escobar, M. Lira-Cantu, A. Rivaton, G.Y. Uzunoğlu, D. Germack, B. Andreasen, M.V. Madsen, K. Norrman, H. Hoppe, F.C. Krebs, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 6521–6540.
- [105] F.C. Krebs, R. Søndergaard, M. Jørgensen, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95 (2011) 1348–1353. [32] T.A. Bull, L.S.C. Pingree, S.A. Jenekhe, D.S. Ginger, C.K. Luscombe, *ACS Nano* 3 (2009) 627–636.
- [106] T.A. Bull, L.S.C. Pingree, S.A. Jenekhe, D.S. Ginger, C.K. Luscombe, *ACS Nano* 3 (2009) 627–636.
- [107] M.T. Lloyd, C.H. Peters, A. Garcia, I.V. Kauvar, J.J. Berry, M.O. Reese, M.D. McGehee, D.S. Ginley, D.C. Olson, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95 (2011) 1382–1388
- [108] H. Cao, K. Ishikawa, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 109 (2013) 215–219.
- [109] J. Kim, P. Ho, C. Murphy, N. Baynes, R.H. Friend, Nature of non-emissive black spots in polymer light-emitting diodes by in-situ micro-Raman spectroscopy, *Adv. Mater.* 14 (2002) 206–209.
- [110] K. Kawano, R. Pacios, D. Poplavskyy, J. Nelson, D.D.C. Bradley, J.R. Durrant, Degradation of organic solar cells due to air exposure, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 90 (2006) 3520–3530.
- [111] K. Wapner, M. Stratmann, G. Grundmeier, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 3303–3315.
- [112] V. Brand, K. Levi, M.D. McGehee, R.H. Dauskardt, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 103 (2012) 80–85.



Conclusion Générale et Perspectives



Conclusion Générale

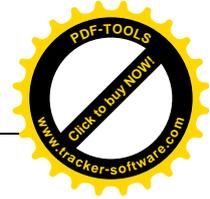
Ce travail de thèse a pour objectif principal l'élaboration des cellules photovoltaïques organiques à réseau interpénétré sur grande surface avec une nouvelle architecture auto-encapsulante en vue d'améliorer leur durée de vie. La stabilité des cellules photovoltaïques organiques fait l'objet de nombreuses études sur les dispositifs protégés par des couches barrières (encapsulation). Nous avons utilisé une nouvelle architecture pour les cellules où la couche active organique est protégée totalement de l'atmosphère ambiante. L'idée de départ a été d'utiliser l'électrode supérieure du dispositif, pour assurer le rôle de couche barrière.

La première partie de ce travail a été consacrée à l'optimisation des différents paramètres influençant les performances des cellules à base du mélange P3HT:PC60BM. Il est évident que les paramètres structuraux du matériau donneur : la régiorégularité, l'indice de poly molécularité ainsi que le poids moléculaire ont un effet très important sur la morphologie de la couche active, morphologie qui conditionne les performances des cellules. L'optimisation de la couche active, à savoir traitement thermique, rapport massique P3HT:PC60BM, est donc spécifique d'un P3HT.

Par ailleurs, l'optimisation effectuée de tous les paramètres du processus d'élaboration, avec les quatre matériaux donneur de P3HT que nous disposions au labo : température et temps de recuit, épaisseurs des couches constitutives de la cellule, rapport massique, nous a conduit à trouver :

Les P3HTs les plus régioréguliers permettent de meilleures performances en termes de rendement et densité de courant par rapport aux les P3HT peu régioréguliers.

Le recuit thermique permet une bonne démixtion des deux matériaux donneur et accepteur qui induit une séparation de phase optimale, et donc une morphologie optimale. Toutefois la température du recuit n'est pas du même ordre de grandeur pour les quatre P3HTs en raison de leur différents poids moléculaires, en effet pour une masse moléculaire élevée, la température de recuit de la couche active est moins élevée.



