

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



MEMOIRE

Présentée pour obtenir le Grade de

MASTER

Filière : Chimie

Spécialité : Physique et Chimie des Matériaux

Présenté Par : M^{elle} MEZIANI Kamilia

Thème

Étude de la dégradation chimique de cellules solaires
organiques.

Soutenu le 13 /10 /2013, devant le jury composé de :

M ^r	EL KECHAI Omar	Professeur - UMMTO	Présidente
M ^{me}	NEMMAR Farida	Professeur - UMMTO	Rapporteur
M ^{me}	DELLAH Saliha	Professeur - UMMTO	Examinateur
M ^{me}	LAGHA Kahina	Professeur - UMMTO	Examinateur

Remerciements

En tout premier lieu, je remercie ALLAH tout-puissant qui lui ma donner la force et le courage de mener à terme ce travail.

Je tiens à remercier, le Professeur El KECHAI Omar, doyen de la faculté des sciences à l'université Mouloud Mammeri de tizi-ouzou, qui ma orienté vers cette axe de recherche et qui a accepté de présider mon jury.

Je tiens aussi à remercier plus particulièrement et chaleureusement madame, NEMMAR BELHOCINE Farida, maitre de conférences au département d'électronique, université mouloud Mammeri de Tizi-ouzou d'avoir dirigé mon mémoire. Je la remercie pour son aide, son soutien et ses conseils ainsi que pour toutes ses fructueuses remarques. Qu'elle trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude.

Je tiens a remercié madame, DELLAH Saliha, maitre de conférence au département de chimie, université mouloud Mammeri de Tizi-ouzou, d'avoir accepter d'examiner mon travail c'est un honneur immense de la compté parmi les membres de mon jury.

Je remercie également madame, LAGHA Kahina, maitre de conférences au département d'électronique, université mouloud Mammeri de Tizi-ouzou d'avoir accepter d'examiner mon travail. Je la remercie sur tous pour sa simplicité et son accueil au département électronique.

Merci à toutes les personnes avec qui j'ai mené des études communes au cours de ces années.

Merci à ma famille et mes amis qui m'ont soutenue au cours de mon travail par leurs messages ou leur présence au cours de ma soutenance.

Dédicaces

Je dédie tous ce que je peux faire de bien dans ma vie et en particulier ce travail, aux prunelles de mes yeux *ma mère* et *mon père*.

Je le dédie à mon frère que j'aime plus que toute autre personne.

A mon cher futur époux, Nasser, qui par son soutien et son aide ce travail a pu voir le jour.

A mes tentes et mes petites cousine (noufikha ,chichi) ,elles qui mon fait rire dans les moment difficile que j'ai pu rencontré.

Qu'ils puissent ici trouver toute ma gratitude et mes sentiments les plus chères.

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : les semi-conducteurs organiques	
I. Généralités sur les polymères conjugués	5
I.1. Définition de la notion de polymères conjugués	5
II. Origine de conduction dans les polymères conjugués	9
II.1. Notion de bandes dans les polymères Conjugués semi-conducteurs	9
II.2. Notion de densité d'états électroniques (DOS)	12
II.3. Notion de longueur de conjugaison	13
II.4. Notion de porteur charges.....	15
i. Origine des porteurs de charge	15
ii. Nature des porteurs de charge.....	18
III. Modèles de transport de charges dans les polymères semi-conducteur	21
i. Transport par saut (hopping)	21
ii. Transport limité par piégeage – dépiégeage multiple (Multiple Trapping and Release	23
iii. Mobilité des porteurs de charge.....	24
IV. Panorama des matériaux utilisés dans le domaine photovoltaïque organique	25
IV.1. Matériaux actuels.....	25
IV.1.1. Les polymères	25
IV.1.2. Les petites molécules.....	28

Chapitre II : Les cellules photovoltaïques organiques.

I.	Le soleil	30
II.	Effet photovoltaïque	35
	II.1. Principe	35
	II.2. Les différentes étapes de la conversion photovoltaïque	35
	II.2.1. L'absorption de photon et la génération d'exciton	36
	II.2.2. Diffusion et dissociation des excitons a l'interface D/A.....	37
	i. Diffusion des excitons	37
	ii. Dissociation des excitons	38
	II.2.3. Transport des porteurs de charges sous l'influence du champ électrique interne.....	39
	II.2.4. Collectes des charges par les électrodes.....	40
III.	Les paramètres caractéristiques d'une cellule PVO.....	40
	III.1.paramètres électriques	40
	III.1.1. Caractéristique courant-tension I(V)	40
	III.1.2. Courant de court-circuit J_{cc}	41
	III.1.3. Tension à circuit ouvert V_{co}	41
	III.1.4. Facteur de forme FF	42
	III.1.5. Rendement quantique externe EQE	42
	III.1.6. Rendement de conversion en puissance η (<i>PCE conversion énergétique efficiency</i>).....	43
	III.2.Le circuit électrique équivalent des cellules solaires organiques	43
IV.	Architecture d'une cellule solaire organique	45

IV.1. Structure monocouche.....	45
IV.2. Structure à double couche	46
IV.3. Structure à hétérojonction volumique	47
IV.4. Structure p-i-n	49
IV.5. Cellules tandem	49
V. méthode de conception d'une CSOs	52
V.1. caractéristiques générale des matériaux de conception d'une CSO	52
V.1.1. L'électrode	52
V.1.2.1. L'anode	53
V.1.2.2. La Cathode	53
V.1.2. Couche active	54
V.2. Mise en œuvre des dispositifs photovoltaïque.....	54
VI. Bilan.....	60

Chapitre III : paramètres et rendements des cellules solaires organiques

I. Paramètres influençant le processus de la conversion photovoltaïque.....	64
I.1. les paramètres intrinsèques.....	64
I.2. les paramètres extrinsèques.....	65
I.3. Vieillessement et dégradation des matériaux des cellules photovoltaïques organiques	68
I.3.1. vieillissement chimique des polymères.....	71
I.3.1.1. les modes de vieillissement chimique des polymères	71
I.3.1.2. mécanisme générale de vieillissement	72
i. En présence d'oxygène.....	72

ii. En absence d'oxygène	75
I.3.1.3. Dégradation des polyéthers	76
I.3.1.4. Photochimie des ARYL-Ox	80
I.3.1.5. Photochimie des cétones	80

Chapitre IV : vieillissement de la couche active MDMO-PPV/PCBM et des électrodes.

I. Matériaux étudiés	82
I.1. Matériaux donneurs d'électron : MDMO-PPV	82
I.2. Matériaux accepteur d'électron PCBM	82
II. Photo-oxydation du MDMO-PPV	83
II.1. En présence d'oxygène	83
II.1.1. L'oxygène singulet comme réactif intermédiaire dans le mécanisme de photo dégradation d'un polymère électroluminescent.....	84
II.1.2. Mécanisme de photo-oxydation mettant en jeu l'oxygène singulet .	85
II.1.3. Influence des substituants sur la vitesse de photo-dégradation.....	87
II.1.4. L'oxygène singulet, voie principale de dégradation ?.....	87
i. L'oxygène singulet.....	88
ii. L'état triplet du PPV	88
iii. Influence du DABCO.....	88
iv. Le radical anion $O_2^{\bullet-}$	89
II.2. Mécanisme générale de dégradation du MDMO-PPV en présence d'oxygène	90
i. L'Oxydation des fonctions éthers	90
ii. Saturation des doubles liaisons	92

II.3. Mecanisme generale de degradation du MDMO-PPV en absence d'oxygène	95
III. Vieillessement du fullerène et de ses dérivés	96
III.1. Dégradation du C60	96
III.1.1. Le C60 : un piège à radicaux	97
III.1.2. Le C60 : un sensibilisateur d'oxygène singulet	97
III.1.3. Photo-Dégradation du C60	97
III.1.4. Thermo-oxydation du C60	97
III.2. Photo-oxydation du PCBM	99
IV. Dégradation du mélange MDMO-PPV: PCBM	100
IV.1. Dégradation du mélange polymère conjugué / C60	100
V. Dégradation des électrodes et interfaces	103
VI. Bilan	110
Conclusion générale	112

Bibliographie

Introduction générale

Depuis de nombreuses années l'humanité fait face à une demande d'énergie de plus en plus croissante. Une croissance proportionnelle de manière directe à la croissance démographique mondiale et la mutation progressive des nombreuses économies, primaires (basées sur l'agriculture) vers des économies secondaires (basées sur la production) dans les pays en voie de développement, entraînant par ce fait une raréfaction des ressources naturelles utilisées pour répondre à ce besoin en énergie.

