

**MINISTERE DE L'EN SEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

Faculté de Génie Electrique et d'Informatique

Département d'Electronique



THESE

Présentée par

Farida NEMMAR BELHOCINE

Pour l'obtention du diplôme de

Doctorat

En Electronique

Thème :

**Etude et réalisation des cellules solaires photovoltaïques
à base de matériaux organiques**

Devant le jury composé de :

EL KECHAI Omar	Professeur	Université M. MAMMERI, Tizi-Ouzou	Président
BELKAID Med Said	Professeur	Université M MAMMERI, Tizi-Ouzou	Rapporteur
DJESSAS Kamel	Professeur	Université de Perpignan ,France	Examineur
LAGROUCHE Mourad	Professeur	Université M. MAMMERI, Tizi-Ouzou	Examineur
CHIKOUCHE Ahmed	Directeur de recherche	UDES, Alger	Examineur
HADJ ARAB Amar	Directeur de recherche	CDER, Alger	Examineur

Je dédie ce travail :

À ma chère maman qui a tout sacrifié pour moi, grâce à elle que je suis là, et grâce à elle que je serais loin.

À mon mari et à mes enfants Amel et Fatah que, Dieu vous protège. Je leur souhaite tout le bonheur du monde et je leur dit : « Merci pour tous les beaux moments qu'ils ont sacrifié pour l'aboutissement de ce travail ».

À la mémoire de mon père que Dieu l'ait dans son vaste paradis.

À Tous ceux et celles qui m'ont aidé et encouragé près comme de loin [Rabia, Saliha, Fatiha, Nacera]

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été réalisé en partie au Laboratoire des Technologies Avancées du Génie Electrique (LATAGE) de l'université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou et en partie à l'Institut d'Electronique du Solide et des Systèmes, à l'université de Strasbourg. L'élaboration des films TCOs (Transparent Conducting Oxides) a été faite au laboratoire LATAGE et leurs caractérisations ont été effectuées au sein de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux Strasbourg (IPCMS).

Tout d'abord, je remercie tout particulièrement mon directeur de thèse Monsieur Mohammed Saïd BELKAID, Professeur à l'université Mouloud MAMMERI, pour m'avoir confié ce travail et pour la confiance qu'il m'a accordée ainsi que pour ses nombreux conseils, ses encouragements et son enthousiasme communicatif. Ces orientations et discussions scientifiques m'ont été d'une aide considérable.

Mes remerciements s'adressent à Monsieur Yves André CHAPUIS, enseignant-chercheur (Université de Strasbourg), et Thomas HEISER, Professeur à l'université de Strasbourg, pour m'avoir reçu au sein du laboratoire INESS. Ils ont su m'orienter et me témoigner aide et assistance.

Je voudrais remercier vivement les membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'examiner ce travail, Monsieur Omar EL AKECHAI, professeur à l'université Mouloud MAMMERI, Tizi-Ouzou en tant que président du jury et Kamal DJESSAS, professeur à l'université de Perpignan, France, Mourad. LAGHROUCHE, professeur à l'université Mouloud MAMMERI, Tizi-Ouzou, Ahmed CHIKOUCHE, directeur de recherche à l'Unité de Développement des Equipement Solaires (UDES), Alger et Amar. HADJ ARAB directeur de recherche au Centre de Développement des Energies Renouvelables (CDER), Alger, qui ont manifesté l'amabilité d'examiner ce travail.

Mes remerciements concernent également les membres du laboratoire LATAGE de m'avoir soutenus ; Djedjiga Hatem, Ouiza BOUGHIAS, Fazia BOUMEDINE, Kahina LAGHA, Ourida OURAHMOUN, Sadia MAIFI, Lounja CHIBANE, Ouardia BOUDIA, Kahina MEDJENOUN, Dalila HOCINE, Mohammed MOUSSOUNI, Hakim TAHI et Rachid ZIRMI.

Je tiens à remercier chaleureusement Guy Schmerber, Ingénieur de recherche à l'IPCMS et Youssef JOUANE doctorant à l'INESS, pour leur aide inestimable plus spécifiquement dans l'apport des outils de caractérisation.

J'exprime toute ma gratitude aux membres de l'équipe du photovoltaïque organique du laboratoire INESS avec qui j'ai travaillé, Nicolas ZIMMERMANN, Stefan ROQUES et Phillipe KERN.

Je tiens à remercier Mr Said GERMAH et Mme Horia SI YOUSSEF de m'avoir soutenue et conseillé.

Figure I-1- Description du nombre air masse

Figure I-2: Evolution du diagramme des bandes en fonction de la longueur de la chaîne .

Figure I-3 : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique

Figure I-4 : circuit électrique équivalent d'une cellule solaire idéale sous éclairement.

Figure1-5: structure de la cellule solaire organique type Schottky et son diagramme de bandes d'énergie.

Figure I-6- structure de la cellule solaire organique type bicouches et son diagramme de bandes d'énergie.

Figure 1-7 : structure de la cellule solaire organique à réseau interpénétré.

Figure I-8 : structure chimique des phtalocyanines et de merocyanine.

Figure I- 9 : structure chimique du poly(p-phénylène vinylène) ou PPV.

Figure I-10 : structure chimique de MEH-PPV et du fullerène C₆₀

Figure I-11 : Structures chimiques de quelques dérivées du polythiophène

Figure II- 1: Spectre d'absorption du mélange P3HT: PCBM (après recuit 160°C pendant 30 minutes) et le spectre AM1.5 [65].

Figure II-2 : Rendement des cellules solaires à base de P3HT :PCBM avec différentes régiorégularités du P3HT (les couleurs noir, rouge et bleu indiquent 95,2% ; 93% et 90,0% respectivement) en lignes continues sans recuit et en lignes discontinues après recuit à 140°C pendant 2 heures [67].

Figure II-3 : Caractéristique J(V) pour des dispositifs à différent taux d'évaporation du solvant de la couche active. Le temps d'évaporation du solvant sont : 20 min pour No.1 ; 3min pour No 5 ; 40 S pour No 6 et 20 S pour le No 7 [10].

Figure II.4 : Variation des paramètres des dispositifs photovoltaïques à base de P3HT : PCBM (1:1 en masse) en fonction de temps de recuit sous AM1.5[89]

Figure II-5 : Variation des paramètres des dispositifs photovoltaïques à base de P3HT : PCBM en fonction de la masse du PCBM [70]

Figure III -1 : structure cristalline de SnO₂

Figure III-2 : Représentation schématique des processus de la CVD.

Figure III-3 : montage expérimentale du dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphériques (APCVD)

Figure III-4 : Schéma de plans réticulaires d'indice h, k, et l positions de diffraction

Figure III-6 : Schéma synoptique d'un microscope électronique à balayage

Figure II.7 : Schéma synoptique d'un microscope à force atomique AFM

Figure III-10 : Les spectres de diffraction des rayons X des échantillons SnO₂.

Figure III-11 : Les spectres de diffraction des rayons X des échantillons SnO₂(100)nm.

Figure III-12 : micrographies AFM deux dimensions et trois dimensions du SnO₂ (200nm)

Figure II-13- micrographies AFM 2D et 3D du SnO₂ 40nm, 100nm et 60nm

Figure III.13 : Les spectres de photoluminescence SnO₂ à différentes épaisseurs

Figure III-14- spectre de transmission et d'absorption du SnO₂ sur des substrats d'ITO en fonction de l'épaisseur de la couche de SnO₂

Figure III-15- Images AFM du ZnO sur des substrats d'ITO et sur des substrats de verre.

Figure III-16- Spectre de photoluminescence du ZnO sur des substrats d'ITO en fonction de la couche de ZnO.

Figure III-15- spectre de transmission et d'absorption du ZnO sur des substrats d'ITO en fonction de la couche de ZnO.

Figure IV-1 : structure des cellules solaires conventionnelles utilisées dans cette étude

Figure IV -2- Dispositifs expérimentaux de dépôt de la couche active des cellules .

Figure IV -3- Dispositifs expérimentaux de caractérisation électrique des cellules

Figure IV -4 : micrographes MEB des échantillons P3HT :PCBM sur des substrats de verre, pour une concentration de 40mg/ml, pour un rapport P3HT : PCBM de 1 :04 (a), 1 :06 (b) et 1 :08 (c).

Figure I-1- Description du nombre air masse

Figure I-2: Evolution du diagramme des bandes en fonction de la longueur de la chaîne .

Figure I-3 : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique

Figure I-4 : circuit électrique équivalent d' une cellule solaire idéale sous éclairement.

Figure I-5: structure de la cellule solaire organique type Schottky et son diagramme de bandes d'énergie.

Figure I-6- structure de la cellule solaire organique type bicouches et son diagramme de bandes d'énergie.

Figure I-7 : structure de la cellule solaire organique à réseau interpénétré.

Figure I-8 : structure chimique des phthalocyanines et de merocyanine.

Figure I- 9 : structure chimique du poly(p-phénylène vinylène) ou PPV.

Figure I-10 : structure chimique de MEH-PPV et du fullerène C₆₀

Figure I-11 : Structures chimiques de quelques dérivés du polythiophène

Figure II- 1: Spectre d'absorption du mélange P3HT: PCBM (après recuit 160°C pendant 30 minutes) et le spectre AM1.5 [65].

Figure II-2 : Rendement des cellules solaires à base de P3HT :PCBM avec différentes régularités du P3HT (les couleurs noir, rouge et bleu indiquent 95,2% ; 93% et 90,0% respectivement) en lignes continues sans recuit et en lignes discontinues après recuit à 140 °C pendant 2 heures [67].

Figure II-3 : Caractéristique J(V) pour des dispositifs à différents taux d'évaporation du solvant de la couche active. Le temps d'évaporation du solvant sont : 20 min pour No.1 ; 3min pour No 5 ; 40 S pour No 6 et 20 S pour le No 7 [10].

Figure II.4 : Variation des paramètres des dispositifs photovoltaïques à base de P3HT : PCBM (1:1 en masse) en fonction de temps de recuit sous AM1.5[89]

Figure II-5 : Variation des paramètres de s dispositifs photovoltaïques à base de P3HT : PCBM en fonction de la masse du PCBM [70]

Figure III -1 : structure cristalline de SnO₂

Figure III-2 : Représentation schématisée des processus de la CVD.

Figure III-3 : montage expérimental du dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique (APCVD)

Figure III-4 : Schéma de plans réticulaires d'indice h, k, et l et positions de diffraction

Figure III-6 : Schéma synoptique d'un microscope électronique à balayage

Figure II.7 : Schéma synoptique d'un microscope à force atomique AFM

Figure III-10 : Les spectres de diffraction des rayons X des échantillons SnO₂.

Figure III-11 : Les spectres de diffraction des rayons X des échantillons SnO₂(100)nm.

Figure III-12 : micrographies AFM deux dimensions et trois dimensions du SnO₂ (200nm)

Figure II-13- micrographies AFM 2D et 3D du SnO₂ 40nm, 100nm et 60nm

Figure III.13 : Les spectres de photoluminescence SnO₂ à différentes épaisseurs

Figure III-14- spectre de transmission et d'absorption du SnO₂ sur des substrats d'ITO en fonction de l'épaisseur de la couche de SnO₂

Figure III-15- Images AFM du ZnO sur des substrats d'ITO et sur des substrats de verre.

Figure III-16- Spectre de photoluminescence du ZnO sur des substrats d'ITO en fonction de la couche de ZnO.

Figure III-15- spectre de transmission et d'absorption du ZnO sur des substrats d'ITO en fonction de la couche de ZnO.

Figure IV-1 : structure des cellules solaires conventionnelles utilisées dans cette étude

Figure IV -2- Dispositifs expérimentaux de dépôt de la couche active des cellules .

Figure IV -3- Dispositifs expérimentaux de caractérisation électrique des cellules

Figure IV -4 : micrographes MEB des échantillons P3HT :PCBM sur des substrats de verre, pour une concentration de 40mg/ml, pour un rapport P3HT : PCBM de 1 :04 (a), 1 :06 (b) et 1 :08 (c).

Figure IV- 3 : évol ution du facteur de forme FF, la tension de circuit ouvert V_{co} , la densité de c ourant court circuit J_{cc} et le rendement de conversion des cellules en fonction du rapport des masse PCBM / P3HT , pour une concentration de 40mg/ml.

Figure IV-4 : évol ution du facteur de forme FF, la tension de circuit ouvert V_{co} , la densité de c ourant court circuit I_{cc} et le rendement de conversion des cellules en fonction de la concentration de mé lange P3HT : PCBM pour un rapport de masse P3HT :PCBM de 1 : 08.

Figure IV-4 : évolu tion du facteur de forme FF, la tension de circuit ouvert V_{co} , la densité de c ourant court circuit I_{cc} et le rendement de conversion des cellules en fonction de la concentration de mé lange P3HT : PCBM pour un rapport de masse P3HT :PCBM de 1 : 08.

Figure IV- 5 : spectre d'absorption des films P3HT : PCBM pour les concentrations 50mg/ml et 80mg/ml.

Figure IV-6 : l'ef fet du recuit thermique sur la caractéristique courant tension $I(v)$ tout en fixant le rapport P3HT : PCBM à 1 : 1, pour les concentrations 40 mg/ml.

Figure IV-7 : l'ef fet du recuit thermique sur la caractéristique courant tension $I(v)$ tout en fixant le rapport P3HT : PCBM à 1 : 08, pour la concentration de 40 mg/ml.

Figure IV- 8 - structure des cellules solaires à structure inverse utilisées dans cette étude.

Figure IV-9 : caractéristique $I(V)$ des cellules et le tableau ré capitulatifs des paramètres photovoltaï ques des cellules types $ITO/SnO_2/P3HT : PCBM/ MoO_3 /Ag$ en fonction de l'épaisseur de SnO_2 pour une épaisseur de MoO_3 de 5nm.

Figure IV-10 : les courbes $I(V)$ des cellules en fonction de l'épaisseur du SnO_2 , pour une épaisseur de MoO_3 de 20 nm.

Figure IV-11 : spectre de transmission et d'absorption des cellules de type $ITO/SnO_2/P3HT : PCBM /Ag$

Figure IV-12 : Caractéristiques I (V) des cellules type verre/ITO/ SnO_2 (40 nm)/P3HT:PCBM/ MoO_3 /Ag sous illumination en fonction de l'épaisseur de MoO_3 .

Figure IV-13 : caractéristiques I (V) des cellules de type : verre/ITO/ SnO_2 (40, 60 et 100 nm)/P3HT:PCBM/ MoO_3 (3 nm)/Ag en fonction de la durée d'exposition aux rayons UV.

Figure IV-14 : variations des caractéristiques I-V cellule destructurée ITO/ SnO_2 /P3HT : PCBM / MoO_3 /Ag suite au recuit thermique à 140°C , et exposé aux rayons UVs pour différentes durées.

Figure IV- 3 : évolution du facteur de forme FF, la tension de circuit ouvert V_{co} , la densité de courant court circuit J_{cc} et le rendement de conversion des cellules en fonction du rapport des masse PCBM / P3HT , pour une concentration de 40mg/ml.

Figure IV-4 : évolution du facteur de forme FF, la tension de circuit ouvert V_{co} , la densité de courant court circuit I_{cc} et le rendement de conversion des cellules en fonction de la concentration de mélange P3HT : PCBM, pour un rapport de masse P3HT :PCBM de 1 : 08.

Figure IV-4 : évolution du facteur de forme FF, la tension de circuit ouvert V_{co} , la densité de courant court circuit I_{cc} et le rendement de conversion des cellules en fonction de la concentration de mélange P3HT : PCBM, pour un rapport de masse P3HT :PCBM de 1 : 08.

Figure IV- 5 : spectre d'absorption des films P3HT : PCBM pour les concentrations 50mg/ml et 80mg/ml.

Figure IV-6 : l'effet du recuit thermique sur la caractéristique courant tension $I(v)$ tout en fixant le rapport P3HT : PCBM à 1 :1, pour les concentrations 40 mg/ml.

Figure IV-7 : l'effet du recuit thermique sur la caractéristique courant tension $I(v)$ tout en fixant le rapport P3HT : PCBM à 1 :08, pour la concentration de 40 mg/ml.

Figure IV- 8 - structure des cellules solaires à structure inverse utilisées dans cette étude.

Figure IV-9 : caractéristique $I(V)$ des cellules et le tableau récapitulatifs des paramètres photovoltaïques des cellules types verre/ITO/ SnO_2 /P3HT : PCBM/ MoO_3 /Ag en fonction de l'épaisseur de SnO_2 , pour une épaisseur de MoO_3 de 5nm.

Figure IV-10 : les courbes $I(V)$ des cellules en fonction de l'épaisseur du SnO_2 , pour une épaisseur de MoO_3 de 20 nm.

Figure IV-11 : spectre de transmission et d'absorption des la cellules de type ITO/ SnO_2 /P3HT : PCBM /Ag

Figure IV-12 : Caractéristiques I (V) des cellules type verre/ITO/ SnO_2 (40 nm)/P3HT:PCBM/ MoO_3 /Ag sous illumination en fonction de l'épaisseur de MoO_3 .

Figure IV-13 : caractéristiques I (V) des cellules de type : verre/ITO/ SnO_2 (40 ,60 et 100 nm)/P3HT:PCBM/ MoO_3 (3 nm)/Ag en fonction de la durée des l'exposition aux rayons UV.

Figure IV-14 : variations des caractéristiques I-V cellule de structure ITO/ SnO_2 /P3HT : PCBM / MoO_3 /Ag suite au recuit thermique à 140°C , et exposé aux rayons UVs pour différentes durées.

Tableau II-1 : Densité du courant court circuit en fonction de la longueur d'onde au maximum du spectre d'absorption.

Tableau II-2 : Variation des paramètres des dispositifs photovoltaïque à base de P3HT : PCBM (1:1 en masse) en fonction de la cathode.

Tableau III-1 : RMS des échantillons SnO₂ en fonction de leurs épaisseurs

Tableau III-1 : RMS des échantillons ZnO en fonction de leurs épaisseurs.

Tableau IV-1- tableau des paramètres photovoltaïques des cellules type Verre /ITO/ PEDOT : PSS /P3HT : PCBM (1 :1)/ Al en fonction du recuit thermique.

Tableau IV-2- tableau des paramètres photovoltaïques de la cellule type verre/ITO/ PEDOT : PSS /P3HT : PCBM (1 : 08)/ Al en fonction du recuit thermique, pour la concentration de 40 mg/ml.

Tableau IV- 4- tableau des paramètres photovoltaïques des cellules type verre/ITO/ SnO₂/P3HT : PCBM/ MoO₃/Ag en fonction de l'épaisseur de SnO₂.

Tableau IV-3: tableau récapitulatif des paramètres photovoltaïques des cellules type verre/ITO/ SnO₂/P3HT : PCBM/ MoO₃ (3nm)/Ag en fonction des l'épaisseur de SnO₂.

Tableau IV- 5 : paramètres photovoltaïques des cellules de type /ITO/ ZnO/P3HT : PCBM/ MoO₃/Ag en fonction de l'épaisseur de ZnO.

Tableau IV- 6: paramètres photovoltaïques des cellules de type /ITO/ SnO₂/P3HT : PCBM/ MoO₃/Ag , après recuit à 140°C en fonction de la durée des UVs.

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction	1
Chapitre I : les cellules solaire organiques	6
I- Le soleil	7
I-1- Constantes d'illumination	7
I-2- L'absorption de la lumière	8
I-3 Les filières technologiques du photovoltaïque	9
I-3-1- La filière silicium	9
a-Silicium monocristallin	9
b- Silicium polycristallin	9
c- Silicium en couches minces amorphe	9
I-3-2- Cellules en couches minces	10
a- Matériaux à base de tellure de cadmium	10
b- Matériaux à base de sélénure de cuivre indium	11
I-3-3- Les cellules multijonctions III-V	11
I-3-4- Les cellules nanocristallines à colorant	11
I-3-5- La filière organique	12
II-Les cellules solaires organiques	12
II-1 - Historique des cellules photovoltaïques organiques	12
II-2- Les semi-conducteurs organiques	13
II-2- 1- Les systèmes conjugués linéaires	14
II-3- Fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques	16
II-3-1- absorption des photons incidents	
et génération d'excitons η_A	16

II-3-2- Diffusion et dissociation des excitons η_D	18
II-3-3- Transport et collection de charges η_C	18
II-4- Paramètres des cellules	19
II-4-1- Caractéristique courant tension et schéma équivalent	19
a- Courant de court-circuit, I_{CC}	19
b- Tension à circuit ouvert, V_{CO}	19
Facteur de forme, FF	19
c- Le rendement η	20
II-4-2- Le circuit équivalent	20
a- Cas d'une cellule idéale	20
b-Cas d'une cellule réelle	21
II-4-3- Structure des cellules solaires organiques	21
a- structure monocouche (jonction Schottky)	21
b- Structure bicouches (jonction p-n)	22
c- Structure de type hétérojonction en volume	23
III- Etat de l'art	25
III-1- les cellules à base de petites molécules	25
III-2- Les cellules solaires à base de polymères	26
a. Le poly (p-phénylène vinylène) PPV	26
a- Les polythiophènes	29
Chapitre II :avantages des cellules solaires organiques	31
I- Avantages et limitation des cellules solaires organiques	32
II- Facteurs limitant le rendement dans dispositifs photovoltaïques organiques	34
II -1- Génération d'excitons	34
II -2- Diffusion et dissociation des excitons	35
II -3- Transport des porteurs de charge	37
II -4- Collection des électrons à la cathode	38
II -5- La collection de trous à l'anode	38
III- Optimisation du processus de fabrication pour les cellules à base de	

polymères: dérivés de fullerène	39
III-1- moyens de contrôle d'auto-organisation de polymère conjugué en tant que donateur dans la couche active	40
a- Effet de poids moléculaire de P3HT	40
b- Effet de Régiorégularité de P3HT	41
b- Effet de du taux d'évaporation du solvant	43
d- Effets du recuit thermique des films P3HT : PCBM	44
e- Composition du mélange donneur /accepteur	45
III- 2 - Variation du métal de la cathode	46
III- 3- Utilisation des cellules solaires organiques	
à structures inverses	47
a- Avantages et nécessité de la structure inversée	47
b- stratégies d'amélioration de la performance de la cellule solaire organique à structure inverse	49
IV- Dégradation des cellules photovoltaïques organiques	51
IV-1- Vieillessement	51
IV- 2- Dégradations des cellules en l'absence d'eau et d'oxygène	52
a- Côté cathode	52
b- Côté anode	52
IV-3- Dégradations des cellules en présence de l'eau et de l'oxygène	53
a- Côté cathode	53
b- Côté anode	54
IV-4- Dégradation des cellules sous illumination	55
IV-5- Dégradations des cellules par la température	55
IV-6- Techniques pour amélioration de la durée de vie des cellules solaire organiques	57
IV-6-1- Encapsulation	57

IV-6-2- Couche tampon entre la couche active et les électrodes	57
a- Couches tampons de BCP et de TPBI	57
b- Couche tampon en Alq3	58
c- Structure inversée (Couche tampon C ₆₀)	58
d- Couche tampon : LiF	60
Chapitre III : Les TCOs pour les cellules solaires organiques	61
I- Les Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)	63
I-1- Choix de TCO pour les cellules solaires	64
I-1-1- L'oxyde de Zinc ZnO	64
I-1-2- Dioxyde d'étain (SnO ₂)	65
I-2- Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	66
I-3- Dépôt chimique en phase vapeur à pression	
atmosphérique (APCVD)	68
a- Nettoyage des substrats	69
b- Dépôt des couches minces ZnO et SnO ₂ par APCVD	70
II-Caractérisation des films SnO ₂ et ZnO déposés	71
II-1- Techniques de caractérisation	71
II-1-1- Diffraction des rayons X (DRX)	71
II-1-2- Microscope électronique à balayage	72
II-1-3- Microscopie à force atomique	74
II-1-4- Spectroscopie UV-visible	75
II-1-5- La photoluminescence PL	76
III- Résultats	76
III-1- Les films SnO ₂	76
III-1-1- La structure	76
III-1-2- Les propriétés optiques	82
III-2- Les films de ZnO	84

III-2-1- La structure	84
III-2-2- Propriétés optiques	86
Chapitre IV : Paramètres photovoltaïques des cellules	87
I- Les structures conventionnelles	88
I- 1- Expérimentation	88
I-1-1-Fabrication des dispositifs	88
a. Préparation des substrats	88
b. Dépôt de couche interfaciale PEDOT : PSS	88
c. dépôt de la couche active	88
d. Dépôt de cathode d'Aluminium Al	89
I-1-2- Caractérisation	89
I-1-3- Résultats et interprétation	91
a- Evolution des paramètres photovoltaïques en fonction du rapport de masse de P3HT :PCBM dans le mélange	91
b- Evolution des paramètres photovoltaïques en fonction la concentration du P3HT : PCBM dans le mélange	94
c- Effet du recuit thermique	96
II- Structures inverses	98
II-1-Expérimentation	98
II-1-2- Fabrication et caractérisation des cellules solaires à structure inverse	98
a. Gravure de des films ZnO et SnO ₂ et nettoyage de le surface	98
b. Dépôt de la couche active P3HT : PCBM	99
c. Dépôt de la cathode MoO ₃ /Ag	99
II-2- résultats et interprétations	100
a- Effet de l'épaisseur du SnO ₂ et de ZnO sur les paramètres photovoltaïques des cellules	100
b- Effet de l'épaisseur de la couche de MoO ₃	105

c- Effet des rayons ultraviolets	107
d- Effet du recuit thermique sur les paramètres photovoltaïques des cellules à structure inverse	109
Conclusion	112
Bibliographie	115

Introduction

Introduction :

Depuis la révolution industrielle du 18^{ème} siècle, la consommation mondiale d'énergie n'a cessé de croître en parallèle avec le développement des technologies.

Actuellement, la production de l'énergie provient essentiellement des ressources fossiles (charbon, gaz et pétrole). Depuis le début des années 1970, les efforts ont été décuplés pour développer de nouvelles sources d'approvisionnement. La fission nucléaire a d'abord été identifiée puis fortement sponsorisée comme une source d'énergie alternative. Après la catastrophe nucléaire de Tchernobyl, un grand intérêt s'est porté sur le développement des autres sources d'énergies renouvelables non polluantes et sans risques majeurs tel que le soleil, le vent, la chaleur de la terre et les chutes d'eau.

L'utilisation des cellules photovoltaïques pour obtenir la conversion de l'énergie solaire en électricité est une voie prometteuse pour exploiter cette source d'énergie durable.

Le développement des cellules photovoltaïques a commencé en 1839 lorsque Henri Becquerel a mis en évidence l'apparition d'une tension aux bornes de deux électrodes immergées dans une solution électrolytique, lorsque celles-ci étaient exposées à la lumière naturelle. Trente-huit ans plus tard, W. G. Adams et R. E. Day ont observé un effet similaire en éclairant un échantillon solide en sélénium. En 1954, des chercheurs des laboratoires «Bell Telephone Laboratories» ont fabriqué la première cellule solaire à base de silicium monocristallin, ayant un rendement de conversion en puissance de 6%.

Le développement des programmes spatiaux a ensuite entraîné une demande de cellules solaires à base de semi-conducteurs tels que le silicium, qui sont rapidement devenues une source incontournable pour l'alimentation des satellites.

Ce n'est qu'au début des années 1970 et surtout après les crises pétrolières successives que les pays industrialisés ont porté leur intérêt sur les systèmes photovoltaïques pour des applications terrestres. Actuellement, les rendements ont atteint plus de 32 % en laboratoire et entre 8 et 16 % pour les cellules du commerce.

Différents matériaux ont été utilisés pour fabriquer ces cellules mais le silicium cristallin occupe la plus grande part avec 87,6 % du marché mondial suivi par le silicium amorphe avec 8,3%.

Pour une utilisation intensive des modules solaires dans tous les domaines, le prix des cellules solaires doit être réduit d'un facteur 4 pour être compétitif sur le marché de l'énergie. Le prix des semi-conducteurs utilisés et le coût élevé des étapes d'élaboration demeurent un handicap pour une utilisation intensive de ce type de dispositifs. De nouveaux développements sont alors indispensables pour produire des cellules solaires à faible coût.

À l'initiative des chercheurs, de nombreuses innovations ont été préconisées pour modifier la structure de collecte des charges et employer des matériaux autres que le silicium.

Les cellules à bases de matériaux organiques apparaissent comme une technologie alternative aux cellules inorganiques : les matériaux organiques sont moins chers et offrent l'avantage d'une élaboration facile à des températures proches de la température ambiante. Cela autorise la réalisation de grandes surfaces pouvant être flexibles et sous forme de films minces. Ainsi les quantités des matériaux utilisés sont faibles.

Nombreuses activités de recherches visent à développer de nouveaux matériaux de bon marchés permettant d'optimiser la structure des cellules solaires organiques pour améliorer leur efficacité et diminuer leur prix de fabrication. Bien que les cellules solaires à base de l'oxyde d'étain dopé indium (ITO) comme électrode sont les plus exploitées ces dernières années, la pénurie de l'ITO ainsi que les problèmes de stabilité des dispositifs à cause de l'acidité de la couche tampon PEDOT : PSS, font de la recherche une nouvelle voie dans le domaine des matériaux, à savoir les nouveaux les oxydes transparents conducteurs (TCO) comme électrode.

C'est dans ce contexte qu'entre notre travail. Il s'agit de l'élaboration et de l'étude des propriétés physiques et optiques des deux oxydes TCOs (ZnO et SnO₂),

à différentes épaisseurs, afin d'étudier et d'optimiser les paramètres photovoltaïques des dispositifs.

Le choix de ces deux oxydes TCOs utilisés dans notre travail est basé sur les avantages suivants :

- Ils ne sont pas toxiques.
- Ils sont très abondants sur la terre.
- Ils ont un faible prix de revient.

Ce manuscrit est organisé de la façon suivante :

La première partie (chapitre I et chapitre II) expose en premier lieu, quelques notions sur les cellules solaires notamment les cellules et les matériaux organiques suivie par un l'état d'art sur les différent travaux effectués dans le domaine du photovoltaïque organique. Ensuite, nous présentons quelques avantages et limitations des cellules solaires organiques ainsi que quelques solutions qui améliorent le rendement et la stabilité de ce type de cellules.

La deuxième partie (chapitre III et chapitre IV) décrit les différentes étapes expérimentales suivies pour l'élaboration des couches minces SnO₂ et ZnO et leurs applications pour les cellules photovoltaïques organiques à structure inverse. En premier lieu, nous décrivons les conditions et la technique utilisée pour les dépôts de ces couches de TCO, en l'occurrence le dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique (APCVD) et nous citons les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos films.

Dans la dernière partie, nous exposons et discutons d'abord, en détail, les résultats de tous nos travaux, en commençant par les propriétés structurales et optiques des films SnO₂ et ZnO élaborés. Par la suite, c'est l'étude des cellules photovoltaïques à structure conventionnelles de type ITO/PEDOT : PSS /P3HT : PCBM/Al. Dans cette étude, nous allons illustrer les différents paramètres qui influent leur rendement à savoir, la concentration des matériaux de la couche active,

le recuit thermique et les rapports de masse entre le P3HT et le PCBM. Enfin, c'est l'application des TCOs réalisés pour les cellules à structure inverses.

Nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale dans laquelle nous dégageons l'ensemble des résultats significatifs que nous avons obtenus durant ce parcours de travail.

Chapitre I

Les cellules solaires organiques

Les cellules à bases de matériaux organiques apparaissent comme une alternative aux cellules inorganiques : les matériaux organiques sont moins chers et offrent l'avantage d'une élaboration facile à des températures proches de la température ambiante. Cela peut permettre la réalisation de composants photovoltaïques, employant des couches minces, de grandes surfaces et flexibles économisant ainsi la quantité de matière utilisée.

I- Le soleil

Le Soleil est assimilé à un corps noir rayonnant à une température de **6000°K**, composé de gaz consistant en 70% d'hydrogène et 28% d'hélium, les 2% restants représentent la plupart des autres atomes présents dans l'univers. Son diamètre est de 1 391 000 km et se trouve à une distance de 150 000 000 km de la Terre.

Quant à son volume, il est l'équivalent de 1 300 000 fois le volume de la Terre avec une densité de 1,41 contre 5,50 pour la Terre, sa masse est de 330 000 fois la masse de la Terre soit 2 milliards de tonnes. Il représente 99,867 % de la masse totale du système solaire, c'est-à-dire que l'ensemble de toutes les planètes et comètes ne représente presque que le millième du Soleil.

I-1- Constantes d'illumination

L'intensité lumineuse issue du soleil normalement incidente sur la surface de la terre est appelée la constante solaire. Cette constante est approximativement d'une valeur de 1400 W/m^2 au dessus de la couche atmosphérique et est réduite sur Terre à 1000 W/m^2 à cause de la réflexion et de l'absorption des particules présentes dans la couche atmosphérique. Cette perte est appelée la « masse d'air » (AM). La désignation AM0 est relative à une masse d'air nulle pour la lumière arrivant au-dessus de notre atmosphère à incidence normale, correspondant ainsi à l'énergie de 1400 W/m^2 qui est aussi l'énergie reçue par la Terre au dessus de l'atmosphère. Le titre AM1 correspond lui à une même lumière arrivant à la surface terrestre soit un éclaircissement de 1000 W/m^2 . L'appellation AM1.5 désigne la masse d'air rencontrée pour la lumière arrivant à 48.2° sur la surface de la terre, soit une lumière plus faible du fait que l'épaisseur de la couche atmosphérique traversée est plus grande.

De manière générale, l'indice m associée à la masse d'air ($AM\ m$) est calculé comme suit :

$$m \approx 1 / \sin(\alpha),$$

α étant l'angle entre l'incidence des rayons lumineux et l'horizontale à la terre.



Figure I-1- Description du nombre d'air-masse

I-2- L'absorption de la lumière

Dans les cellules photovoltaïques plastiques, le matériau organique doit absorber le maximum de lumière sur une épaisseur assez faible pour avoir un bon rendement.

Considérons un matériau organique d'une épaisseur e , traversé par un flux énergétique monochromatique AM_0 ; le flux énergétique traversant une épaisseur x du film organique est donné par la loi de Beer-Lambert :

$$\phi(x) = \phi_0 \exp(-\alpha x)$$

α est le coefficient d'absorption du matériau, exprimé généralement en cm^{-1} . On désigne la densité optique DO par la valeur $\log(\phi_0/\phi)$.

La transmission T , exprimée en général en pourcentage, est définie par la relation suivante :

$$T = \frac{\phi}{\phi_0} = \exp(-DO)$$

I-3 - Les filières technologiques du photovoltaïque

Les progrès dans le domaine de l'énergie photovoltaïque se font à travers plusieurs technologies et sont incessants depuis 1970. Il est à noter que les rendements de conversion présentés dans ce paragraphe constituent les records certifiés (janvier 2008) [1].