La seconde partie de ce travail s'appuyait essentiellement sur l'élaboration des cellules organique de structure inverse sur un grand substrat de verre d'ITO. Néanmoins la faible conductivité de l'ITO nous a amené à déposer des bandes métalliques en or ou/et en argent pour augmenter la collecte de charges au niveau de l'électrode. Cette structuration de l'ITO a permis de diminuer les pertes dissipatives en puissance et de diminuer la résistance série du dispositif. Les performances des cellules étaient très importantes de l'ordre de 3,23 % pour une surface active de 2cm² et les résultats sont présentés dans le chapitre III.

Le défi à relever avant d'envisager une production massive des cellules organiques sur grande surface, est l'augmentation de leur durée de vie. Les cellules organiques solaires perdent rapidement leurs performances au cours du fonctionnement à cause de la faible stabilité des matériaux organiques vis-à-vis de l'humidité et de l'oxygène. L'encapsulation des cellules s'avère cependant indispensable pour protéger leur couche active contre ces facteurs agressifs. Dans notre cas nous avons développé une architecture auto-encapsulante pour nos cellules par leur électrode supérieure. La couche active organique étant confinée entre la cathode et l'anode en vue de la protéger de l'isoler de l'oxygène et de l'humidité grâce à l'anode.

Le but que nous nous sommes assignés était de tester cette architecture auto-encapsulante sur l'amélioration de la stabilité et par conséquent la durée de vie du dispositif. Pour cela on a mis au point un protocole de mesure du vieillissement des cellules sous illumination continue dans les conditions ambiantes (niveau d'humidité 50±10%) et une température de l'ordre de 55°C. Ce système de mesure effectue une caractérisation I(V) complète du dispositif à intervalles réguliers. Le suivi de l'évolution du rendement de conversion en fonction du temps a permis d'apporter des informations significatives sur la capacité de l'architecture auto-encapsulante d'augmenter la durée de vie des cellules.

L'étude du vieillissement de la couche active a montré que la vitesse dégradation de la cellule encapsulée est plus lente que celle de la cellule sans encapsulation et en conséquence une amélioration de la stabilité des cellules encapsulées. En conclusion, sans encapsulation ultra-barrière à l'eau et à l'oxygène, la durée de vie des cellules ne peut être que limitée.



Ensuite l'attention s'est portée sur l'étude de la cinétique de dégradation des cellules photovoltaïques organiques. Les mécanismes de dégradation cités dans plusieurs publications, mettent en jeu deux étapes : une première phase caractérisée par une perte rapide et importante des performances, attribuée à la dégradation des électrodes causée par la lumière. La deuxième phase est plus lente qui mettrait en jeu le vieillissement de la couche active causé par la diffusion de l'eau et l'humidité.

Pour identifier les mécanismes de vieillissement de nos cellules de structure inverse, nous avons analysé spécifiquement la couche active, c'est-à-dire son vieillissement au sein de la cellule, par une technique non destructive (LBIV) (Laser Beam Induced voltage). Les cartographies (LBIV) ont permis d'identifier l'origine de la dégradation de la couche active après vieillissement pour les deux types de dispositifs.

Les principaux mécanismes de dégradation observés dans cette étude sont, la délamination de l'électrode supérieure d'argent, la diffusion d'eau et d'oxygène depuis les bords et les micro-trous dans le cas cellule non-encapsulée, la diffusion d'eau par la couche de PEDOT-PSS ou sa photo-dégradation.

Les résultats obtenus nous ont confirmé que l'architecture auto-encapsulante a contribué d'une manière bénéfique pour le ralentissement de la vitesse de dégradation et l'augmentation de la durée de vie des cellules photovoltaïques organiques en condition d'utilisation. La structure auto-encapsulante envisagée dans cette étude n'augmente pas le coût de fabrication, puisqu'elle ne nécessite aucune étape supplémentaire de fabrication.



Perspectives

Il est acquis que l'optimisation des performances d'une cellule dépend de la morphologie de la couche active, l'optimisation de cette nano morphologie dépend de nombreux paramètres intrinsèques ou extrinsèques, à savoir la microstructure du P3HT et le traitement thermique. L'influence de ces paramètres reste toutefois encore largement controversée du fait de la nécessité de prendre en compte l'ensemble de ces paramètres.