Une très grande partie de ces ressources sont aujourd'hui fossiles : pétrole, charbon, gaz naturel. Bien que, diversifiées et très abondantes, ces ressources ne sont pas inépuisables et l'exploitation qui en est aujourd'hui faite ne pourra durer plus d'un siècle. Mais la sûreté énergétique à long terme des pays du monde n'est pas le seul péril que fait encourir le recours aux énergies fossiles. Leur utilisation génère considérablement de dioxyde de carbone, gaz en parti responsable de l'effet de serre. Cet effet de serre met en péril de nombreuses populations de part le monde et la stabilité géopolitique même de certaines régions du globe pourrait être mise à mal par des phénomènes climatiques majeurs. Le scénario de référence de l'Agence Internationale de l'Energie (AIE) prévoit que les besoins mondiaux en énergie primaire vont augmenter de 55 % entre 2005 et 2030. Tandis que le 5^{ème} rapport du GIEC (Groupe Intergouvernemental d'Experts sur le Climat) qui a été rendu public lors d'une conférence à Stockholm le 27 septembre dernier, ressemble à un scénario chaotique sur l'environnement. Il a été estimé que le réchauffement planétaire sera entre +0,3° et +4,8°C à l'horizon 2100 en fonction des quantités de gaz à effet de serre émis dans l'atmosphère, sachant qu'un scénario à +2°C pourrait limiter les effets les plus néfastes pour la planète.

Pour répondre à cette préoccupation politiques plus qu'environnementales, de plus en plus d'états mettent en place des Politiques incitant à l'économie de l'énergie, mais aussi à la production d'énergie grâce à d'autres moyens souvent qualifiés de « Propres » en référence au fait qu'il ne génère pas de dioxyde de carbone. Ces moyens de production sont principalement issus des énergies renouvelables, c'est-à-dire dont les ressources sont inépuisables par nature.

Parmi celles-ci on peut citer l'énergie éolienne (issue du vent), marémotrice (issue des vagues et des mouvements des marées) ou encore l'énergie « solaire ». Cette dernière technologie énergétique, recouvre en réalité de nombreuses filières, parmi lesquelles, l'énergie photovoltaïque. Il s'agit ici de transformer directement la lumière du soleil en électricité, sans intermédiaire, directement grâce à un matériau semi-conducteur.

L'énergie photovoltaïque a connu un développement considérable en l'espace de 50 ans. La recherche spatiale a permis de financer les recherches initiales. La compréhension des phénomènes physiques qui a découlée de ces recherches a permis à de nombreux matériaux d'être développés avec succès par la suite, et petit à petit, avec la baisse du coût des matières utilisées et une meilleure maîtrise de la technologie. Les panneaux photovoltaïques ont quittés l'espace pour être utilisés sur la Terre.

Face à la technologie utilisant les matériaux inorganiques, les cellules solaires à base de composés organiques connaissent un développement considérable.

Les mois se suivent et les records s'enchaînent dans le photovoltaïque organique. En décembre 2011, la société allemande Heliatek avait atteint le record de 9,8%. Au mois de mars, des chercheurs de l'université UCLA aux Etats-Unis sont arrivés à un rendement de 10,6% avec des cellules solaires organiques en tandem. Record battu à nouveau par Heliatek au mois d'avril avec 10,7% d'efficacité. En mois de juin, c'est le japonais Mitsubishi Chemical qui bat le record en passant le cap des 11% de rendement énergétique. Ce record a été obtenu en laboratoire avec une cellule photovoltaïque organique de seulement quelques millimètres carrés.

L'objectifs de la filière organique comme toute autres filières énergétiques est, un rendement maximum et un coût de production minimale afin de permettre l'exploitation massive des modules solaires. Malheureusement cela s'avère impossible vu les rendements obtenus.

On peut considérer que le critère du budget est satisfait, mais cela s'avère insuffisant car le taux de rendement qui batifole toujours et la faible stabilité des

cellules restent des verrous majeurs devant l'épanouissement du marché du solaire organique.

Des études ont été menées à fin de remédier au problème, il a été constaté que le faible taux de rendement est directement lié à la perte rapide des performances, elle-même due à la présence d'oxygène, de vapeur d'eau, et à l'impact de la lumière.

Tout d'abord les polymères sont connus pour mal vieillir sous l'impact de la lumière, et il a été effectivement montré que les polymères sont photochimiquement instables, à l'air ambiant ou en absence d'oxygène. Deuxièmement, toute modification structurale du polymère peut avoir des conséquences importantes sur la morphologie de la couche active et donc sur le rendement de photoconversion.

C'est dans l'étude de ce contexte que s'inscrit ce travail.

Le premier chapitre est une revue assez générale sur les polymères semiconducteurs, rappelé le principe de conduction à fin de répondre à la question que tout le monde se pose ; Pourquoi seuls les semiconducteurs permettent la conversion photovoltaïque ?

Dans le deuxième chapitre, il sera détaillé le principe de fonctionnement d'une cellule à base de matériaux organiques. Cette partie est également complétée par une description d'un panorama des architectures reportées pour ces composants dans la littérature.

La suite de ce travail consiste à mettre au point une parmi les plusieurs procédures de fabrication d'une cellule solaire organique qui existe.

Le troisième chapitre sera lui consacré à la relation entre les paramètres intrinsèques et extrinsèques liés respectivement à la microstructure des polymères et au mode de leur synthèse ainsi que sur leur stabilité chimique. L'objectif de ce point est de déterminer tout d'abord le/ ou les paramètres structuraux ayant un impact sur la stabilité.

Le quatrième chapitre lui, sera consacré plus spécialement à l'étude d'un des facteurs clé influençant la durée de vie des cellules ; la dégradation chimique des polymères. Il sera ici pris comme exemple d'études le MDMO-PPV comme donneurs d'électrons et le PCBM comme accepteur d'électrons. Cette étude permettra de dresser un mécanisme rendant compte de la perte des performances des cellules par le biais des mécanismes réactionnelles entrant en jeu dans la détérioration des polymères cités ci-dessus.

En conclusion, le but ultime de cette étude est, de répondre à la question suivante : Comment la dégradation des couches constitutives d'une cellule solaire organique, participe-t-elle à la perte des performances des dispositifs en conditions d'usage ?

Chapitre I :

Les semi-conducteurs organiques

I. Généralités sur les polymères conjugués :

I.1. Définition de la notion de polymères conjugués

Un polymère est un Composé macromoléculaire de masse très importante organique ou minéral, résultant de la combinaison de plusieurs molécules à partir d'un monomère unique ou différent.

La notion de conjugaison dans les polymères est associée à l'existence d'une chaîne principale qui doit comporter alternativement des liaisons simples et multiples.

Pour comprendre cette notion, il est intéressant de raisonner à partir de l'exemple de l'atome de carbone et de la liaison carbone – carbone. La dernière couche électronique d'un atome de carbone comporte 4 électrons non appariés susceptibles de former des liaisons chimiques avec d'autres atomes.

La forme des orbitales électroniques qui correspond au volume tridimensionnel où la probabilité de trouver l'électron est la plus grande, va dépendre du type de liaison formé. Ainsi, quand un atome de carbone forme des liaisons chimiques avec 4 autres atomes, il est dans un état d'hybridation sp^3 . Les extrémités des 4 liaisons forment un tétraèdre centré sur l'atome de carbone formant chacune un angle de $109,5^\circ$ (Figure 1). Le diamant est un exemple de structure tridimensionnelle basée sur l'hybridation sp^3 des atomes de carbone. Ces liaisons fortes dites covalentes sont composées d'électrons fortement localisés autour du noyau. Elles sont appelées liaison simple ou encore liaison s.

Quand l'atome de carbone forme des liaisons chimiques avec 3 autres atomes, il est dans un état d'hybridation sp^2 . Les 3 orbitales sont coplanaires et sont chacune séparées par un angle de 120° Figure I.1. Le 4^{ème} électron ne participant pas aux 3 liaisons précédentes, se trouve alors dans une orbitale p_z qui est perpendiculaire au plan des liaisons sp^2 . Ainsi, lorsque deux atomes de carbone hybrides sp^2 sont liés par une liaison s, les orbitales p_z des électrons non liés ont la possibilité de se recouvrir et former ce que l'on appelle une liaison p Figure I.1, [1].

Une liaison carbone – carbone constituée d'une liaison s et d'une liaison p est appelée double liaison. Compte tenu de la nature du recouvrement des orbitales, les liaisons s sont plus fortes que les liaisons p. Le graphite qui se structure sous forme de plans, est un exemple d'organisation de l'atome de carbone basée sur l'hybridation sp^2 .