I-3-1- La filière silicium

La filière silicium représente actuellement 99% du marché des modules photovoltaïques. Il est l'un des éléments les plus abondants sur Terre, parfaitement stable et non toxique. On trouve plusieurs filières technologiques pour le photovoltaïque silicium, d'une part les cellules à base de silicium massif (monocristallin, polycristallin, rubans) dites de « première génération » et qui constituent à l'heure actuelle l'essentiel des modules photovoltaïques commercialisés et d'autre part la technologie à base de silicium en couches minces.

a-Silicium monocristallin

Il existe deux méthodes par lesquelles il est possible d'obtenir du silicium monocristallin de qualité électronique, mais nécessitant cependant une dépense d'énergie considérable. Le silicium obtenu permet d'obtenir des rendements de conversion records en laboratoire, de l'ordre de 25 % pour des cellules de 4 cm² (Université de New South Wales, Australie) [2,1]. L'inconvénient de cette technologie est le coût prohibitif de production des matériaux.

b- Silicium polycristallin

Le silicium polycristallin est produit par des techniques de croissance qui assurent la formation d'une structure colonnaire avec de gros cristaux (dénommé silicium multicristallin) afin de limiter les effets néfastes des joints de grains. Les rendements de conversion industriels, qui étaient de l'ordre de 8 à 10% avant 1980, sont actuellement de 16 à 17 % pour des (grandes) plaquettes de 200 cm² [3]. Il s'agit de la technologie la plus représentée sur le marché du photovoltaïque car elle allie à la fois des rendements de conversion élevés avec un coût de production faible par rapport à la filière silicium monocristallin.

c- Silicium en couches minces amorphe

Depuis les années 1970, des recherches intensives ont été entreprises pour utiliser du silicium non cristallisé, c'est-à-dire à l'état amorphe. Ce sont les cellules utilisées dans des calculatrices ou des montres dites « solaires ». Le silicium amorphe présente plusieurs avantages, en particulier son fonctionnement possible en intérieur sous faible éclairage contrairement au silicium cristallin, son fort coefficient d'absorption, sa faible consommation énergétique durant le cycle de production et son aptitude à être déposé sur des grandes surfaces (de l'ordre de 1 m^2). Cependant, les cellules photovoltaïques à base de silicium amorphe présentent de faibles rendements (inférieurs à 10 % au niveau industriel) et une diminution assez rapide de leurs performances au cours du temps [3]. L'avenir des couches de silicium amorphe passera probablement par un mélange avec le silicium cristallin. En effet, les hétérostructures à base de silicium amorphe/silicium cristallin présentent des rendements de laboratoire de plus de 21 % et de 16 % en production industrielle.

I-3-2- Cellules couches minces

a- Matériaux à base de tellure de cadmium

Jusqu'à une date récente, il était admis que la filière à base de Sulfure de Cadmium et de Tellure de Cadmium (CdS-CdTe) représentait l'une des approches les plus prometteuses pour le photovoltaïque terrestre. La bande d'énergie interdite de valeur de 1,45 eV du CdTe est idéalement adaptée au spectre solaire [3]. En outre, son très grand coefficient d'absorption fait que la quasi-totalité du spectre est absorbée sur une profondeur de 2 μm . Les résultats sur le rendement de conversion sont très encourageants : près de 11 % sur une surface de 4900 cm^2 par BP Solarex [1]. Cependant, les problèmes d'environnement associés à l'utilisation du Cadmium freinent les tentatives de développement de cette filière.

b- Matériaux à base de séléniure de cuivre indium

Avec un coefficient d'absorption 100 à 1000 fois plus fort que celui du silicium cristallin (dans la gamme de 1,1 à 2,6 eV), le Diséléniure de Cuivre et d'Indium (CIS) est un matériau très prometteur [3]. Ce composé type I-III-VI, a un rendement théorique de l'hétérojonction (n) CdS-(p)CuInSe₂ qui se situe autour de 25

%. Les cellules à base de composés de type $\text{Cu}(\text{Ga},\text{In})(\text{Se},\text{S})_2$ ont récemment atteint des rendements de conversion record de 18,8 % en laboratoire[1]. Malgré les difficultés connues pour maîtriser cette filière à grande échelle, un rendement de 12,8 % a été obtenu sur le plan industriel.

I-3-3- Les cellules multi jonctions III-V

La filière des dispositifs multijonctions, dite «de troisième génération » permet d'accéder aux rendements records dans le domaine de l'énergie photovoltaïque se limite actuellement aux applications spatiales. Cette technologie repose sur l'utilisation de plusieurs cellules de bandes interdites différentes, chacune optimisée pour une partie différente du spectre solaire. Les rendements les plus élevés ont été obtenus avec des structures basées sur des empilements de composés III-V en épitaxie. Ces dispositifs, parfois appelés « tandems » fonctionnent déjà, et permettent d'atteindre un rendement de 32 % avec le système triple-jonction $\text{GaInP}/\text{GaAs}/\text{Ge}$ sous un spectre standard [1]. Grâce à des systèmes de concentrateurs de lumière, permettant de décupler la puissance solaire reçue par la cellule, des rendements de plus de 40 % ont même été obtenus avec cette technologie, ce qui constitue un record absolu en terme de conversion photovoltaïque [4].

I-3-4- Les cellules nanocristallines à colorant

Inspirée par la photosynthèse, l'équipe de Michael Grätzel a développé au début des années 1990 des cellules solaires composées d'un électrolyte, d'un colorant et d'un oxyde semi-conducteur inorganique. Le meilleur rendement certifié et reporté est de 10,4 % pour une cellule de 1 cm^2 , réalisée par la société *Sharp* [1]. Des tests de stabilité effectués montrent que la durée de vie des cellules est de 20 ans en fonctionnement. Cependant, à cause de fuites possibles de l'électrolyte liquide, celui-ci est remplacé par des électrolytes solides pour lesquels les rendements chutent alors à 6,7 % [5].

I-3-5- La filière organique

Si l'effet photovoltaïque a été observé dans les matériaux organiques depuis plus de 30 ans, les premières cellules présentaient des rendements de conversion en

énergie très faibles, de l'ordre de 10^{-5} %. Dès 1978, Merritt prévoyait que les valeurs du rendement pourraient dépasser les 1 % [6], mais ce n'est qu'en 1986 que ce rendement a été atteint avec les travaux de Tang (PCE = 0,95 %). Pendant les années qui suivirent, cette valeur a parfois été reproduite avec des matériaux différents, mais elle n'a jamais été améliorée. Ce n'est que depuis le début du XXI^e siècle que le rendement a recommencé à croître, atteignant 2,5 % avec les travaux publiés par Shaheen [7], 3,6 % avec ceux de Peumans [8] sous éclairement AM1,5 avec une puissance lumineuse de 1000 W/m^2 et enfin 4,2 % avec une double hétérostructure de C_{60} et de phtalocyanine de cuivre [9]. L'équipe de Heeger a même obtenu un rendement de 6,7 % avec des cellules de type «tandem ». Cette valeur reste encore très faible si on la compare aux rendements obtenus avec les autres technologies. Cependant, plusieurs raisons justifient les efforts consentis pour développer la filière organique et qui résident dans les avantages que présentent ces matériaux. En effet, ils peuvent être mis en forme facilement par voie sèche ou voie humide (tournette, jet d'encre) avec des techniques issues de l'industrie de la microélectronique. De plus, les quantités de matériaux utilisées sont relativement faibles, les films ayant des épaisseurs de 100 nm. L'ingénierie moléculaire permet en outre d'adapter les valeurs de la bande interdite et des niveaux d'énergie. Enfin, cette technologie permettrait d'accéder à des modules photovoltaïques flexibles et de grandes surfaces.

II- Les cellules solaires organiques :

II-1 - Historique des cellules photovoltaïques organiques

Malgré les progrès obtenus dans l'amélioration du rendement des cellules solaires organiques, le doute subsistait quant à une future utilisation de ces dispositifs à cause de problèmes tels que la stabilité et la durée de vie des cellules. La commercialisation des premières diodes électroluminescentes à base de matériaux organiques par Pioneer en 1996 a atténué les critiques concernant la stabilité des matériaux organiques et leur capacité à l'inorganique dans certains dispositifs électriques.

Récemment, des rendements de plus de 2,5 % ont été reportés dans des publications et un prototype ayant un rendement de 5 % a été fabriqué en laboratoire.

II-2- Les semi-conducteurs organiques :

Un semi-conducteur organique est un matériau organique possédant les propriétés de conduction des semi-conducteurs inorganiques.

Les semi-conducteurs organiques diffèrent des autres matériaux organiques du fait que leurs molécules possèdent deux types de liaisons, une liaison simple de type π et une liaison double (liaison σ). La liaison π permet une certaine liberté de mouvement des électrons, ce qui est à l'origine du caractère semi-conducteur du matériau.

Pour améliorer la conductivité des semi-conducteurs organiques, ces derniers doivent être dopés. Le dopage des semi-conducteurs organiques peut s'effectuer soit par l'oxydation (dopage n) et réduction (dopage p), soit par le procédé électrochimique.

Les semi-conducteurs organiques sont très utilisés comme couche active pour les dispositifs électroluminescents tels que les diodes électroluminescentes, les transistors à effet de champ et les cellules solaires.

L'avantage d'utilisation des semi-conducteurs organiques revient à la facilité de les élaborer, leur flexibilité, la possibilité de fabriquer des dispositifs sous plusieurs formes et surfaces, mais surtout à leur faible coût de fabrication.

Les semi-conducteurs organiques offrent la possibilité de fabriquer des dispositifs à des basses températures et sous plusieurs formes sur des substrats flexibles comme les plastiques et le papier.

II-2-1- Les systèmes conjugués linéaire

Un système conjugué linéaire est défini comme un système présentant une alternance de liaisons carbone simples (σ) et liaisons doubles ($\sigma+\pi$). Si l'on parle en termes d'orbitales atomiques, c'est l'hybridation des orbitales 2pz du carbone (perpendiculaires à la liaison plane σ) qui forme la liaison π .

Les électrons π jouent un rôle majeur dans les systèmes conjugués puisque leur ionisation est aisée. Au niveau moléculaire, les électrons peuvent être éjectés des plus hauts niveaux électroniques (π) occupés de la molécule (HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital) ou capturés dans les plus bas niveaux électroniques (π^*) inoccupés (LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

La mesure par électrochimie des potentiels d'oxydation et de réduction de la molécule donne la différence d'énergie entre les niveaux HOMO et LUMO. La délocalisation des électrons π confère au système des propriétés de polarisabilité et une rigidité augmentant avec la conjugaison.

En effet, au fur et à mesure de l'allongement de la molécule, l'écart entre chacun des niveaux π (ou π^*) diminue et la différence d'énergie entre les niveaux HOMO et LUMO diminue aussi. Cela explique le déplacement du maximum d'absorption vers le rouge lors de l'augmentation de la conjugaison. A la limite de la chaîne infinie, les orbitales sont si proches qu'elles forment une bande d'énergie. On parle alors de bande de conduction (BC, ensemble des orbitales π^*) et de bande de valence (BV, ensemble des orbitales π) séparées par une bande interdite d'énergie E_g . Le modèle des bandes permet alors d'expliquer les propriétés originales des systèmes conjugués en phase solide.

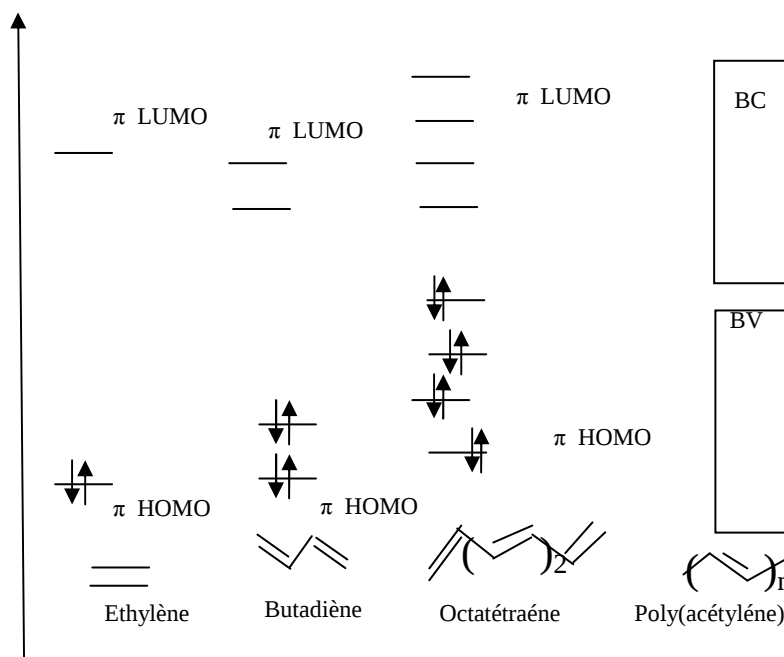


Figure1-2: Evolution du diagramme des bandes en fonction de la longueur de la chaîne

Ainsi, même pour un solide, on appellera niveau HOMO, le niveau haut de la bande de valence et LUMO, le niveau bas de la bande de conduction. La bande interdite du matériau E_g est l'énergie nécessaire pour former une paire électron-trou et sépare ces deux niveaux.

Enfin, 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 .

En première approximation, on peut égaler le gap E_g du matériau à la différence entre le premier potentiel d'oxydation E_{ox_1} et le premier potentiel de réduction E_{red_1} de la molécule, aux énergies de solvation de la molécule sous sa forme oxydée (S^+) et réduite (S^-) selon la relation [5] :

$$E_g = (E_{ox} - E_{red1}) + (s^+ + s^-) \left(1 - \frac{1 - \frac{1}{\epsilon_2}}{1 - \frac{1}{\epsilon_1}}\right)$$

Avec ϵ_1 et ϵ_2 les permittivités diélectriques du solvant et du matériau.

On peut distinguer deux familles de systèmes conjugués linéaires : les polymères et les petites molécules.

Les polymères sont constitués d'un large nombre (10^3) d'unités identiques, liées ensemble par des liaisons covalentes. Ils sont déposés en films minces généralement à partir de leurs solutions.

Les oligomères sont des petits fragments de polymères de longueur définie (2-12 unités). Ils peuvent être solubles ou non, et forment généralement des films minces polycristallins.

Les petites molécules sont complémentaires des polymères. Elles sont généralement déposées par évaporation sous vide.

II-3- Fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques

L'effet photovoltaïque est basé sur la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique. Cette conversion implique un ensemble de processus physiques qui font intervenir plusieurs rendements :

1. Absorption des photons incidents et génération d'excitons ;
2. Diffusion et dissociation des excitons ;
3. Transport et collection de charges.

II-3-1- Absorption des photons incidents et génération d'excitons η_A :

L'absorption de photons dans un solide se traduit par l'apport d'énergie aux électrons du niveau HOMO. La transition vers le niveau LUMO entraîne l'apparition d'un trou qui reste lié à l'électron par interaction électrostatique mutuelle. Le couple électron-trou, électriquement neutre, est alors appelée exciton (Figure I-3). Lorsque les deux charges sont localisées sur la même molécule ou sur la même unité monomère, il est appelé exciton de Frenkel; au contraire, si la distance entre l'électron et le trou correspond à plusieurs unités monomères, c'est un exciton de type Wannier. Dans les matériaux inorganiques, la valeur de l'énergie de liaison des excitons est très faible (14,7 meV pour le silicium) et l'énergie thermique est suffisante, à température ambiante, pour séparer les deux charges liées. Il n'en est pas de même dans les matériaux organiques, puisque les valeurs de cette énergie sont de l'ordre de plusieurs centaines de meV. Il en résulte une difficulté à dissocier les charges qui restent liées à température ambiante. La présence d'un champ électrique local est requise pour que s'exerce une force capable de surpasser l'attraction coulombienne. Pour y parvenir, la présence de deux matériaux avec des niveaux énergétiques différents est nécessaire. L'un est appelé matériau « donneur » (ou de type p) pour la capacité qu'il a à donner un électron, l'autre matériau étant appelé « accepteur » (ou de type n) pour la capacité qu'il a à accepter un ou plusieurs électrons. En outre, la durée de vie τ d'un exciton est de quelques nanosecondes. Faute de dissociation, l'électron rejoint le niveau HOMO en cédant son énergie de manière radiative (photoluminescence) ou non-radiative (chaleur).

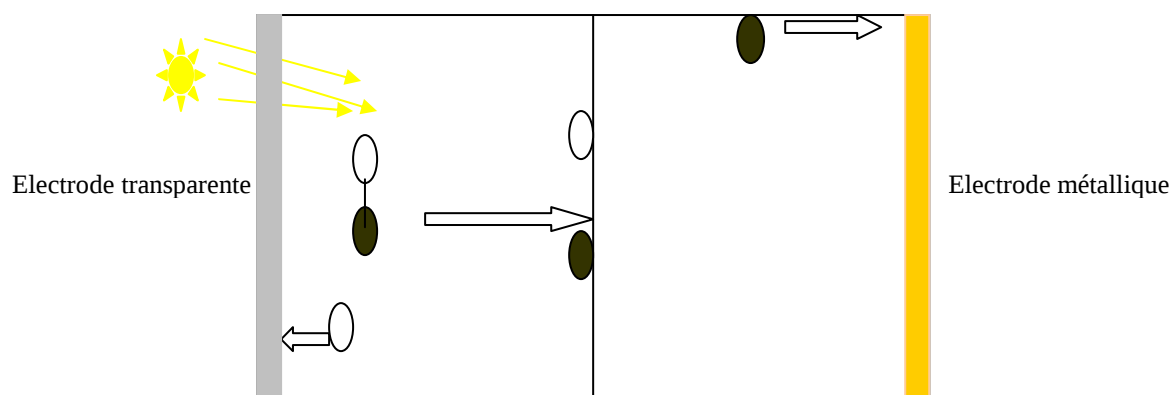


Figure I-3 : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique

II-3-2- Diffusion et dissociation des excitons η_D :

Les excitons ont une durée de vie τ très courte, de l'ordre de quelques nanosecondes. Si rien ne se produit pendant ce temps τ , l'électron et le trou se recombinent et l'énergie de l'exciton se transforme en un nouveau photon ou en chaleur. Il faut donc dissocier les charges liées avant leur recombinaison. Les excitons ne sont pas localisés sur une molécule. Pendant leur durée de vie, ils peuvent diffuser à travers le solide en transportant de l'énergie d'excitation sur une distance L_D plus ou moins grande selon le matériau considéré. Si la valeur de L_D peut atteindre $4\ \mu\text{m}$ dans certains matériaux inorganiques, elle est beaucoup plus courte dans les organiques avec une valeur de $5,5\ \text{nm}$ pour les polythiophènes par exemple [7, 8]. Pour que les excitons puissent atteindre un site de dissociation (la jonction donneur/accepteur), il faut qu'ils soient générés à une distance inférieure à L_D de cette interface.

II-3-3- Transport et collection de charges η_C :

La dernière étape de la conversion photovoltaïque consiste à ramener les charges électriques vers les électrodes. Les propriétés de transport des matériaux organiques ont été discutées par Schott [9]. Pour que cette diffusion soit aisée, les matériaux organiques doivent posséder des mobilités de trous μ_h et d'électrons μ_e les plus grandes possibles. Les valeurs publiées, qui dépendent de la méthode de mesure utilisée, sont de plusieurs ordres de grandeur au-dessous de celles caractéristiques des inorganiques (pour le silicium monocristallin $\mu_e = 1\,500\text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et $\mu_h = 450\text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$). Pour les matériaux organiques, les valeurs les plus grandes, on peut citer celles du pentacène ($\mu_e = 2\text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$) [10] et du poly(3-hexylthiophène) ($\mu_e = 0,7\text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$) [11]. Elles doivent être au moins égales à $10^{-3}\text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pour des épaisseurs de film de 100 nm [12]. De plus, il est important que les valeurs de mobilités soient voisines pour les deux matériaux donneur et accepteur utilisés, de façon que les charges n'arrivent pas plus vite à une des deux électrodes. De manière générale, le transport des charges électriques est amélioré lorsque l'ordre moléculaire augmente, mais également par la purification des matériaux. Les impuretés agissent comme des pièges qui diminuent fortement les mobilités [13].

II-4- Paramètres des cellules photovoltaïques

Une cellule photovoltaïque est caractérisée par un rendement de conversion η , une tension à circuit ouvert V_{CO} , un courant de court-circuit I_{CC} et un facteur de forme FF . Les caractéristiques courant- tension sont utilisées pour déterminer ces paramètres.

II-4-1- Caractéristique courant tension et schéma équivalent

Les performances d'une cellule solaire photovoltaïques sont caractérisées par un certain nombre de paramètres, extrait de la caractéristique courant- tension:

a- Courant de court-circuit I_{CC}

Il s'agit du courant obtenu en court-circuitant les bornes de la cellule. Il croît linéairement avec l'intensité d'illumination de la cellule et dépend de la surface

éclairée, de la longueur d'onde du rayonnement, de la mobilité des porteurs et de la température.

b- Tension à circuit ouvert, V_{CO}

La tension à circuit ouvert est obtenue quand le courant qui traverse la cellule est nul.

Elle dépend de la barrière d'énergie et de la résistance shunt. Elle décroît avec la température et varie peu avec l'intensité lumineuse.

c- Facteur de forme, FF

La puissance fournie au circuit extérieur par une cellule photovoltaïque sous éclairement dépend de la résistance de charge (résistance externe placée aux bornes de la cellule). Cette puissance est maximale (notée P_{max}) pour un point de fonctionnement $P_M (I_M, V_M)$ de la courbe courant -tension (courants compris entre 0 et I_{CC} et tension comprise entre 0 et V_{CO}). Ce point P_M est obtenu en modifiant la valeur de la résistance externe quand l'aire du rectangle défini par les axes Ox , Oy et les droites $x = I_M$ et $y = V_M$ passe par un maximum. Il est défini par la relation suivante :

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

d- Le rendement η :

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

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF I_{cc} V_{co}}{P_{in}}$$

Ce rendement peut être amélioré en augmentant le facteur de forme, le courant de court-circuit et la tension à circuit ouvert.

II-4-2- Le circuit équivalent

a- Cas d'une cellule idéale

Si l'on considère le cas simple d'une cellule idéale à jonction donneur-accepteur soumise à un flux lumineux, celle-ci fonctionne comme un générateur de courant. Son schéma équivalent (Figure I-4) est représenté par une diode idéale montée en parallèle avec une source de courant. R_s est une résistance série liée à la résistivité volumique et à l'impédance des électrodes et des matériaux. La pente de la courbe $I(V)$ au point V_{co} représente l'inverse de la résistance série ($1/R_s$). R_{sh} est une résistance shunt liée aux effets de bord et aux recombinaisons volumiques. La pente de la courbe $I(V)$ au point I_{CC} représente l'inverse de la résistance shunt ($1/R_{sh}$). En général, la valeur de R_{sh} est plus grande que celle de R_s d'au moins un ordre de grandeur. Pour minimiser les pertes, il faut diminuer R_s et augmenter R_{sh} . Le cas idéal est représenté par R_{sh} égale à l'infini et R_s égale à zéro [14].

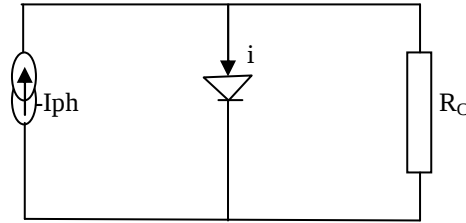


Figure I-4 : circuit électrique équivalent d'une cellule solaire idéale sous éclairage.

b- Cas d'une cellule réelle :

Dans une cellule solaire réelle, les résistances de contact dues à la résistivité des matériaux des électrodes et les interfaces métal/matériau organique, les pertes ohmiques dues à la résistivité des électrodes génèrent une résistance R_s qui s'associe au schéma électrique d'une cellule solaire en série avec la résistance de charge R_c .

Le courant qui traverse la résistance de charge R_c s'écrit alors:

$$I = I_{ph} - I_s \left[\exp\left(\frac{q(v + R_s I')}{KT}\right) - 1 \right]$$

Où $I' = i - I_{ph}$, I_s est le courant de saturation de la jonction et I_{ph} est un courant inverse proportionnel à la lumière incidente.

II-4-3- Structure des cellules solaires organiques :

a- structure monocouche (jonction Schottky) :

Ces structures sont formées d'un polymère conjugué unique déposé entre deux électrodes : un métal et un semi-conducteur transparent ou TCO (transparent conducting oxide). Le schéma de ce type de structure est représenté à la figure I-5. Un des contacts métal/ matériau organique présente un comportement ohmique, l'autre un comportement rectifiant. Le champ électrique généré à l'interface bloquante, forme une barrière de potentiel qui est responsable de la dissociation des excitons. Des travaux ont d'abord été menés sur le polythiophène et ses dérivés [15,16], sans grand succès (rendements inférieurs à 0,001 %). L'intérêt s'est ensuite orienté vers le poly(p-phenylène vinylène) [17] avec des structures ITO/PPV/Al présentant une tension de circuit ouvert de 1,3 V. Cependant, les performances de ce type de cellules restent très faibles. En effet, l'hétérogénéité de la distribution des dopants et leur accumulation à l'interface métal/polymère contribue à la décroissance du rendement [18,19]. Enfin, si l'exciton est créé près de l'interface ohmique, il doit traverser toute l'épaisseur du matériau pour atteindre le site de dissociation.

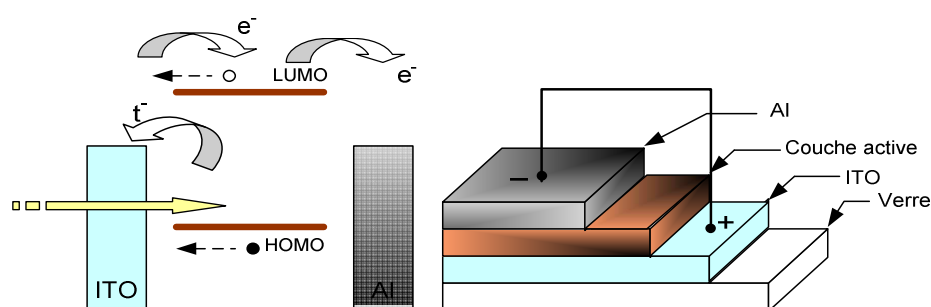


Figure1-5: exemple de structure d'une cellule solaire organique type Schottky et son diagramme de bandes d'énergie.

Pour augmenter l'efficacité des cellules photovoltaïques monocouches, on fait appel au dopage de la couche active afin d'améliorer sa conductivité et par conséquent l'augmentation du rendement de la cellule.

b - Structures bicouches (jonction p-n) :

Cette structure est composée de deux matériaux de natures différentes (donneur et accepteur d'électrons) mis en contact entre deux électrodes (Figure I-6). Dans ce cas, les interfaces donneur/anode et accepteur/cathode sont ohmiques, donc la dissociation des excitons peut être attribuée à l'interface donneur/accepteur. Ces structures ont été développées au début des années 1990 par plusieurs équipes, dont celle de A.J. Heeger à Santa Barbara et les études menées ont démontré l'existence d'un processus de transfert d'électrons photoinduits ultra-rapide entre un polymère conjugué et le C_{60} [20,21]. Ces travaux portaient sur la structure MEH-PPV/ C_{60} avec des rendements très faibles de l'ordre de 0,05%. Ces structures ont ensuite été étudiées en modifiant la nature du donneur et de l'accepteur, et des rendements de l'ordre de 1,5 % ont été obtenus [22,23]. Un des inconvénients de cette structure bicouche est que seuls les 10-20 nm 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 des excitons limitée. Le mélange du donneur et de l'accepteur a donc ensuite été envisagé pour essayer d'optimiser ces paramètres.

L'équipe de Forrest [24] a notamment développée des cellules à base de CuPc et de C_{60} atteignant un rendement record de 5,7 % pour ce type de cellules.

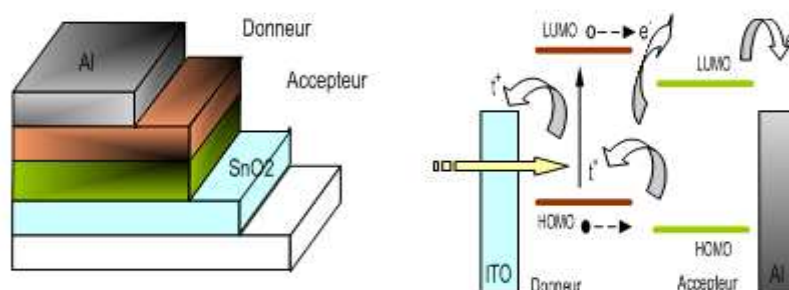


Figure I-6- exemple de structure d'une cellule solaire organique type bicouche et son diagramme de bandes d'énergie.

Pour améliorer les rendements des structures bicouches, on se doit augmenter les épaisseurs des régions actives en utilisant des matériaux de plus grande pureté et de concevoir de nouvelles structures de cellules.

c- Structure de type hétérojonction en volume

Dans cette structure, la couche active est constituée d'un mélange physique entre le donneur et l'accepteur d'électrons (Figure I-7). Ce type de cellules permet de multiplier les zones interfaciales entre le matériau donneur et le matériau accepteur et de réduire ainsi les problèmes de pertes par recombinaison des excitons générés loin de l'interface. Cette structure a été développée parallèlement par les équipes de A. Heeger et R. Friend en 1995 [25,26], qui ont utilisé comme couche active un mélange de MEH-PPV comme donneur et du CN-PPV comme accepteur avec un rendement énergétique de 0,9%. Par la suite, en utilisant le copolymère M₃EH-PPV comme donneur et le CN-Ether-PPV comme accepteur, Breeze et al.[27] ont obtenu un rendement énergétique de 0,6 % mais ont multiplié par cinq le rendement quantique externe maximal avec une valeur de 2,4 %. D'autres études sur le même système ont montré des rendements de conversion énergétique de 1,7 % après optimisation par recuit thermique [28] ce qui constitue le record pour des cellules à base de mélanges polymère-polymère.

A partir de 1995, de nombreux travaux ont porté sur le mélange de dérivés du PPV avec du C₆₀ comme accepteur mais ce n'est qu'en 2001 qu'un rendement de 2,5 % [29] a été obtenu à Linz (Autriche) dans le groupe de N. Sariciftci. En remplaçant le C₆₀ par un de ses dérivés appelé PCBM, présentant une meilleure solubilité et formant de plus petites cristallites, les rendements ont progressivement augmenté pour atteindre 3 % en 2003 avec le système MDMO-PPV/PCBM [30] .

D'autre part, l'équipe de O.Inganls en Suède a montré, à la fin des années 1990, l'intérêt des mélanges polythiophène/C60 [31,32]. En effet le polythiophène a la capacité d'absorber plus de photons dans l'infrarouge que les dérivés du PPV. Depuis, le mélange de poly(3-hexylthiophène) régiorégulier comme donneur et de PCBM comme accepteur a été la base de très nombreuses études[33,34,35]. Une très grande importance a été accordée au contrôle de la morphologie des films, en jouant

notamment sur le choix des solvants et les recuits thermiques. Un rendement de l'ordre de 5 % a été obtenu par l'équipe de A. Heeger en 2005 avec une cellule de structure ITO/PEDOT-PSS/P3HT:PCBM/Al, ce qui constitue un record pour les structures à hétérojonction en volume [36]. Depuis, les rendements stagnent et peinent à dépasser ou même reproduire la valeur 5 %, ceci étant dû notamment aux tensions de circuit ouvert (V_{co}) qui plafonnent à 0,7 V. Pourtant, une étude assez récente a démontré que le système P3HT : PCBM avait un potentiel de 10 % en termes de rendement à condition de pouvoir adapter les niveaux énergétiques des espèces tout en conservant leurs propriétés électroniques [37]. Pour contourner ces problèmes, des travaux rapportent le remplacement du PCBM par d'autres accepteurs d'électrons mais les meilleurs rendements obtenus sont de l'ordre de 0,45 % [34,35]. L'autre facteur limitant pour le système P3HT : PCBM est la faible absorption du P3HT dans l'infrarouge, qui a pour conséquence la perte d'une partie du rayonnement solaire. Des copolymères de bande interdite de faible énergie, dits « low band-gap » ont été testés comme substituant du P3HT [36,41] mais les rendements sont jusqu'à présent décevants avec un maximum de 3,2 % pour un mélange PCPDTBT/PCBM [42].

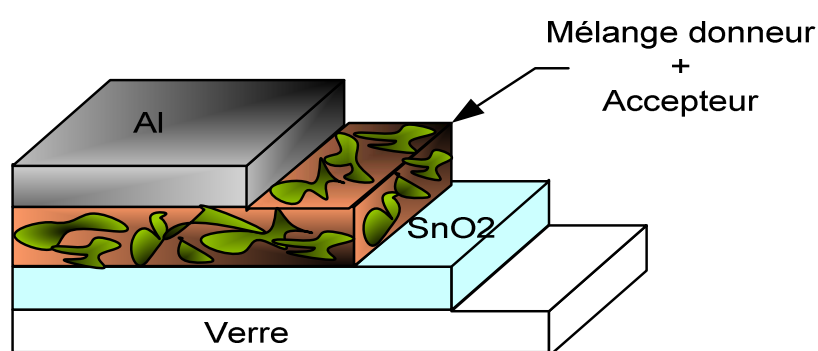


Figure 1-7 : exemple de structure d'une cellule solaire organique à réseau interpénétré.

III- Etat de l'art

III-1- les cellules à base de petites molécules :

Les phtalocyanines ont été largement utilisées dans la réalisation des cellules PV. A l'état oxydé, elles sont des transporteurs de trous indépendamment de la nature de l'ion métallique inséré ($M = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Al}, \text{Cl}$). Les phtalocyanines (Pc) ont un fort coefficient d'absorption (10^5 cm^{-1}) dans une large région du domaine visible. Des films de quelques dizaines de nanomètre d'épaisseur absorbent 50 à 70 % de la lumière incidente. La figure I-8 présente la structure chimique des phtalocyanines et de mérocyanine.

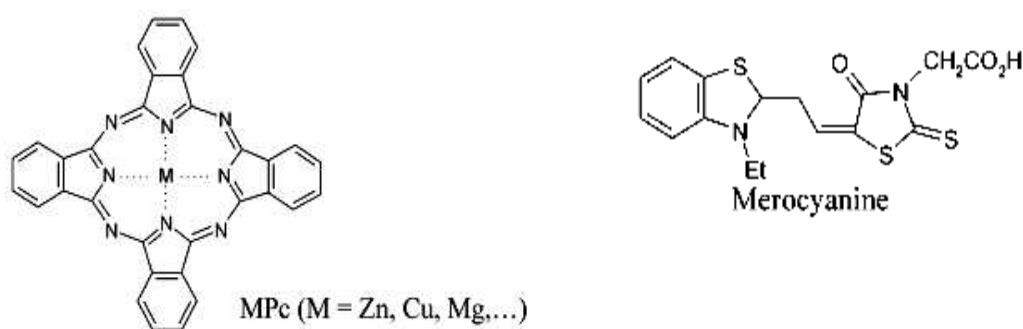


Figure I-8 : structure chimique des phtalocyanines et de mérocyanine.

A.K.Ghosh et al. [43] ont réalisé une cellule monocouche Al / MgPc / Ag dont le rendement de conversion est d'environ 0.01% sous une incidence monochromatique (690 nm). Le phtalocyanine de magnésium a ensuite été remplacé par la merocyanine et une nette augmentation du rendement a été enregistré (1%). Cette même couche est par la suite remplacée par phtalocyanines de zinc et de chloro-aluminium, ceci donne des rendements de conversion très faibles compris entre 10^{-2} % et 10^{-3} %.

Dans ce type de cellules, le rendement de conversion est généralement inférieur à 0.1%.

Des études sont principalement consacrées aux couples Pc:C60 en réseau interpénétré. Un film composite de ZnPc :C60 avec une proportion en masse 1 :1 a été inséré entre le donneur (ZnPc) et l'accepteur (MPP) dans la structure

ITO/MPP/ZnPc/Au afin d'accroître l'efficacité de la zone active pour la dissociation des excitons. Un rendement de 1.0⁵ % a été obtenu.

Un rendement de 2.4% est publié par Peunans et Forrest à partir de la structure ITO/PEDOT/CuPc /PTCBI/BcP/Al.

En substituant le PEDOT par le C60, le rendement est amélioré à 3.6%.

III-2- Les cellules solaires à base de polymères :

Les trois familles de polymères utilisés pour l'application photovoltaïque sont : les PPV poly(p-phénylène vinylène), PT (le poly-thiophène) et PF (le poly fluorène).

a- Le poly (p-phénylène vinylène) PPV :

En raison de ses propriétés de fluorescence, le PPV a été d'abord utilisé dans les diodes organiques électroluminescentes. Par la suite, des études de cellules photovoltaïques de structure ITO/PPV/Al ont montré un rendement de conversion de 0,1 %. Cette cellule a été aussi caractérisée pour de faibles intensités lumineuses. Sous un éclairement de 0,23 mW/cm², en tenant compte de la réflexion, un rendement de conversion de 0,07 % a été obtenu.