De manière plus générale, même si le système P3HT/PC60BM demeure le plus étudié à l'heure actuelle, de nouveaux polymères à faible gap ont récemment vu le jour permettant d'atteindre de meilleures performances. L'une des familles les plus prometteuses est celle des dérivés du poly(2,7- carbazole), dont l'un des composés, le PCDTBT permet de dépasser les 8% de rendement de photo-conversion en cellules.

Dans le contexte d'amélioration de la durée de vie des cellules organiques, nous pouvons apporter quelques perspectives qui devront faire suite à cette étude :

- le remplacement de la couche du PEDOT:PSS par un oxyde métallique plus stable à l'air ambiant comme MoO_3 ou V_2O_5 , substitution du P3HT par un matériau donneur à faible gap, l'ajout d'un comptabilisant, ou encore l'utilisation d'un dérivé de fullerène amorphe.
- Le remplacement de l'électrode d'ITO par les nanotubes de carbones, ou encore les oxydes de zinc dopés à l'Aluminium (AZO) à cause de la faible conductivité de l'ITO et l'effet néfaste de sa résistance sur la densité de courant et le facteur de forme de ces cellules.
- Modéliser des géométries triangulaires de l'anode qui dissipent moins de puissance qu'une géométrie carrée utilisée habituellement. Ces géométries explorées pour la limitation de la dissipation sont certainement bénéfiques pour la réalisation de modules.

Finalement, pour garantir plus de stabilité aux cellules auto-encapsulées étudiées, il conviendra donc de mettre par-dessus des couches ultra barrière en verre ou en plastique, permettant ainsi une double encapsulation, ou bien d'insérer ces cellules entre deux plaques de verre favorisant ainsi la protection totale du dispositif.



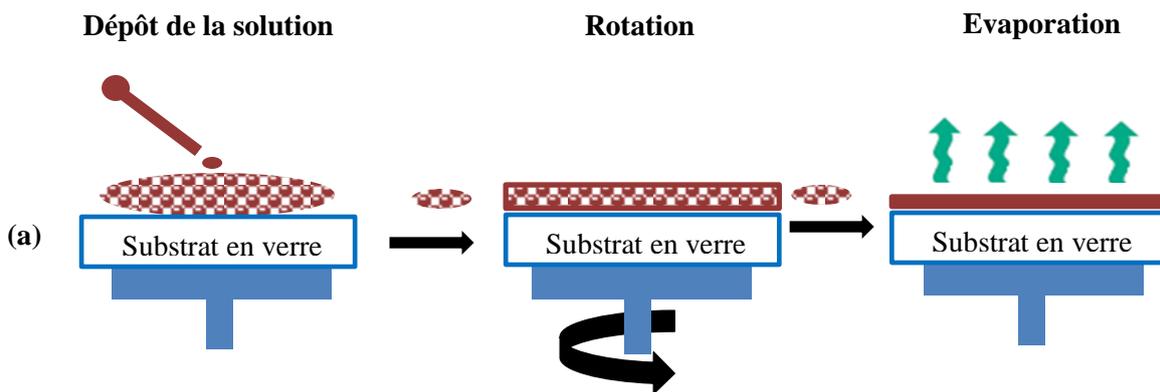
Annexe Expérimentale

I. Techniques de dépôt des différentes couches constitutives de la cellule photovoltaïque

I.1. Le Spin-coating (dépôt à la tournette)

C'est la technique la plus communément utilisée à l'échelle du laboratoire pour le dépôt par rotation des couches minces de polymère constitutives des cellules photovoltaïques organiques.

Dans cette technique, le matériau polymère est initialement mis en solution puis déposé sur un substrat fixé sur un plateau tournant au moyen d'un dispositif d'aspiration. Le système est alors mis en rotation, permettant l'obtention d'un film d'épaisseur contrôlée. Le film obtenu est homogène sur toute la surface du substrat et son épaisseur dépend de la concentration et de la viscosité de la solution ainsi que des paramètres de vitesse et d'accélération utilisés lors de la rotation. L'évaporation du solvant lente ou rapide, est gouvernée par les propriétés physiques du solvant et par la vitesse de rotation lors du dépôt. Dans le cas des cellules photovoltaïques à hétérojonction en volume ces paramètres conditionnent la morphologie de la couche active (degré de la séparation de phase).