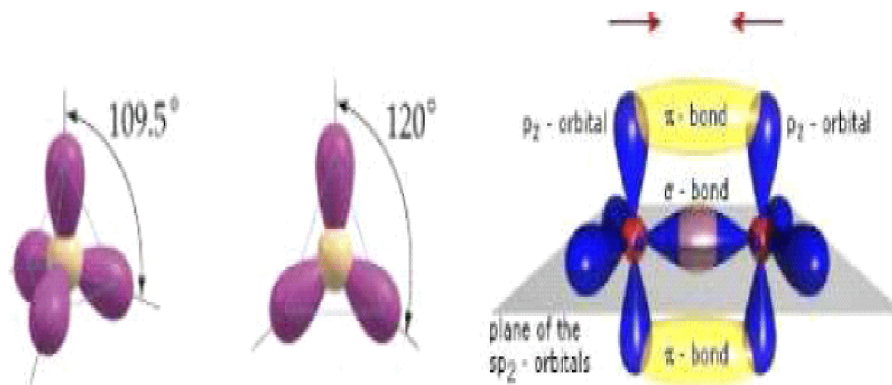


Figure I.1 : Représentation du carbone hybridé sp^3 , sp^2 et de la double liaison (s et p). [1]

L'exemple type et historique des polymères conjugués est la chaîne polyacétylène [2.3] (Figure II.2(a)). Compte tenu de la planéité de la chaîne macromoléculaire due à la double liaison et grâce aux recouvrements des orbitales p_z (Figure II.2(b)), les électrons impliqués dans les liaisons p ont la particularité de pouvoir être délocalisés. Les liaisons simples et doubles, peuvent être permutées le long de la chaîne. Dans le cas du polyacétylène, les deux conformations proposées en (Figure 2(a)) de la chaîne infinie ont la même énergie et ont la même probabilité d'existence (système dégénéré). Cette particularité n'est pas vraie pour les autres polymères conjugués où le fait d'interchanger doubles et simples liaisons conduit à des formes du polymère énergétiquement différentes (système non dégénéré). Dans ce cas, le polymère conjugué possède une conformation stable pour laquelle l'énergie du système est la plus basse. En poussant plus loin le raisonnement sur le polyacétylène, il serait possible d'imaginer que les électrons libres de chacune des orbitales p_z , se répartissent également entre tous les atomes de carbone aboutissant à des liaisons C – C de longueurs équivalentes et à une conduction de type métallique. Cependant, Peierls [4] a montré que cette conformation

n'était pas stable et que l'alternance entre doubles liaisons et simples liaisons, qui ont par ailleurs deux longueurs différentes [5] est une condition de stabilité de la chaîne macromoléculaire.

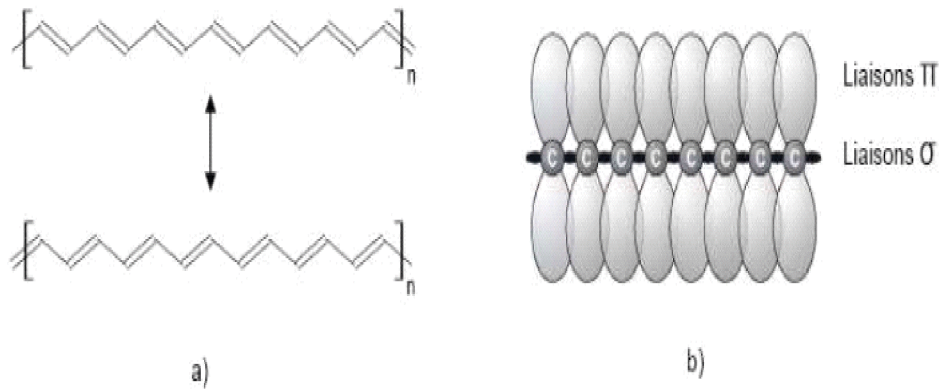


Figure 1.2: (a) Formes de résonance du polyacétylène ; (b) représentation du Recouvrement des orbitales p le long de la chaîne polyacétylène.

La possibilité de délocalisation des électrons p est à l'origine des excellentes propriétés électroniques des polymères conjugués, mobilité élevée à l'état semi-conducteur et conductivité forte si le polymère est dopé. Par comparaison les chaînes polymères polyoléfiniques comme le polyéthylène ne sont constituées que de liaison covalente s. La bande interdite entre les orbitales s liantes et antiliantes est très large, ce qui leur confère de bonnes propriétés d'isolants électriques. Ainsi, toutes les applications émergentes de l'électronique (transistors) et de l'optoélectronique organique (diodes électroluminescentes, cellules photovoltaïques) sont basées sur les propriétés physiques et chimiques caractéristiques de délocalisation des électrons mis en jeu dans la liaison p.

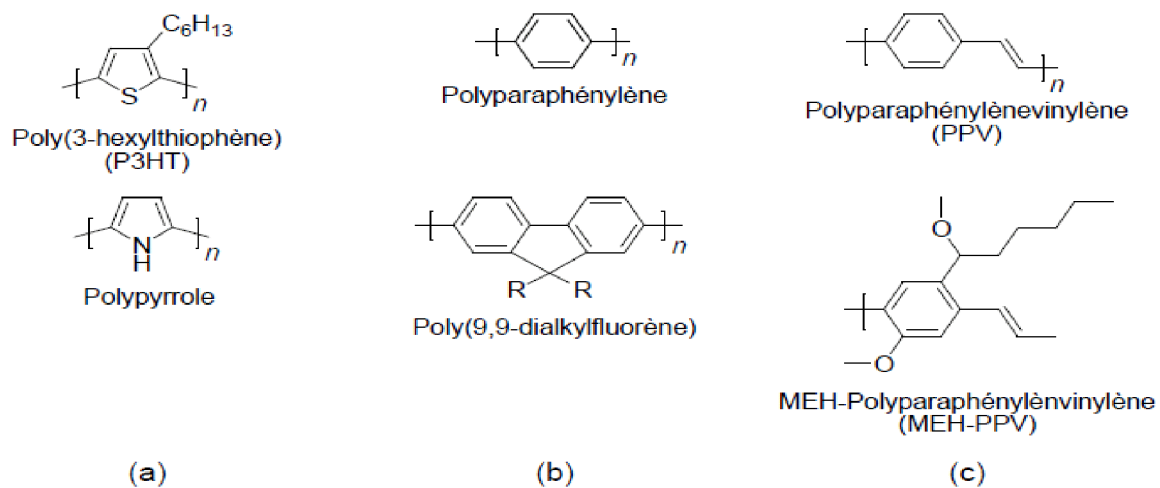


Figure I.3: Exemple de polymères conjugués utilisés en électronique et optoélectronique organique : (a) systèmes hétérocycliques ; (b) systèmes aromatiques et (c) systèmes mixtes.

II. Origine de conduction des molécules organiques conjuguées :

II.1. Notion de bandes dans les polymères Conjugués semi-conducteurs

Un matériau semi-conducteur se caractérise par la présence d'une bande d'énergies interdites dans sa structure électronique.

Dans ce qui suit une description simplifiée, des notions de bandes d'énergie des semi-conducteurs organiques.

La présence du système d'électrons π , ou d'électrons délocalisés sur l'ensemble du squelette de la macromolécule, confère aux systèmes conjugués des propriétés originales par rapport aux systèmes saturés. L'extension spatiale de la conjugaison ne peut se réaliser que dans un plan du fait de la géométrie des orbitales $2p_z$ mises en jeu. Par conséquent, la délocalisation des électrons π induit une rigidité de la molécule ou d'une partie de la molécule et, inversement, une distorsion de la planéité des systèmes entraîne une diminution de la longueur de conjugaison. La taille effective du système délocalisé amène donc la notion de longueur de conjugaison effective. Cette longueur est naturellement différente de la longueur réelle de la chaîne polymère, excepté dans le cas rare de chaînes polymères parfaitement orientées et ordonnées. Dans le cas de l'éthylène, la longueur de conjugaison est minimale avec un écart important entre les niveaux π et π^* (l'éthylène n'absorbe pas dans le domaine du visible)[6]. Lorsqu'on augmente la longueur de conjugaison, l'écart entre les niveaux diminue. A la limite de la chaîne conjuguée infinie, les orbitales moléculaires sont si proches les unes des autres qu'elles deviennent indiscernables et constituent des bandes d'énergies permises Figure I.4.

Dans le cas des matériaux organiques, et par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques, on assimile l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO pour Highest Occupied Molecular Orbital) avec la bande de valence (BV) et l'orbitale moléculaire la plus basse non occupée (LUMO pour Lowest Unoccupied Molecular Orbital) avec la bande de conduction (BC).