Les faibles performances obtenues avec la structure ITO/PPV/Al sont principalement dues à la faible mobilité des trous dans le PPV.

La découverte du transfert de charges entre le polymère conjugué et le C60 a permis d'élaborer et d'étudier des cellules photovoltaïques basées sur ces deux matériaux suivant différentes configurations.

Une cellule avec la structure ITO/MEH-PPV/C60/Au a été réalisée et caractérisée par N.S. Sariciftci et al. Un rendement de conversion de 0,04 % sous illumination monochromatique à 514 nm avec une intensité de 1 mW/cm² a été obtenu.

La configuration hétérojonction en volume, appelée aussi réseau interpénétré, a été introduite par G. Yu en 1995. Une cellule photovoltaïque a ainsi été réalisée à partir d'un mélange de MEH-PPV et de C60. Cette cellule a fourni un rendement de

conversion très significatif de 2,9 % sous un éclairement monochromatique d'intensité 20 mW/cm^2 .

Une étude similaire a été faite en substituant le C60 par son dérivé PCBM, dont la solubilité est meilleure. Cependant, le rendement de conversion obtenu est médiocre (de l'ordre de $10^{-3} \%$).

Les cellules à base du réseau interpénétré MDMO-PPV : PCBM ont fait l'objet de nombreux travaux. Le rendement de conversion maximal obtenu avec cette structure est de l'ordre de 2,5 % sous illumination AM 1,5.

D'autres accepteurs ont été testés avec le MEH-PPV dans la configuration hétérojonction en volume, tels que CN-PPV et PPEI. Les performances obtenues sont peu significatives, le rendement étant inférieur à $10^{-3} \%$.

Le poly (p-phénylène vinylène) ou PPV a été à l'origine utilisé comme film actif dans les diodes organiques électroluminescentes. Ce polymère conjugué (Figure I-9), présente également un caractère photoconducteur s'il forme un contact rectifiant avec l'une des électrodes métalliques.

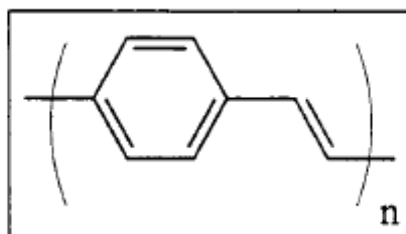


Figure I- 9 : structure chimique du poly(p-phénylène vinylène) ou PPV.

Des structures ITO/PPV/Al pour lesquelles le contact rectifiant se situe à l'interface Al/PPV ont été réalisées par S.Kargl. Le rendement de conversion donné tient compte des pertes de lumière liées à la réflexion et il est estimé à 0,1 %.

Cette cellule a également été caractérisée par H. Antoniadis pour de faibles intensités lumineuses. Sous un éclairement de $0,23 \text{ mW.cm}^2$, tenant compte de la réflexion, un rendement de conversion de 0,07 % a été obtenu.

Les principales limitations de cette configuration sont la recombinaison des charges est la conduction d'une seule des deux espèces électroniques. Comme la majorité des polymères, le PPV est de type p et transporte les trous.

La cellule ITO/PPV/Al a donc été modifiée pour palier ces défauts. Une solution, mise en oeuvre, consiste à mélanger deux espèces de caractère différent. Le MEH-PPV joue le rôle de donneur et le fullerène C_{60} , ou l'un de ses dérivés fonctionnalisés pour être plus solubles, celui de l'accepteur. Leur structure est schématisée par la Figure I 10

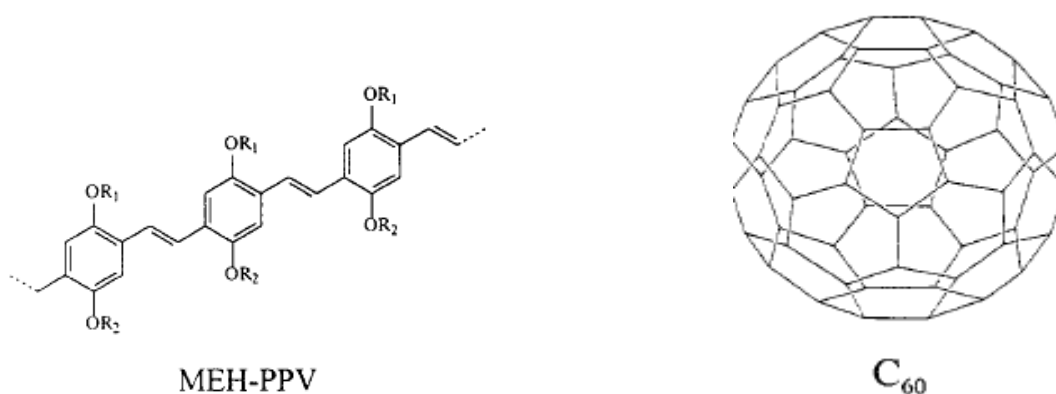


Figure I-10 : structure chimique de MEH-PPV et du fullerène C_{60}

Le film composite favorise la proximité des deux éléments et multiplie les interfaces entre donneurs et accepteurs. Les charges générées sont ainsi très proches d'un site de séparation. Le transfert est donc près de 1000 fois plus rapide que tout autre phénomène concurrent comme la recombinaison, qu'elle soit radiative ou non.

La continuité des deux réseaux assure ensuite le transport des électrons et des trous vers les électrodes. Pour une longueur d'onde de 430 nm et un éclairement de 20 $mW.cm^2$, un rendement de collection de 29 % (électrons/photons) et un rendement de conversion de 2,9 % ont été mesurés avec une cellule Ca/MEH-PPV : [6,6] PCBM (1 : 4)/ITO. Le PCBM est un dérivé du C_{60} plus soluble. Dans les mêmes conditions, le rendement de conversion d'une structure ne contenant que du MEH-PPV ne dépasse pas 3×10^{-2} %.

Cette structure dite de type réseaux interpénétrés a été reprise avec d'autres composés organiques de type n comme le CN-PPV qui est un PPV sur lequel ont été ajoutés des groupes cyanos CN. Sous une élimination de 20 mW.cm² à 430 nm, le rendement de conversion photovoltaïque est égal à 0,25 %.

b- Les polythiophènes :

Les dérivés du polythiophènes PT ont été aussi largement utilisés dans les dispositifs photovoltaïques avec différentes configurations. La figure I-11 donne la structure de certains matériaux à base de PT utilisés dans les cellules PV.

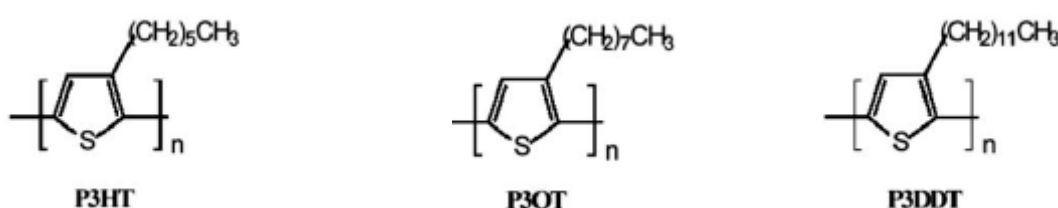


Figure I-11 : Structures chimiques de quelques dérivés du polythiophène.

Les polythiophènes sont largement utilisés pour les cellules solaires organiques. La fonctionnalisation des monomères qui constituent les chaînes polymères conditionne ses propriétés finales telles que sa largeur de la bande interdite et sa solubilité, par conséquent une large variété de dérivés de polythiophènes sont synthétisées et utilisés comme couches actives pour les cellules photovoltaïques organiques (OPV).

Un rendement de 3,85% est, depuis, obtenu pour une cellule constituée d'un mélange de poly (3-hexylthiophène) P3HT comme matériau donneur d'électrons et une dérivée de fullerène (C60) comme accepteur. Un rendement de 3,5% est aussi publié par Padinguer et al [49] pour une même structure.

La première raison pour l'utilisation des mélanges des dérivées des polythiophènes et fullerènes P3AT : PCBM pour les OPV est le transfert ultrarapide des électrons photoinduits du P3AT au PCBM découvert d'abord par Sacricitci.

En 2003, les chercheurs de Linz ont montré que le rendement de cellules composées d'un mélange interpénétré de poly (3-hexyl-thiophene) (P3HT) et de PCBM dépasse les rendements des cellules composées d'un dérivé de

polyphénylvinylène et de PCBM. Dès lors l'utilisation du P3HT en tant que polymère conjugué donneur dans les mélanges interpénétrés va se généraliser dans la communauté sur les cellules photovoltaïques organiques.

La recherche sur les mélanges interpénétrés continue et F. Padinger [43] a montré qu'il est possible d'augmenter le rendement jusqu'à 3,5% en combinant des cycles de recuits et l'application d'une polarisation électrique sur les couches de mélanges interpénétrés P3HT:PCBM. Par la suite, de nombreux travaux concernant l'optimisation de la morphologie des mélanges interpénétrés P3HT:PCBM vont être réalisés. Ces travaux montrent que les paramètres les plus importants sont le recuit thermique, le choix du solvant et le rapport massique. Nous citerons en particulier des travaux datant de 2005 effectués par des chercheurs de l'université de Californie à Los Angeles (UCLA) [44] et de l'Université de Californie à Santa Barbara (UCSB) [31] qui ont annoncé des rendements de conversion externes de 5% et aussi ceux des chercheurs de l'université de Wake Forest qui ont atteint les 6% en 2007 [46, 47] avec des mélanges interpénétrés P3HT:PCBM. Par ailleurs, les travaux des chercheurs de l'Imperial College London [48] ont montré que la régiorégularité du P3HT pouvait améliorer les propriétés de transport de charges dans les mélanges interpénétrés P3HT:PCBM.

Chapitre II

Amélioration des cellules solaires organiques

On s'attend à ce que la consommation d'énergie globale annuelle du monde augmente du niveau actuel du térawatt ~ 13 (TW) à 30–50 TW d'ici 2050 [49]. Afin de répondre à cette énorme future demande, on doit considérer les proportions futures des approvisionnements entre diverses sources d'énergie et leurs effets sur le réchauffement de la planète. Parmi les diverses sources d'énergies renouvelables, telles qu'hydro-électrique, énergie géothermique, éolienne, solaire et de biomasse, l'énergie solaire avec un potentiel global de 1.2×10^5 TW arrivant sur terre peut être la seule source d'énergie renouvelable dont la capacité peut satisfaire une grande partie de futures demandes énergétiques [49].

Bien qu'il y ait diverses approches pour utiliser l'énergie solaire, telles que solaire thermique, l'énergie photovoltaïque (PV) permet la production d'électricité, propre et viable, tout en réduisant au minimum les effets néfastes à l'environnement, en réduisant les émissions atmosphériques.

I- Avantages et limitations des cellules organiques :

Parmi les divers types de cellules solaires, les cellules solaires organiques ouvrent une excellente occasion pour la production et l'exploitation de l'énergie solaire. Les cellules solaires organiques sont devenues un centre d'intérêt pour la recherche dû à leur potentiel pour le faible prix de fabrication, la réalisation sur grandes surfaces, la flexibilité...

L'avantage de la technologie photovoltaïque organique est que les matières organiques utilisées sont peu coûteuses, elles présentent des coefficients d'absorption optique très élevés, elles sont réalisées à basses températures, ce qui les rend compatibles avec les substrats en plastique. En raison du potentiel pour la fabrication industrielle de modules à base de cellules solaires organiques, le photovoltaïque organique peut être considéré au niveau industriel comme une technologie

d'émergence, exigeant moins d'investissement que les techniques de fabrication pour les dispositifs basés sur le Silicium.

En semi-conducteurs organiques, l'absorption de la lumière produit toujours une paire d'électron-trou très liée (Exciton de Frenkel), plutôt que des paires d'électron-trou libres comme en matériaux inorganiques. Ceci se produit parce que les matières organiques ont typiquement une faible constante diélectrique (en général 2- 4) et les excitons sont localisés sur les molécules par des forces intermoléculaires faibles [50].

Le faible rendement dans les dispositifs photovoltaïques organiques monocouche est dû au fait que la dissociation des excitons exige une énergie plus haute que l'énergie thermique à température ambiante [51]. En outre, la longueur de diffusion des excitons montre une grande fluctuation, s'étendant de 5 à 20 nanomètres, beaucoup plus courte que l'épaisseur de la couche active des cellules solaires organiques [52,53]. L'ouverture principale de la recherche dans les cellules solaires organiques est venue en 1986 quand Tang a rapporté un rendement de conversion en puissance d'environ de 1% pour un dispositif photovoltaïque organique à hétérojonction, se composant d'un donneur d'électrons et d'une couche d'accepteur d'électron [54]. Ce concept d'hétérojonction est le principe fondamental des cellules organiques actuelles pour surmonter les inconvénients de la recombinaison des excitons.

L'avancée significative en cellules solaires organiques a été rapportée en 1992 par Heeger *et al* [55, 56], qui ont présenté l'hétérojonction en volume (BHJ) mélangeant ensemble un polymère conjugué comme matériau donneur et le fullerène (ou ses dérivés) comme matériau accepteur. Depuis lors, la production de cellules solaires à base de polymères : fullerène en BHJ a amélioré rapidement la dissociation des excitons pour augmenter les rendements (Konarka à 5,2% et Plextronics 5,4%) [57, 58]. Cependant, le rendement global des cellules solaires à base de polymère : fullerène en BHJ n'est pas encore assez haut pour des opportunités commerciales.

Les inconvénients actuels d'utilisation des polymères dans les cellules solaires sont la largeur de la bande d'absorption étroite des polymères aussi bien que la faible

stabilité des dispositifs. Un certain nombre de questions clés doivent être surmontées afin d'optimiser la performance globale des dispositifs photovoltaïques organiques, en particulier, le courant de court-circuit I_{cc} doit augmenter par l'amélioration de l'absorption des polymères dans l'infrarouge (IR), l'utilisation de polymères à faible bande interdite comme matériau donneur et/ou en améliorant la mobilité ainsi que collection des porteurs de charge [59]. Par exemple, un polymère organique dont la bande interdite est plus grande que 1,9 eV, ne couvre que 24% du flux solaire global, alors qu'un polymère de bande interdite de 1,1 eV peut couvrir ~63% du flux solaire AM1.5G. Une autre approche pour améliorer le courant de court-circuit dans les dispositifs photovoltaïques à base de polymère : fullerène BHJ est le traitement de l'interface et de la surface des électrodes, comme les traitements à plasma de la surface de l'anode [60] ou en insérant une couche bloqueur d'électron/injection des trous entre l'anode et la couche active [61]. L'architecture de multi-jonctions pourrait être une approche efficace pour améliorer l'efficacité des cellules solaires organiques [62,63].

En conclusion, la dégradation du dispositif devrait être adressée en termes de conception du dispositif, construction des matériaux et une méthode améliorée d'encapsulation [64].

II- Facteurs limitant le rendement dans les dispositifs photovoltaïques organiques

II -1- Génération des excitons

Dans les matériaux polymères, l'absorption optique efficace peut être due à leur coefficient d'absorption optique élevé (10^5 cm^{-1}) au maximum de leur spectre d'absorption.

En conséquence, seulement quelques cent nanomètres d'épaisseur de la couche active sont exigés pour l'absorption de la majorité de lumière à longueur d'onde maximale de l'absorption. Cependant, une largeur de bande d'absorption relativement étroite pour des polymères limite l'efficacité de ces dispositifs. En outre, l'absorption par

l'accepteur est pratiquement nulle (longueur d'onde de leur pic d'absorption supérieure à 300 nanomètre) [65]. Par exemple, la figure II-1 montre la bande d'absorption étroite de la couche active à base de P3HT : PCBM en hétérojonction en volume.

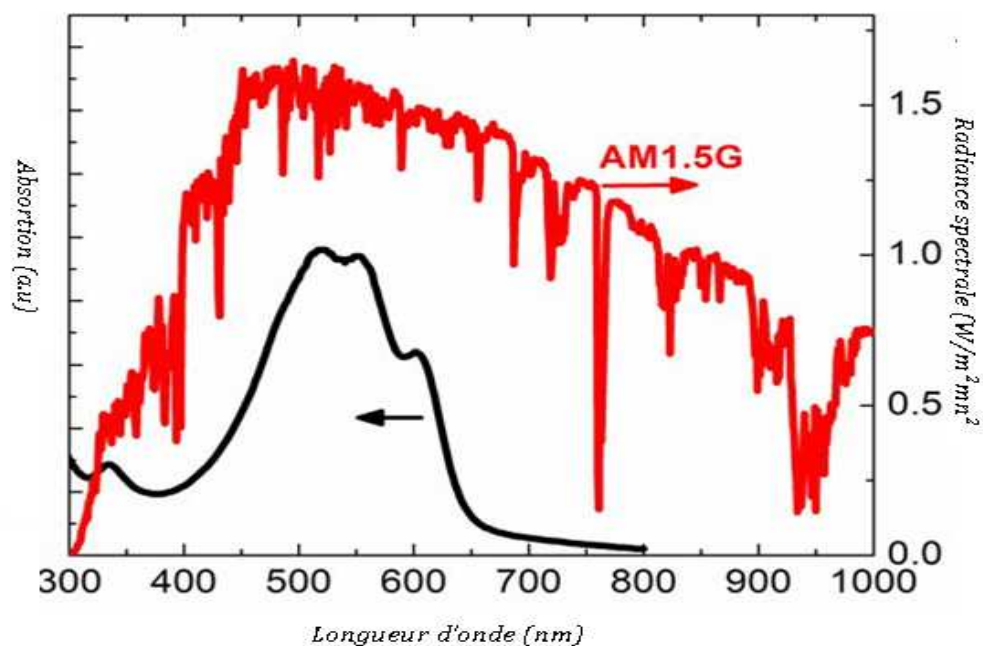


Figure II- 1: Spectre d'absorption du mélange P3HT: PCBM (après recuit à 160°C pendant 30 minutes) et le spectre AM1.5 [65].

Vu le flux de photons provenant du soleil sur la surface terrestre sous AM1.5G normalisé avec une intensité de 100 mW/cm^2 , seulement $\sim 19\%$ peuvent être absorbés par les matériaux donneurs qui ont un gap supérieur à 1,9 eV (absorption dans les longueurs d'ondes inférieures à 650 nanomètres). Ceci produit, dans ce cas, une limite supérieure de la densité de courant de court-circuit J_{cc} à $13,2 \text{ mA/cm}^2$. Cependant, la nouvelle chimie synthétique sur les polymères de faible gap a pu surmonter les limitations en technologie photovoltaïque organique actuelle en augmentant l'absorption optique [66]. Par exemple, l'élargissement de l'absorbance des polymères à 900 nanomètres (1,4 eV) va augmenter

l'absorption des photons disponibles de $\sim 49\%$, fournissant une densité de courant de court-circuit J_{cc} maximum de $33,7 \text{ mA/cm}^2$.

Longueur d'onde (nm)	Absorption maximale	Densité de courant
500	9,4	6,5
550	14	9,7
600	19	13,2
650	24,3	16,8
700	29,6	20,4
750	34,7	23,9
800	39,5	27,2
900	48,8	33,7

Tableau II-1 : Densité du courant de court circuit en fonction de la longueur d'onde au maximum du spectre d'absorption [66].

II -2- Diffusion et dissociation des excitons :

Bien que l'absorption optique puisse être augmentée avec le coefficient d'absorption ($1/\alpha$), il y a un compromis inévitable entre cette absorption optique et la longueur de diffusion des excitons (L_D) du fait que cette dernière qui caractérise la largeur efficace de la zone active du film à l'interface donneur/accepteur est en général beaucoup plus faible que $1/\alpha$. Cela signifie que les excitons photogénérés ne peuvent pas efficacement atteindre une interface donneur/accepteur pour la dissociation en porteurs de charge libres. Pour les polymères conjugués, L_D est inférieure à 20 nanomètres [52,53]. Pour une longueur de diffusion L_D si courte dans la plupart des

polymères, une nanostructure soigneusement arrangée est exigée pour la diffusion et la dissociation des excitons dans une couche active de BHJ. Dans une cellule solaire à base de P3HT : PCBM BHJ, beaucoup de paramètres sont à considérer pour commander le nanostructure de la couche active, telle que la régiorégularité de P3HT [48], la longueur de conjugaison et de multidispersion de P3HT [68], le taux d'évaporation du solvant utilisé [44], le rapport de poids de P3HT : PCBM [70], et les conditions de recuit (température, temps, atmosphère) [71]. Si ces conditions sont bien choisies, une jonction interpénétrée auto-assemblée de donneur-accepteur peut être effectivement formée à l'échelle nanométrique [72]. Cette séparation de phase du système de deux composants se produit à l'échelle nanométrique, il peut mener à la diffusion et à la dissociation efficaces des excitons photogénérés aux interfaces distribuées et fournir des voies continues pour le transport et la collection des électrons et de trous par la percolation.

II -3- Transport des porteurs de charge

Tandis que l'augmentation de $1/\alpha$ peut être limitée par la longueur de diffusion des porteurs L_D dans les polymères, la faible mobilité des porteurs de charge dans les polymères peut être un autre facteur limitatif de rendement des piles solaires en polymère : fullerène en BHJ. Dans le film P3HT: PCBM thermiquement recuit (croissance rapide et 1:1 % poids), on a rapporté que la mobilité des électrons et des trous sont seulement de 3×10^{-7} et $\sim 1.5 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, respectivement [73]. En raison de la basse mobilité des électrons et des trous, l'épaisseur de la couche active est limitée juste à 100 nanomètres, menant à une absorption limitée seulement à $\sim 60\%$ de la lumière incidente au maximum d'absorption. Cependant, il a été rapporté que la mobilité des trous dans le mélange peut être améliorée jusqu'à $\sim 5 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ en variant la durée de solidification du mélange P3HT : PCBM, en utilisant un solvant à haut point d'ébullition [74]. Typiquement les films de P3HT sont amorphes, mais P3HT a un degré beaucoup plus élevé de structure cristalline que d'autres polymères dûs à l'auto-organisation de P3HT dans une structure lamellaire avec des feuilles

conjuguées bidimensionnelles formées par l'empilement interchaines π - π . Selon les conditions de traitement, les lamelles peuvent adopter deux différentes orientations (planaire ou penchée) et les mobilités diffèrent d'un facteur de plus de 100 [75]. Dans un mélange P3HT : PCBM déposé par le processus de croissance lente, la formation efficace de la structure commandée auto-organisée peut contribuer à l'augmentation de la mobilité des trous [69]. En raison de cette mobilité de trous accrue, une couche active plus épaisse peut être fabriquée (jusqu'à ~300 nanomètres) menant à une plus grande efficacité de collection optique, ce qui augmente par suite la densité de courant court circuit J_{cc} .

II -4- Collection des électrons à la cathode

L'optimisation des électrodes est un autre défi important à surmonter pour les dispositifs photovoltaïques organiques. Généralement, une cathode bicouche est constituée d'un métal de faible travail de sortie (Ca, Ba, Mg) ou d'une couche mince interfaciale encapsulée avec de l'Al, comme Ca/Al et LiF/Al. Le faible travail de sortie des électrodes est principalement responsable de l'extraction optimale de charges et du contact ohmique avec la couche active [76]. Cependant, la nature de l'interface du polymère/métal à faible travail de sortie est sensible aux paramètres des matériaux et de dépôt de l'électrode. Des défauts provenant des réactions chimiques et de l'inter diffusion à l'interface peuvent créer des barrières ou décaler le niveau de Fermi des électrodes, menant à l'abaissement de la tension à circuit ouvert (V_{co}) et affectant de manière significative la stabilité du dispositif.

II -5- La collection de trous à l'anode

Pour le contact de l'anode, une faible perte optique et une faible résistance série est une question importante. Bien qu'une anode ITO/PEDOT : PSS est très utilisée dans piles solaires à base de P3HT : PCBM en BHJ, dues à un contact ohmique avec la couche active et à sa haute transparence, quelques questions devraient être considérées pour la haute performance et la stabilité des cellules, telle que le compromis entre la

transmittance et la résistance de l'ITO à sa gravure, du fait de la nature acide forte de PEDOT : PSS [77].

Quoique l'ITO soit probablement le plus réussi des TCOs, un autre inconvénient avec l'ITO comme TCO est que l'indium est un élément relativement rare. Basé sur le contenu de l'indium en stock de minerai de zinc, les réserves prévues sont seulement approximativement de 6000 tonnes de l'indium économiquement viable ; il y a seulement 13 années d'approvisionnement en indium avec le taux de consommation actuelle [78].

Afin de répondre aux questions de l'anode, diverses solutions peuvent être envisagées, incluant les anodes alternatives de TCO [79, 80], la modification directe de l'anode d'ITO [81], le changement de la couche d'injection des trous [82,83] et l'insertion de couches bloqueuses d'électrons [61].

III- Optimisation du processus de fabrication pour les cellules à base de polymères:dérivés de fullerène

Des cellules solaires de P3HT et de PCBM sont activement étudiées comme des piles solaires de grandes surfaces et qui peuvent être soigneusement déposées sur des substrats flexibles.

Le travail antérieur a identifié des mélanges comme une occasion prometteuse, mélange de polymères conjugués comme un matériau donneur ensemble avec dérivés de fullerène comme matériaux accepteur [84]. Si des conditions de traitement sont bien réunies, une jonction auto-assemblée donneur-accepteur interpénétrée peut être formée à l'échelle nanométrique. La séparation de phase du système se produit à l'échelle nanométrique, il peut mener à la dissociation et à la collection efficaces des excitons photogénérés aux interfaces distribuées, fournissant des voies continues pour le transport des électrons et de trous par la percolation [69,71].

Dans la cellule solaire à base du P3HT : PCBM, beaucoup de paramètres sont à considérer pour commander les propriétés de la nanostructure d'une hétérojonction en

volume, y compris le régiorégularité de P3HT [67], le poids moléculaire et la multidispersion de P3HT [68,86], la pression des vapeurs des solvants utilisés [69, 85], le rapport de poids de P3HT : PCBM et les conditions du recuit thermique (la température, temps et atmosphère) [50].

En raison de la mauvaise stabilité des dispositifs PV à base de P3HT-PCBM au processus de fabrication, de grands efforts ont été faits pour améliorer l'efficacité de conversion de puissance (η_{eff}) par une optimisation de la densité de courant de court-circuit (J_{cc}), la tension de circuit ouvert (V_{co}) et le facteur de forme (FF).

III-1- moyens de contrôle d'auto-organisation du polymère conjugué en tant que donneur dans la couche active :
a- Effet du poids moléculaire de P3HT

Dans les piles solaires à base de polymère en BHJ, les poids moléculaires (molecular weight M_w) de P3HT affecte le dispositif en changeant la morphologie de la couche active [64, 65]. Ma et al [8] ont étudié la morphologie de la couche active d'une cellule solaire P3HT: PCBM en utilisant P3HT à différents M_w : bas M_w P3HT ($M_n=13000\text{g/mol}$, $M_w=26\,200\text{ g/mol}$, index de la multidispersion =2.01, un degré de polymérisation (D_p) =78); P3HT à M_w élevé ($M_n=62500\text{ g/mol}$, $M_w=153800\text{ g/mol}$, index multidispersion =2.46, $D_p=376$) ; moyen M_w P3HT ($M_w=55000\text{ g/mol}$). M_n et M_w désignent respectivement la masse moléculaire moyenne en nombre et la masse moléculaire moyenne en poids, définis par :

$$\overline{Mn} = \frac{\sum n_x M_x}{\sum n_x}$$

$$\overline{Mw} = \frac{\sum n_x M_x^2}{\sum n_x M_x}$$

M_x est la masse d'une molécule qui forme la chaîne polymère et n_x est le nombre de molécules sur la chaîne.

Dans le cas de polymères iso-moléculaires, ces deux masses sont identiques.

La multidispersion définit la distribution de la masse moléculaire dans un polymère donné, elle est donnée par M_w / M_n . Dans cette étude, les dispositifs fabriqués en utilisant un P3HT avec un M_w plus élevé présentent un meilleur rendement dû à la longueur de conjugaison plus longue de la chaîne de P3HT et une meilleure interconnexion avec le PCBM. Cependant, en raison du problème de solubilité du P3HT de M_w plus élevé, le rendement optimisé des dispositifs photovoltaïques a été obtenu à l'aide d'un mélange du P3HT haut et faible M_w avec le rapport haut-bas de 1:4 .

b- Effet de Régiorégularité de P3HT :

L'asymétrie de la position 3 dans le monomère de thiophène engendre trois accouplements possibles, quand deux monomères sont liés entre les positions 2 et 5. Ces accouplements sont : 2, ' 5 ou accouplement (tête-queue HT), 2, ' 2 ou accouplement (tête à tête HH) et 5, ' 5 ou accouplement (queue-queue TTT). Ces trois combinaisons peuvent être classées dans quatre familles distinctes : HT-HT, HH-TH, HH-TT et TT-HT. Les familles sont perceptibles par la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire et le degré de régiorégularité (rr) peut être estimé par l'intégration [66]. Kim et al. [67] ont étudié l'influence de la régiorégularité du P3HT sur la nanostructure moléculaire et sur le rendement des dispositifs photovoltaïques, les résultats de leur étude sont représentés sur la figure II-2.

Dans cette étude, on constate qu'il y a une influence forte de la régiorégularité de P3HT sur le rendement des cellules solaires, qui peut être attribuée à l'absorption optique et au transport de charge amélioré suite à l'organisation des chaînes et les domaines de P3HT. Les régiorégularités de P3HT utilisées sont 90,7%, 93%, et 95,2%, respectivement.

Le rendement le plus élevé a été obtenu en utilisant P3HT avec la régiorégularité la plus élevée (95,4%), combiné avec le processus optimisé de l'épaisseur de la couche active de ~ 175 nanomètres et la condition de recuit du dispositif pendant 2 heures à 140°C . L'amélioration du rendement des dispositifs avec la régiorégularité le plus élevé de P3HT peut être expliquée par la plus grande densité d'intégration d'interplanaire de la structure moléculaire de P3HT parallèle au substrat sous le recuit thermique.

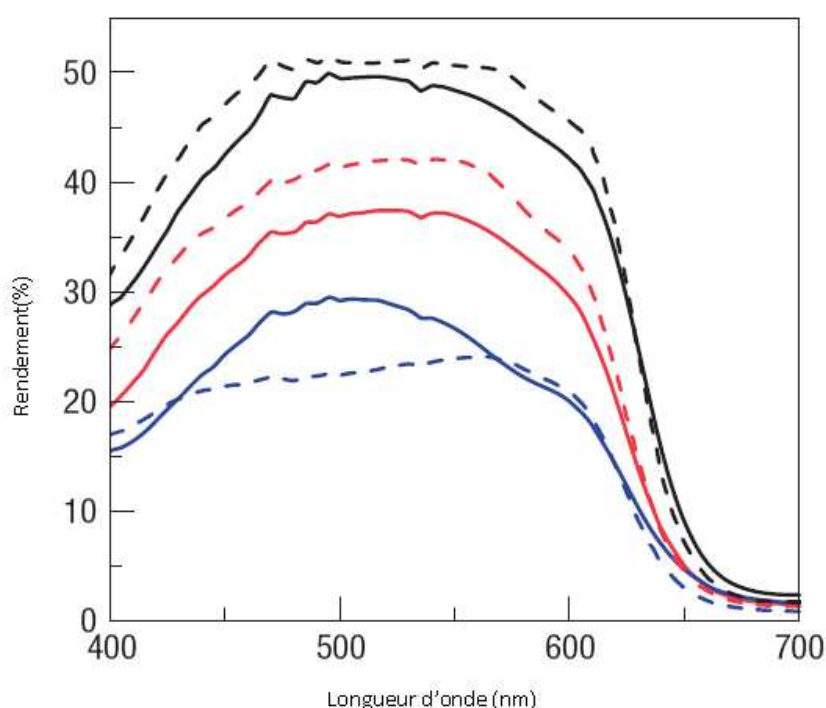


Figure II-2 : Rendement des cellules solaires à base de P3HT : PCBM avec différentes régiorégularité du P3HT (les couleurs noire, rouge et bleue indiquent 95,2% ; 93% et 90,0% respectivement) en lignes continues sans recuit et en lignes discontinues après recuit à 140°C pendant 2 heures [67].

c- Effet de du taux d'évaporation du solvant

Le taux d'évaporation du solvant utilisé est un autre paramètre qui peut jouer sur l'auto-organisation de la nanostructure P3HT : PCBM. Le rendement global des dispositifs est optimisé quand le temps d'évaporation du dissolvant est supérieure à une minute [69,85]. Ceci pourrait être contribué à la conformation et le bon-ordre planaire favorisé des chaînes de P3HT pendant l'évaporation lente du solvant. Le contrôle de temps d'évaporation du solvant de la couche active joue un rôle important sur la mobilité des trous ainsi que sur le transport de charges qui sera plus équilibré dans le volume des films à hétérojonction [48].

La figure II-3 représente l'évolution de la caractéristique I-V en fonction du temps d'évaporation du solvant pour une cellule de type verre/ITO/P3HT : PCBM / Al.

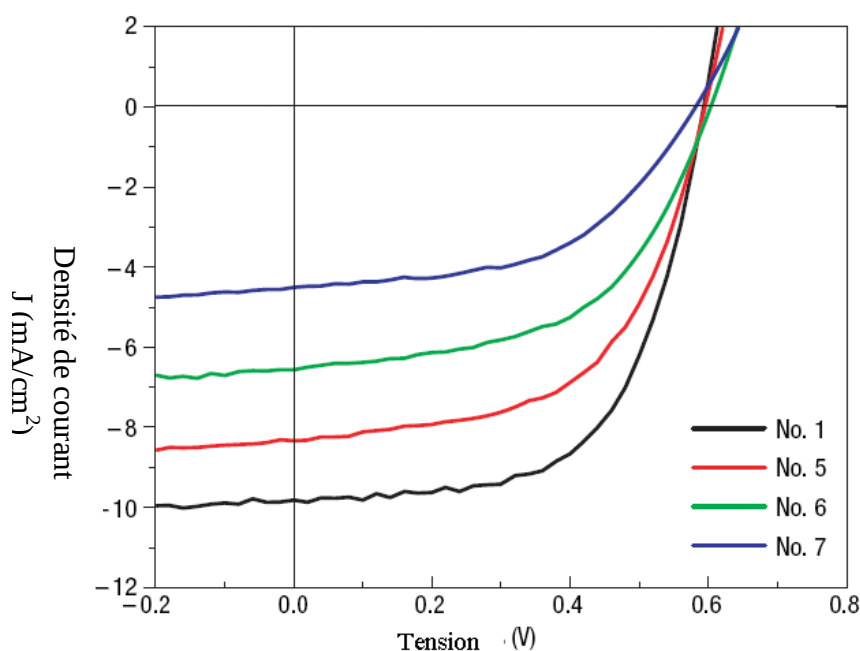


Figure II-3 : Caractéristique $J(V)$ pour des dispositifs à différent taux d'évaporation du solvant de la couche active. Le temps d'évaporation du solvant sont : 20 min pour No.1 ; 3min pour No 5 ; 40 S pour No 6 et 20 S pour le No 7 [69].

d- Effets du recuit thermique des films P3HT : PCBM

Diverses études sont concentrées sur l'effet du recuit thermique du mélange P3HT : PCBM sur le rendement des dispositifs OPV [70,71, 87,88]. La figure II-4 montre les paramètres d'optimisation du traitement thermique des dispositifs photovoltaïques en fonction la température de recuit [70].