(b)



Figure.1. Schéma de principe d'un dépôt de couche mince à la tournette (spin-coating) (a). Photographie du système intégré à la boîte à gants (b).

I.2. Technique de dépôt par pulvérisation assisté par faisceau d'ions (IBS)

Au sein du laboratoire d'IXLIM, nous avons réalisé des couches minces de ZnO et d'Ag par la technique IBS (Ion Beam Sputtering) (voir Figure ci-dessous). Cette technique consiste à pulvériser une cible par un faisceau d'ions et à récupérer les atomes éjectés sur un substrat. Il est possible d'effectuer un contrôle fin et de quantifier de façon indépendante les paramètres du faisceau d'ions utilisé (énergie des ions, densité de courant du faisceau, nature des ions incidents). Pour le dépôt de nos bandes d'argent (voire le chapitre 3 de la thèse) nous avons utilisé une cible d'argent massif d'une pureté de 99,99%. Le substrat d'ITO a pour cela été placé à une distance de 6 cm de la cible et orienté de 60° par rapport à son axe, permettant une vitesse de croissance de l'ordre de 1,6 nm/min. La pulvérisation sous faisceau d'ions a été réalisée sous vide (pression 4×10^{-4} Pa), pour une énergie de 6 keV et une densité de courant d'environ 1 mA/cm^2 . Les ions utilisés sont des ions argon.

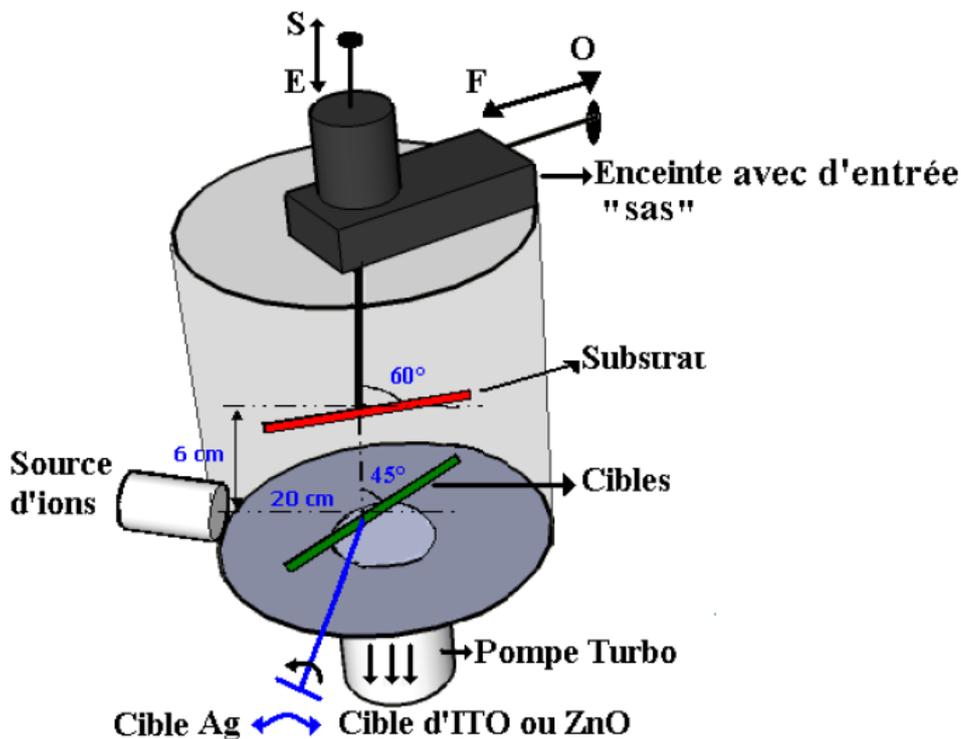


Figure.2. Dispositif de dépôt par pulvérisation par faisceau d'ions (d'IBS).