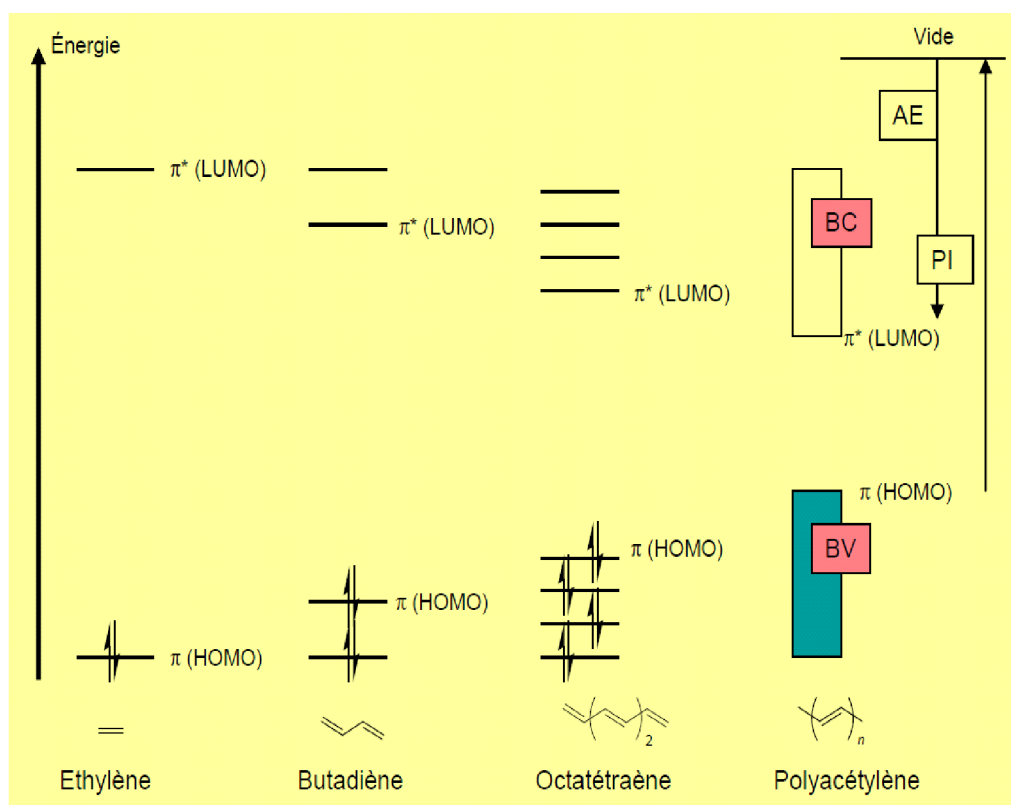


Figure I. 4 : Diagramme schématisé de l'évolution des orbitales moléculaires (niveaux π) avec l'accroissement de la taille du polyène, AE: affinité électronique, PI: potentiel d'ionisation.

La HOMO est constituée des niveaux électroniques liants π . Elle est toujours pleine car à l'état fondamental, les électrons demeurent sur l'orbitale liante de la molécule. Donc les $2N$ états de la HOMO sont occupés par $2N$ électrons. La LUMO est, quant à elle, constituée des niveaux électroniques antiliants π^* vacants. Les bandes HOMO et LUMO ainsi établies permettent alors de définir l'énergie d'oxydation de la molécule ou potentiel d'ionisation (PI), l'affinité électronique (AE) et la largeur de la bande interdite ou band gap (E_g) comme étant la différence d'énergie entre les bandes permises.

Une description rigoureuse établie par des calculs quantiques dans le cas du poly-para-phénylène (PPP) a été effectuée par J. L. Brédas [7]. Ces calculs ab-initio tiennent

compte, dans un premier temps, de la molécule monomère isolée pour le calcul des orbitales moléculaires (OM) π et π^* . Dans un second temps, Jean Luc Brédas [7] considère un enchaînement unidimensionnel de ces monomères pour tenir compte des effets de couplages des OM π adjacentes. Dès lors, les interactions électroniques intra-chaînes considérées ne peuvent évidemment pas rendre compte du solide organique tridimensionnel dans lequel il faut tenir compte des interactions intermoléculaires. Il est d'ailleurs évident que le transport électronique inter-chaîne est moins aisé que le transfert intra-chaîne. Par ailleurs, l'effet de la longueur des chaînes de polymères (effet bathochrome avec l'allongement des chaînes) variant au sein d'un même polymère synthétisé, donnera un effet d'élargissement dans la distribution des états π et π^* situés en bordure de bandes. En définitive, ces effets suppriment la discontinuité brutale en bord de bande obtenue lors du raisonnement dans le strict cadre du modèle de la chaîne isolée: on obtient alors des queues de bandes semblables à celles observables dans le cas des semi-conducteurs inorganiques amorphes ou polycristallins.

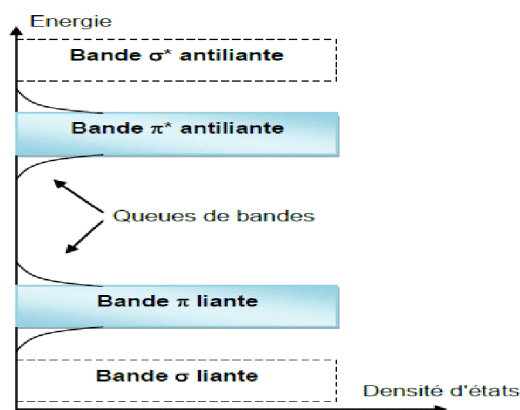


Figure I. 5: Schéma de bande d'un polymère π conjugué [8].

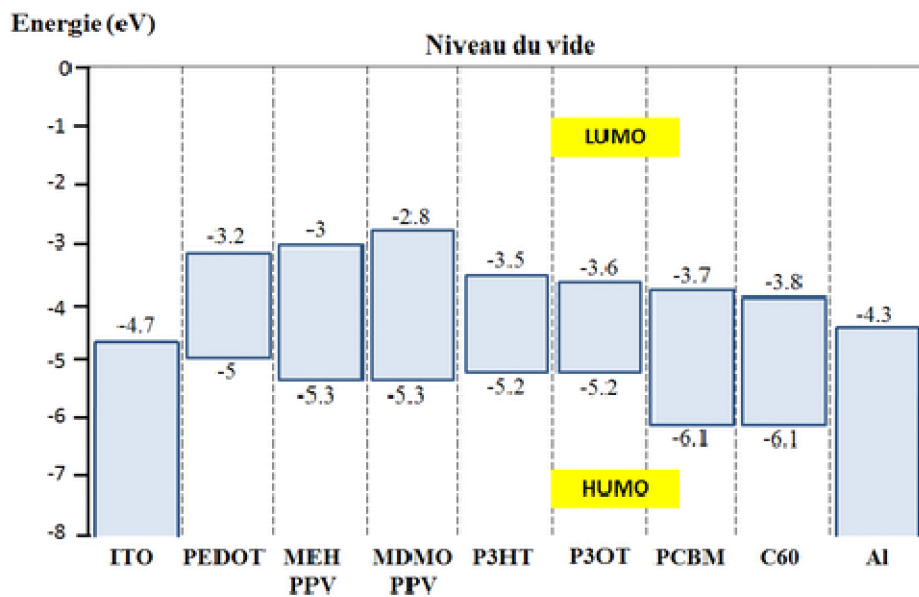


Figure I.6: Bandes d'énergie des polymères conjugués utilisés dans les cellules Photovoltaïques [9.10]

II.2. Notion de densité d'états électroniques (DOS) :

La densité d'état ou DOS (Densité of State) définit la structure électronique du matériau semi-conducteur dans son ensemble. Elle correspond à la répartition en énergie des différents états, orbitales, dans les bandes pouvant accueillir les électrons ou les trous dans le matériau. Compte tenu du désordre régnant dans les polymères, la répartition énergétique des sites est supposée suivre une gaussienne [12]. On représente la DOS par un diagramme traçant la densité d'états en fonction de leur énergie [13]. La Figure I.7 montre un schéma de bande simplifié des matériaux polymères conjugués non dopés. Dans le modèle de bande, les sites accueillants les charges seront d'autant plus stables énergétiquement qu'ils se trouveront proche du milieu du gap.

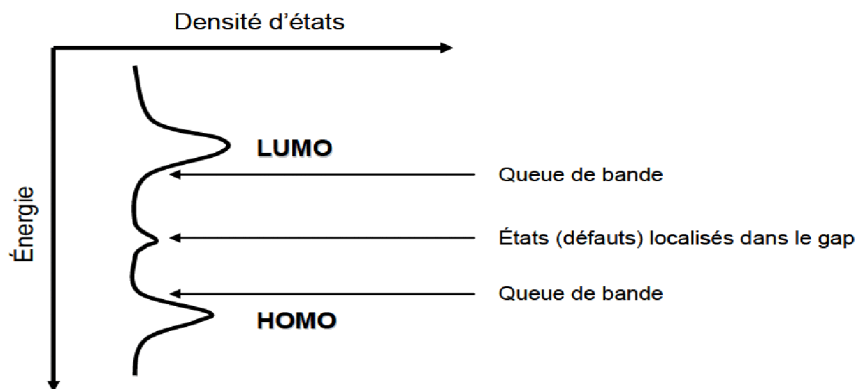


Figure I.7: Allure simplifiée de la densité d'états électronique (DOS) des systèmes Polymères conjugués.

II.3. Notion de longueur de conjugaison

Les électrons de la liaison π peuvent se délocaliser le long de la chaîne macromoléculaire conjuguée. Cependant, cette délocalisation est limitée en réalité par des défauts chimiques (segments de la chaîne non conjugués) ou physiques (torsion de la chaîne, perte de coplanarité des groupements conjugués).