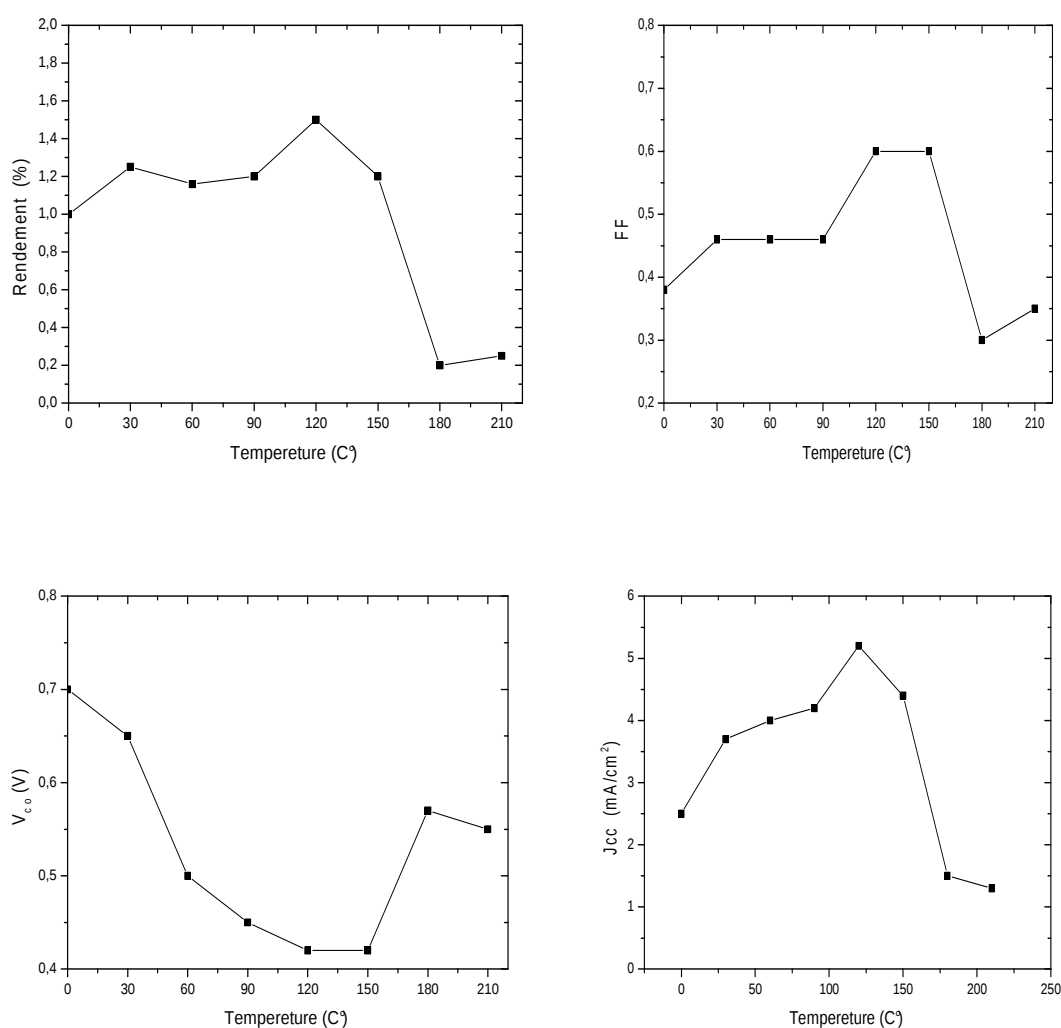


Figure II.4 : Variation des paramètres des dispositifs photovoltaïques à base de P3HT : PCBM (1:1 en masse) en fonction de la température de recuit sous AM1.5 [89]

Bien que chaque étude utilise différentes conditions de traitement, telles que la régiorégularité, la masse moléculaire M_w de P3HT, le solvant, le rapport de masse dans les mélanges et la cathode métallique, le mécanisme global derrière l'amélioration du rendement des dispositifs suite au recuit thermique à température élevée pourrait être dû au fait que les films développent efficacement une jonction interpénétrée donneur/ accepteur fortement auto-assemblée avec la dimensionnalité nanométrique. Cette séparation de phase peut mener à la dissociation et la collection efficace des excitons photogénérés aux interfaces distribuées, par la fourniture de voies continues pour le transport et la collection d'électrons et de trous par la percolation [90,72]. Une autre explication est que la mobilité des trous dans le P3HT pendant la séparation de phase du film a sensiblement crû par plus de trois ordres de grandeur, jusqu'à $2 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$ après le recuit thermique, comparé à la mobilité des trous de $10^{-11} \text{ m}^2/\text{Vs}$ avant recuit.

e- Composition du mélange donneur /accepteur

La composition de P3HT et de PCBM dans le mélange est un autre paramètre important affectant le rendement des dispositifs PV. Kim et al. [70] (figure II-5) se sont concentrés sur le rapport de poids de P3HT : PCBM. Le mélange en solutions avec les diverses compositions, par exemple, P3HT : PCBM = 1 : 0. 1:0.1 ; 1:0.5 ; 1:1 ; 1:2 ; et 1:4 dans le chlorobenzène. Le rendement le plus élevé a été obtenu pour la composition 1:1 de P3HT : PCBM en rapport de masse (figure II-5). Ce résultat peut être attribué à un empilement intermoléculaire plus serré des chaînes moléculaires de P3HT dues à un mélange homogène de P3HT avec PCBM. Pour la composition en 1:4, les chaînes de P3HT sont bien mélangées avec le PCBM, causant le déballage intermoléculaire des chaînes de P3HT [70].

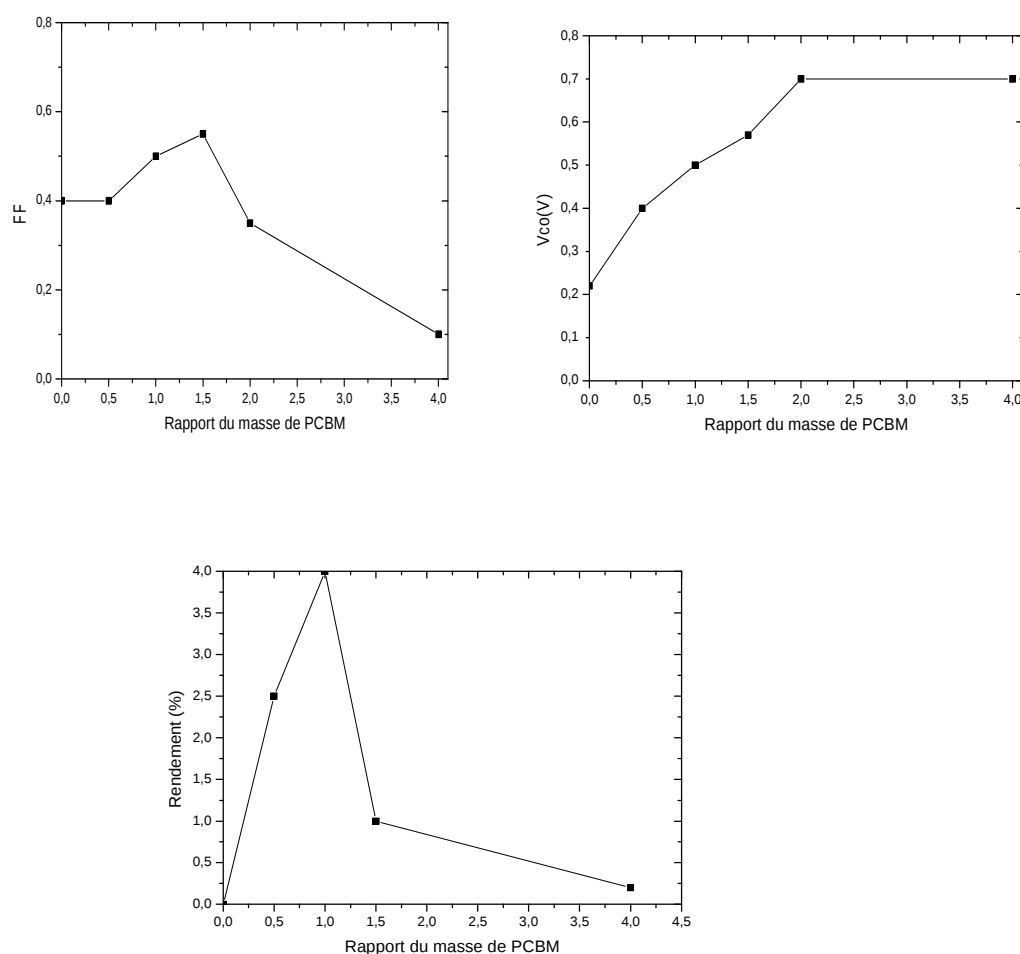


Figure II-5 : Variation des paramètres des dispositifs photovoltaïques à base de P3HT : PCBM en fonction de la masse du PCBM [70]

III- 2 - Variation du métal de la cathode :

Le travail de sortie et la chimie du métal de la cathode jouent également un rôle essentiel pour régir l'interprétation des dispositifs photovoltaïques PV [91].

De plus, les dispositifs photovoltaïques PV avec ces deux matériaux d'électrodes ont montré une bonne stabilité avec une dégradation de 11%~16% de

rendement de conversion après six semaines, comparés aux dispositifs avec d'autres électrodes. L'incorporation de l'argent dans les électrodes a mené considérablement à plus de dégradation qu'autres types d'électrodes dus à l'oxydation argentée. Les métaux de faible travail de sortie en général donnent un meilleur rendement, qui peut être attribué à l'abaissement de la résistance série des dispositifs.

Le tableau ci-dessous présente l'effet du travail de la sortie du matériau de la cathode sur les différents paramètres des cellules photovoltaïques organiques selon le travail effectué par M.O. Reese et al [91].

Electrode	Travail de sortie	V _{co} (mV)	J _{cc} (mA/cm ²)	FF(%)	Rendement(%)
Ag	4,26	403	9,04	36,6	0,36
Al	4,28	420	10,02	38,2	0,41
Mg :Ag/Ag	3,66	565	10,03	50,5	0,75
LiF/Al	2,90	580	10,41	57,3	0,89
Ca/Al	2,87	601	10,42	60,6	0,96
Ba/Al	2,70	600	10,47	62,2	1,00

Tableau II-2 : Variation des paramètres des dispositifs photovoltaïque à base de P3HT : PCBM (1:1 en masse) en fonction de la cathode [91]

II- 3 - Utilisation des cellules solaires organiques à structures inverses

a- Avantages et nécessité de la structure inversée

La structure régulière de dispositif pour des cellules solaires à base de polymères est de structure : (ITO) /PEDOT : PSS/ mélanges de polymères /Ca (ou LiF) /Al, où la couche de PEDOT : PSS de type p est employée pour le contact d'anode et le

métal de faible travail de sortie comme cathode. Les deux couches, PEDOT : PSS et la cathode accélèrent la dégradation des dispositifs photovoltaïques organiques [96-97]. La couche de PEDOT : PSS est potentiellement préjudiciable à la couche active du polymère due à sa nature acide, qui grave l'ITO et cause l'instabilité de l'interface par la diffusion d'indium dans la couche active. Les métaux à faible travail de sortie, tels que le calcium et le lithium, sont facilement oxydés, augmentant la résistance de série à l'interface métal /couche active, ce qui dégrade le dispositif.

En principe, l'ITO est capable de collecter les trous et les électrons, puisque son travail de sortie (4.5 à 4.7 eV) est situé entre le plus haut orbital moléculaire occupé (HOMO) et le plus bas orbital moléculaire inoccupé (LUMO) de la grande majorité des matériaux organiques utilisés en photovoltaïque. La polarité de l'électrode ITO dépend principalement des propriétés de contact avec la couche organique. Pour l'extraction de trous, l'ITO peut être couvert d'un matériau "de fort travail de sortie", comme la couche PEDOT:PSS, qui a été prouvée pour former un contact ohmique avec des matériaux donneurs (polymères de p-type) [94]. Pour l'extraction des électrons, l'ITO peut être couvert par une couche de Cs_2CO_3 [95], de ZnO ou de SnO_2 ultraminesces pour qu'il devienne une cathode pour la collection des électrons.

La faculté d'adaptation du travail de sortie de l'ITO établit la base d'une architecture alternative pour des cellules solaires à base de polymères, c'est-à-dire la structure inverse. Dans la configuration inverse, l'ITO sert de cathode, tandis que l'anode est créée sur le côté opposé avec une électrode " haut travail de sortie ".

Dans la structure inverse, l'instabilité d'interface ITO/ PEDOT:PSS est surmontée en remplaçant la couche de PEDOT:PSS avec d'autres couches interraciales, comme des composés alcalins de faibles travaux de sortie. La cathode est substituée avec non plus du PEDOT:PSS mais par certains oxydes des métaux de transition de forts travaux de sortie tels que l'oxyde de vanadium (V_2O_5), l'oxyde de molybdène (MoO_3)), couvert par une électrode métallique stable, comme l' Au ou l' Ag. Ces couches sont ultraminesces (quelques nm) et fortement transparentes ($E_g > 3$ eV) pour

réduire au minimum les pertes optiques. En conséquence, les substrats d'ITO couverts d'un composé de faible travail de sortie, aboutissent à la collection d'électrons et agissent comme des cathodes. La polarité du dispositif peut être ainsi contrôlée par les positions relatives de ces couches fonctionnelles avec des fonctions de travail diverses. Donc, dans la structure inverse, la polarité des cellules peut être commutée, sans tenir compte des électrodes.

En plus de la stabilité améliorée, une autre motivation pour la configuration inversée doit fournir la flexibilité de dispositif [100-101].

La configuration inversée emploie une couche tampon transparente qui fournit la protection convenable à la couche de polymère contre la couche ultérieure. Par conséquent, des oxydes conducteurs transparents peuvent être déposés sans mettre en péril la performance du dispositif. Ceci fournit une méthode efficace pour réaliser une structure en multicouches.

b- Stratégies d'amélioration de la performance de la cellule solaire organique à structure inverse :

Un facteur clé pour améliorer la performance du dispositif des cellules solaires polymériques inverses doit réduire la résistance série, particulièrement la résistance de la couche tampon. Il est bien connu qu'une haute résistance série peut être reflétée par la réduction significative de J_{cc} et le FF. Le groupe de Konarka a montré que la structure inverse a bénéficié d'une perte optique réduite en raison de la couche PEDOT:PSS non-négligeable et aussi du contact amélioré de la cathode ITO/PTE/TiO_x [102,103]. Récemment, le groupe de Li-Min Chen a considérablement amélioré la performance de la cellule solaire organique à structure inverse (PCE passe de 2.3 à 4.2 %) par recuit thermique de la couche tampon Cs₂CO₃. Ceci a significativement rétréci l'écart entre la structure régulière et inverse des cellules solaires organiques, fournissant une alternative prometteuse pour la flexibilité de la structure.

La séparation de phase verticale a amélioré l'efficacité de collection de charge en raison de la distribution favorisée des matériaux donneur et accepteur dans le mélange polymérique. En conséquence, la sélectivité d'électrode peut être considérablement améliorée, parce que l'on s'attend à moins de recombinaison ou d'accumulation de charges issues du donneur et de l'accepteur à l'anode et à la cathode, respectivement. En effet, le rendement externe des cellules à structure inverse EQE peut excéder 80 %, tandis que ce chiffre n'est pas encore obtenu pour la structure régulière du dispositif [104,105]. On peut toujours s'attendre à une nouvelle amélioration de la structure inverse en optimisant l'alignement des niveaux d'énergie entre les interfaces polymère/électrode et par l'augmentation de la conductivité des couches tampon.

La structure inverse porte aussi la ressemblance à l'hétérojonction hybride moléculaire dans des cellules solaires à petites molécules organiques où une couche interpénétrée de donneur / accepteur est insérée entre la couche du donneur et la couche accepteur, combinant ainsi les avantages de la double couche [106]. Un PCE de 5% a été réalisé en utilisant la structure ITO/CuPc /CuPc : C60/C60/BCP/Ag où le mélange CuPc:C60 a été déposé par co-évaporation. Cependant, dans des cellules solaires organiques une telle distribution est difficile à contrôler.

Wei [107] a synthétisé une nouvelle dérivée fullerène avec une chaîne de fluoro-carbon (F-PCBM) mélangée dans la solution P3HT:PCBM. Une couche F-PCBM d'épaisseur 2 nm est formée à la surface supérieure en raison de la faible énergie de surface des groupes de côté fluoré. [108]. Via cette approche, le facteur de forme FF a augmenté de façon impressionnante (72 %), ce qui a été principalement attribué aux dipôles superficiels induits par la couche F-PCBM, qui a diminué la barrière d'énergie entre la cathode d'Aluminium et le PCBM. Cependant, cette structure a démontré une séparation de phase verticale de l'accepteur et de la cathode.

IV- Dégradation des cellules photovoltaïques organiques

IV-1- Vieillessement

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

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

La durée de vie des cellules solaires est donnée par le temps que prend le dispositif sous illumination continue pour que la valeur de rendement atteigne la moitié de sa valeur initiale.

La dégradation des cellules solaires est due à plusieurs mécanismes [19] :

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

dispositif par le biais de la dissipation thermique dans la cellule solaire (due à l'exposition au soleil et au passage du courant dans la cellule solaire).

III- 2- Dégradations des cellules en l'absence d'eau et d'oxygène

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

a- Côté cathode

Le matériau de la cathode (Aluminium, Argent, ...) peut réagir fortement avec les molécules de fullerène et les polymères conjugués, allant jusqu'à créer des liaisons covalentes avec ces matériaux.

M. Lögdlund et J. L. Brédas ont étudié l'interaction entre l'Aluminium et le poly(p-phenylenevinylene) et ses dérivés, et les étapes initiales de formation de l'interface métal/polymère conjugué [27], dans le cas des diode photoluminescentes organiques OLEDs. L'Aluminium réagit et forme des liaisons covalentes avec les ponts vinylène dans le poly (p-phenylenevinylene), le poly(2,5-dimethoxy-p-phenylenevinylene) et le poly(2,5-dialdehyde-p-phenylenevinylene). Dans les trois cas, l'Aluminium induit des modifications importantes sur les chaînes du polymère. Les auteurs indiquent qu'un transfert d'électrons des atomes d'aluminium vers les chaînes de polymère rend le polymère ainsi réduit plus réactif à l'oxygène ou à des traces d'eau pouvant notamment provenir de couches de PEDOT constituant les dispositifs.

b- Côté anode

K. Norrman a étudié l'influence de la couche de PEDOT-PSS sur la dégradation de cellules photovoltaïques organiques dans la structure verre/ITO/PEDOT:PSS/C12-PSV/C60/Al. Il a été constaté que le PSS qui a un caractère acide migre vers l'interface C12-PSV/C60, où il réagit avec C12-PSV formant des particules de PSS:HBA. La couche C₆₀ est elle aussi très sensible vis à vis de la couche PEDOT:PSS et

vraisemblablement responsable de la production des particules (PSS:HBA). Toutefois, les particules détectées par microscopie de fluorescence ne semblent présenter aucune incidence sur les propriétés photovoltaïques des cellules [28]. Un mécanisme possible de dégradation pour le dispositif photovoltaïque en présence d'humidité est la diffusion de l'excès de PSS provenant du PEDOT : PSS sur toute l'épaisseur de la couche active.

IV-3- Dégradations des cellules en présence de l'eau et de l'oxygène

L'eau et l'oxygène jouent un rôle très important au niveau de la stabilité des cellules photovoltaïques organiques, car ils peuvent réagir aussi bien avec les matériaux organiques qu'avec les métaux des électrodes. L'oxygène O_2 et l'eau H_2O diffusent principalement à travers les électrodes (ITO et Al).

a- Côté cathode

L'équipe de F.C. Krebs a procédé à l'analyse détaillée par spectroscopie de masse SIMS de cellules solaires (avec une couche active soit en MEH-PPV: PCBM, soit en P3HT-PCBM) ayant été exposées à une atmosphère avec une teneur calibrée en isotopes O^{18}_2 et H_2O^{18} , avec ou sans illumination. Il en ressort que l'oxygène atmosphérique diffuse à travers la cathode en aluminium, donnant lieu à une augmentation de la quantité de l'oxygène (O_2) dans la couche active près de l'interface. Il a été également mis en évidence que l'aluminium ayant diffusé dans la couche active réagit avec les molécules d'oxygène. Cela implique finalement deux mécanismes de dégradation simultanés : (1) photo-oxydation (l'oxygène réagit avec la couche active) (2) photo-réduction (l'aluminium diffuse dans la couche active et réagit avec l'oxygène) [29]. Ces études montrent également que l'oxygène et la vapeur d'eau diffusent entre les joints de grains de l'électrode d'aluminium dans la couche active, mais de manière différente : alors que pour l'oxygène la contamination reste confinée à proximité des microporosités à l'interface cathode/couche active, l'eau diffuse dans la totalité du dispositif [113], cette diffusion dégrade toutes les interfaces à l'obscurité ou

sous éclairage (atmosphère/Al, Al/Couche active, Couche active/PEDOT:PSS et PEDOT:PSS/ITO).

b- Côté anode

Des études ont été menées par K. Kawano et al. sur la durée de vie des cellules photovoltaïques ITO/PEDOT:PSS/MDMO-PPV:PCBM/Al avec ou sans PEDOT:PSS, sans encapsulation, sous atmosphère contrôlée (0% O₂ et plus de 40% d'humidité) et à l'obscurité. Ils ont montré que l'exposition à l'air d'une cellule solaire organique, quelle que soit l'illumination, conduit à une dégradation rapide de l'efficacité du dispositif. Les études en fonction des conditions atmosphériques mettent en évidence une dégradation qui résulte de l'exposition du dispositif à l'eau. Les études des cellules avec et sans couche de PEDOT:PSS indiquent que la dégradation est associée à l'absorption d'eau par cette couche. Les mesures de mobilité sur la couche de PEDOT:PSS ont montré que l'effet de l'eau est d'augmenter sa résistance série sans affecter les mobilités des charge de la couche active. Cette dégradation de la couche PEDOT:PSS semble être non homogène, associée à la formation de zones isolantes ayant pour résultat la diminution de la collecte des trous et donc de l'efficacité du dispositif [114].

Ainsi, l'insertion de couches tampon au niveau de l'anode comme le PEDOT:PSS peut améliorer les performances des cellules organiques, mais parfois au détriment de leur stabilité. Le PEDOT:PSS a une forte capacité d'absorption de la vapeur d'eau de l'environnement et le PSS diffuse très facilement dans les autres couches organiques [115]. Une des causes de la dégradation des polymères est également la diffusion d'oxygène provenant de l'ITO (indium-tin-oxide) de l'anode. Ce problème peut être résolu par l'intercalation de la couche barrière PEDOT :PSS entre l'ITO et les polymères, mais cette interface ITO/PEDOT :PSS n'est pas stable car l'ITO est très sensible au caractère acide du PSS.

IV-4- Dégradation des cellules sous illumination

Bien que le suivi de l'évolution au cours du temps des caractéristiques $I(V)$ des cellules solaires sous illumination ne permette pas d'obtenir directement des données sur les mécanismes de dégradation des matériaux, c'est toutefois la méthode la plus appropriée pour observer le vieillissement des dispositifs dans leur globalité.

L'équipe de T.S. Jones [116] a réalisé des cellules à base de petites molécules (ITO/Pentacène (43 nm)/C60(40nm)/BCP(10nm)/Al) et étudié la durée de vie de ces cellules à l'air libre et sous vide. Les auteurs ont conclu qu'il y a deux mécanismes de dégradation : i) une oxydation de la couche active par l'oxygène, responsable de la décroissance du courant photogénérés dans les cellules ii), une dégradation par la lumière indépendamment de la présence d'oxygène.

Dans une étude antérieure et dans le cas de cellules à base de CuPc-C60, la même expérience montre que la variation de $I(V)$ en fonction du temps (120 min sous éclairage continu AM1.5 100mW/cm²) à l'air libre et sous vide n'est sensible qu'à l'oxygène avec un effet de dégradation de la couche active, mais que l'illumination ne conduit pas à une diminution du rendement [38]. Ces deux études montrent l'importance de la stabilité intrinsèque des matériaux constitutifs de la cellule, la CuPc se montrant beaucoup plus stable que le pentacène.

IV-5- Degradaations des cellules par la température

La dégradation des cellules solaires organiques est également accélérée par la température. Actuellement, beaucoup de cellules solaires organiques présentent des durées de vie de seulement quelques heures à l'air.

Quand le processus d'affaiblissement des paramètres photovoltaïques qui est de nature chimique suit une loi de type Arrhenius, la vitesse d'affaiblissement est déterminée par [36] :

$$K_{deg} = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Avec, T la température en Kelvin, E_a l'énergie d'activation et A la constant de réaction. Il est évident de dire que cette vitesse K_{deg} dépend essentiellement de la température. Deux mécanismes de dégradation à lier à la température sont:

1. si la température est faible, c'est la dégradation par la lumière UV qui domine,
2. si la température est élevée, c'est le processus de diffusion qui domine.

IV-6- Techniques pour amélioration de la durée de vie des cellules solaires organiques :

IV-6-1- Encapsulation

Différentes techniques d'encapsulation des cellules solaires organiques sont utilisées pour éviter le contact entre l'air ambiant et la couche organique. La protection des dispositifs organiques fait l'objet de recherches intenses, avec des solutions abouties notamment pour la réalisation d'écrans OLEDs. Toutefois les solutions envisagées dans le cas des OLEDs ne sont en général pas transposables aux cellules solaires organiques pour deux raisons principales:

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

Il est nécessaire de connaître les ordres de grandeur des perméabilités à l'eau et à l'oxygène acceptables pour avoir une protection efficace. Les valeurs communément

admises pour obtenir une durée de vie de 10000 heures sont pour la vapeur d'eau de 10^{-6} g.m⁻².jour⁻¹ et pour l'oxygène de 10^{-3} cm³.m⁻².jour⁻¹.

D'une manière générale il faut distinguer au départ la fonction de la cellule à protéger. Si cette cellule est réalisée sur un substrat rigide (le verre), la solution la plus simple reste d'utiliser une protection également en verre, qui constitue encore aujourd'hui la couche barrière la plus efficace. Cette lame de verre protectrice est collée sur la cellule à l'aide d'une résine époxy [119,121]. Si le substrat est flexible, il faut le sceller à une barrière flexible (le même matériau que le substrat) au-dessus de la cathode à l'aide d'une résine époxy [122].

VI-6-2- couche tampon entre la couche active et la cathode

La couche tampon est une fine couche insérée entre l'électrode et la couche organique dans différents dispositifs organiques (OLED, OPVs ...). Elle permet d'augmenter la stabilité des OPVs en empêchant la réaction chimique entre la cathode en aluminium et la couche organique et d'éviter la pénétration des atomes d'aluminium dans la couche active. Initialement ces couches ont été employées pour limiter la diffusion des excitons vers la cathode (cas du BCP pour les cellules à base de CuPc-C₆₀ [123]) ou en tant que couche dipolaire pour faciliter l'extraction des charges (cas du LiF pour les cellules P3HT-PCBM [124]).

a- Couches tampons de BCP et de TPBI

H.R. Wu et al.[125] ont comparé la durée de vie de cellules à base de CuPc/C₆₀ avec deux couches tampons différentes à la cathode: le BCP et 1,3,5-tri(2-N-phenylbenzimidazolyl) benzène (TPBI). Il a été constaté que le TPBI est plus stable que le BCP, car celui-ci a tendance à cristalliser dans l'atmosphère. Cette cristallisation du BCP a deux effets sur le C₆₀ : (1) le transport des électrons photogénérés est plus difficile à travers cette couche cristallisée, (2) elle facilite la diffusion de O₂ dans le C₆₀ en induisant des pièges pour les électrons. Dans le cas de la couche tampon TPBI les

électrons générés atteignent plus facilement la cathode en raison de la forte mobilité des porteurs dans le TPBI. Toutefois cette couche tampon n'empêche pas la diffusion de l'oxygène vers la couche active.

b- Couche tampon en Alq3

Plusieurs équipes utilisent l'Alq3 comme couche tampon insérée entre la couche de C₆₀ et la cathode. Comme les niveaux LUMO et HOMO de l'Alq3 sont plus élevés que ceux du C₆₀, il est possible que l'Alq3(Tris(8-hydroxyquinolinato)aluminium) agisse comme couche de blocage des excitons.

Q. L. Song et al.[126] ont montré que le BCP se dégrade beaucoup plus rapidement que la couche tampon Alq3 en présence de l'oxygène et de l'eau. 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.

La couche tampon d'Alq3 a été employée par P. Vivo et al. avec le double objectif d'utiliser une cathode en or beaucoup moins réactive à l'air ambiant que l'aluminium et de bloquer la diffusion d'atomes de cette cathode ainsi que l'oxygène et l'eau vers les couches organiques. La durée de vie à l'air ambiant de cellules OPVs à couche active CuPc/C₆₀ a été augmenté, dans ce cas, d'un facteur 60 par rapport aux cellules sans Alq3 et avec une cathode d'aluminium (7 semaines dans le cas d'Au et 61 h pour la cathode d'Al) [43]. Le rôle d'Alq3 est de réduire le travail de sortie de l'or, ce qui facilite l'extraction des électrons par cette cathode.

c- Structure inversée (Couche tampon C₆₀) :

Il est intéressant au niveau de la stabilité de faire des cellules de structure inversée, l'anode étant plus stable à l'air que la cathode du fait que son travail de sortie est plus élevé [128].

Il est alors nécessaire d'insérer une couche d'Alq3 (2 nm) entre la couche de C₆₀ et l'ITO pour réduire le travail de sortie de l'ITO (qui fait office de cathode), ce qui

améliore la performance de la cellule inversée. Dans ce type de cellule l'évolution du rendement en fonction du temps montre qu'il y a d'abord augmentation d'environ 10% de ce rendement due au dopage de CuPc par l'oxygène durant les premières heures de fonctionnement, puis une diminution progressive de ce rendement. Cette diminution de rendement est due à [129,130]:

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

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

L'insertion d'une couche de TiO_2 (remplaçant la couche de PEDOT-PSS) entre la couche active et l'anode a été utilisée [131,132] pour réduire le risque de diffusion d'indium dans le polymère conjugué. Avec cette couche TiO_2 au-dessus de l'ITO, tous les paramètres photovoltaïques ainsi que la durée de vie de la cellule ont été améliorés.

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

- Amélioration de la durée de vie des dispositifs organiques (cellule photovoltaïque organique) à l'air libre, grâce la stabilité de TiO_x par rapport à l'oxygène et l'eau [133].
- Amélioration des paramètres. Le spectre d'IPCE montre un rendement quantique externe plus important pour la cellule avec TiO_x , cette couche devant jouer le rôle de confinement optique dans la couche active [134]. On peut également noter que l'oxyde de titane employé est sous stoechiométrique et fait office de piège pour l'oxygène diffusant à travers la cathode.

e- Couche tampon : LiF

Finalement la couche tampon la plus utilisée est une couche très fine (≈ 1 nm) de LiF. Plusieurs mécanismes de fonctionnement du LiF ont été proposés [135] :

- Abaissement du travail de sortie de l'aluminium.
- Dissociations du LiF, avec dopage chimique de la couche organique.
- Formation de dipôle menant à une courbure favorable du niveau du vide entre la couche organique et aluminium.
- Protection de la couche organique des atomes chauds d'aluminium au cours du dépôt thermique. Toutefois la faible épaisseur requise pour cette couche rend sa croissance difficilement contrôlable, au détriment de la reproductibilité des dispositifs.

Chapitre III

Les TCOs pour les cellules solaires organiques

I- Les Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)

La découverte des TCO remonte au début du vingtième siècle, quand Bädeker [117] a constaté que les couches minces d'oxyde de cadmium (CdO) déposées à l'intérieur d'une chambre à décharge lumineuse étaient à la fois conductrices et transparentes. Cette première observation a donné naissance à un thème de recherche nouveau qui demeure après un siècle un sujet d'actualité. De nombreux matériaux TCOs sont apparus ensuite, citons en particulier : In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Cd_2SnO_4 , CdSnO_2 , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), $\text{ZnO}:\text{Al}$, $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, $\text{SnO}_2:\text{Cd}$, $\text{SnO}_2:\text{F}$, CdInO_x , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$...etc. L'obtention de tels matériaux, présentant un bon compromis entre transparence à la lumière visible et bonne conductivité électrique, constitue un enjeu industriel important [118].

L'une des utilisations des conducteurs transparents est l'électrode transparente des cellules solaires.

Pour des cellules solaires compétitives, trois paramètres sont importants du point de vue industriel, des phénomènes physiques et du consommateur :

- le coût de fabrication
- le rendement
- la longévité

Selon ces trois paramètres, les modules à base de silicium sont, de nos jours, les plus rentables et les plus commercialisés ; ceci du fait qu'ils présentent un rendement de conversion de 15 % à 18 % et une longévité de 15 à 20 ans avec un coût relativement abordable.

Cependant, de nombreuses recherches se tournent vers les cellules solaires organiques en vue d'améliorer leur rendement et leur durée de vie pour les rendre plus attractives. Les TCOs peuvent apporter une contribution importante aussi bien dans l'amélioration du rendement de conversion de ces cellules que dans l'augmentation de leur durée de vie.

I-1- Choix des TCOs pour les cellules solaires :

Un bon TCO est défini par une forte conductivité électrique combinée avec une faible absorption optique dans le visible. En général, ces deux caractéristiques sont liées à l'épaisseur de la couche déposée. Les TCOs les plus connus sont les oxydes d'indium, de cadmium, d'étain, de zinc et de gallium [119]. Couramment, les oxydes sont dopés par un métal. Cependant ce dopant métallique n'est actif que lorsqu'il se substitue au métal primaire.

La bande de conduction est alors fortement perturbée par chaque atome dopant, la diffusion des électrons de conduction est ainsi accrue, et la mobilité et en conséquence la conductivité chute. C'est pourquoi certains oxydes sont dopés avec du fluor, qui, lorsqu'il se substitue à l'oxygène, engendre une perturbation de la bande de valence, ce qui minimise la diffusion des électrons de conduction [119].

L'amélioration des propriétés des conducteurs transparents est une des nombreuses voies pour améliorer les cellules solaires organiques. Cette contribution permettra éventuellement l'accès à une énergie propre pour un coût compétitif.

Le facteur de qualité Q (appelé aussi figure de mérite) d'un film mince TCO peut être défini comme le rapport conductivité électrique σ / absorbance optique dans le visible A .

I-1-1- L'oxyde de Zinc ZnO :

Le ZnO est un semi-conducteur de large gap, il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications comme par exemple des varistances employées pour limiter de grandes coupures de tension (dispositifs électroniques en céramique polycristallins possédant des caractéristiques courant-tension non linéaires). Il peut également trouver des applications en optoélectronique, photoluminescence, électroluminescence, comme capteur de produit chimique dans les couches minces [117].

L'oxyde de zinc appartient à la classe cristalline $P63mc$. Il se cristallise en un réseau hexagonal de type Wurtzite [120-121] ; la structure Wurtzite contient quatre

atomes par maille dont les positions sont [122] : O_2^- : (0; 0; 0); (2/3; 1/3; 1/2) ; et Zn^{2+} : (0; 0; 3/8); (2/3; 1/3; 7/8)], dans lequel les ions d'oxygènes O_2^- sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et où les ions de zinc Zn^{2+} occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène.

La maille hexagonale de la structure Wurtzite se caractérise par trois constantes de réseau a , c et u ; a étant le côté d'un losange constituant la base, c le coté parallèle à l'axe (oz) et u est une coordonnée intérieure le long de cet axe. Ces constantes déterminent la position relative des sous-réseaux de l'anion O_2^- et du cation Zn^{2+} . La coordonnée u est définie par la relation suivante : $u = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{3a^2}$

I-1-2- Le dioxyde d'étain (SnO_2) :

Le dioxyde d'étain SnO_2 est une alternative possible à l'ITO parce que les films SnO_2 sont peu coûteux et sont chimiquement et thermiquement stables [55-123]. Il est déposé par différentes techniques comme le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [124, 125], le spray pyrolyse [126, 127], l'évaporation thermique [128], le sol-gel [129] et la pulvérisation [130]. Cependant, afin d'obtenir des films de faible résistivité, ces techniques exigent des procédés de dépôt à hautes températures (400-600°C) ou (400-700°C) suivis de recuits thermiques généralement aussi à haute température. Ces traitements à hautes températures ont sévèrement limité l'utilisation des électrodes de SnO_2 comme électrodes pour cellules solaires à base de silicium et notamment les cellules solaires organiques flexibles.