I.3. Dépôt des électrodes métalliques (Ag, Au, AL)

Après le dépôt des couches organiques, les échantillons sont transférés et placés dans une enceinte de dépôts sous vide pour le dépôt de l'électrode métallique finale (aluminium pour cellules en configuration directe ou argent pour cellules en configuration inversée). Le bâti de métallisation est composé d'une enceinte sous vide secondaire et d'une nacelle en tungstène remplie avec le métal à évaporer (poudre d'argent ou fil d'aluminium). Le métal est chauffé par effet Joule à l'aide d'un générateur de courant. Un système de pompage secondaire assure un vide de l'ordre de $2 \cdot 10^{-6}$ mbar. Le métal est déposé au travers d'un masque déterminant la surface active finale des cellules. L'épaisseur des électrodes déposées est de l'ordre de 100nm.

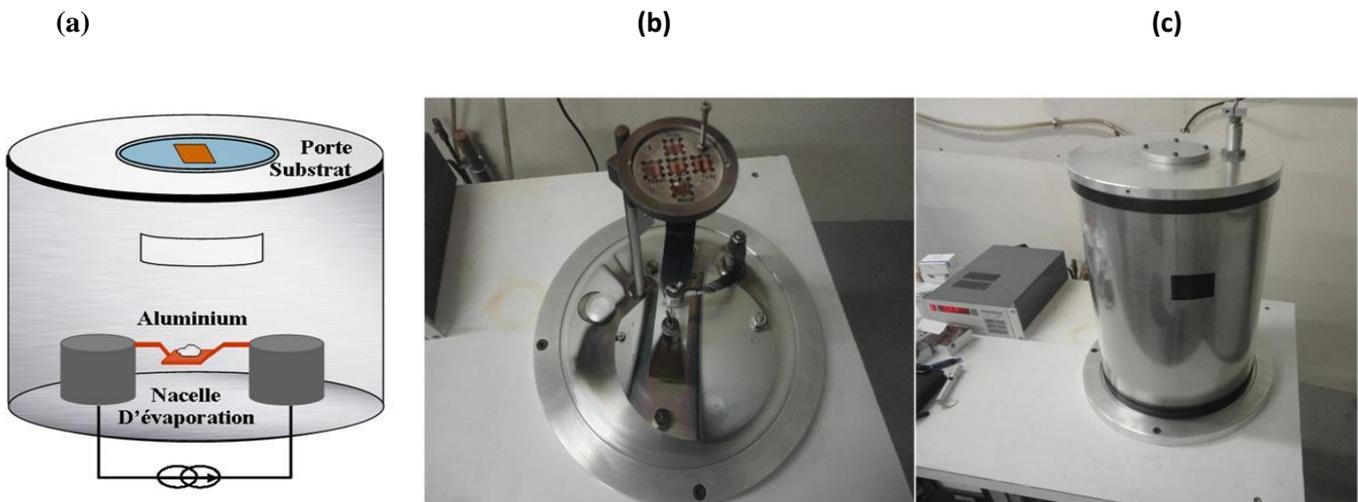
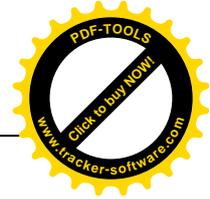


Figure.3. Enceinte d'évaporation des électrodes métalliques.

II. Mesure des épaisseurs par profilométrie mécanique

Toutes les épaisseurs des différentes couches constitutives des cellules solaires ont été mesurées à l'aide d'un profilomètre mécanique de type DEKTAK XT. Cet appareil balaie de façon mécanique la surface de l'échantillon à l'aide d'une pointe d'un diamètre de $25 \mu\text{m}$. La pointe est soumise à une force d'application réduite permettant de ne pas détériorer les films organiques au cours de l'analyse.



Avant la mesure, une rayure est effectuée sur le film à analyser et la pointe est placée au voisinage de la rayure. Le balayage s'effectue sur la rayure sur une distance de l'ordre de 500 μm à 1 mm, sur plusieurs dizaines de secondes. L'analyse du profil balayé permet d'estimer l'épaisseur moyenne du film. Pour information, la mesure des épaisseurs des électrodes métallique est associée à une dispersion de 10% sur les données estimées pour les substrats issus d'une même évaporation, en fonction de la position des échantillons par rapport au creuset. La même dispersion se retrouve entre deux évaporations successives.