Ces défauts vont empêcher le recouvrement des orbitales π qui en général est Maximal lorsque le squelette de la chaîne polymère est plan. On définit ainsi, une Longueur de conjugaison qui est la longueur moyenne de délocalisation des électrons π le long de la chaîne polymère. En d'autres termes, on peut considérer qu'elle correspond à une longueur moyenne de segments conjugués "parfaits" et totalement découplés les uns des autres par l'existence des défauts de conjugaison mentionnés plus haut. La longueur de conjugaison va avoir une influence directe sur la position des niveaux HOMO – LUMO dans le polymère et donc sur le gap électronique et optique. En pratique, il est possible de suivre l'évolution des propriétés optiques des oligomères, polymères de faibles longueurs et des polymères conjugués en fonction de leur degré de polymérisation et donc de leur longueur.

Par exemple, dans le cas du polythiophène et de ses dérivés (famille de polymères conjugués), plusieurs travaux tentent de corrélérer l'évolution du gap optique,

absorption UV – Visible ou photoluminescence, avec le degré de polymérisation n de plusieurs oligothiophène Figure I.8 [14.15] ou polythiophène en solution. Il en ressort une loi empirique de type :

$$\Delta E = \alpha + \frac{\beta}{n}$$

Où les coefficients α et β permettent de donner une estimation quantitative de la rigidité de la chaîne polymère. L'étude de l'évolution de l'énergie du gap d'absorption optique en fonction de $1/n$ permet de voir à partir de quelle longueur de chaîne le gap commence à se saturer et donc d'estimer des longueurs de conjugaison maximales qu'il est possible d'observer dans ces systèmes. Ainsi, Otsubo et al, en synthétisant 3 sortes d'oligothiophènes [16] de tailles contrôlées, a montré que la longueur de conjugaison pouvait s'étendre au-delà de $n = 20$ cycles thiophènes dans ces systèmes et même jusqu'à $n = 96$ dans certains cas.

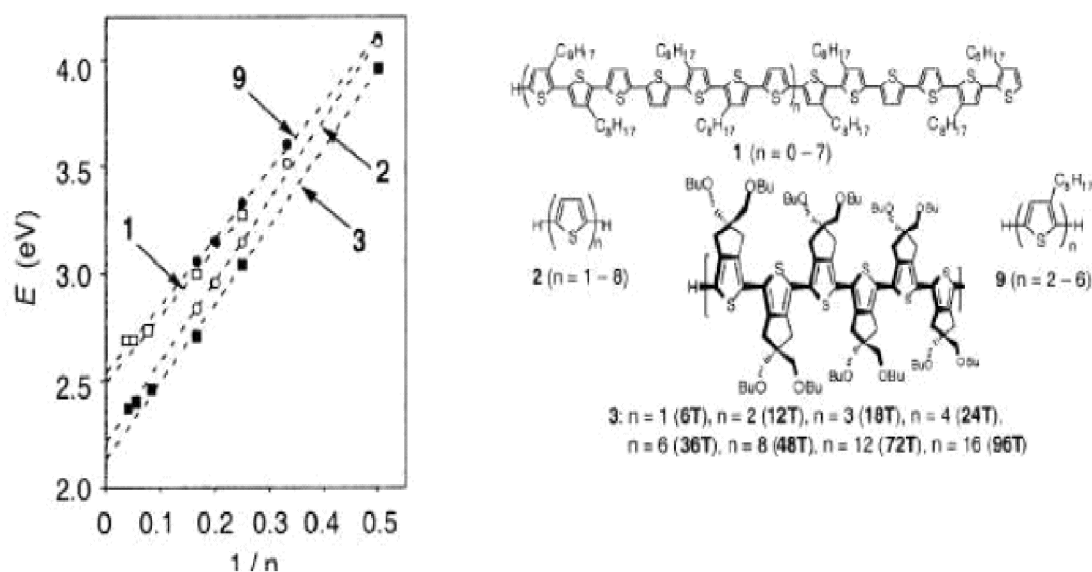


Figure I. 9: Evolution du gap optique de plusieurs dérivés de thiophène, en fonction de $1/n$ où n est le degré de polymérisation ou d'oligomérisation.

En ce qui concerne les propriétés électroniques, la longueur de conjugaison va jouer un rôle important dans le transport de charges et la mobilité des polymères semi-conducteurs. On peut définir la mobilité comme la facilité du déplacement des porteurs de charges tout au long de la chaîne macromoléculaire, ce déplacement est favorable

dans le cas de la délocalisation de ce dernier. Un facteur perturbateur peut limiter cette mobilité c'est la longueur de conjugaison en effet une diminution de cette dernière condamnera le porteur de charge à sauter d'un site à un autre et cela fera diminuer considérablement le taux de mobilité. [17]

II.4. Notion de porteur de charges :

Les polymères conjugués peuvent être considérés comme des isolants à faible gap. En pratique, ils comportent plusieurs défauts (défauts d'enchaînements, résidus de dopants) ces derniers leur confèrent le statut des semi-conducteurs extrinsèques, généralement de type p. On parlera alors, de semi-conducteur de type n, lorsque le transport de charge se fera avec les électrons et de type p lorsque les charges mobiles seront des trous (charges positives). Il est important de souligner que, les trous correspondent à une absence d'électrons et qu'ils se déplacent dans la direction inverse à celle des électrons dans un champ électrique donné.

i. Origine des porteurs de charge

Dans leur état initial, les polymères conjugués sont de nature semi-conducteurs et n'ont pas (ou une très faible) densité résiduelle de charges mobiles. Par contre, ils seront capables de transporter des charges supplémentaires (électron ou trou) et cela afin d'améliorer leur caractère conducteurs.

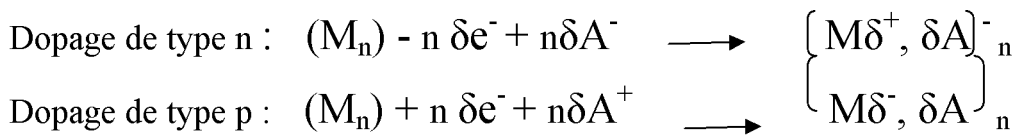
Les charges supplémentaires peuvent être injectées au sein de leurs structures par différentes méthodes qui sont :

- 1. Le dopage électronique :** Le dopage des polymères conducteurs relève d'un processus différent de celui des semi-conducteurs inorganiques. Les impuretés dopantes appelées dopants ou contre ions, sont introduites à proximité des chaînes de polymères et non insérées dans le réseau cristallin comme pour les semi-conducteur inorganique. Cette méthode fait recourir à l'électronégativité des atomes dopants. Elle consiste en un transfert de charge d'un atome de type donneur (dopage n avec des alcalins) ou accepteurs (dopage p par des

halogènes) vers le composé organique. Ce dopage peut être effectué de façon chimique ou électrochimique.

1.1) Dopage chimique : il a pour but d'augmenter la densité de porteurs de charges (électrons et trous), et cela en ajoutant des espèces donneuses (dopage de type n) ou accepteuses (dopage de type p) d'électrons. Ces additifs vont respectivement réduire ou oxyder la chaîne polymère et faire apparaître des charges mobiles, entraînant une forte augmentation de la conductivité avec la concentration de dopant. La particularité du dopage chimique est la présence du contre ion qui va devoir s'insérer dans la matrice polymère et qui va assurer la neutralité électronique globale du système [18.19]

1.2) Dopage électrochimique : dans la majorité des cas, ce dopage correspond à une réaction redox [20] réalisable par voie électrochimique. Le dopage est souvent accompagné d'un dédopage assez spontané. Cette méthode de dopage pour une chaîne de polymère suit le processus réactionnel suivant:



- **1.3) Photo-génération** : les porteurs de charges peuvent être générés lors de l'absorption d'un photon de longueur d'onde appropriée. Ce principe est utilisé dans le cas des cellules solaires photovoltaïques [21.22]

L'absorption d'un photon de longueur d'onde équivalente à l'énergie du gap, crée une paire liée d'électron – trou qui peut se relaxer sous la forme d'une espèce excitée appelée (exciton).

- **1.4) Injection** : dans le cas de contact métal – polymère semi-conducteur, les charges peuvent être injectées directement du métal au semi-conducteur sous l'application d'une tension.

L'introduction unipolaire de charge dans la matière organique par injection à partir d'une électrode ;

Soit par injection de trous dans la HOMO du matériau conduisant à la création d'un radical cation : $(Mn) - Y (e^-) \longrightarrow [(Mn)]^{y+}$

Soit par injection d'électrons dans la LUMO du matériau conduisant à la création d'un radical anion : $(Mn) + Y (e^-) \longrightarrow [(Mn)]^{y-}$

Une difficulté réside dans le choix des métaux pour former un contact le plus ohmique possible (linéaire et peu résistif) avec le semi-conducteur. Pour réaliser ces contacts, le niveau de Fermi du métal (dernier niveau occupé par les électrons) doit être proche ($< 0,3 \text{ eV}$) [53] du niveau de la HOMO ou de la LUMO, respectivement dans le cas d'injection de trous ou d'électrons. Avec des électrodes en Au couramment utilisées, l'injection de trous est généralement plus facile que l'injection d'électrons. La figure 1.9 représente la conductivité électrique de plusieurs polymères conducteurs, selon la méthode de Dopage", en les comparant à des matériaux classiques [23].