SnO_2 est un semi-conducteur de type n à large bande interdite (entre 3,5 et 4,1 eV, [92-93]). Les lacunes d'oxygène sont considérées comme étant les défauts intrinsèques prédominants dans le SnO_2 , le rendant sous stoechiométrique en oxygène.

La structure du dioxyde d'étain est de type rutile (figure III.1).

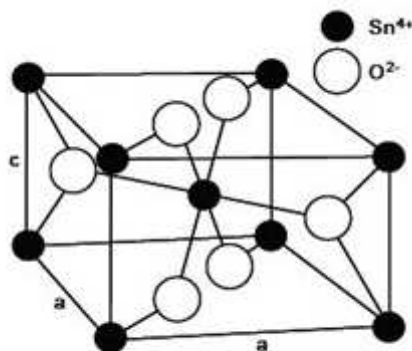


Figure III -1 : structure cristalline de SnO_2

La maille élémentaire est quadratique ($a = b = 0,475 \text{ nm}$ et $c = 0,318 \text{ nm}$) et contient six atomes : deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène. Chaque atome d'étain est le centre d'un octaèdre presque régulier formé par six atomes d'oxygène, tandis que chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain situés aux sommets d'un triangle isocèle.

I-2- Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est une technique qui consiste à provoquer des réactions chimiques entre plusieurs précurseurs en phase vapeur pour former un dépôt solide sur un substrat chauffé. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire pour déclencher la réaction chimique. Ce procédé permet d'obtenir des films d'épaisseurs très variables aussi bien sur substrats isolants que conducteurs. De plus, il offre la possibilité d'un dopage in situ de la couche déposée et un contrôle adéquat de son épaisseur.

En pratique, la partie la plus importante du dépôt est effectuée au niveau du réacteur où se fait la croissance de la couche mince suivant plusieurs processus physico-chimiques. La figure II.2 donne une représentation schématique de ces processus qui peuvent être résumés successivement comme suit:

- Génération des précurseurs gazeux.

- Transport des gaz réactants de l'entrée du réacteur jusqu'au voisinage de la zone du dépôt.

- Réactions chimiques dans la phase gazeuse qui font apparaître des nouvelles espèces de réactifs intermédiaires. Ces derniers vont subir des décompositions successives à des températures supérieures à leurs températures de décomposition, formant ainsi des poudres et d'autres produits volatiles. La poudre sera collectée sur la surface du substrat, et les produits résiduels sont évacués vers l'extérieur. Sinon, une diffusion de ces espèces a lieu sur la surface du substrat à des températures inférieures à celles de leur décomposition.

- Absorption des réactants gazeux sur le substrat chauffé.

- Réaction hétérogène à l'interface gaz-solide, produisant ainsi les espèces constitutives du film à déposer et d'autres produits résiduelles sous forme de gaz.

- Diffusion des espèces absorbées le long du substrat chauffé, formant ainsi des centres de cristallisation et de croissance du film.

- Désorption des produits volatiles formés lors de la réaction.

- Transport des gaz issus des réactions loin du substrat.

- Echappement des précurseurs non réactifs et des gaz résultant des réactions de la chambre de dépôt par une pompe.

Pour bien réussir un dépôt CVD, différents paramètres doivent être contrôlés et pris en considération selon la nature du film à déposer et qui sont :

- La nature et la température du substrat.

- La composition chimique des produits de départ.

- Le ou les flux de gaz.

- La pression totale et la géométrie de la chambre de dépôt

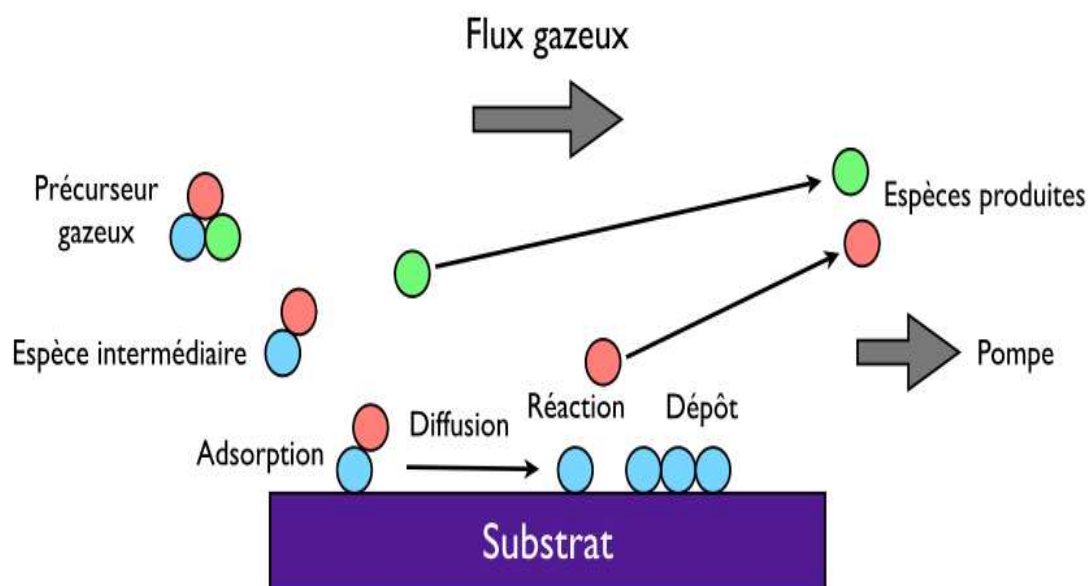


Figure III-2 : Représentation schématique des processus de la CVD.

Les techniques de CVD sont nombreuses, elles se distinguent selon la manière dont l'énergie nécessaire à la réaction de formation est fournie et leur diversité vise à diminuer la température de dépôt et à croître la vitesse de croissance. Nous allons présenter les différentes sortes de CVD utilisées en pratique.

I-3- Le dépôt CVD à pression atmosphérique ou APCVD :

L'avantage de cette technique est le fait que les dépôts s'effectuent à l'air libre. Ce qui permet de réduire son coût de mise en œuvre et facilite son intégration dans les milieux industriels. Elle permet d'obtenir des dépôts homogènes et uniformes sur des grandes surfaces (grâce à une dilution du gaz réactif dans un gaz porteur) avec une vitesse de dépôt assez importante.

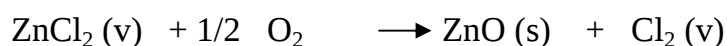
En réalité, ce dépôt est réalisé dans un réacteur à paroi chaude. Dans le premier cas, les dépôts se produisent aussi bien sur les substrats, mais aussi sur les parois. Par contre, dans le second cas, seul le substrat est chauffé, si bien que la réaction n'est effective qu'au niveau du substrat chauffé. Le dépôt par APCVD est réalisé selon les étapes suivantes :

- Préparation du substrat

- Dans le four électrique régulé en température, on introduit le tube en verre pyrex ou en quartz pour les températures élevées sur lequel sont branchés les arrivés des vapeurs des gaz porteurs (argon ou azote) et les précurseurs, puis on place le substrat dans le tube.

- L'ensemble est mis dans une enceinte contenant une hotte chimique qui permet l'évaporation des gaz (nocifs) lors du dépôt.

Dans le cas de ZnO, sa formation peut être illustrée par la réaction suivante en utilisant du chlorure de zinc (ZnCl_2) :



Et pour le SnO_2 ;



a- Nettoyage des substrats

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier, même à l'oeil, que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constante).

Le procédé de nettoyage de la surface des substrats est comme suit :

- Dégraissage dans un bain d'acétone dans un bac ultrason pendant 15min.

- Nettoyage par ultrasons pendant 15 minutes dans de l'isopropanol et à l'acétone pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat.

- Rinçage à l'eau distillée pendant 15min

- Séchage à l'aide de l'azote.

b- Dépôt des couches minces ZnO et SnO₂ par APCVD

La figure III-3 représente le montage expérimental utilisé pour le dépôt du ZnO et du SnO₂ par APCVD.

Les précurseurs de départ (ZnCl₂, SnCl₂) sont évaporés à l'aide d'une plaque chauffante dans une fiole. Les vapeurs de précurseurs sont portés à l'aide d'un gaz porteur (Argon pour notre cas) et injectés dans la chambre de dépôt où les substrats sont déjà portés à la température de dépôt. Un flux d'oxygène (ou de vapeur d'eau) est ensuite introduit pour servir comme élément oxydant.

Pour avoir des films avec différentes épaisseurs, on fait varier le temps de dépôt.

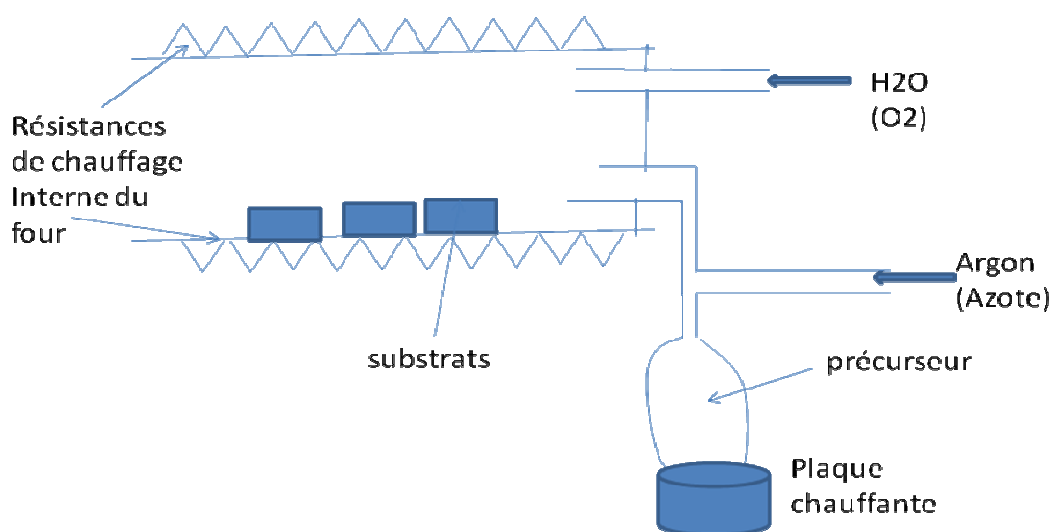


Figure III-3 (a) : Schéma synoptique du four utilisé pour le dépôt des couches SnO₂ et ZnO.



Figure III-3 (b): montage expérimental du dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique (APCVD)

II- Caractérisation des films SnO_2 et ZnO déposés :

II-1- Techniques de caractérisation :

II-1-1- Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X est une technique privilégiée pour caractériser les films minces. Facile à mettre en œuvre et non destructive, elle s'applique aux matériaux cristallisés (mono ou poly cristallins). Elle permet surtout de déterminer la structure cristalline, la taille et la forme des cristallites, les directions de croissance des couches ainsi que les distorsions du réseau (microdéformations).

Son principe repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux étudiés. Cependant, pour qu'il y ait diffraction il faut que la différence de marche entre deux rayons diffractés par deux plans distincts de d_{hkl} soit égale à un multiple entier de la longueur d'onde. Elle est donnée par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

Où :

θ : est l'angle de diffraction.

λ : la longueur d'onde du faisceau de rayon X incident.

d_{hkl} : distance inter réticulaire caractérisant la famille des plans repérés par les indices h, k et l.

n : est un entier.

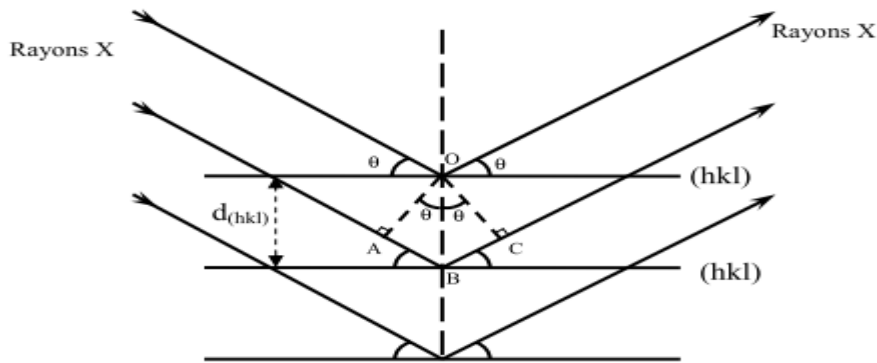


Figure III-4 : Schéma de plans réticulaires d'indice h, k, et l en positions de diffraction

II-1-2- Microscope électronique à balayage :

Le microscope électronique à balayage (MEB), généralement connu sous le nom de SEM (Scanning Electron Microscopy) est employé pour étudier la topographie, morphologie, composition élémentaire et l'orientation structurale des couches minces. En microscopie électronique à balayage, la topographie signifie dispositions extérieures d'un objet ou "à quoi il ressemble". La morphologie signifie la forme, taille et arrangement des particules croissantes vers le haut. La figure II.9 montre un schéma synoptique d'un microscope électronique à balayage classique.

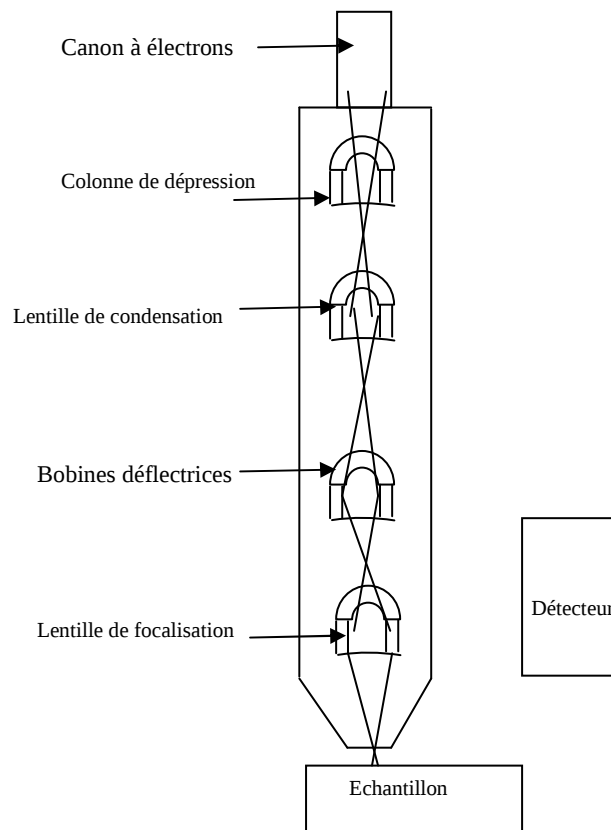


Figure III-6 : Schéma synoptique d'un microscope électronique à balayage

Son principe consiste à mettre un échantillon sous vide, puis le bombarder avec un faisceau d'électrons énergétiques. Ce dernier est issu du canon à électrons, passe à travers un système de lentilles électromagnétiques pour le focaliser et frappe la surface de l'échantillon avec un diamètre et une énergie contrôlés. En pénétrant dans l'échantillon, le fin faisceau d'électrons diffuse peu et l'interaction électrons-matière donne naissance à divers rayonnements permettant de récolter des informations sur l'objet dont ils sont issus (figure III.6). Des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis par des détecteurs qui transmettent un signal à l'écran cathodique. La résolution spatiale de l'image dépend de la composition de l'échantillon, de

l'énergie des électrons incidents ainsi que de la nature et de l'énergie des rayonnements choisis pour la formation de l'image.

Les électrons secondaires proviennent de l'arrachement des électrons par ionisation du faisceau direct. Ils sont issus de la couche superficielle de l'échantillon et possèdent une énergie faible permettant d'avoir des images de meilleures résolutions.

Les électrons rétro diffusés, dû eux aussi aux électrons accélérés dans la colonne du microscope ayant pénétré plus profondément dans l'échantillon, sont détectés à la sortie de ce dernier. Du fait de leur grande énergie, les électrons rétro diffusés proviennent d'une profondeur plus ou moins importante et la résolution de l'image sera moins importante que celle obtenue avec les électrons secondaires.

II-1-3- Microscopie à force atomique :

La microscopie à force atomique (AFM : atomic force microscopy) est une technique récente, développée en 1982 par les chercheurs Binnig, Rohrer, Gerber et Weibel en collaboration avec IBM et l'Université de Stanford.

Le principe repose sur les interactions entre une pointe et la surface d'un échantillon, qui donne lieu à des forces répulsives ou attractives. Par mesure et contrôle de ces forces, la technique permet de mettre en image la topographie de la surface et d'étudier d'autres phénomènes physiques à l'échelle nanométrique voire atomique.

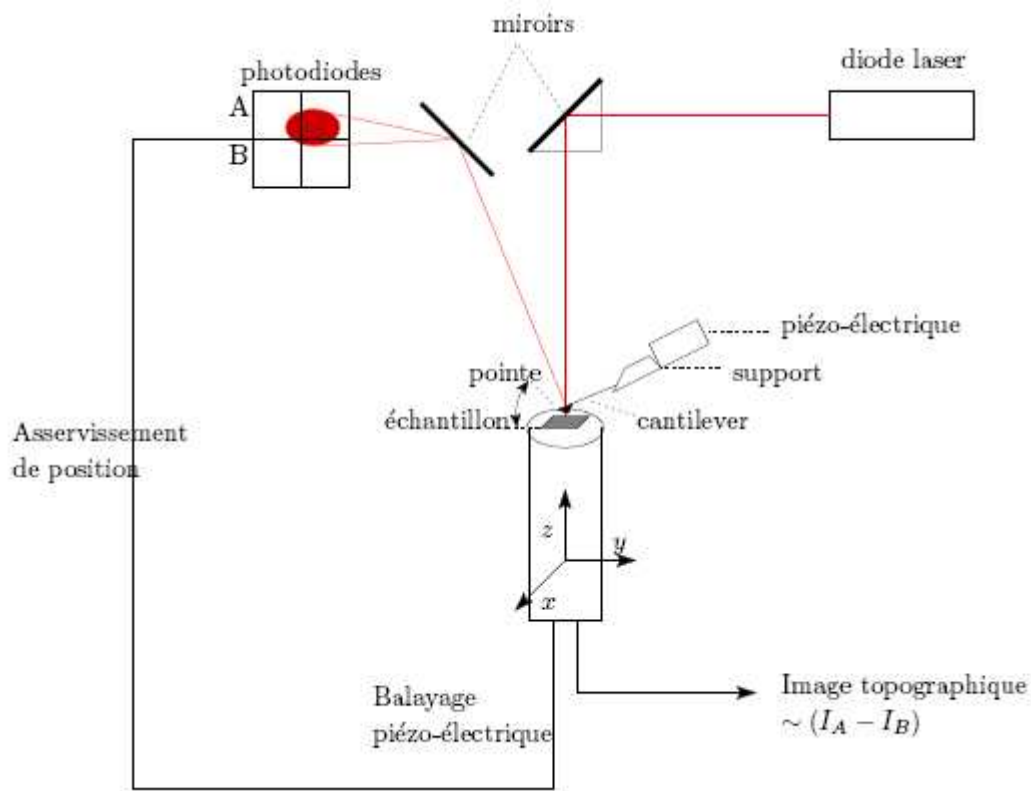


Figure II.7 : Schéma synoptique d'un microscope à force atomique AFM

II-1-4- Spectroscopie UV-visible :

La spectroscopie UV-Visible est une méthode non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'un atome ou d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique. Ces transitions électroniques se font dans le domaine de l'ultra-violet, de 200 à 350 nm et du visible entre 350 à 800 nm.

Le principe du spectrophotomètre consiste en une source de lumière UV ou visible qui permet un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV -Visible. Un monochromateur permet de sélectionner des longueurs d'ondes, le faisceau de photons sélectionné traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence, enfin un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission.

Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmittance T (%) de la couche en fonction de la longueur d'onde λ (nm). A partir de ces spectres, il est aussi possible de déterminer la valeur de la largeur de la bande interdite (le gap) et les indices optiques.

II-1-5- La photoluminescence PL :

La photoluminescence est une méthode de spectroscopie avec laquelle il est possible d'analyser des matériaux semi-conducteurs ou isolants.

Le principe de la photoluminescence est d'exciter des électrons de la bande de valence avec un photon d'une énergie supérieure à l'énergie de gap du composé, de telle sorte qu'ils se retrouvent dans la bande de conduction. L'excitation fait donc passer les électrons vers un état d'énergie supérieure avant qu'ils ne reviennent vers un niveau énergétique plus bas avec émission d'un photon après un temps très court.

III- Résultats

La structure des films SnO_2 déposés est étudiée par l'analyse de son spectre de diffraction des rayons X (DRX), réalisé à l'aide de diffractomètre Bruker D8 à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux Strasbourg (IPCMS), la macroscopie à force atomique (AFM) obtenue avec Nanoscope Dimension 3100 from Veeco Instruments en mode semi contact à l'Institut d'Electronique du Solide et des Systèmes (INESS) de Strasbourg, et par microscopie électronique à balayage (MEB) en utilisant JEOL 6700F microscope à l'université de TIZI-OUZOU. Les spectres de transmission et de l'absorption films SnO_2 et ZnO réalisés dans cette étude est réalisée avec un spectrophotomètre conventionnel UV-Vis à IPCMS.

III-1- Les films SnO_2

III-1-1- La structure :

Les spectres de la diffraction des rayons X des échantillons SnO_2 (200nm) déposés sur du verre ainsi que sur l'ITO son représentés par la figure suivante :

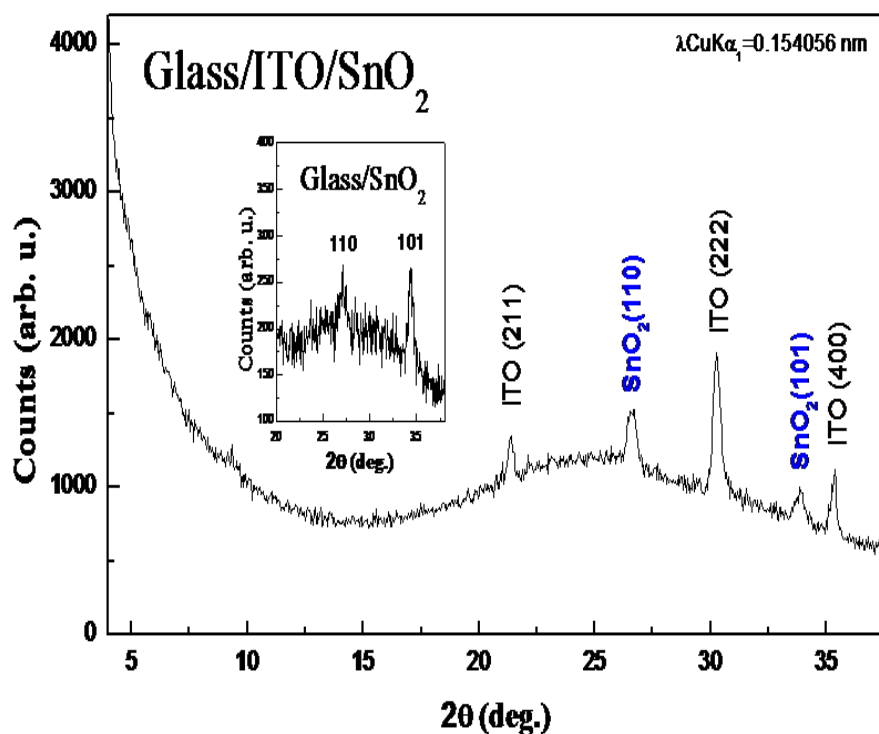


Figure III-10 : Les spectres de diffraction des rayons X des échantillons $\text{SnO}_2(200)\text{nm}$.

Les films sont polycristallins, ils présentent deux pics. Pour ceux qui sont sur le substrat d'ITO, un pic d'orientation (110) d'intensité plus importante est enregistré à $2\theta=26$ degrés et l'autre (101) à $2\theta=34$ degrés.

Pour les échantillons sur verre, les pics (110) et (101) sont plus larges, enregistrés respectivement aux mêmes angles que les films sur ITO, ce qui indique que la taille des grains est plus importante dans les échantillons verre/ SnO_2 que les échantillons verre/ITO/ SnO_2 .

Les mêmes pics sont enregistrés sur l'échantillon d'épaisseur de 100nm

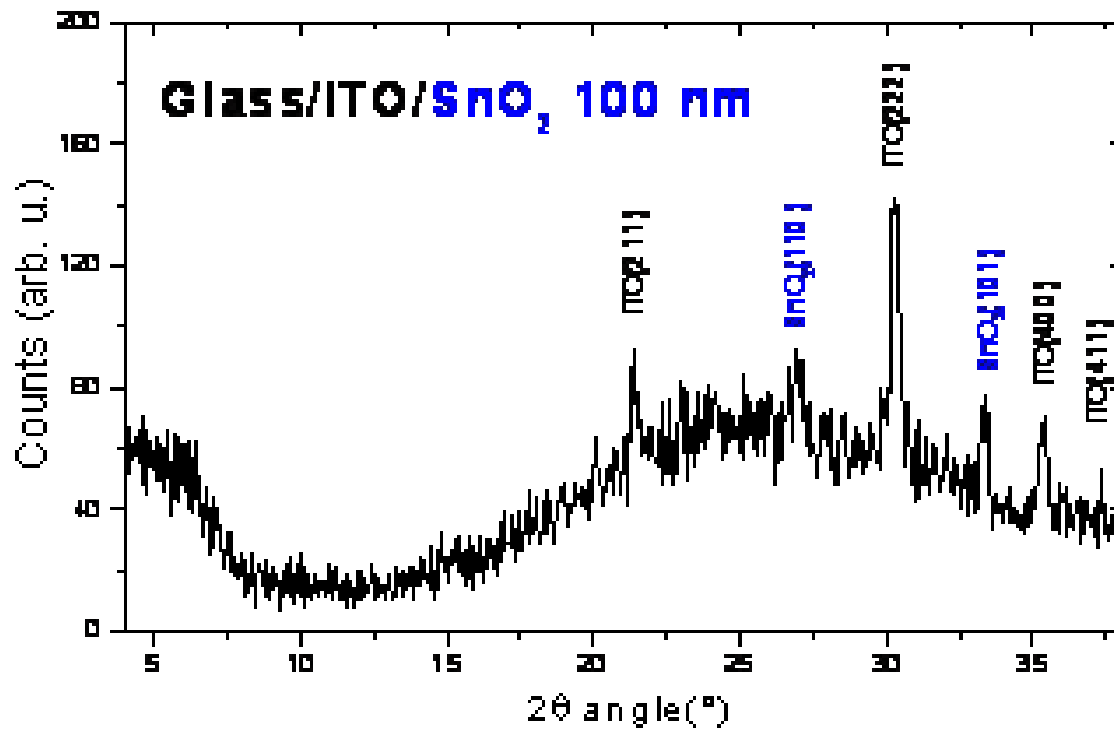


Figure III-11 : Les spectres de diffraction des rayons X des échantillons SnO₂(100)nm.

Cette remarque est confirmée par les images AFM des deux échantillons. La rugosité des surfaces est plus importante pour l'échantillon verre/SnO₂ dont le RMS (Root Mean Square) est de 44 nm que l'échantillon verre/ITO/SnO₂ qui a un RMS de 31,39 nm (figure III-11), cela est dû à la nature des substrats, amorphe pour le cas du verre et cristallin pour l'ITO.

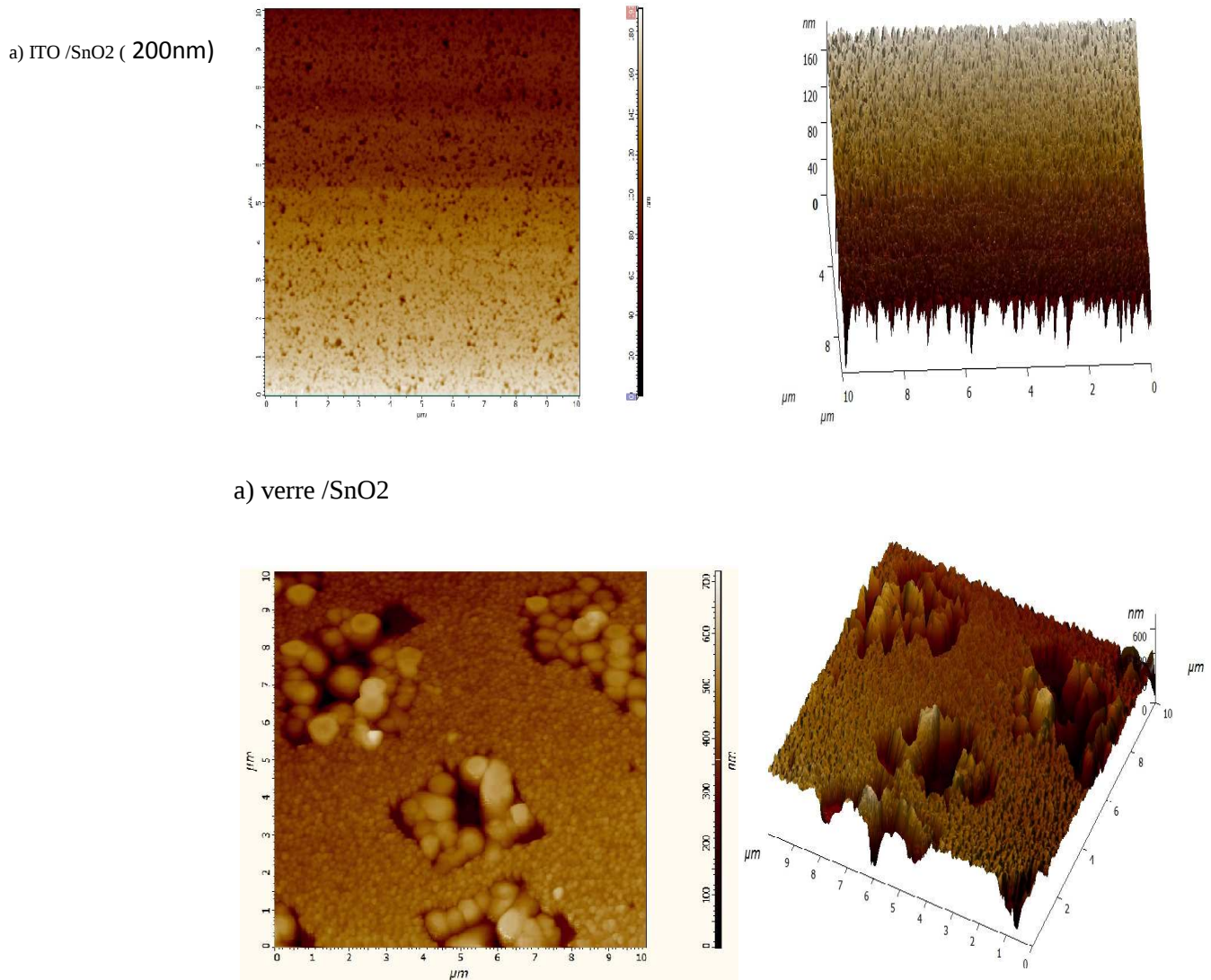


Figure III-12 : micrographies AFM deux dimensions et trois dimensions du

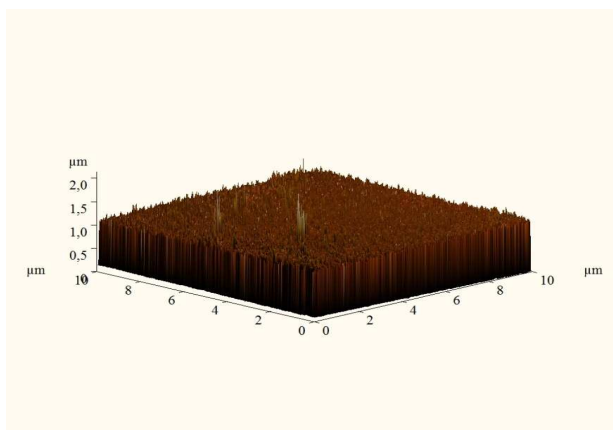
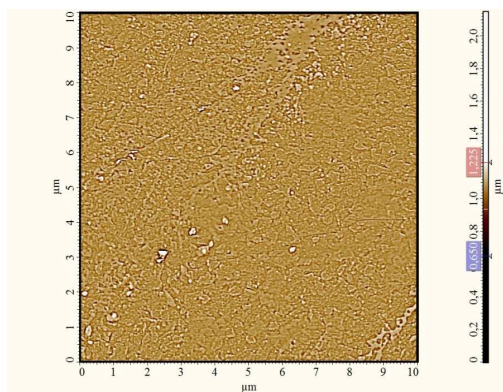
SnO₂ (200nm);

a- sur un substrat d'ITO

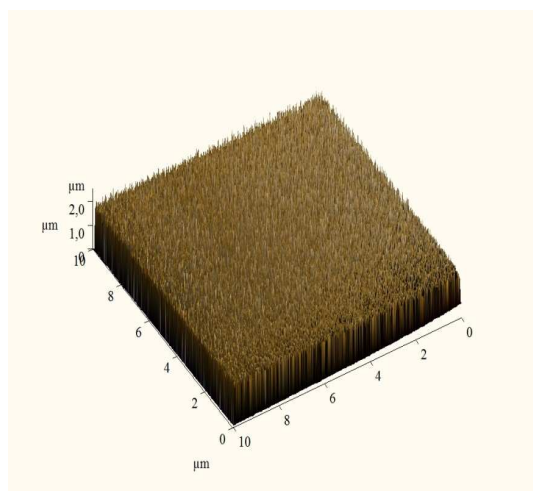
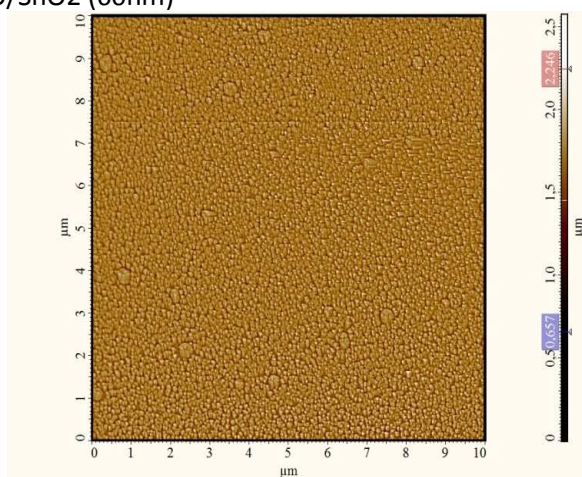
b- sur un substrat de verre

La rugosité des échantillons ITO/SnO₂ diminue en augmentant le temps de dépôt, soit avec l'épaisseur des échantillons ; le RMS est de 32,27nm, et 150 nm pour les épaisseurs, 40,60 et 100 nm. Les figures III-12 a , b et c représentent les images AFM à deux dimensions ainsi qu'à trois dimensions des échantillons précédents.

b) ITO/SnO₂ (40nm)



b) ITO/SnO₂ (60nm)



D) ITO/SnO₂ (100nm)

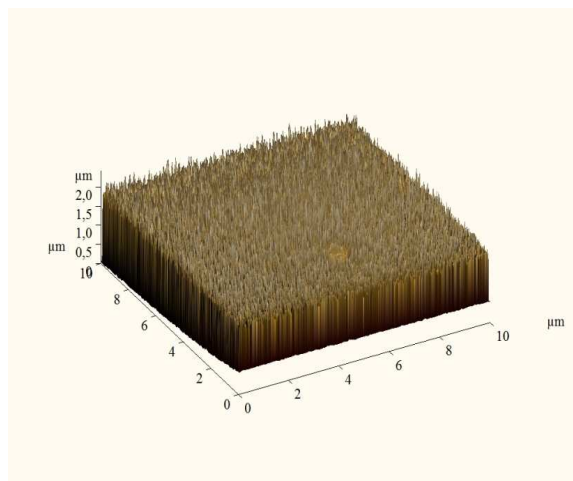
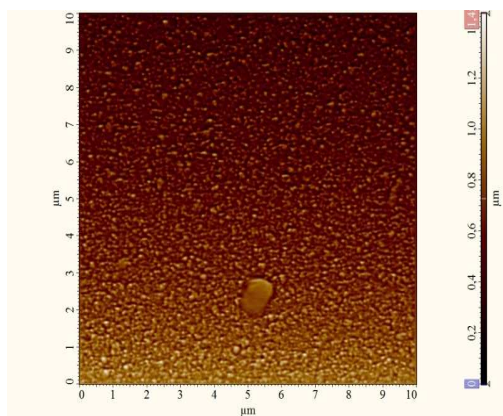


Figure II-13- micrographies AFM 2D et 3D du SnO₂ ;

a- ITO/ SnO₂ (40nm)

b- ITO/ SnO₂ (60nm)

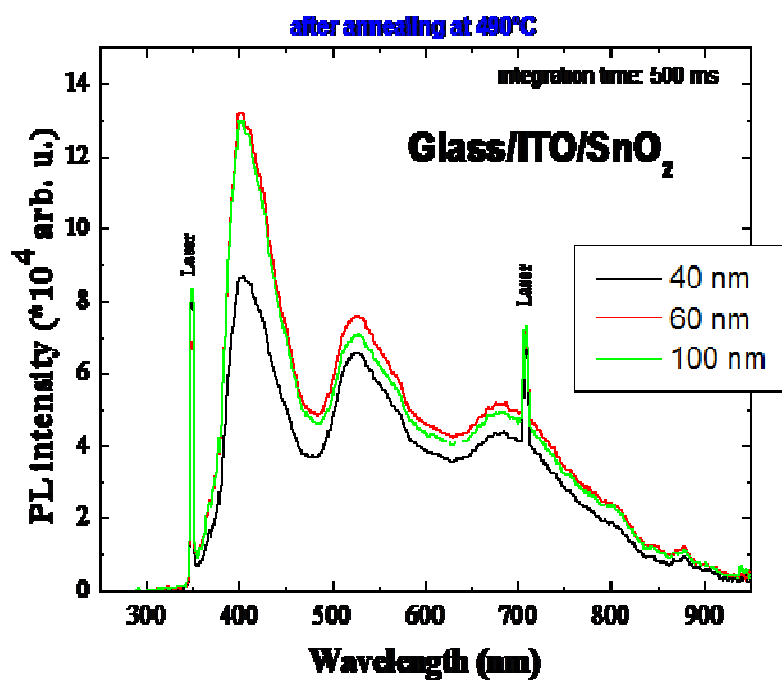
c- ITO/ SnO₂ (100nm)

Le tableau III-1 résume les valeurs des rugosités des échantillons de SnO₂ à différentes épaisseurs.