III. Spectroscopie d'absorption UV-visible

Les spectres d'absorption ont été réalisés au moyen d'un spectromètre UV-Visible (SAFAS 200 DES) à double faisceau couvrant la gamme de longueurs d'onde de 180 nm à 1010 nm avec une résolution minimale de 1nm. Les mesures ont été effectuées en transmission, avec pour ligne de base l'air ou les substrats de verre/ITO vierges utilisés pour le dépôt des échantillons. De façon générale, l'absorption (A), la transmission (T) et la réflexion (R) sont reliées par :

$$A + T + R = 1$$

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

$$DO = \log \frac{I_0}{I} \text{ et } I = I_0 \exp(-\alpha d)$$

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

Dans l'hypothèse où $R = 0$, on peut exprimer A par rapport à la DO du film ou le coefficient d'absorption du matériau par :

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

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

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

IV. Caractérisations électriques des cellules – courbes J(V)

Nos cellules ont été caractérisées sous éclairage simulé de type AM1,5G à l'aide d'un simulateur solaire de type Atlas Solar Constant 575 PV. La densité de puissance issue du simulateur solaire a été calibrée à 100 mW.cm^{-2} à l'aide d'une photodiode de référence certifiée (NEWPORT), et en prenant en compte un facteur de correction spectral adapté aux matériaux actifs utilisés, calculé au laboratoire. Les caractéristiques courant–tension J(V) ont été obtenues à l'aide d'une source courant tension KEITHLEY 2400 pilotée sous une interface Labview. Le balayage de tension a été effectué dans un domaine de $[-1,5 \text{ V} ; +1,5 \text{ V}]$ avec un pas de $0,01 \text{ V}$. Initialement la cellule est placée dans le noir pour l'obtention de la caractéristique J(V) dans l'obscurité. Les cellules ont ensuite été testées sous illumination standard simulée. Toutes les caractérisations ont été menées dans la boîte à gants sous atmosphère d'azote. Les cellules ont été placées dans un boîtier de connexion spécifiquement adapté.

V. Mesure d'IPCE (Incident Photon to Current efficiency)

La mesure des spectres d'IPCE abréviation de (Incident Photon to Charge carrier Efficiency) correspond à la mesure, pour chaque longueur d'onde incidente du rapport entre le nombre de porteurs de charges générés dans le circuit extérieur et le nombre de photons incidents. La figure ci-dessous représente schématiquement le banc de mesure d'IPCE utilisé pour ce travail.

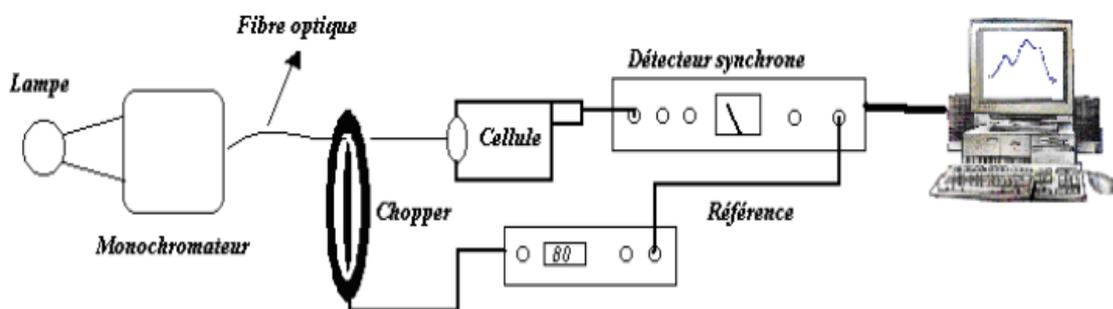


Figure. 5. Banc de mesure d'IPCE ou EQE.



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 hacheur « SR540 Stanford Research System »: pour moduler le signal lumineux issu du monochromateur.
- Une détection synchrone « SR530 » : pour détecter le signal de sortie de la cellule en s'affranchissant du bruit ambiant.
- Une photodiode « OSRAM BPW21 » : utilisée comme référence pour enregistrer l'intensité du faisceau lumineux incident.

Les spectres ont été mesurés en boîte à gants, sous atmosphère inerte.