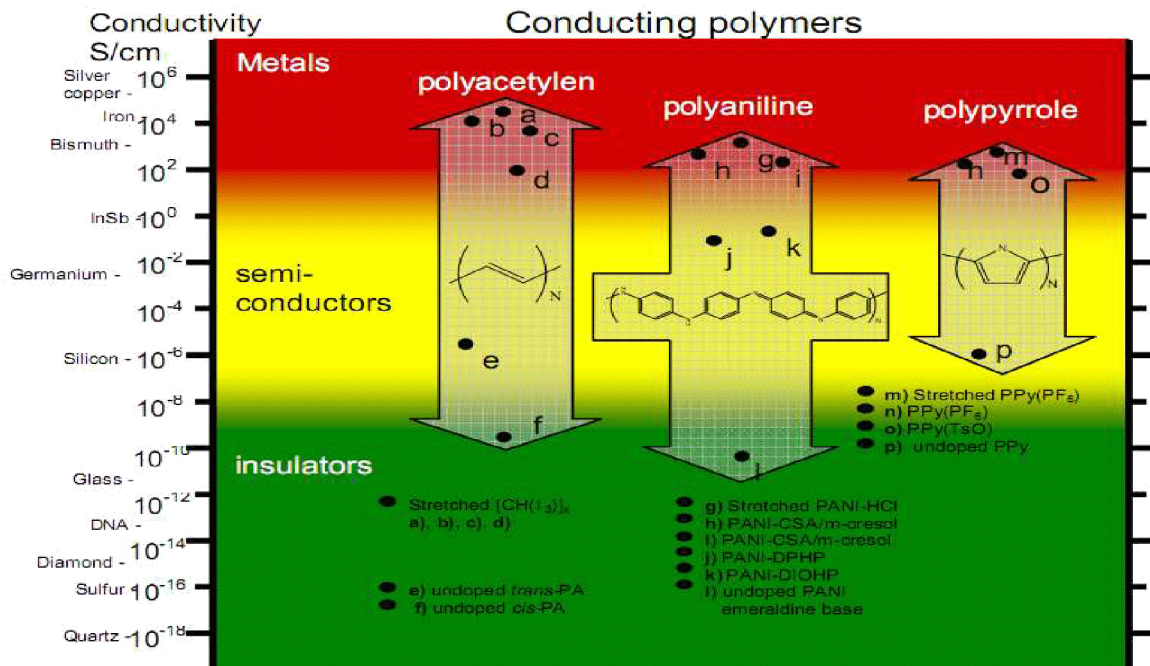


Figure 1.9 : La conductivité électrique de plusieurs polymères conducteurs, selon la méthode de Dopage", en les comparant à des matériaux classiques [24].

ii. Natures des porteurs de charges

Les porteurs de charges : solitons, polarons, bipolarons, exciton

L'injection de charge supplémentaire, dans les polymères conjugués peut être associée à une déformation locale de la chaîne qui peut se propager tout au long de la chaîne conjuguée ou de chaîne à chaîne, sous l'effet d'un champ électrique. Le défaut est créé par la perturbation apportée à l'alternance des simples et doubles liaisons, du fait de l'association de la molécule "dopante" à la chaîne polymère et du transfert de charge consécutif qui suit. Cette distorsion perturbe la structure électronique, des états excités associée à des quasi particule sont alors générés et entraîne la création de nouveaux états énergétiques dans la bande interdite Eg.

D'autre part, il est nécessaire d'inclure dans ce paragraphe la notion de dégénérescence des polymères du fait que les polymères conjugués peuvent avoir une structure dégénérée ou non dégénérée à l'état fondamental.

L'état fondamental dégénéré s'agit de deux structures différentes d'un polymère ayant pourtant la même énergie. C'est le cas du poly (acétylène) qui a deux structures différentes, mais de mêmes niveaux énergétiques.

L'état fondamental non dégénéré dans les polymères s'agit de deux configurations résonantes d'un polymère, mais ayant des énergies différentes. Ce cas correspond à la majorité des polymères conjugués (cas de la forme aromatique et quinoïdique pour le poly (thiophène)).

Le premier cas correspond au trans polyacétylène Figure I.10 où le défaut créé par l'injection de charges (positive ou négative) est appelé **soliton**.

Le soliton est chargé, ne possède pas d'extension spatiale finie et est donc délocalisé sur toute la chaîne conjuguée. La présence d'un soliton induit l'apparition d'un état électronique localisé au milieu de la bande interdite. Si deux solitons se trouvent sur la même chaîne conjuguée, ils n'entrent pas en interaction et restent indépendants. Le soliton peut être créé par une absorption de la lumière, ou par dopage, lors des procédés d'échange entre le polymère et le dopant (atome, molécule).

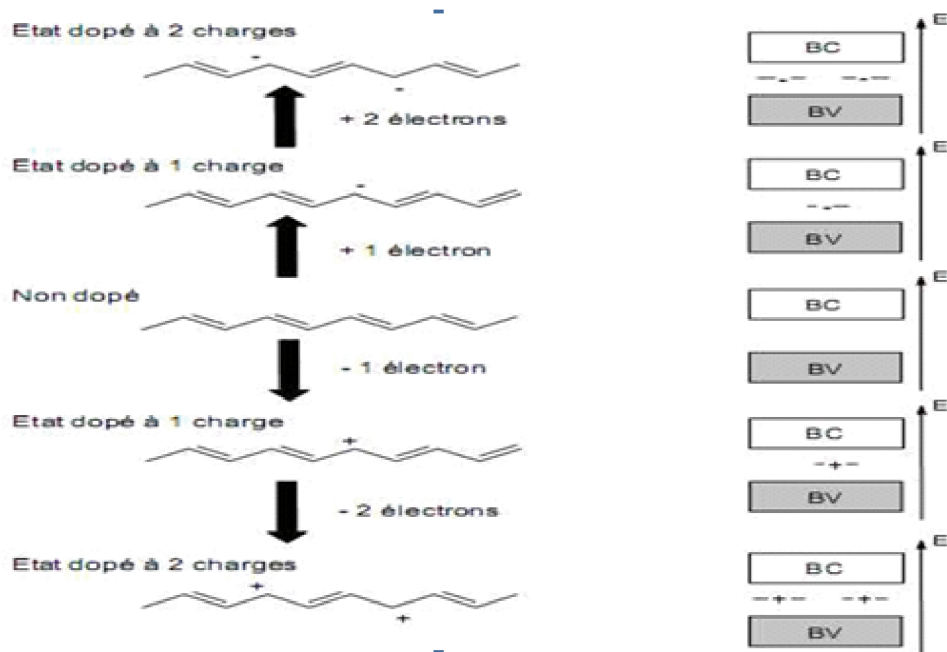


Figure I.10 : Mécanisme de dopage avec création de solitons pour le trans-poly (acétylène) (système dégénéré)[25].

Cependant la majorité des polymères conjugués ont des structures non dégénérées à l'état fondamental. Par conséquent, dans ces systèmes, la formation de solitons engendre la conversion de la géométrie du polymère en une structure plus quinoïdique Figure I.11. Ceci a pour effet d'augmenter l'énergie totale de ces polymères. Cette augmentation d'énergie va donc être proportionnelle à l'extension de la distorsion des liaisons. En d'autres termes, plus le polymère comporte des structures quinoïdiques, plus l'énergie totale augmentera. Il serait préférable énergétiquement de confiner la distorsion en réduisant la distance. Dans ce cas la configuration la plus stable comprendra deux défauts. Cette quasi particule est appelée **polaron**.

On peut en conclure que ; les trous et les électrons sont en mouvement continue dans le cristal, par l'intermédiaire de leurs charges ils déplacent les ions dont la charge est de signe opposée et créent une polarisation associée a une déformation. La particule chargée électron ou trou et la déformation due a la polarisation forme une quasi particule appelé **polaron**.

La particule chargée tire la déformation ce qui fait augmenté sa masse effective et fait diminuer sa mobilité.

Cette configuration correspond à deux nouveaux états dans la bande interdite. Si une seconde charge de même nature est injectée sur la même chaîne conjuguée, elles peuvent s'apparier pour former une nouvelle espèce de charge double et sans spin que l'on appelle **bipolaron**. Les configurations possibles sont illustrées par la Figure I.11. Dans certains matériaux, la combinaison de deux polarons en un bipolaron entraîne la diminution de l'énergie totale.