Echantillon	verre /SnO ₂	ITO/SnO ₂ (200nm)	ITO/SnO ₂ (100nm)	ITO/SnO ₂ (60nm)	ITO/SnO ₂ (40nm)
RMS(nm)	8,91	7,4	150	267	3,27

Tableau III-1 : RMS des échantillons SnO₂ en fonction de leurs épaisseurs

Les spectres de photoluminescence à température ambiante des échantillons ITO/SnO₂ à différentes épaisseurs montrent que les différents échantillons présentent un gap à une longueur d'onde 400 nm (3.1 eV). Les échantillons présentent un pic d'émission dans la région comprise entre 500 et 600 nm. Ces pics sont dus aux défauts d'oxygène ce qui confère la conductivité aux échantillons.



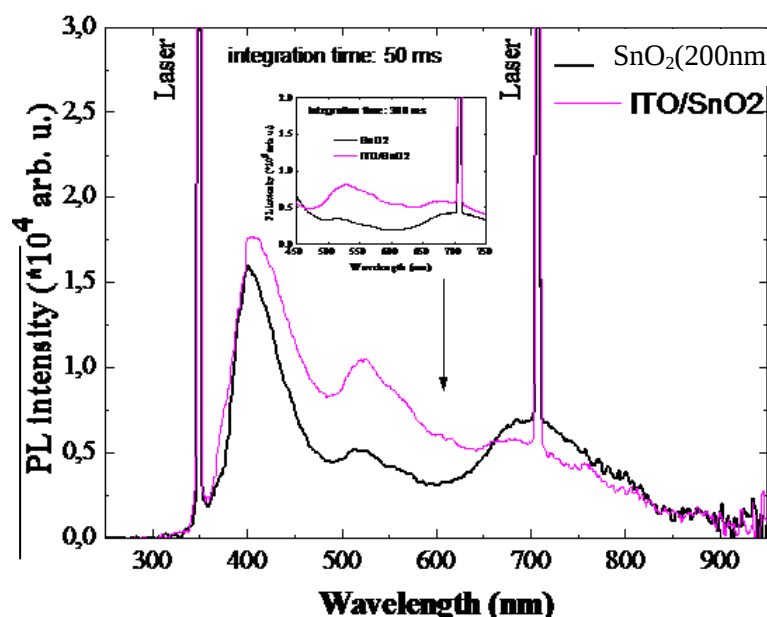


Figure III.13 : Les spectres de photoluminescence SnO₂ à différentes épaisseurs

III-1-2- Les propriétés optiques

Les caractérisations optiques ont été basées sur la spectroscopie de transmission dans l'UV-Visible. En effet, l'exploitation des spectres nous permet de calculer le gap optique. Sur les figures III-14 nous avons regroupés les spectres de transmission et de l'absorption dans la gamme de 200 à 800 nm. Bien que l'allure générale des spectres soit identique, ceux-ci sont composés de deux régions :

- Une région de forte transparence : située entre 400 et 800 nm, la valeur de la transmission est de l'ordre de 70 à 85% suivant le l'épaisseur de l'échantillon. Cette valeur, rapportée par plusieurs auteurs [131], confère aux de SnO₂, le caractère de transparence dans la gamme du visible. Dans cette gamme de longueur d'onde, on observe des franges d'interférences dans des films élaborés. Ces franges, caractérisées par les ondulations des courbes, sont dues à la réflexion multiple du rayonnement sur les deux interfaces du film. Ce résultat indique que les films préparés avec ces conditions sont homogènes et de surfaces lisses.
- Une région de forte absorption : cette région correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 350\text{nm}$) dans les films. Cette absorption est due à la transition électronique interbande.

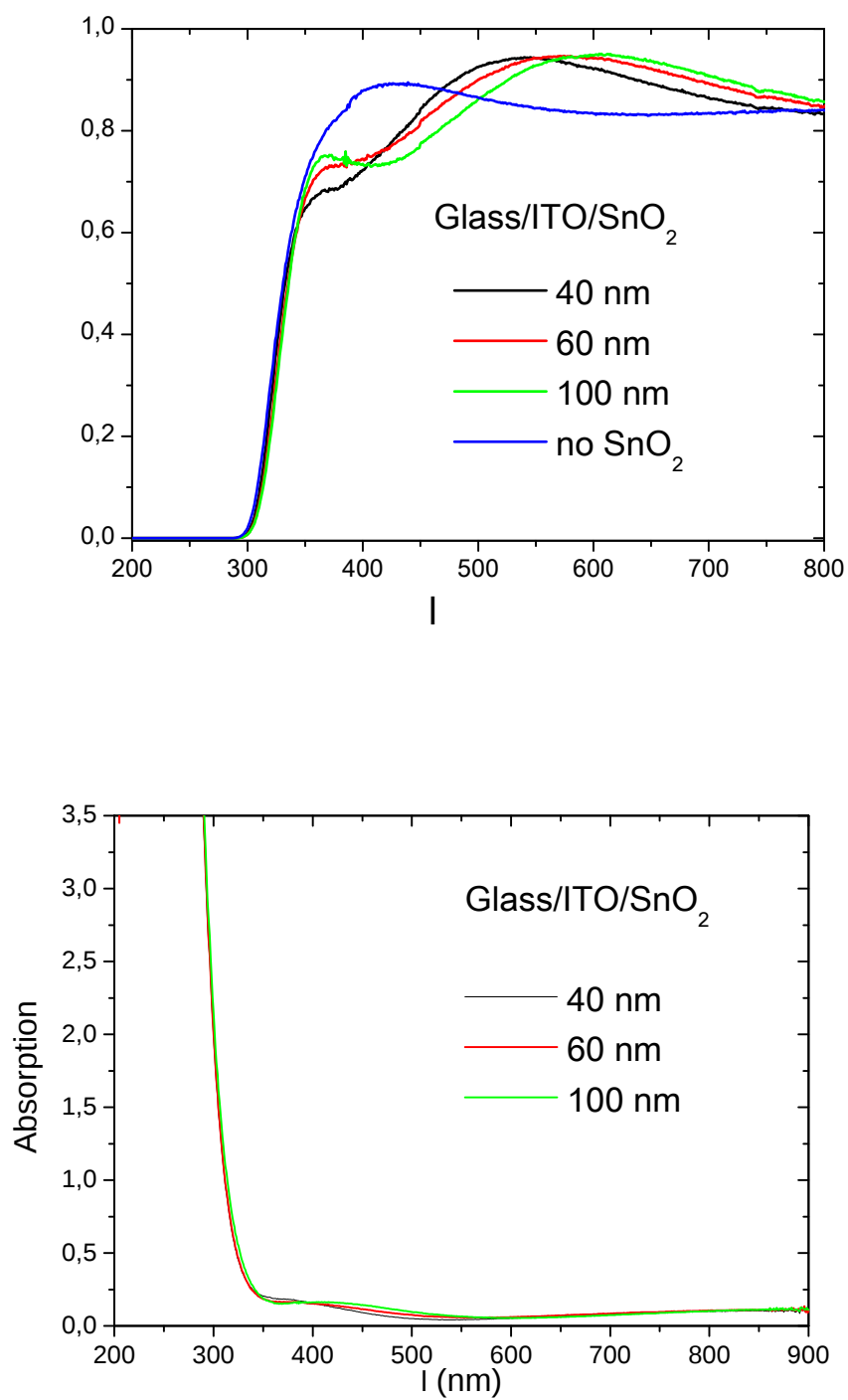


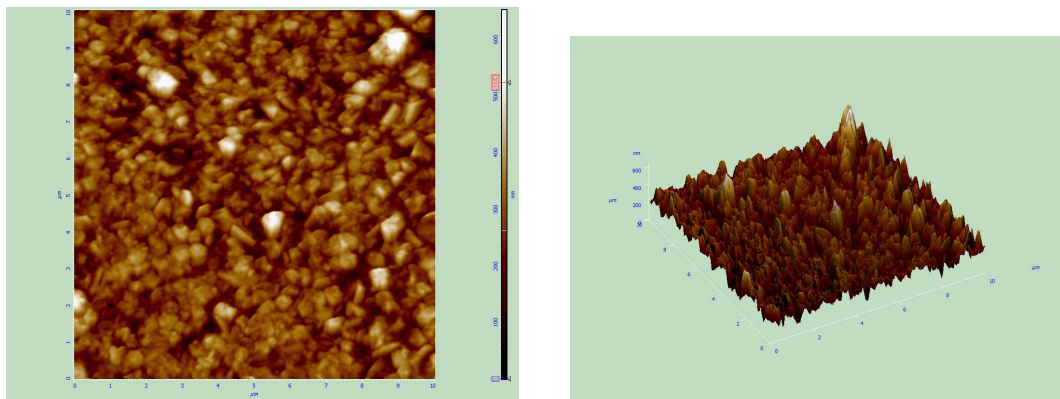
Figure III-14- spectre de transmission et d'absorption du SnO₂ sur des substrats d'ITO en l'épaisseur de la couche de SnO₂.

III-2- Les films de ZnO

III-2-1- La structure

La figure II-15 représente les images AFM des échantillons de ZnO sur des substrats de verre et sur des substrats d'ITO. Les échantillons sur verre qui sont d'épaisseur de 650,62 nm présentent une rugosité de 43,52nm, au moment où ceux qui sont sur l'ITO d'épaisseur de 323nm présentent un RMS de 69,22nm.

ITO/ZnO (300nm)



verre/ZnO (300nm)

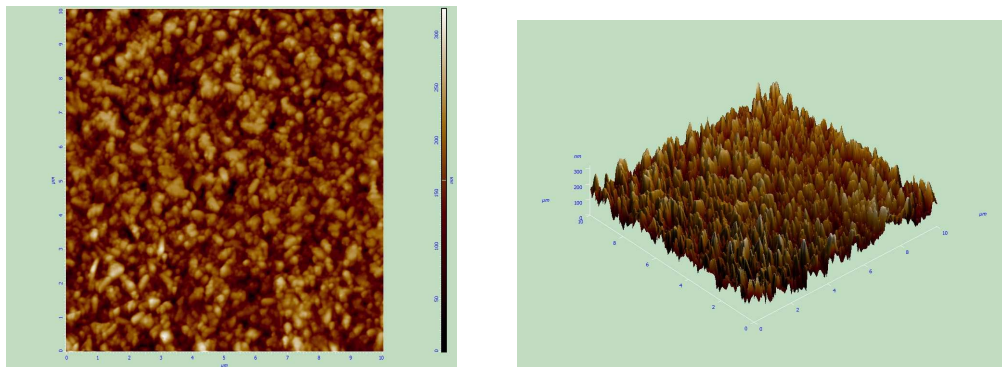


Figure III-15- Images AFM (deux dimensions et trois dimensions) du ZnO sur des substrats d'ITO et sur des substrats de verre.

Le tableau III-2 résume les valeurs des rugosités des échantillons de ZnO à différentes épaisseurs.

Echantillon	Verre /ZnO(150nm)	ITO/ZnO(300nm)	ITO/ZnO(150nm)
RMS (nm)	100	43,52	69,22

Tableau III-1 : RMS des échantillons ZnO en fonction de leurs épaisseurs.

Le spectre de photoluminescence des échantillons de ZnO sur l'ITO, pour différentes épaisseurs de ZnO, montrent qu'ils présentent un gap de 3,14 eV, comme ils présentent des pics pour la longueur d'onde de 550 nm. L'échantillon d'épaisseur de 70 nm présente un pic plus intense que les deux autres, cela indique que la densité des défauts (lacunes d'oxygène) est plus importante aussi.

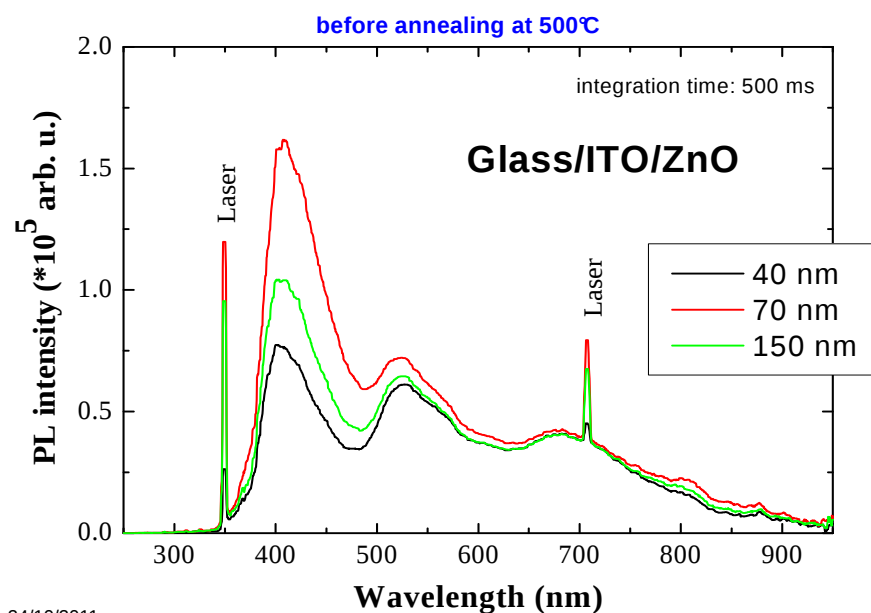


Figure III-16- Spectre de photoluminescence du ZnO sur des substrats d'ITO en fonction de l'épaisseur de la couche de ZnO.

III-2-2- Propriétés optiques :

La figure II-15 présente le spectre de transmission et d'absorption de ZnO en fonction de son épaisseur. L'ensemble des échantillons présente une transmission plus de 70% dans la gamme des longueurs d'onde allant de 400 à 800nm.

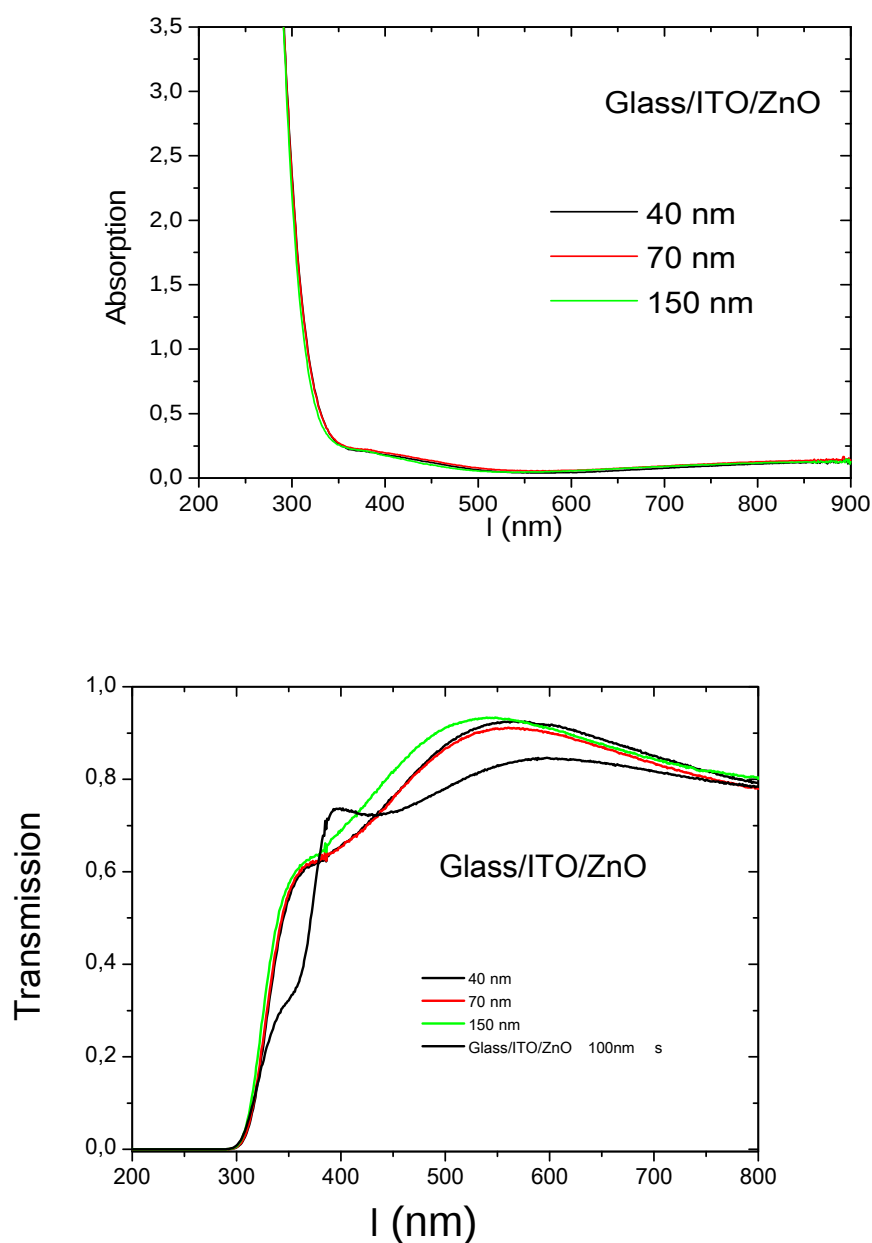


Figure III-15- spectre de transmission et d'absorption du ZnO sur des substrats d'ITO en fonction de la couche de ZnO.

Chapitre IV

Les paramètres photovoltaïques des cellules solaires réalisées

Trois types de cellules ont été élaborés et caractérisés dans ce travail.

La première série, sont de type conventionnelles de structure : ITO/PEDOT : PSS/P3HT :PCBM /Al, et la deuxième série sont à structure inverse, dans lesquelles les films de SnO₂ et de ZnO élaborés et caractérisés précédemment sont utilisés

I- Les structures conventionnelles

I-1-Expérimentation :

I-1-1-Fabrication des dispositifs

Les cellules à structure conventionnelles sont élaborées selon les étapes suivantes :

a. Préparation des substrats :

Des substrats en verre/ITO sont nettoyés par ultrason dans l'acétone et l'alcool isopropanol puis de l'eau distillée, ils sont ensuite séchés à l'aide d'un flux de l'azote.

b. Dépôt de couche interfaciale PEDOT : PSS :

- Gravure du substrat de l'ITO à l'aide de HCl, tout en protégeant la partie à garder avec un ruban adhésif.
- Dépôt de la couche poly (3,-ethylenedioxythiophene) poly (styrènesulfonate) (PEDOT : PSS) (Baytron P, catégorie standard, HC rigide) par spin-coating via un filtre de 0,42mm.
- Recuits thermique des substrats à 120°C pendant 30 minutes sous vide pour éliminer toute trace d'eau utilisé comme solvant pour le PEDOT : PSS.

L'épaisseur des substrats est de l'ordre de 40 nanomètres

c. dépôt de la couche active

- Préparation de la : la solution est un mélange de poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl):[6,6]-phenyl-C61-(butyric acid methylester) P3HT et PCBM dans le chlorobenzène (Sigmaaldrich) dans le di-chlorobenzène comme solvant.
- Agitation et chauffage des solutions à 45°C pendant 24 h avant le dépôt dans la boîte à gants.

- Dépôt de la couche P3HT : PCBM à l'aide de d'une tournette
- Recuit thermique des dispositifs à 60°C pendant 30mn.

L'épaisseur de la couche active est de l'ordre de 120 nanomètres

Deux séries de cellules à structure conventionnelle ont été préparées : la première à rapport de masse P3HT :PCBM égale à 1 :1 de concentration : 40 mg/ml, 50 mg/ml, 60 mg/ml, 70 mg/ml et 80 mg/ml. La deuxième série à concentration de 40mg/ml mais à différents rapport de masse P3HT : PCBM, à savoir : de 1:1, 1 :08 et 1 :06.

d. Dépôt de cathode d'Aluminium Al :

Après dépôt de la couche active, les dispositifs sont placés dans un four à évaporation thermique. La cathode aluminium est déposée sous un vide de l'ordre de 10^{-7} torr avec un taux d'évaporation de 1nm/s.

La structure finale des cellules à structure conventionnelle réalisées est :

ITO/PEDOT: PSS/P3HT: PCBM/Al. la surface des cellules est de 9 mm²

Elle est représentée sur la figure suivante :

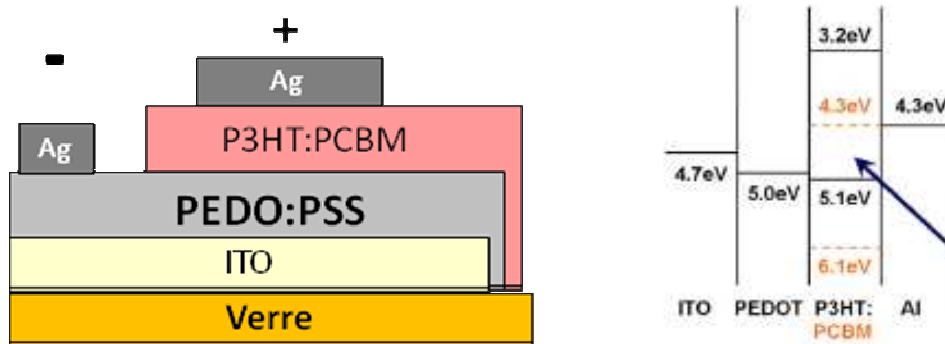


Figure IV-1 : Structure des cellules solaires conventionnelles réalisées et utilisées dans cette étude et leur diagramme d'énergie .

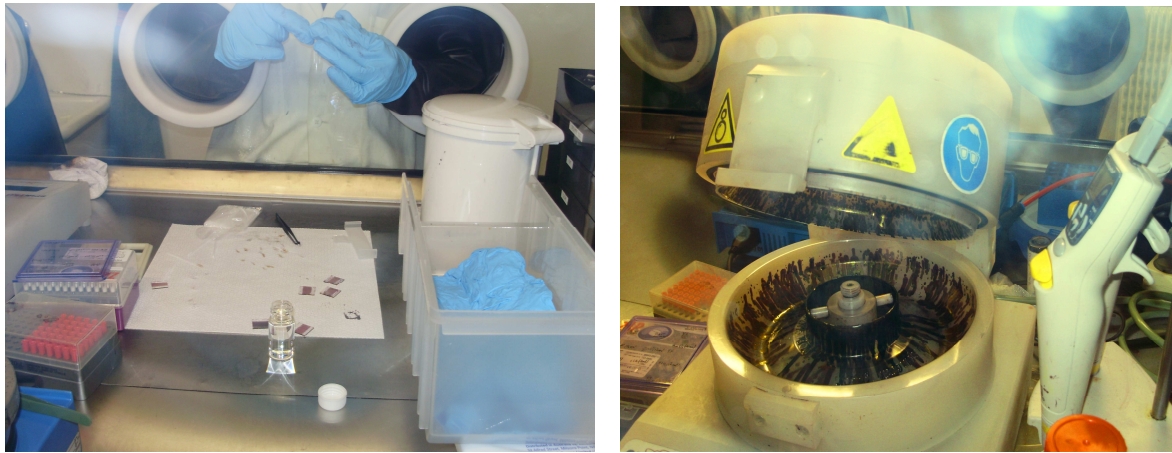


Figure IV -2- Dispositifs expérimentaux de dépôt de la couche active des cellules

I-1-2- Caractérisation :

Les morphologies extérieures des films P3HT : PCBM ont été étudiés utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB) et les spectres d'absorption des films P3HT:PCBM sur substrat de quartz en utilisant le spectromètre infrarouge UV/visible/near infrared (lambda 900, PerkinElmer, Inc.).

Les mesures électriques ont été effectuées dans la boîte à gants à température ambiante sans encapsulation des dispositifs sous un simulateur solaire de puissance spectrale de 150W, en utilisant un filtre AM 1.5 avec une intensité de 100 mW/cm^2 .

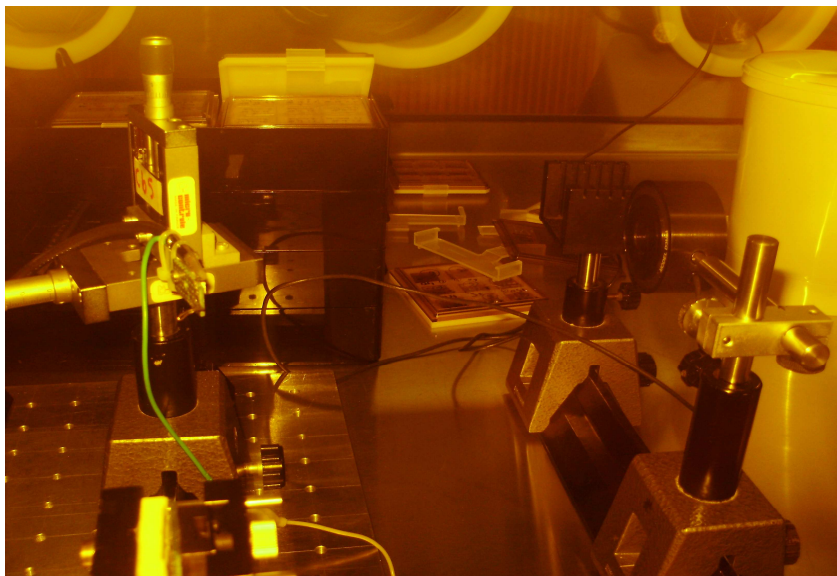


Figure IV -3- Dispositifs expérimentaux de caractérisation électrique I(V) des cellules.

I-1-3- Résultats et interprétations

a- Evolution des paramètres photovoltaïques en fonction du rapport de masse de P3HT : PCBM dans le mélange :

La figure IV-4 montre l'effet du rapport de masse de P3HT : PCBM sur les paramètres photovoltaïques des dispositifs, pour une concentration de 40 mg/ml. Le meilleur rendement est obtenu pour 80% de masse de PCBM par rapport à la masse totale de PCBM : P3HT. Ce résultat peut être attribué à un empilement intermoléculaire plus serré des chaînes moléculaires de P3HT dû à un mélange homogène de P3HT avec PCBM. Pour la composition en 1:04 et 1 : 06, les chaînes de P3HT sont bien mélangées avec le PCBM, causant leurs déballage intermoléculaire, ce qui réduit la mobilité des trous.

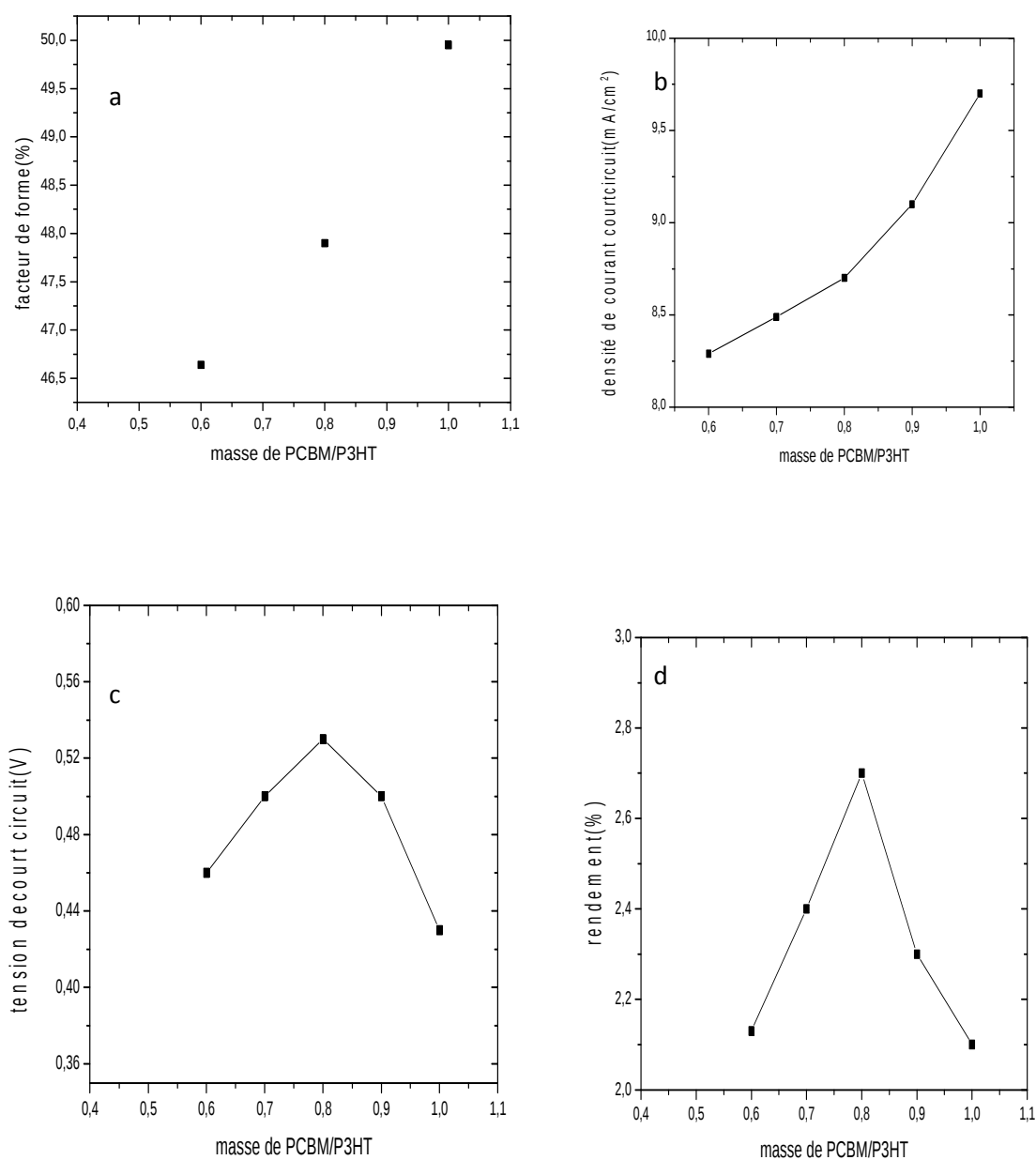


Figure IV- 3 : évolution de la densité de courant court circuit J_{cc} (a), du facteur de forme FF (b), de la tension de circuit ouvert V_{co} (c) et du rendement de conversion (d) des cellules en fonction du rapport des masse PCBM / P3HT , pour une concentration de 40mg/ml.

La figure IV-4 montre les micrographies MEB de trois échantillons P3HT : PCBM (1 : 08, 1 :06 et 1 :04) sur quartz pour une concentration de 40 mg/ml. Les chaînes polymère sont bien mélangées avec le PCBM pour les compositions 1 : 04 et 1 :06 (figure a et b). Sur la figure c, la distribution du PCBM est homogène dans les chaînes de P3HT.

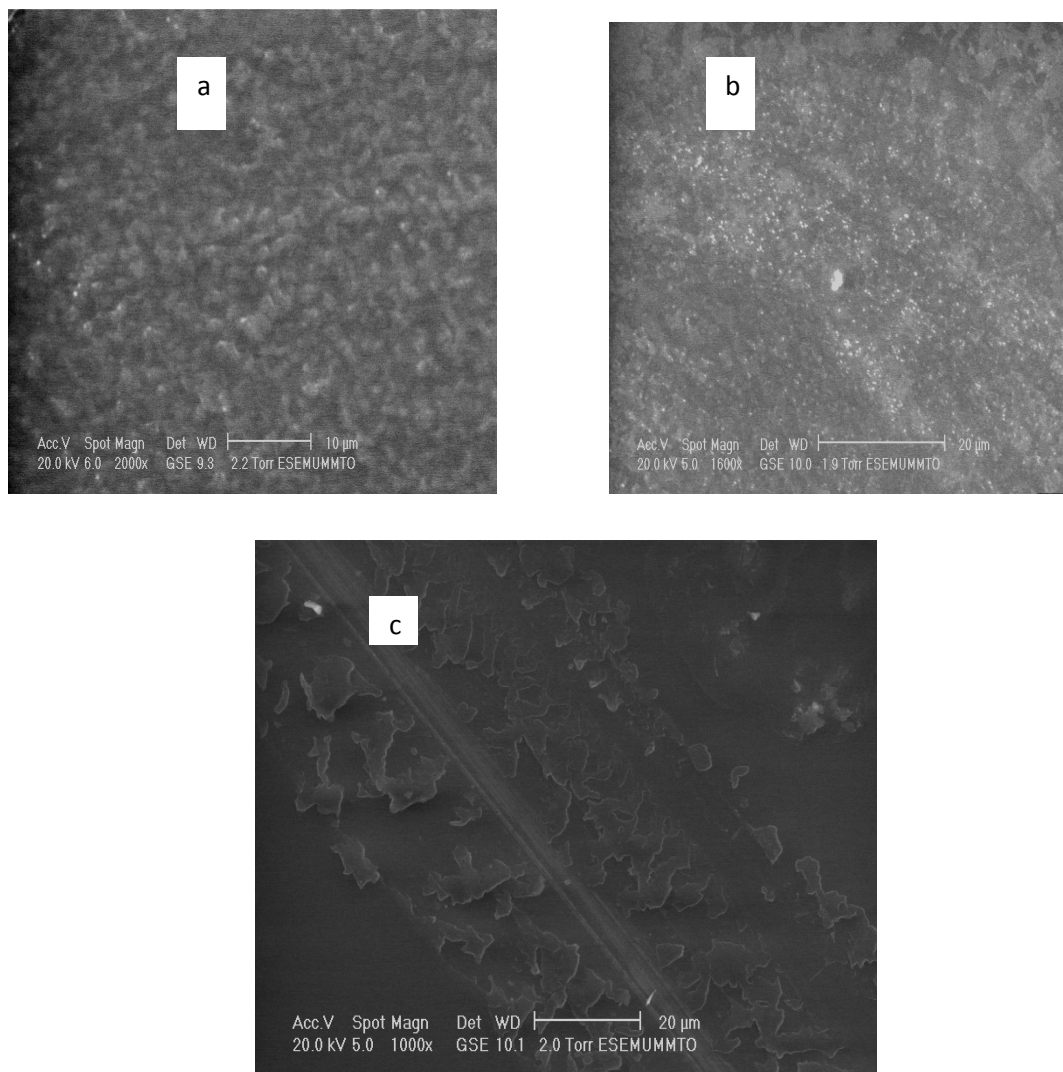


Figure IV -4 : Micrographes MEB des échantillons P3HT :PCBM sur des substrats de verre, pour une concentration de 40mg/ml :

- a- composition P3HT : PCBM= 1 :04
- b- composition P3HT : PCBM= 1 :06
- c- composition P3HT : PCBM=1 :08

b- Evolution des paramètres photovoltaïques en fonction de la concentration du P3HT : PCBM dans le mélange :

La concentration du P3HT : PCBM dans le mélange détermine l'épaisseur de la couche active, ce qui à son tour conditionne l'absorption de la lumière.