VI. Caractérisation par (LBIC/LBIV)

Dans le chapitre III, nous avons utilisé la technique LBIC (light beam induced current) pour cartographier la réponse en photo-courant de nos cellules solaires organiques. Pour cela, les échantillons ont été placés sur un plateau de translation motorisée à 2 axes (Standa 8MT173-20). La lumière provenant d'une source laser continue (Spectra- Physics Stabilite laser 2017 à ions argon) est focalisé par une lentille en un faisceau étroit d'un diamètre d'environ 10 μm sur la surface de la cellule à analyser. Le faisceau laser est optiquement haché (Stanford Research Systems SR540 Optical Chopper). Le déplacement bidimensionnel de l'échantillon permet de balayer la surface active point par point afin de collecter le photo-courant généré. Pour cela, l'anode et la cathode de la cellule solaire sont reliées à un amplificateur d'adaptation d'impédance (Oriol), où le signal est converti en une tension avant d'être ensuite envoyé à une détection (Stanford Research Systems SR830 DSP Lock-En Amplifier). L'ensemble du système est commandé par un logiciel LabVIEW. Les cartographies de LBIC ont été réalisées en conditions ambiantes, à l'air.

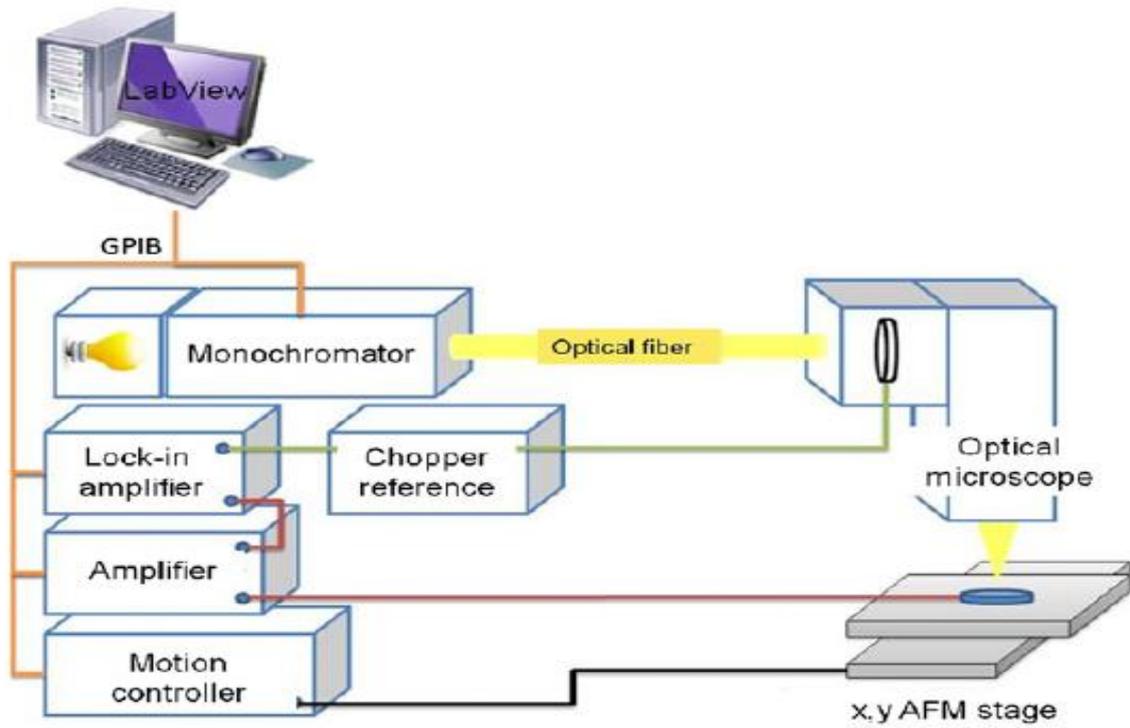


Figure .6. Système de mesure (LBIC/LBIV) des cartographies de photo-courant photo-tension.