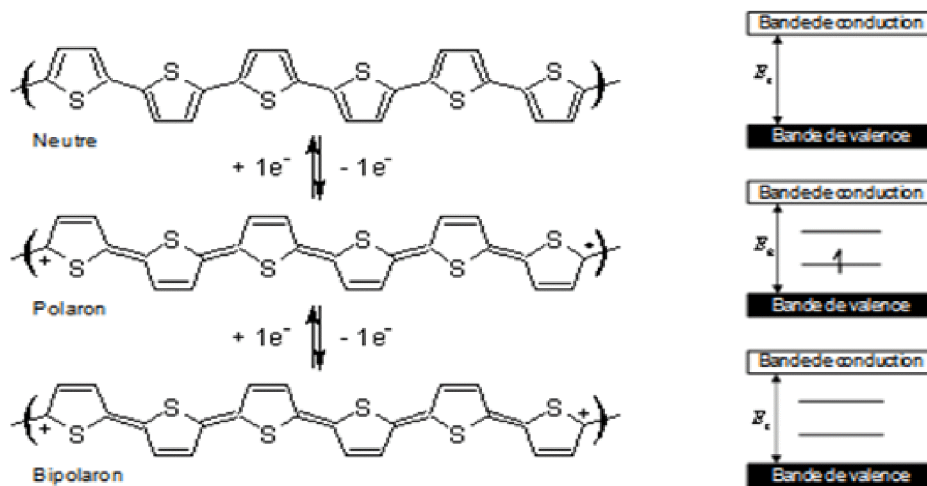


Figure I.11 : Structure neutre, polaronique et bipolaronique pour le polythiophène lors du dopage de type « p ». [25]

De ce qui a été dit on peut conclure que : La nature *donneur* ou *accepteur* d'un polymère conjugué est déterminée par rapport à l'électronégativité de celui-ci. Ainsi, plus le polymère est électronégatif, plus son caractère *accepteur* est affirmé car sa capacité d'attraction des électrons est plus grande. Ainsi, en adoptant la convention utilisée dans le cas des semi-conducteurs inorganiques, le matériau *accepteur* contient plus d'électrons dans son orbitale LUMO (orbitale moléculaire inoccupée la plus basse) et est dit de type *n*. Inversement, un matériau organique *donneur* est de type *p*.

Les semi-conducteurs organiques peuvent être caractérisés par un diagramme d'énergie où sont placés les différents niveaux énergétiques caractéristiques du matériau.

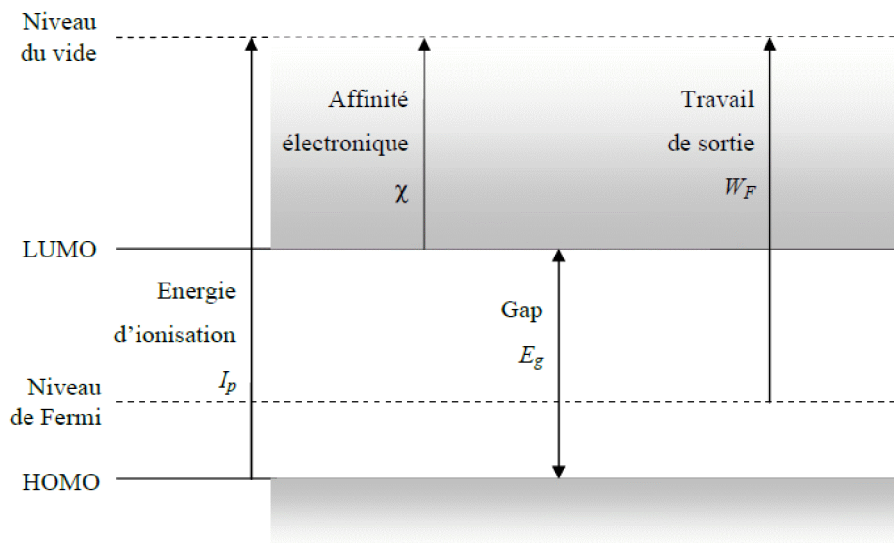


Figure I.12 : Les niveaux énergétiques des matériaux organiques (Source Destruel et al.)[11]

III. Modèles de transport de charges dans les polymères semi-conducteurs :

La physique des semi-conducteurs inorganique n'est pas assimilable à celle des semi-conducteurs organiques.

Le transport de charges a pour objectif l'évacuation des charges photogénérées pour éviter leurs accumulation et leur recombinaison. Dans les semi-conducteurs inorganiques ou les porteurs de charges se déplacent librement dans une bande à travers des états délocalisés, tandis que les polarons dans les matériaux organiques, sont localisés sur la chaîne, le transport de ces charges se fait alors par sauts successifs entre états localisés. Ce processus de transport est complexe et constitue l'explication de la faible mobilité des matériaux organiques comparés aux semi-conducteurs classiques.

- i. **Transport par saut (hopping) :** Le principe général de ce modèle est basé sur le fait qu'une charge localisée doit sauter d'un site à un autre pour se déplacer. Les sites étant spatialement séparés et d'énergies différentes (désordre), le processus de saut nécessite l'absorption ou l'émission d'un ou plusieurs phonons (énergie). Conwell [26] et Mott [27] ont été les premiers à avoir proposé ce modèle. Miller et Abrahams [28] ont proposé un autre modèle basé sur un

processus de saut par échange d'un seul phonon. La DOS qui représente la répartition des sites énergétiques possibles pour porter ou accueillir les charges est assimilée à une gaussienne. La probabilité de saut entre un site occupé i et un site voisin inoccupé j et séparés en énergie par $E_i - E_j$ et par une résistance R_{ij} , est décrit par la relation :

$$v_{i \rightarrow j} = v_0 e^{(-2\gamma R_{ij})} = \begin{cases} e^{\left(\frac{E_j - E_i}{KBT}\right)} & \text{Pour } E_j > E_i \\ 1 & \text{pour } E_j < E_i \end{cases}$$

Dans le prolongement de ce modèle, celui de "variable range hopping" (VRH) a été élaboré afin de prendre en compte la possibilité pour une charge de pouvoir sauter sur une longue distance mais avec une faible énergie d'activation (différence entre les sites), plutôt que de sauter sur une faible distance mais avec une plus forte énergie d'activation. Vissemberg et Matters [29] ont utilisé ce modèle dans le cas de la mobilité observée dans les transistors.

La figure I.13, illustre le fait que le transport par hopping dans le cas des matériaux organiques désordonnés est favorisé par la possible déformation du réseau (phonon), contrairement au cas du silicium cristallin où la présence des phonons perturbe le "transport de bande" dans les états délocalisés. La conséquence est qu'une diminution de la température entraîne une diminution de la mobilité dans les Matériaux organiques et une augmentation dans les matériaux inorganiques cristallins.

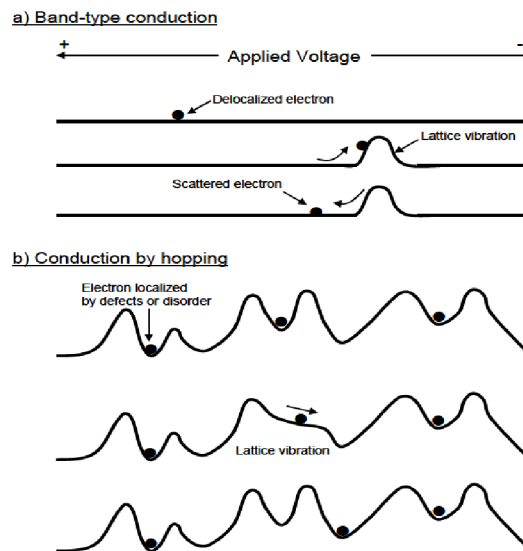


Figure I.13 : Mécanismes de transport de charge dans les solides : (a) transport de Bande dans les semi-conducteurs cristallins parfaits de type silicium cristallin ; (b) transport par saut (hopping) dans les semi-conducteurs désordonnés de type Polymère.

ii. Transport limité par piégeage – dépiégeage multiple (Multiple Trapping and Release) :

La figure I.14 donne en partie une explication de ce mode de transport en termes de schéma de bande, qui suggère qu'une bande de transport (dans laquelle les charges sont délocalisées et peuvent se déplacer librement) est associée à une forte concentration de niveaux énergétiques localisés qui font office de pièges. Le MTR considère un échange continu de charges entre les états localisés et la bande de transport où les charges peuvent être délocalisées.

L'atout de ce modèle est qu'il peut prendre en compte à la fois les caractères désordonnés et ordonnés des systèmes semi-conducteurs.

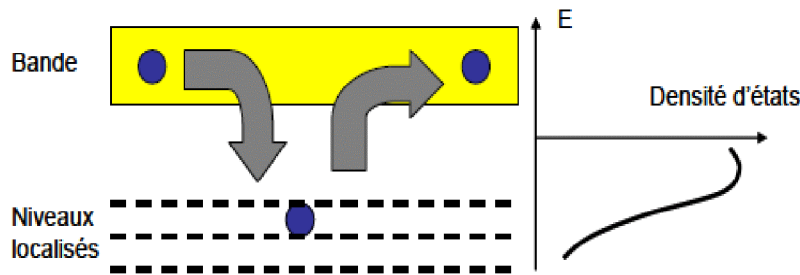


Figure I.14 Mécanisme et schéma de bande du transport limité par piégeage –dépiégeage multiple (MTR).