La figure IV-5 représente l'évolution du facteur de forme FF, de la tension de circuit ouvert V_{co} , de la densité de courant court circuit J_{cc} et du rendement de conversion des cellules en fonction de la concentration de mélange P3HT : PCBM dans la solution, pour un rapport de masse P3HT : PCBM de 1 : 08

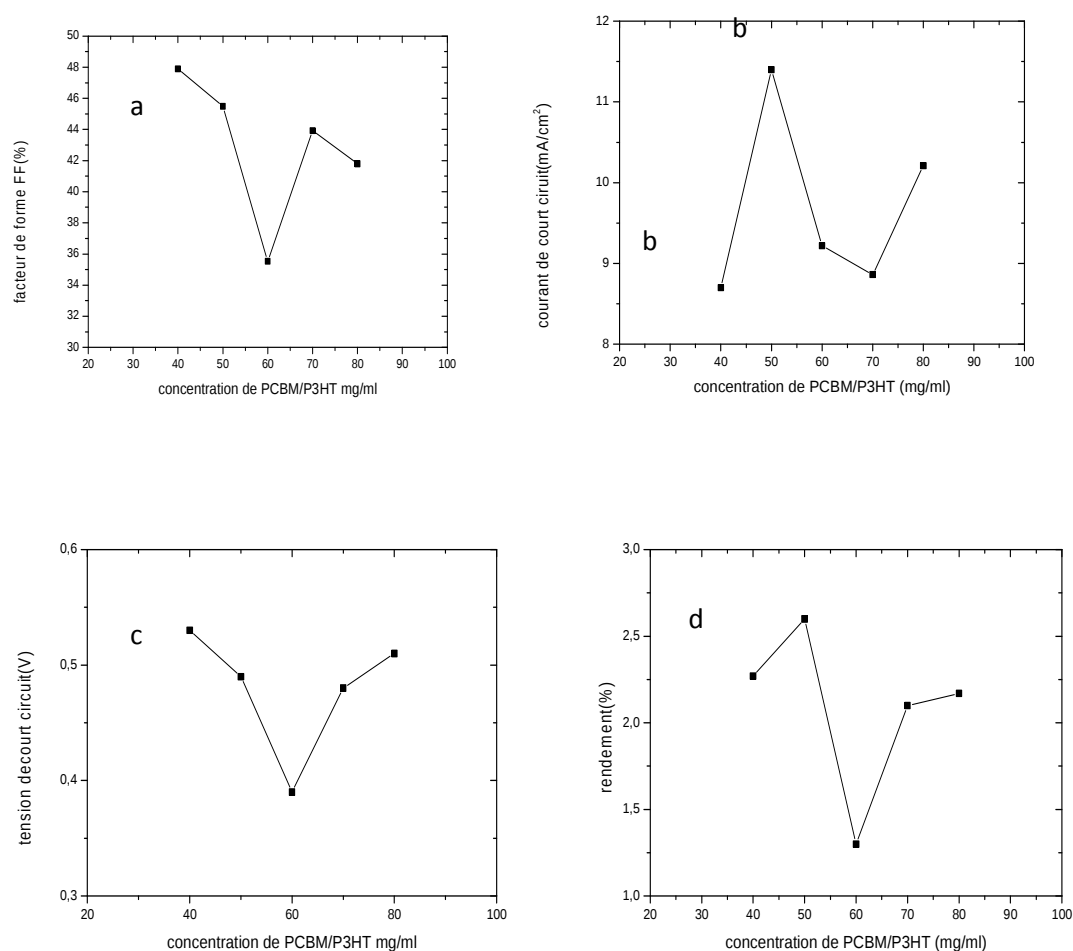


Figure IV-5 : Evolution du facteur de forme FF(a), de la densité de courant court circuit J_{cc} (b), de la tension de circuit ouvert V_{co} (c), et du rendement de conversion (d) des cellules en fonction de la concentration de mélange P3HT : PCBM, pour un rapport de masse P3HT : PCBM égale à 1 : 08.

Les meilleures performances sont enregistrées pour la concentration de 50 mg/ml, ce qui peut être attribué à la dissociation efficace des excitons avant leur recombinaison.

Les spectres d'absorption des films P3HT : PCBM présentent un décalage vers les longueurs d'ondes élevées (vers le rouge du spectre) pour les films à faible concentration, et le maximum d'absorption reste constant, ce qui explique le bon rendement de la cellule à couche active de 50 mg/ml.

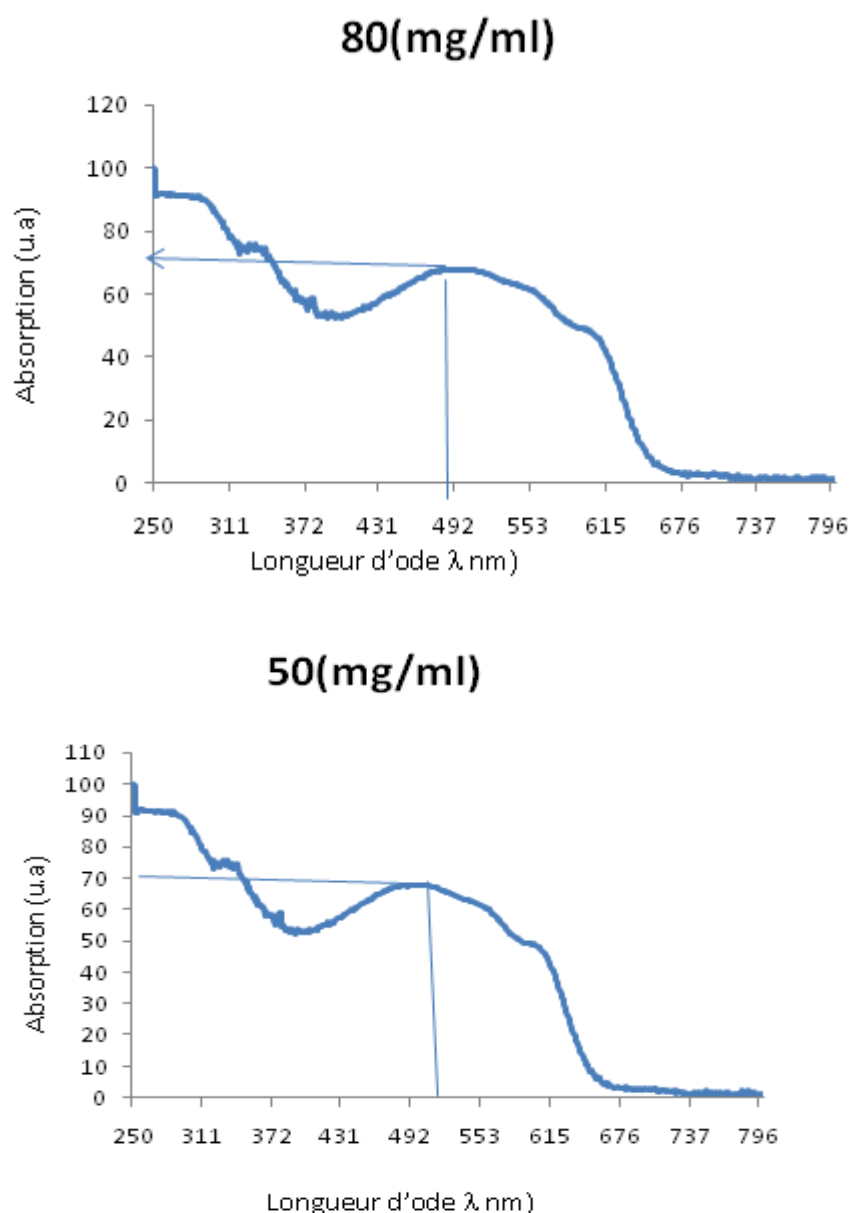


Figure IV- 6 : spectre d'absorption des films P3HT : PCBM pour les concentrations 50 mg/ml et 80 mg/ml

c - Effet du recuit thermique

Les figures IV-7, IV-8 (a) et (b) et les tableaux IV-1et IV-2, présentent l'effet du recuit thermique sur la caractéristique courant-tension $I(V)$ des dispositifs photovoltaïques organiques. L'ensemble des dispositifs est soumis à un recuit thermique à 140°C pendant 30 minutes. Les différents paramètres photovoltaïques des cellules subissent une nette amélioration après traitement, notamment, le courant de court circuit et le rendement.

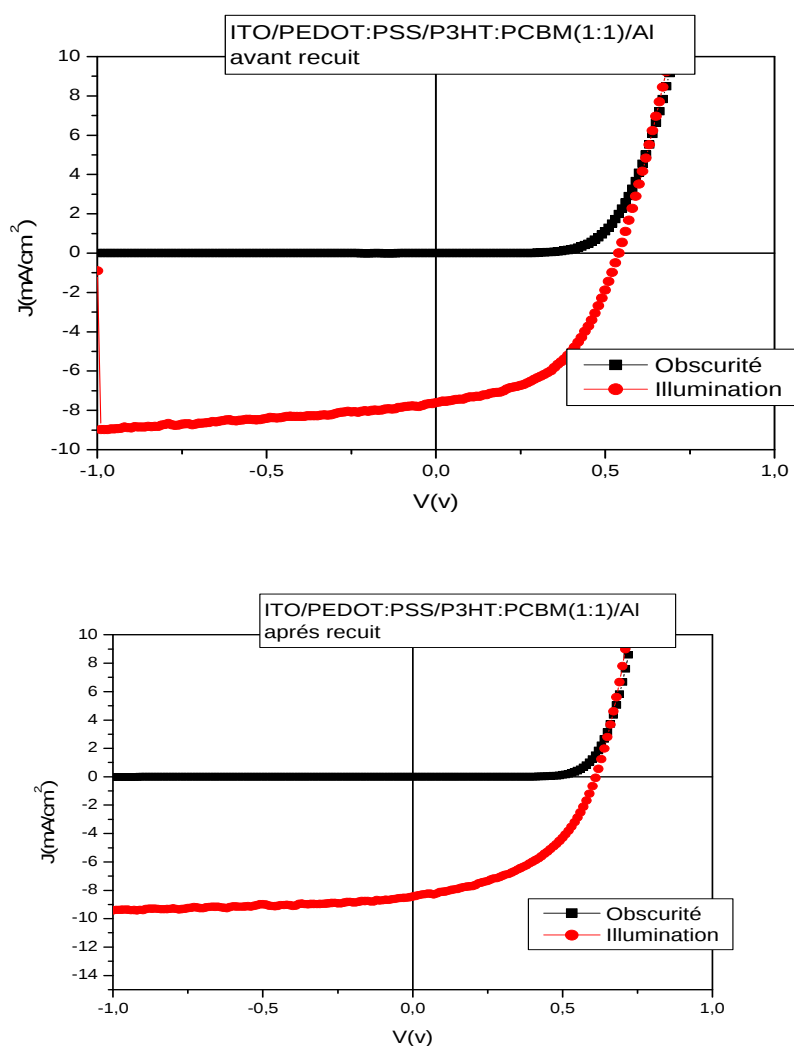


Figure IV-7 : l'effet du recuit thermique sur la caractéristique courant tension $I(V)$ cellules type : Verre /ITO/ PEDOT : PSS /P3HT : PCBM (1 :1)/ Al , pour les concentrations 40 mg/ml.

P3HT : PCBM =1 :1	Jcc(mA/cm ²)	Vco(V)	FF (%)	η(%)
Avant recuit	7,6	0,54	49 ,87	2 ,27
Après recuit à 140°C (10 min)	11,66	0,61	51,62	3,67

Tableau IV-1- tableau des paramètres photovoltaïques des cellules type :Verre /ITO/ PEDOT : PSS /P3HT : PCBM (1 :1)/ Al avant et après recuit thermique à 140°C .

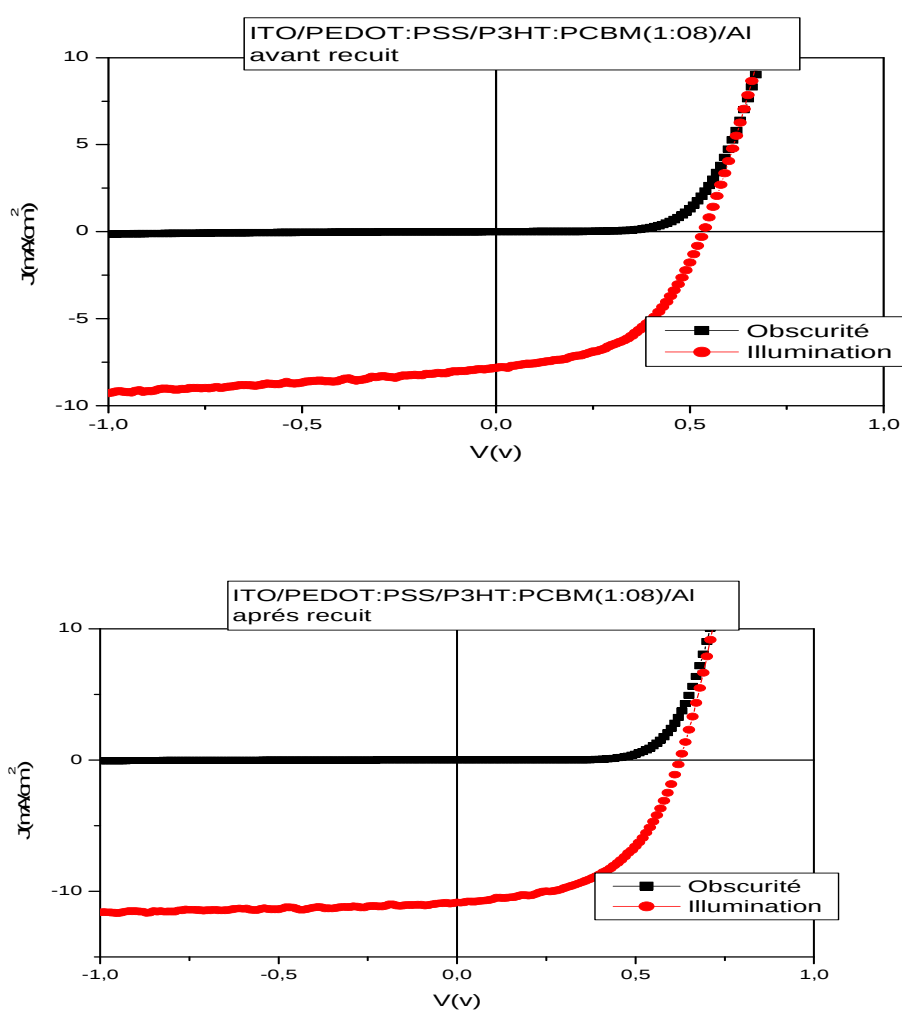


Figure IV-8 : Caractéristique courant tension I(V) cellules type :

Verre /ITO/ PEDOT : PSS /P3HT : PCBM (1 :08)/ Al, pour la concentration de 40 mg/ml avant et après recuit thermique.

La cellule de concentration de 40 mg/ml présente un meilleur rendement, après recuit thermique à 140°C pendant 30min, soit 3.71 % avec un facteur de forme FF de 51 %. Le courant de court circuit et la tension de circuit ouvert sont de 11,56 mA/cm² et 0.62V respectivement.

Le mécanisme global de l'amélioration du rendement des dispositifs suite au recuit thermique pourrait être dû au fait que les films développent efficacement une jonction interpénétrée donneur/ accepteur fortement liées à l'échelle nanométrique. Cette séparation de phase peut engendrer la dissociation et la collection efficace des excitons photogénérés aux interfaces, par la fourniture de voies continues pour le transport et la collection d'électrons et de trous. Une autre raison pour cette amélioration peut être l'augmentation de la mobilité des trous dans le P3HT pendant la séparation de phase du film.

II- Structures inverses :

II-1-Expérimentation :

II-1-2- Fabrication et caractérisation des cellules solaires à structure inverse :

Les cellules à structure inverses réalisées dans cette étude sont élaborées selon les étapes suivantes :

a. Gravure de des films ZnO et SnO₂ et nettoyage de le surface :

Les substrats sont des échantillons de verre/ITO/ ZnO et verre/ITO/SnO₂. Les couches de ZnO et de SnO₂ sont déposées par la technique de dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique (APCVD), selon les étapes expliquées dans le chapitre précédent.

- Protéger la partie à conserver avec un film résistant à l'acide.
- Immerger à température pendant 10mn dans l'acide sulfurique.

- Rincer à l'eau de ionisé
- Relever le film adhésif
- Immerger l'acétone puis dans l'isopropanol dans un bain ultrason à 45°C
- Sécher à l'azote

b. Dépôt de la couche active P3HT : PCBM

- Préparer la solution P3HT : PCBM dans di-chlorobenzène(40mg/ml de concentration et un rapport de masse 1 :1)et la laisser agiter 24 h avant l'utilisation.
- Dépôt de la couche par spin-coating en deux étapes
 1. Vitesse de 1250tr/min, accélération de 200tr/s^2 pendant 60secondes
 2. Vitesse de 2000tr/min, accélération de 200tr/s^2 pendant 60secondes.

Les échantillons de structure: verre/ITO/ ZnO /P3HT : PCBM et verre/ITO/SnO₂/P3HT : PCBM ainsi réalisés sont soumis à un recuit thermique à 140°C pendant 30 minutes

c. Dépôt de la cathode MoO₃/Ag :

La cathode est constituée d'une couche de l'oxyde de molybdène MoO₃, déposée par évaporation thermique, sous un masque et d'un film de l'Argent Ag déposé avec la même masque, après avoir déposé la couche MoO₃.

La caractérisation électrique des dispositifs finaux des structures verre/ITO/ZnO /P3HT : PCBM/ MoO₃ /Ag et verre/ITO/ SnO₂/P3HT : PCBM/ MoO₃ /Ag de surface 9mm² est réalisée à l'aide d'un simulateur solaire de puissance de 100mW/cm².

Pour mieux expliquer les variations des paramètres photovoltaïques des cellules en fonction de la nature et de l'épaisseur du substrat utilisé, les cellules sont caractérisées par spectrométrie de transmission, diffraction des rayons X et microscopie à force atomique.

La structure finale des dispositifs est représentée par les figures suivantes :

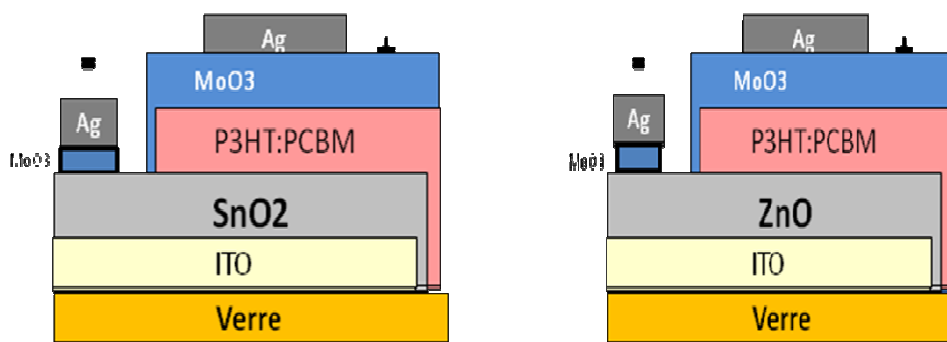


Figure IV-9 - structure des cellules solaires à structure inverse réalisées.

II-2- résultats et interprétations

II-2-1- Effet de l'épaisseur de SnO_2 et de ZnO sur les paramètres photovoltaïques des cellules :

Afin de voir l'effet de l'épaisseur des couches de SnO_2 et de ZnO sur les caractéristiques courant- tension $I(V)$ des cellules, trois cellules de type : verre/ITO/ ZnO /P3HT : PCBM/ MoO_3 /Ag et trois de type verre/ITO/ SnO_2 /P3HT : PCBM/ MoO_3 /Ag sont réalisées tout en faisant varier les épaisseurs des couches SnO_2 et ZnO .

La figure IV- 9 représente les courbes $I(V)$ des cellules en fonction de l'épaisseur de SnO_2 . Les résultats sont regroupés dans le tableau IV-4.

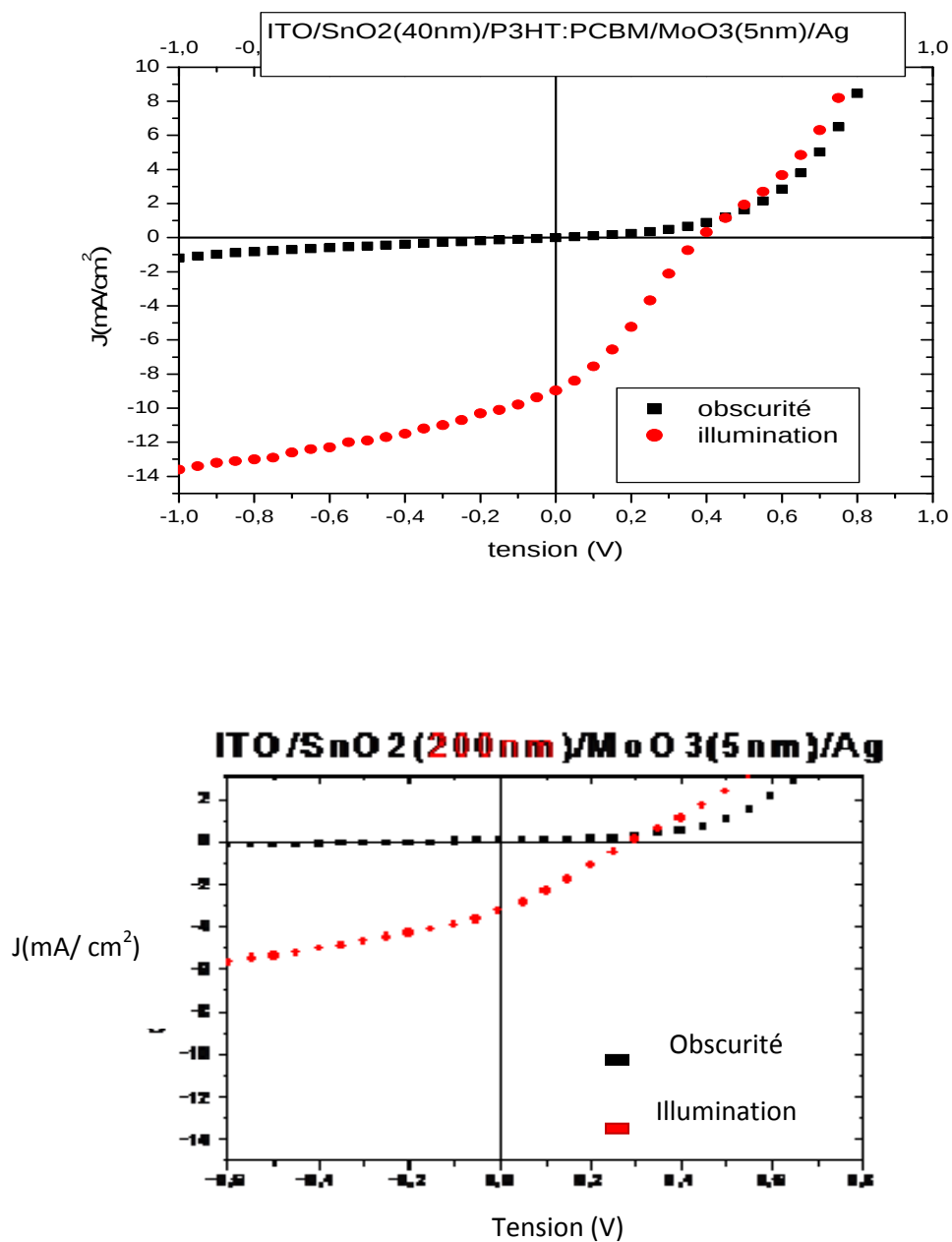


Figure IV-9 : caractéristique $I(V)$ des cellules et tableau récapitulatif des paramètres photovoltaïques des cellules types verre/ITO/ SnO_2 /P3HT : PCBM/ MoO_3 /Ag en fonction de l'épaisseur de SnO_2 , pour une épaisseur de MoO_3 de 5 nm.

Epaisseur de SnO ₂ (nm)	I _{cc} (mA)	V _{co} (V)	FF(%)	η(%)
40	9,03	0,385	30,5	1,06
200	3,20	0,309	25,5	0, 25

Tableau IV- 4- tableau des paramètres photovoltaïques des cellules type

verre/ITO/ SnO₂/P3HT : PCBM/ MoO₃(5nm) /Ag en fonction de l'épaisseur de SnO₂.

La figure IV-10- présente les caractéristiques I(V) des cellules de type :ITO/SnO₂/P3HT :PCBM/MoO₃(3nm)/A g, pour les différentes épaisseurs du SnO₂(100,60 et 40nm).

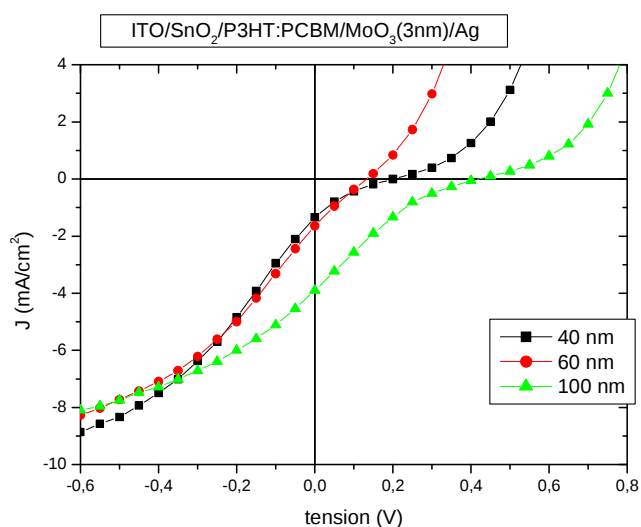


Figure IV-10 : les courbes I(V) des cellules de type: verre/ITO/ SnO₂/P3HT : PCBM/MoO₃(3nm) /Ag en fonction de l'épaisseur du SnO₂.

Epaisseur de SnO ₂ (nm)	J _{cc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF(%)	η(%)
40	1.10	0.20	19.7	0.04
60	1.41	0.13	28.2	0.05
100	1.83	0.37	39.5	0.27

Tableau IV-3: tableau récapitulatif des paramètres photovoltaïques des cellules type verre/ITO/ SnO₂/P3HT : PCBM/ MoO₃ (3nm) /Ag en fonction de l'épaisseur de SnO₂.

Pour les cellules à base de SnO₂, pour une même épaisseur de MoO₃, la cellule à 100 nm de SnO₂ présente les meilleures caractéristiques photovoltaïques ($V_{co}= 0,37$ V, $J_{cc}=1,83$ mA/cm², $FF= 39,5$ %), car son spectre d'absorption dans la gamme du visible (400-800 nm) est meilleur.

Ce même résultat est vérifié pour les cellules à base de ZnO. On constate que la cellule avec la couche de ZnO de 75 nm a un rendement deux fois plus élevé que celle à base de ZnO d'épaisseur de 150 nm.

La figure ci-dessous illustre les variations des spectres d'absorption et de transmission des cellules de type verre/ITO/ SnO₂ / P3HT : PCBM/ MoO₃ /Ag en fonction de l'épaisseur de SnO₂. Le maximum de l'absorption de la cellule à base du SnO₂ (40 nm) se situe entre les longueurs d'onde de 550 et 600 nm, ce qui explique le meilleur rendement de la cellule verre/ITO/ SnO₂ (40nm)/ P3HT : PCBM/ MoO₃ (5 nm)/Ag.

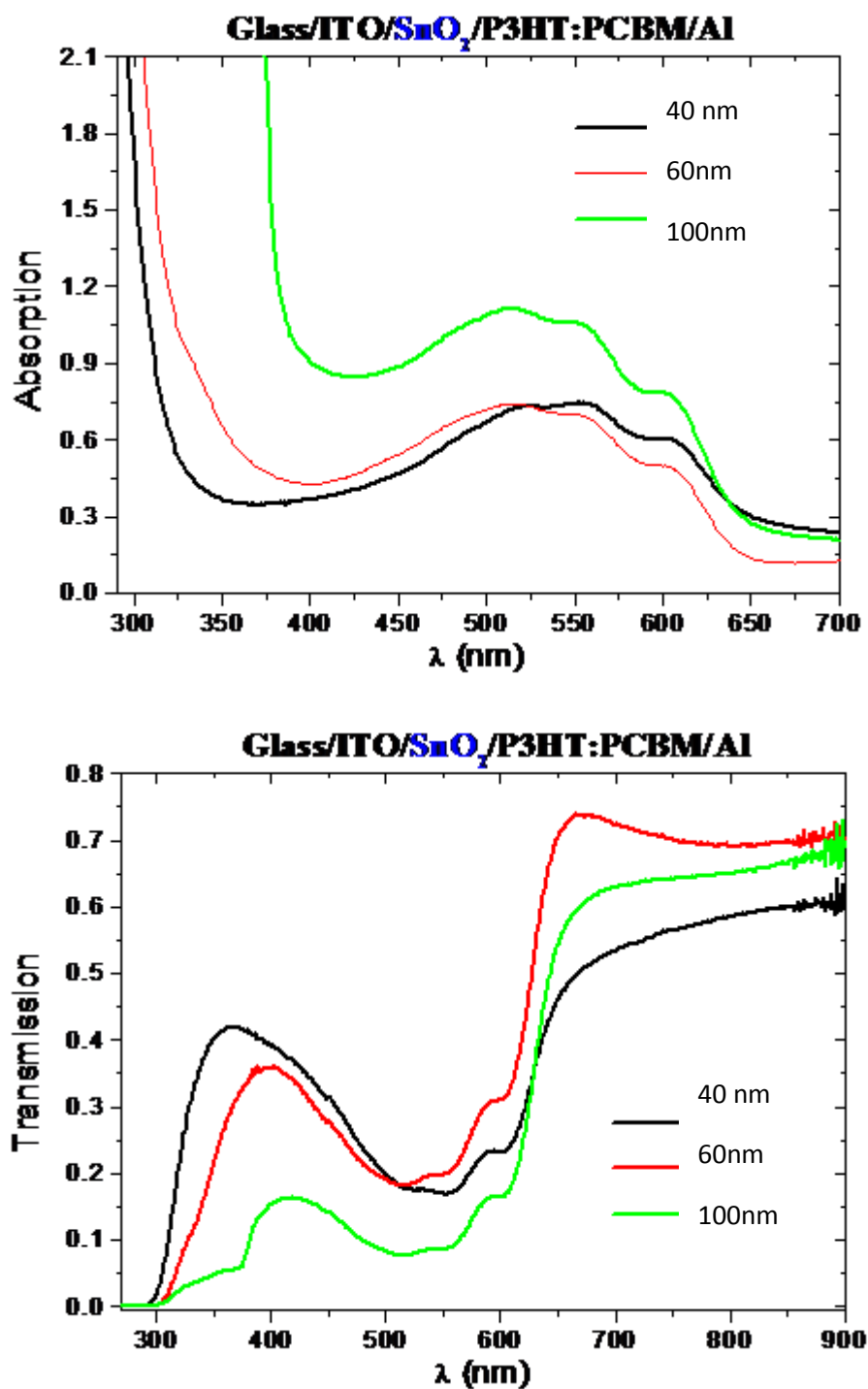


Figure IV-11 : spectre de transmission et d'absorption des cellules de type ITO/SnO₂/P3HT : PCBM /Ag.

La diffraction des rayons X effectuée sur des cellules à différentes épaisseurs de SnO₂ montre une bonne cristallinité du SnO₂ 40 nm d'épaisseur.

Pour le ZnO, l'épaisseur 75 nm s'avère optimale pour les dispositifs photovoltaïques à structure inverse de type : verre /ITO/ ZnO/P3HT : PCBM/ MoO₃/Ag.

Le tableau ci-dessous regroupe les paramètres photovoltaïques des cellules de type : verre/ITO/ ZnO/P3HT : PCBM/ MoO₃ /Ag en fonction de l'épaisseur de la couche de ZnO.

Epaisseur de ZnO (nm)	J _{cc} (mA/cm ²)	V _{co} (V)	FF(%)	η(%)
40	1,03	0,29	22,2	0,063
75	2,86	0,07	41,8	0,089
150	0,91	0,19	19,7	0,035

Tableau IV- 5 : paramètres photovoltaïques des cellules de type /ITO/ ZnO/P3HT : PCBM/ MoO₃/Ag en fonction de l'épaisseur de ZnO.

b-Effet de l'épaisseur de la couche de MoO₃ :

L'effet de l'épaisseur de la couche de MoO₃ sur les paramètres photovoltaïques des cellules solaires organiques à structures inverses, à base de SnO₂ et de ZnO est investi dans ce travail. Dans cette étude et afin de tester l'effet de cette couche de MoO₃ sur les cellules, trois cellules de structure :

verre/ITO/ SnO₂ (40 nm)/P3HT:PCBM / MoO₃ /Ag sont réalisées, avec trois différentes épaisseurs des MoO₃ (3 nm, 5nm et 20nm).

Les figures IV- 12 (a) et (b) présentent les caractéristiques I (V) des cellules précédentes à l'obscurité et sous illumination.

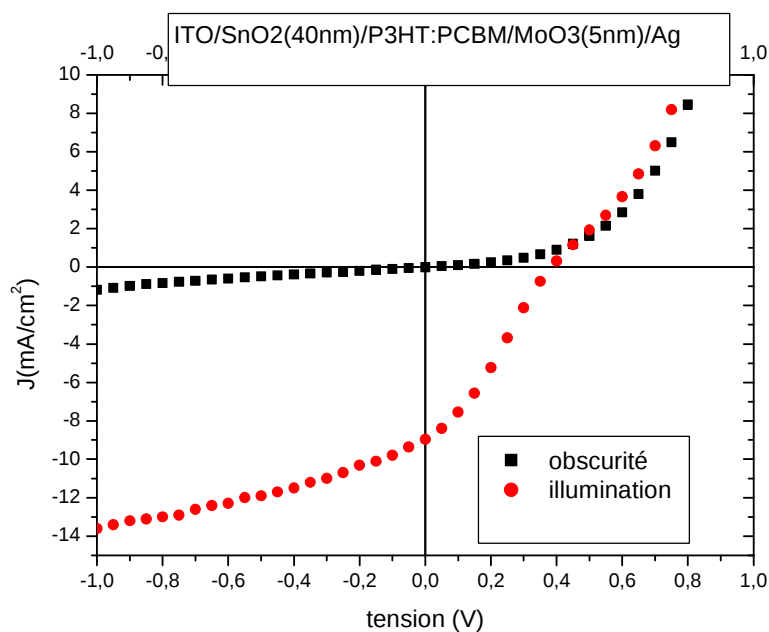


Figure IV-12 (a): Caractéristiques I (V) des cellules type verre/ITO/ SnO_2 (40 nm)/P3HT:PCBM/ MoO_3 (5 nm) /Ag à l'obscurité et sous illumination.