Résumé

Notre travail porte sur l'élaboration des cellules solaires organiques à réseaux interpénétrés à base des mélanges photosensibles composés par le donneur (P3HT) et l'accepteur (PCBM) avec une surface active de 18mm² et 2cm². L'optimisation des paramètres d'élaboration des cellules : rapport massique (P3HT / PCBM), concentration en solution, température et durée de recuit ont montré que les polymères ayant une forte régiorégularité (97.7 %) permettent des rendements de conversion en puissance très important de l'ordre de 4% pour un rapport massique de (1:0.8) et une température de recuit de 110°C pendant 30 min. La conception d'une nouvelle architecture auto-encapsulant pour les cellules organiques grande surface (2cm²), a permis de réduire la vitesse de dégradation de leur couche active et de retenir plus de 80% de leurs performances initiales. L'étude du vieillissement sous éclairage continue pour les cellules encapsulée et non-encapsulée a permis d'identifier les mécanismes de dégradation qui ont eu lieu en outre la caractérisation par le (LBIV) a révélé l'effet bénéfique de cette architecture sur l'amélioration de la durée de vie des cellules organiques encapsulées.

Mots clés: Cellules solaires organiques, P3HT/PCBM, Régiorégularité, Dégradation, Auto-encapsulation
durée de vie, LBIC/LBIV

Abstract

Our work focuses on the realization of bulk heterojunction organic solar cells based on Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) and 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl-(6,6)C61 (PCBM) materials with an active area of 18 mm² and 2cm². The parameters cells were optimized through appropriate conditions such as the ratio (P3HT :PCBM), concentration, temperature and annealing time. A power conversion efficiency of 4% was demonstrated with high regio-regularity (97.7%) and a ratio of (1: 0.8) under an annealing temperature of 110 ° C during 30 min. A new self-encapsulating design realized for large area of (2cm²) organic solar cells, have reduced the degradation rate for active area and allowed the encapsulated devices to retain over 80% of their initial performance. The aging processes under continuous illumination in ambient atmosphere have indicated degradation mechanisms occurring on encapsulated and un-encapsulated devices. Furthermore the mappings (LBIV) recorded before and after aging have revealed the effectiveness of our design to prevent lateral moisture and oxygen diffusion and its ability to improve life time for the encapsulated devices.

Keywords: Organic Cells, P3HT/PCBM, Regioregularity, Degradation, self-encapsulation, life time,
LBIC/LBIV

ملخص

يهدف هذا البحث بإنشاء الخلايا الشمسية العضوية ذات الاختراق الشبكي اعتمادا على خليط من المركبين (P3HT) و (PCBM) بمساحة نشيطة تقدر ب 18 مم² و 2 سم². دراسة العوامل المثلى و المؤثرة لتطوير مردود الخلايا الشمسية مثل النسبة الكتلية للمركبين (P3HT: PCBM)، تركيز المحاليل ودرجة الحرارة و مدة التسخين سمحت بتحويل الطاقة الضوئية بنسبة 4% للمركب P3HT الأكثر انتظام (97.7%) والنسبة الكتلية (1: 0.8) تحت تسخين 110 درجة مئوية خلال 30 دقيقة. من جهة أخرى تم تطوير تصميم جديد يعتمد على التغليف الذاتي للمنطقة الحيوية للخلايا الشمسية العضوية ذات المساحة 2سم²، من أجل حمايتها من الإتلاف من خلال تأثير العوامل الخارجية مثل أكسجين الهواء و الرطوبة. سمحت هذه الطريقة الجديدة بالحفاظ على أكثر من 80% من قوتها الأولية. المتابعة لتدهور الخلايا المغلفة و الغير المغلفة مع الزمن تحت إضاءة مستمرة بينت كيفية و أصل التدهور الذي حدث للخليتين المدروستين. تم التأكيد على فعالية هذا التصميم لمنع وانتشار الرطوبة و الأوكسجين داخل الخلايا الضوئية بواسطة الصور المأخوذة بالتقنية (LBIV) التي أثبتت قدرة هذا التصميم على تمديد و تحسين حياة الخلايا المغلفة.

كلمات المفاتيح: الخلايا الضوئية العضوية، P3HT / PCBM ، التوزيع المنظم للوحدات ، الإتلاف، التغليف الذاتي، مدة الحياة.