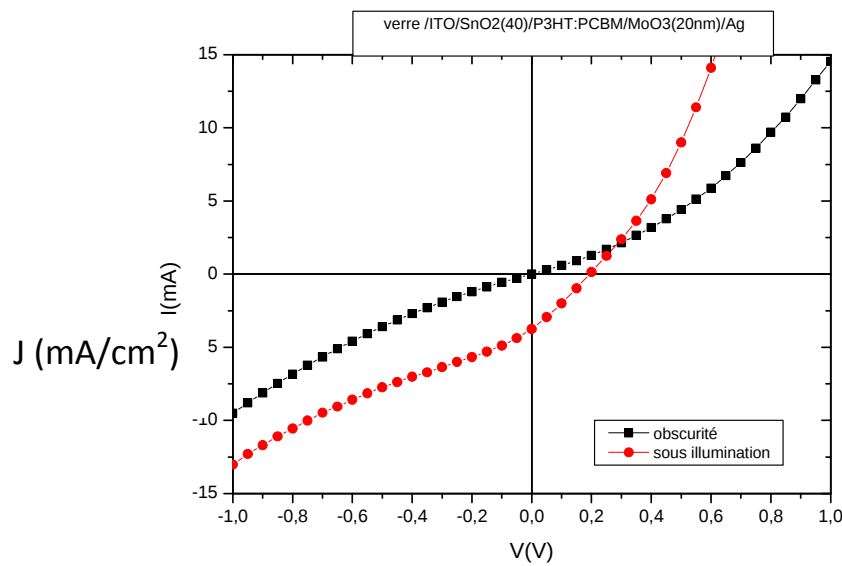


Figure IV-12 : Caractéristiques I (V) des cellules type verre/ITO/ SnO_2 (40 nm)/P3HT:PCBM/ MoO_3 (20nm) /Ag à l'obscurité et sous illumination.

La cellule avec 5 nm de MoO_3 présente un meilleur courant de court circuit I_{cc} de valeur 9,3 mA et un rendement de 1,06 %. Le dispositif de 3 nm de MoO_3 présente des propriétés photovoltaïques instables (des contre diodes sur les caractéristiques I(V)), cela est dû selon Yeon-II Lee [132] à la formation des îlots de MoO_3 sous l'électrode d'argent.

c- Effet des rayons ultraviolets :

Pour des applications pratiques des cellules solaires, l'étude de l'effet des rayons ultraviolets sur les variations de leurs paramètres est intéressante. Dans ce sens, nous avons exposé les différents dispositifs réalisés aux rayons UV pour différentes durées.

Les résultats sont regroupés dans les figures (IV -13(a) et (b)) :

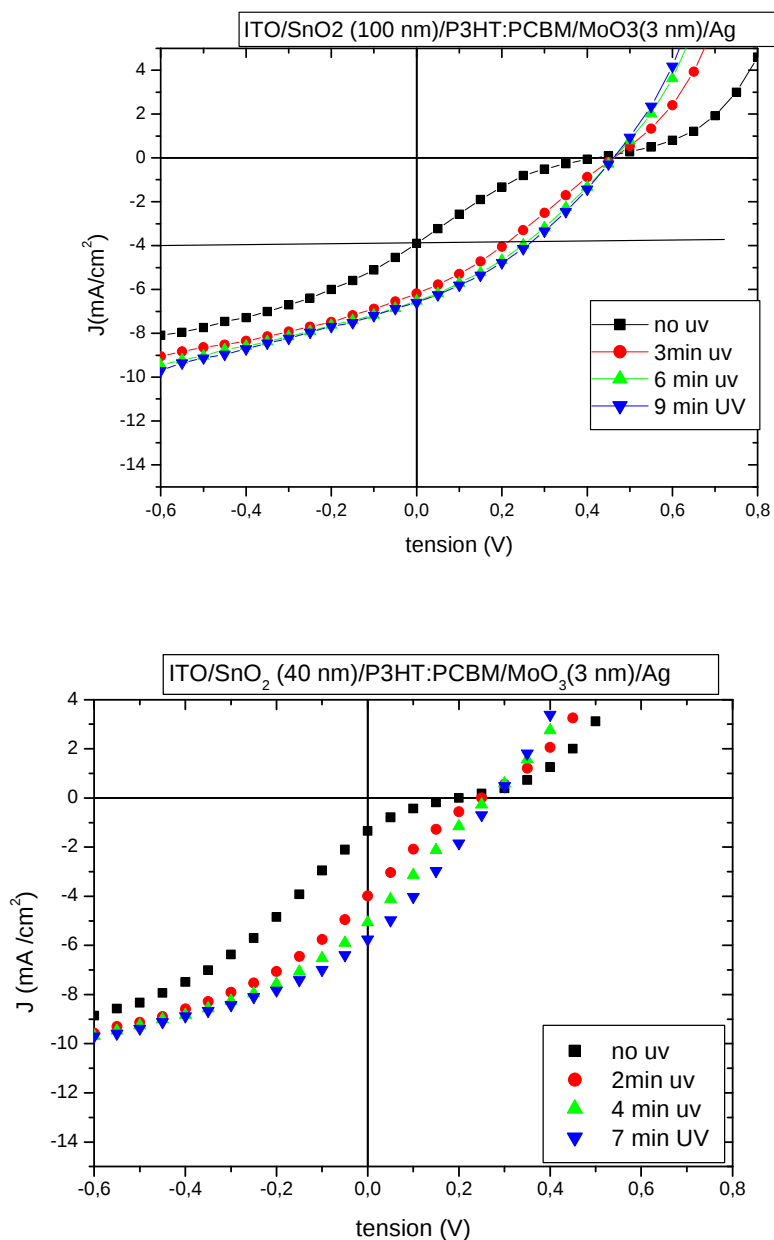


Figure IV-13 : Caractéristiques I (V) des cellules de type : verre/ITO/ SnO_2 (40 ,60 nm)/P3HT:PCBM/ MoO_3 (3 nm) /Ag en fonction de la durée de l'exposition aux rayons UV.

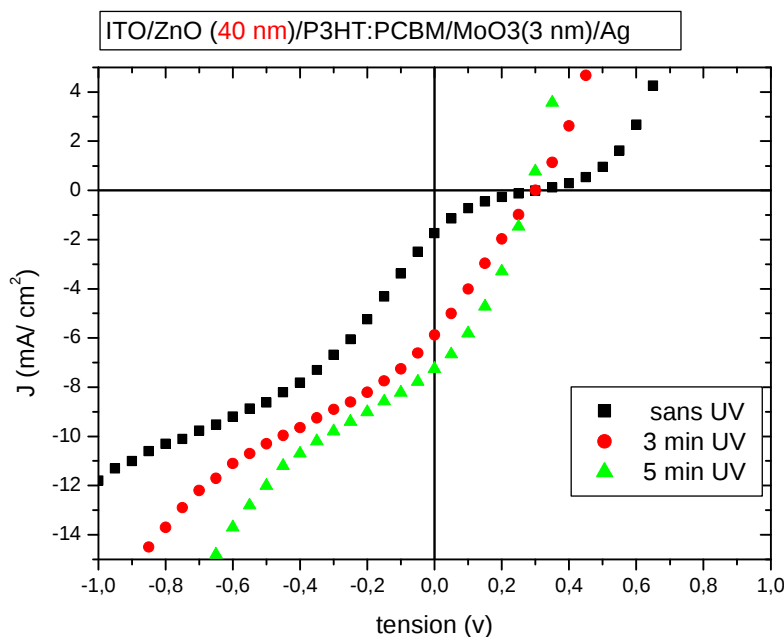


Figure IV-13 (b): Caractéristiques I (V) des cellules de type : verre/ITO/

ZnO (100 nm)/P3HT:PCBM/ MoO₃ (3 nm) /Ag en fonction de la durée de l'exposition aux rayons UV.

On constate que les rayons UV redressent les contre diodes présentes sur les caractéristiques J(V) des cellules et fait augmenter leurs rendements. Ces améliorations reviennent à la séparation des phases dans le mélange et à l'augmentation de la densité des porteurs de charges mobiles dans les oxydes SnO₂ et ZnO sous l'effet des UVs.

Ces augmentations sont limitées car la couche active constituée de polymère, car le polymère perd ses performances pour les longues durées d'exposition aux UV.

d- Effet du recuit thermique sur les paramètres photovoltaïques des cellules à structure inverse :

L'effet du recuit thermique sur les paramètres photovoltaïques des cellules solaires organiques à structure inverse n'est pas bénéfique. En effet, le recuit

thermique des dispositifs entraîne la pénétration des atomes d'oxygène que l'oxyde de molybdène (MoO_3) contient, ce qui d'une part provoque la dégradation de la couche active et, d'autre part, modifie l'interface entre l'anode (Ag) et la couche organique. Ces modifications apparaissent dans la diminution du facteur de forme FF et de la tension de circuit ouvert V_{co} des cellules après recuit.

La figure IV-11 et le tableau IV- 6 illustrent les variations des caractéristiques I-V pour une cellule de structure ITO/SnO₂/P3HT : PCBM /MoO₃ /Ag suite au recuit thermique à 140°C, et exposée aux rayons UVs pour différentes durées.

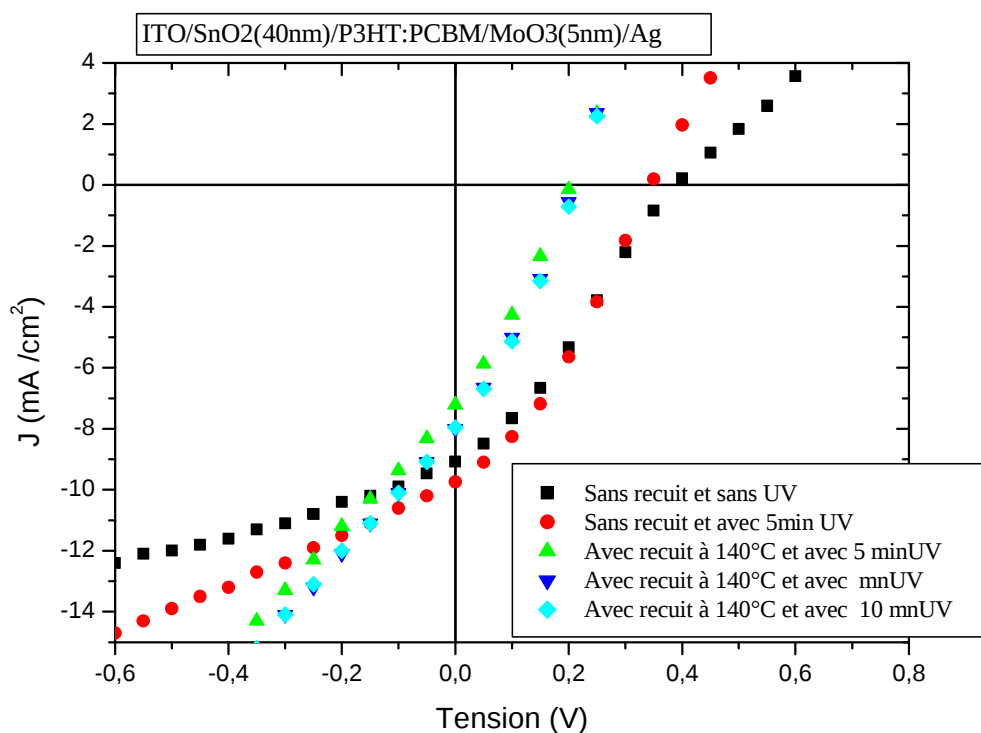


Figure IV-14 : variations des caractéristiques I-V pour la cellule de structure ITO/SnO₂/P3HT : PCBM /MoO₃ /Ag suite au recuit thermique à 140°C, et exposée aux rayons UVs pour différentes durées.

Conditions de traitement	Jcc(mA/cm ²)	Vco (V)	FF (%)	η(%)
Sans UV et sans recuit	9,03	0.384	30.5	1.06
5 min UV	9,77	0.34	33,7	1,13
5 min UV+recuit à 140°C	7,09	0.19	31,2	0,42
8min UV+recuit à 140°C	7, 90	0,2	32,2	0,51
10 min UV+recuit à 40°C	7,95	0,21	31,0	0,52

Tableau IV- 6: paramètres photovoltaïques des cellules de type /ITO/ SnO₂ /P3HT : PCBM/ MoO₃ /Ag , après recuit à 140°C en fonction de la durée d'exposition aux UVs.

Les cellules à base de SnO₂ présentent de meilleures performances en comparaison avec celles qui sont à base de ZnO, car la conductivité du SnO₂ est supérieure à celle du ZnO non dopé. Les cellules employant le ZnO présentent un faible rendement du fait de la faible conductivité de ce matériau ; cependant les caractéristiques optiques du ZnO sont très intéressantes et une augmentation de sa conductivité à l'aide d'un dopage adéquat permettra d'améliorer le rendement de conversion de ce type de cellules.

Une exposition des cellules aux UVs permet d'améliorer la conductivité des porteurs de charge et de corriger l'effet de contre diode, permettant ainsi d'améliorer les performances des cellules.

Conclusion

Notre étude a porté sur la réalisation et la caractérisation de cellules solaires organiques. Dans la première partie de notre travail nous avons élaboré deux TCOs (ZnO et SnO_2) dans le but de remplacer la couche de PEDOT : PSS qui engendre la dégradation de l'électrode de l'ITO.

Nous avons étudié l'influence de l'épaisseur des films ZnO et SnO_2 sur leurs propriétés structurales et optiques, afin de voir leurs impacts sur les paramètres photovoltaïques des cellules réalisées.

Les résultats obtenus ont montré que l'ensemble des films sont transparents avec une valeur de l'ordre de 75 à 85% dans la gamme de longueurs d'ondes allant de 400 nm à 800 nm, ils sont polycristallins et présentent une surface avec une rugosité qui varie avec l'épaisseur.

Dans la deuxième partie de notre travail nous avons réalisé et caractérisé des cellules solaires photovoltaïques conventionnelles de structure :

ITO/PEDOT : PSS/P3HT : PCBM / Al, tout en faisant varier le rapport de masse P3HT :PCBM (1 :1, 1 :06, 1 :08) et pour différentes concentrations de P3HT :PCBM dans le solvant . Nous avons constaté que la composition dont le rapport de masse P3HT : PCBM de 1 :08 donne les meilleurs paramètres (courant de court circuit, tension de circuit ouvert, ..), donc de meilleures performances ; de même la concentration de 40 mg/ml aussi est optimale pour ce type de cellules.

Le recuit thermique des cellules que nous avons élaborées à 140°C durant 10 minutes fait augmenter le rendement de conversion d'un rapport pratiquement égal à deux, cela par l'augmentation de la mobilité des porteurs de charges dans le polymère et par l'arrangement des phases P3HT et PCBM dans le mélange.

L'application des TCOs réalisés pour les cellules à structure inverse de type : ITO/ ZnO /P3HT : PCBM / MoO_3 /Ag et ITO/ SnO_2 /P3HT : PCBM / MoO_3 /Ag avec un rapport de masse P3HT : PCBM de 1 :1 et de concentration de 40mg/ml fut la dernière partie de ce travail. Nous avons exploité l'effet de l'épaisseur des films ZnO et SnO_2 sur les différents paramètres photovoltaïques des dispositifs. Pour les cellules à base de

SnO_2 , l'épaisseur de 40 nm de SnO_2 donne l'optimum du rendement au moment où il est de 75nm pour le ZnO.

L'effet de la couche bloquante d'électrons MoO_3 est aussi étudié sur les cellules à base de SnO_2 , en faisant varier son épaisseur. Il est à noter que l'épaisseur de 5 nm donnent le meilleur rendement pour les cellules à base SnO_2 .

L'effet des rayons ultraviolet (UV) sur les différents paramètres des cellules est aussi exploité dans cette étude. Les paramètres photovoltaïques des cellules augmentent avec la durée de l'exposition aux rayons UV, mais ils ont tendance à se dégrader pour les longues durées, ceci à cause de la dégradation du P3HT.

Enfin, nous constatons que les cellules à base de SnO_2 présentent un meilleur rendement en comparaison avec celles à base de ZnO, à cause de la meilleure cristallisation des films SnO_2 , ce qui leur confère une meilleure conductivité, résultat confirmé par leurs spectres de photoluminescence.

Pour perspective à ce travail, un faible dopage des films SnO_2 par le fluor et le ZnO par l'aluminium peut conduire à la réalisation des électrodes transparentes de bonnes conductivités, par l'APCVD, une technique très simple à mettre en œuvre et sans besoins d'équipement de vide, qui peuvent remplacer l'ITO pour les applications photovoltaïques organiques.

Bibliographie

-
- [1] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa et W. Warta, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 2008, 16, 61
- [2] J. Zhao, A. Wang, M.A. Green et F. Ferrazza, *Applied Physics Letters* 1998, 73, 1991.
- [3] J.-C. Muller, *Techniques de l'Ingénieur*, dossier BE8579
- [4] R.R. King, D.C. Law, K.M. Edmondson, C.M. Fetzer, G.S. Kinsey, H. Yoon, R.A. Sherif et N.H. Karam, *Applied Physics Letters* 2007, 90, 183516
- [5] P. Wang, Q. Dai, S.M. Zakeeruddin, M. Forsyth, D.R. MacFarlane et M. Gratzel, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 13590
- [6] V.Y. Meritt, *IBM Journal of Research and Development* 1978, 22, 353
- [6] W. Tang, *Applied Physics Letters* 1986, 48, 183
- [7] S.E. Shaheen, C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz et J.C. Hummelen, *Applied Physics Letters* 2001, 78, 841
- [8] P. Peumans et S.R. Forrest, *Applied Physics Letters* 2001, 79, 126
- [9] J. Xue, S. Uchida, B.P. Rand et S.R. Forrest, *Applied Physics Letters* 2004, 84, 3013.
- [10] Y. Nagamune, H. Watabe, F. Sogawa et Y. Arakawa, *Applied Physics Letters* 1995, 67, 1535
- [11] M. Theander, A. Yartsev, D. Zigmantas, V. Sundström, W. Mammo, M.R. Andersson et O. Inganäs, *Physical Review B* 2000, 61, 12957
- [12] J.E. Kroeze, T.J. Savenije, M.J.W. Vermeulen et J.M. Warman, *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 7696
- [13] W.-Y. Chou, C.-W. Kuo, H.-L. Cheng, Y.-R. Chen, F.-C. Tang, F.-Y. Yang, D.-Y. Shu et C.-C. Liao, *Applied Physics Letters* 2006, 89, 112126
- [14] M.J. Panzer et C.D. Frisbie, *Advanced Functional Materials* 2006, 16, 1051
- [15] J.O. Haerter, S.V. Chasteen, S.A. Carter et J.C. Scott, *Applied Physics Letters* 2005, 86, 164101
- [16] M. Urien, G. Wantz, E. Cloutet, L. Hirsch, P. Tardy, L. Vignau, H. Cramail et J.P. Parneix, *Organic Electronics* 2007, 8, 727
- [17] M. Oukachmih, *Thèse* 2003, Université Toulouse-Paul Sabatier
- [18] G. Gustafsson, O. Inganäs, M. Sundberg et C. Svensson, *Synthetic Metals* 1991, 41, 499

- [19] F.J. Esselink et G. Hadziioannou, *Synthetic Metals* 1995, 75, 209
- [20] N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A.J. Heeger et F. Wudl, *Science* 1992, 258, 1474
- [21] N.S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V.I. Srdanov, A.J. Heeger, G. Stucky et F. Wudl, *Applied Physics Letters* 1993, 62, 585
- [22] M.M. Koetse, J. Sweelssen, K.T. Hoekerd, H.F.M. Schoo, S.C. Veenstra, J.M. Kroon, X. Yang et J. Loos, *Applied Physics Letters* 2006, 88, 083504
- [23] M.M. Alam et S.A. Jenekhe, *Chem. Mater.* 2004, 16, 4647
- [24] T. Kietzke, D.A.M. Egbe, H.H. Horhold et D. Neher, *Macromolecules* 2006, 39, 4018.
- [25] J. Xue, S. Uchida, B.P. Rand et S.R. Forrest, *Applied Physics Letters* 2004, 85, 5757.
- [26] G. Yu et A.J. Heeger, *Journal of Applied Physics* 1995, 78, 4510.
- [27] J.J.M. Halls, C.A. Walsh, N.C. Greenham, E.A. Marseglia, R.H. Friend, S.C. Moratti et A.B. Holmes, *Nature* 1995, 376, 498.
- [28] A.J. Breeze, Z. Schlesinger et S.A. Carter. in *SPIE*. 2001. San Diego.
- [29] T. Kietzke, H.H. Horhold et D. Neher, *Chem. Mater.* 2005, 17, 6532
- [30] M. Al-Ibrahim, H.K. Roth et S. Sensfuss, *Applied Physics Letters* 2004, 85, 1481
- [31] L.S. Roman, W. Mammo, L.A.A. Pettersson, M.R. Andersson et O. Inganäs, *Advanced Materials* 1998, 10, 774
- [32] L.S. Roman, M.R. Andersson, T.Yohannes et O.Inganás, *Advanced Materials* 1997, 9, 1164
- [33] C.J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N.S. Sariciftci, T. Fromherz, M.T. Rispens, L. Sanchez et J.C. Hummelen, *Advanced Functional Materials* 2001, 11, 374
- [34] C.J. Brabec, N.S. Sariciftci et J.C. Hummelen, *Advanced Functional Materials* 2001, 11, 15
- [35] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Li et A.J. Heeger, *Advanced Functional Materials* 2005, 15, 1617
- [36] M.C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A.J. Heeger et C.J. Brabec, *Advanced Materials* 2006, 18, 789
- [37] T. Kietzke, R.Y.C. Shin, D.A.M. Egbe, Z.K. Chen et A. Sellinger, *Macromolecules* 2007, 40, 4424

-
- [38] R.Y.C. Shin, T. Kietzke, S. Sudhakar, A. Dodabalapur, Z.K. Chen et A. Sellinger, *Chem. Mater.* 2007, 19, 1892
- [39] M. Svensson, F. Zhang, S.C. Veenstra, W.J.H. Verhees, J.C. Hummelen, J.M. Kroon, O. Inganäs et M .R. Andersson, *Advanced Materials* 2003, 15, 988
- [40] M.C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A.J. Heeger et C.J. Brabec, *Advanced Materials* 2006, 18, 789
- [41] F. Zhang, W. Mammo, L.M. Andersson, S. Admassie, M.R. Andersson et O.Inganäs, *Advanced Materials* 2006, 18, 2169
- [42] D. Mühlbacher, M. Scharber, M. Morana, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana et C. Brabec, *Advanced Materials* 2006, 18, 2884
- [43] C.F. Padinger, R.S. Rittberger, and N.S. Sariciftci. Effects of postproduction treatment on plastic solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 13:85, 2003.
- [44] G. Li, V. Shrotrya, J. Huang, Y. Yao, T. moriarty, K. Emery, and Y. Yang. . *Nat. Mater.*, 4:864, 2005.
- [45] K. Kim, J. Liu, M.A.G. Namboothiry, and D. L. Carroll. *Appl. Phys. Lett.*, 90:163511, 2007.
- [46] M. Reyes-Reyes, K. Kim, and D.L. Carroll. *Appl. Phys. Lett.*, 87:083506, 2005.
- [47] Y. Kim, S. Cook, S.M. Tuladhar, S.A. Choulis, J. Nelson, J.R. Durrant, D.C. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, C.-S. Ha, and M. Ree. *Nature Materials*, 5:197, 2006.
- [48] Basic research need for solar energy utilization: Report on the basic energy science workshop on solar energy utilization. in Workshop for Basic Research Needs for Solar Energy Utilization 2005. Bethesda, Maryland.
- [49] B. A. Gregg, *The Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) p.4688-4698.
- [50] A. G. Brian and C. H. Mark, *Journal of Applied Physics* 93 (2003) p.3605-3614.
- [51] A. Haugeneder, M. Neges, C. Kallinger, W. Spirk, U. Lemmer, J. Feldmann, U. Scherf, E. Harth, A. Güel and K. Mülen, *Physical Review B* 59 (1999) p.15346.
- [52] S. Thomas and B. Wolfgang, *Journal of Applied Physics* 90 (2001) p.3632- 3641.

- [53] C. W. Tang, Two-layer organic photovoltaic cell. *Applied Physics Letters* 48 (1986) p.183-185. 188
- [54] B. O'Regan and M. Gratzel, *Nature* 353 (1991) p.737-740.
- [55] P. Peumans, V. Bulovic and S. R. Forrest, *Applied Physics Letters* 76 (2000) p.2650-2652.
- [56] A. G. Martin, E. Keith, H. Yoshihiro and W. Wilhelm, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 16 (2008) p.435-440.
- [57] W. L. Darin, V. Swanand, L. Sergey, M. Mathew, W. Brian, S. Elena, W. Shawn and H. Troy. 2007: SPIE.
- [58] C. Winder and N. S. Sariciftci, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) p.1077 – 1086.
- [59] J. M. Anthony, L. R. Kathy, H. R. Thomas, Iii, J. R. Manuel and L. Jao van de, *Applied Physics Letters* 92 (2008) p.013504.
- [60] M. D. Irwin, D. B. Buchholz, A. W. Hains, R. P. H. Chang and T. J. Marks, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 105 (2008) p.2783-2787.
- [61] J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, T.-Q. Nguyen, M. Dante and A. J. Heeger, *Processing. Science* 317 (2007) p.222-225.
- [62] A. Hadipour, B. d. Boer and P. W. M. Blom, *Advanced Functional Materials* 18 (2008) p.169-181.
- [63] M. Jørgensen, K. Norrman and F. C. Krebs, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 92 (2008) p.686-714.
- [64] M. W. Martijn, M. K. Jan, J. H. V. Wiljan, K. Joop, C. H. Jan, A. v. H. Paul and A. J. J. Ren, *Efficient Methano*
- [65] E. Bundgaard and F. C. Krebs, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91 (2007) p.954-985.
- [66] R. C. Hiorns, R. d. Bettignies, J. Leroy, S. Bailly, M. Firon, C. Sentein, A. Khoukh, H. Preud'homme and C. Dagron-Lartigau *Advanced Functional Materials* 16 (2006) p.2263-2273.

- [67] Y. Kim, S. Cook, S. M. Tuladhar, S. A. Choulis, J. Nelson, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, C.-S. Ha and M. Ree, *Nat Mater* 5 (2006) p.197-203. 186.
- [68] W. Ma, C. Yang and A. J. Heeger, *Advanced Materials* 19 (2007) p.1387-1390.
- [69] V. D. Mihailetschi, H. Xie, B. d. Boer, L. J. A. Koster and P. W. M. Blom, *Advanced Functional Materials* 16 (2006) p.699-708.
- [70] Y. Kim, S. Choulis, J. Nelson, D. Bradley, S. Cook and J, *Journal of Materials Science* 40 (2005) p.1371-1376.
- [71] 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) p.685-688.
- [72] V. D. Mihailetschi, L. J. A. Koster and P. W. M. Blom, *Applied Physics Letters* 85 (2004) p.970-972.
- [73] M. P. d. Jong, L. J. v. IJzendoorn and M. J. A. d. Voigt, *Applied Physics Letters* 77 (2000) p.2255-2257.
- [74] Mineral Commodities Summary 2007: Indium, in United States Geological Survey. 2007.
- [75] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery and Y. Yang, *Nat Mater* 4 (2005) p.864-868.
- [76] S. Kerstin, M. Bert, L. Karl, T. Yuto, M. Christian, H. Jurgen, B. Eduard, R. Egon and B. Peter, *Applied Physics Letters* 91 (2007) p.073521.
- [77] F. L. Zhang, A. Gadisa, O. Inganas, M. Svensson and M. R. Andersson, *Applied Physics Letters* 84 (2004) p.3906-3908.
- [78] C.-J. Ko, Y.-K. Lin, F.-C. Chen and C.-W. Chu, *Applied Physics Letters* 90 (2007) p.063509.
- [79] S. Vishal, L. Gang, Y. Yan, C. Chih-Wei and Y. Yang, *Applied Physics Letters* 88 (2006) p.073508.
- [80] G. Li, Y. Yao, H. Yang, V. Shrotriya, G. Yang and Y. Yang,

- Advanced Functional Materials 17 (2007) p.1636-1644.
- [82] W. Ma, A. Gopinathan and A. J. Heeger, Advanced Materials 19 (2007) p.3656-3659.
- [83] J.C hummeln, J.Knol,L.Sanchez, *proceedings of SPIE* Vol 4108 2001.
- [84] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl and A. J. Heeger, 270 (1995) p.1789-1791.
- [85] C. Lungenschmieda, G. Dennlera, H. Neugebauera, S, N. Sariciftcia, M.Glatthaarb, T. Meyerc, A. Meyerc: organic solar cells ISSN 2007.
- [86] R de Bettignies and S Guillerez , *SPIE* 2006 .
- [87] j.M.Kroo., M.M .Wienk, W.J.H Verhees, J.C.Hummelen *Thin solid films* 2002.
- [88] A. Watanabe, A. Kasuya, Thin Solid Films 2005, 483, 358.
- [89] Y. Sahin, S. Alem, R. de Bettingnies, J. M. Nunzi, Thin Solid Films 2005, 476, 340.
- [90] M. M. de Kok, M. Buechel, S. I. E. Vulto, P. van de Weijer, E. A. Meulenkamp, S. H. P. M. de Winter, A. J. G.Mank, H. J. M. Vorstenbosch, C. H. L. Weijtens, Vv. Elsber, Physics of Organic Semiconductors (Ed: W.Brutting), Wiley-VCH, Weinheim, Germany 2005.
- [91] M. O. Reese, M. S. White, G. Rumbles, D. S. Ginley and S. E. Shaheen, Applied Physics Letters 92 (2008) p.053307.
- [92] R. Steim, S. A. Choulis, P. Schilinsky, C. J. Brabec, Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 093303.
- [93] T. Ameri, G. Dennler, C.Waldauf, P. Denk, K. Forberich, M. C. Scharber, C. J. Brabec, K. Hingerl, J. Appl. Phys. 2008, 103, 084506.
- [94] M. S. White, D. C. Olson, S. E. Shaheen, N. Kopidakis, D. S. Ginley, Appl. Phys. Lett. 2006, 89, 143517.
- [95] G. K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese, C. A. Grimes, Appl. Phys. Lett. 2007, 91, 152111.
- [96] J. Xue, B. P. Rand, S. Uchida, S. R. Forrest, Adv. Mater. 2005, 17, 66.
- [97] Q. Wei, T. Nishizawa, K. Tajima, K. Hashimoto, Adv. Mater. 2008, 20, 2211.

- [98] D. R. Iyengar, S. M. Perutz, C.-A. Dai, C. K. Ober, E. J. Kramer, *Macromolecules* 1996, 29, 1229.
- [99] M. Al-Ibrahim, O. Ambacher, S. Sensfuss et G. Gobsch, *Applied Physics Letters* 2005, 86, 201120
- [100] G. Li, V. Shrotriya, Y. Yao et Y. Yang, *J. Appl. Phys.* 2005, 98, 043704
- [101] L.J.A. Koster, V.D. Mihailetschi et P.W.M. Blom, *Applied Physics Letters* 2006, 88, 093511.
- [102] T. Kietzke, D.A.M. Egbe, H.H. Horhold et D. Neher, *Macromolecules* 2006, 39, 4018.
- [103] A. Hadipour, B. de Boer, J. Wildeman, F.B. Kooistra, J.C. Hummelen, M.G.R. Turbiez, M.M. Wienk, R.A.J. Janssen et P.W.M. Blom, *Advanced Functional Materials* 2006, 16, 1897.
- [104] G. Dennler, H.J. Prall, R. Koeppe, M. Egginger, R. Autengruber et N.S. Sariciftci, *Applied Physics Letters* 2006, 89, 073502
- [105] J.L. Brédas, R.R. Chance et R. Silbey, *Physical Review B* 1982, 26, 5843.
- [106] V.D. Mihailetschi, H. Xie, B. de Boer, L.M. Popescu, J.C. Hummelen, P.W.M. Blom et L.J.A. Koster, *Applied Physics Letters* 2006, 89, 012107
- [107] Y. Zhao, Z. Xie, Y. Qu, Y. Geng et L. Wang, *Applied Physics Letters* 2007, 90, 043504.
- [108] G. Janssen, A. Aguirre, E. Goovaerts, P. Vanlaeke, J. Poortmans et J. Manca, *The European Physical Journal Applied Physics* 2007, 37, 287.
- [109] F. Padinger, R.S. Rittberger et N.S. Sariciftci, *Advanced Functional Materials* 2003, 13, 85.
- [110] U. Zhokhavets, T. Erb, H. Hoppe, G. Gobsch et N.S. Sariciftci, *Thin Solid Films* 2006, 496, 679
- [111] J.-M. Verilhac, G. LeBlevenec, D. Djurado, F. Rieutord, M. Chouiki, J.-P. Travers et A. Pron, *Synthetic Metals* 2006, 156, 815
- [112] J.-F. Nierengarten et S. Setayesh, *New J. Chem.* 2006, 30, 313
- [113] E. Zhou, Z. Tan, Y. Yang, L. Huo, Y. Zou, C. Yang et Y. Li, *Macromolecules* 2007, 40, 1831
- [114] A. Cravino et N.S. Sariciftci, *J. Mater. Chem.* 2002, 12, 1931
- [115] A. Cravino, G. Zerza, M. Maggini, S. Bucella, M. Svensson, M.R. Andersson, H. Neugebauer, C.J. Brabec et N.S. Sariciftci, *Monatshefte für Chemie* 2003, 134, 519

- [116] A. Cravino, *Polymer International* 2007, 56, 943
- [117] Z. Tan, J. Hou, Y. He, E. Zhou, C. Yang et Y. Li, *Macromolecules* 2007, 40, 1868.
- [118] K. Daoudi « Élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain obtenus par voie Sol-Gel », Thèse de doctorat, université Claude Bernard-Lyon 1, (2002).
- [119] R. P. Howson, M. I. Ridge, *Thin Solid Films* 77-119, (1981). Applications, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 426, Pittsburg, page 399, (1996).
- [120] D. Vaufrey, « Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / semiconducteurs organiques », Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon, (2003).
- [121] N. Ho kim, H. Woo kim, *Materials Letters*, 58, 938 (2004).
- [122] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish, *Semiconducting Transparent Thin Films*. Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing (1995).
- [123] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J.L. Gardette, *Euro. Polym. J*, 38, 1349 (2002).
- [124] H. Kim, A. Piqué, *Appl. Phys. Lett.* 84, 218 (2004)
- [125] T. Fukano, T. Motohiro, T. Ida, H. Hashizume, *J. Appl. Phys.* 97, 084314 (2005)
- [126] W. Brütting, M. Meier, M. Herold, S. Krag, M. Schwoerer, *Chem. Phys.* 227, 243 (1998)
- [127] C. Arias, L.S. Roman, T. Bugler, R. Tomfool, M.S. Moravia, I.A. Hummel, *Thin Solid Films* 371, 29 (2000)
- [128] A. Martinez, D.R. Acosta, *Thin Solid Films* 483, 107 (2005)
- [129] D. Das, R. Banerjee, *Thin Solid Films* 147, 321 (1987)
- [130] O.K. Varghese, L.K. Malhotra, *J. Appl. Phys.* 87, 7457 (2000)

- [131] M. Rebien, W. Henrion, M. Bar, Ch-H.Fischer, *Appl. Phys. Lett* ; 80, 18-35, (2002).
- [132] Yeon-Il Lee a,b, Jun-Ho Youn a,b, Mi-Sun Ryu b, Jungho Kim , *Current Applied Physics* (2011) .