On peut distinguer deux types de conduction :

La conduction le long de la chaîne conjuguée est dite **conduction intra-chaîne**. Si la conjugaison des électrons π est suffisamment étendue, alors la mobilité des porteurs est grande. Cependant, l'existence quasi systématique de défauts structuraux entraîne une rupture de la conjugaison et la mobilité peut être considérablement réduite. La longueur de conjugaison le long d'une chaîne de polymère n'est pas suffisante pour assurer à elle seule le transport des charges le long d'une chaîne dans un film de polymère. Par conséquent, la conductivité électrique nécessite la contribution d'un transport entre les chaînes de polymère dite **conduction inter-chaîne**. Le transport inter-chaîne est issu du chevauchement des orbitales pz de deux chaînes voisines, offrant la possibilité aux charges de passer d'une chaîne à une autre. Ce type de sauts (hopping) demande une énergie d'activation plus importante. La conduction inter-chaîne n'est donc possible que si la structure du polymère permet un bon empilement. Or, les polymères ne sont jamais à l'état cristallin ce qui explique encore une fois les faibles valeurs de mobilité atteintes pour les polymères comparée à celles des semi-conducteurs inorganiques [30.31].

iii. Mobilité des porteurs de charge

La mobilité d'une quasi particule est une grandeur macroscopique qui caractérise le transport de charge, elle détermine le taux de facilité avec laquelle les porteurs de charges vont pouvoir se déplacer dans le matériau. On peut déterminer la mobilité des porteurs de charge selon la loi suivante.

$$\mu = \frac{v}{E}$$

v est la vitesse de dérive des porteurs de charges sous un champ électrique appliqué E

On ne conçoit pas qu'un porteur de charge délocalisé pourra se mouvoir facilement le long de la chaîne. Tout défaut entraînant une diminution de cette longueur de conjugaison, contraindra les charges à "sauter" d'un site à l'autre et donc aura tendance à limiter la mobilité.

Actuellement les mobilités à température ambiante des films minces sont encore bien inférieures à ceux des semi-conducteurs inorganiques pour être utilisés dans des systèmes électroniques à très grandes vitesses néanmoins elles sont suffisantes pour des systèmes à grande surface tel que : les diodes organiques électroluminescentes de nos téléviseurs et les cellules solaires, où le transport de charge s'effectue sur une courte distance.

IV. Panorama des matériaux utilisés dans le domaine photovoltaïque organique :

IV.1. Matériaux actuels : Depuis la découverte des CSOs en particulier celle à hétérojonction en 1995, divers matériaux organiques ont été testés pour constituer les deux phases de la partie active du dispositif photovoltaïque.

Dans ce paragraphe sont décrites les grandes familles de polymères figure I.15 ainsi que celle des « petites molécules » figure I.16 significatives dans le domaine des photovoltaïques organiques ainsi que le caractère donneurs ou accepteurs d'électrons qui est à la base de la conversion photovoltaïque.

IV.1.1. Les polymères.

En premier lieu rappelons qu'un polymère est une macromolécule, obtenue par la répétition d'une unité constitutive appelée monomère (différentes ou similaires), ces polymères ne peuvent être déposés en couches minces par évaporation thermique sous

vide. Pour cette raison, ils sont déposés à l'aide des procédés en solution. La majorité des polymères conjugués disponibles sont des donneurs d'électrons.

On distingue 3 familles principales de polymères conjugués qui sont :

- ✓ la famille des dérivés du poly (p-phenylène vinylène) (PPV). Parmi ces dérivés les plus connus on peut citer le poly [2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene] (MEH-PPV) et le poly [2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MDMO-PPV) 35,36.

Les PPVs présentent des mobilités de charges assez faibles et sont très sensibles à l'oxydation. Dorénavant, la famille la plus étudiée est celle des :

- ✓ dérivés du polythiophène. Ces polymères sont connus dans l'utilisation des transistors ainsi des cellules solaires photovoltaïques. Ils possèdent des mobilités de trous supérieures aux PPV et une relative stabilité à l'oxydation. Par exemple, le poly (3,3-didodecylquaterthiophene) (PQT-12) possède une mobilité de charge élevée, $0,1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ lorsqu'il est utilisé dans des transistors 37-41.

Cependant, ce matériau ne donne pas de bons rendements photovoltaïques pour des raisons liées à une mauvaise séparation de phase avec les dérivés du fullerène.

Le plus connu des polythiophènes pour le photovoltaïque est le poly (3-hexylthiophène) (P3HT). On peut également citer également

- ✓ la famille des polyfluorènes dont le poly [2,7-(9,9-dioctyl-fluorene)-alt-5,5-(4,8,7,8-di-2-thienyl-2,8,18,3,8-benzothiadiazole)] (PFDTBT) est un dérivé ainsi que leurs copolymères 45-48.

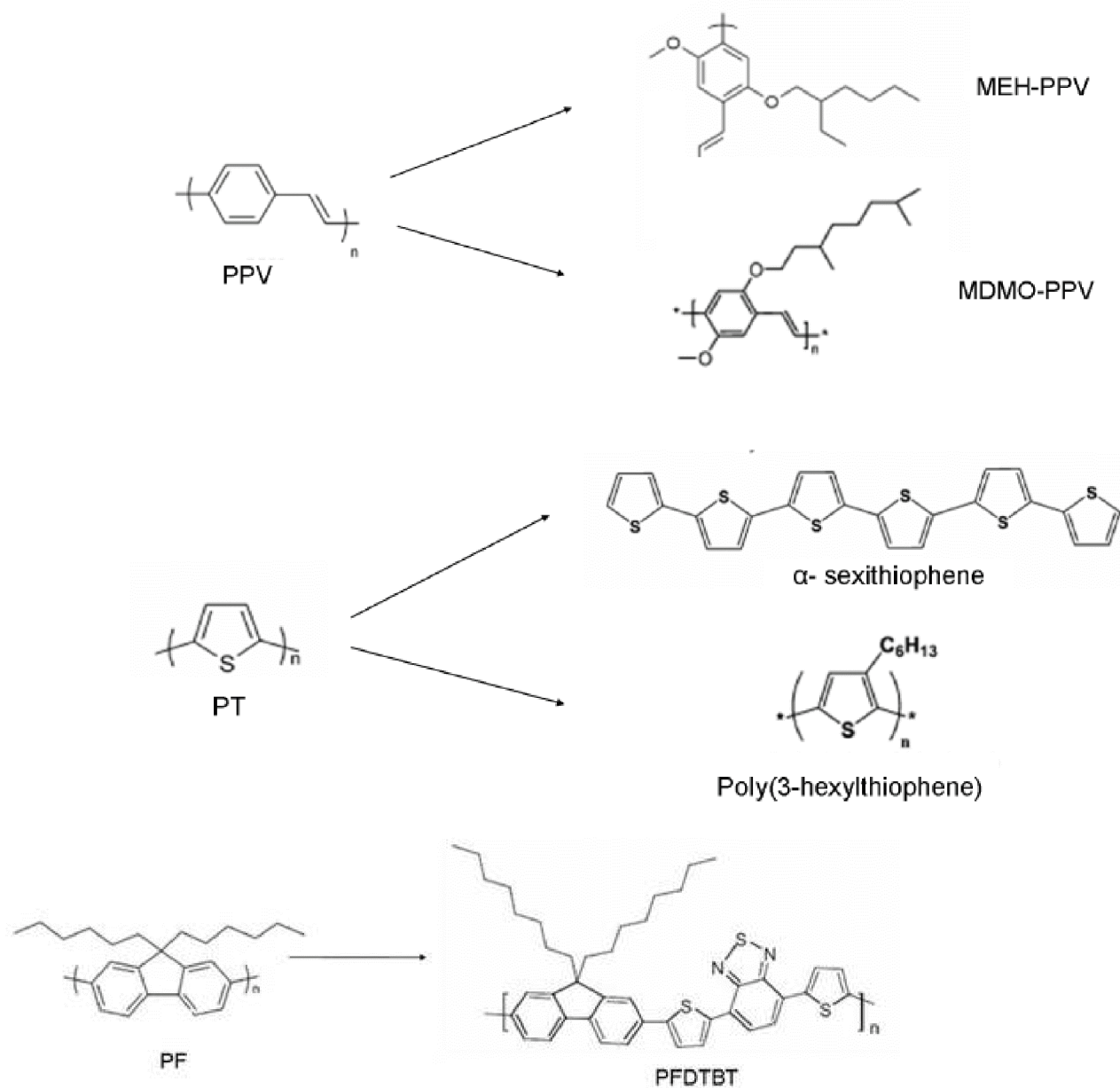


Figure I.15: Exemples de polymères conjugués couramment utilisés dans les cellules Photovoltaïques organiques (à droite les dérivés).

IV.1.2. Les Petites molécules organiques

Les petites molécules se caractérisent par leur faible masse moléculaire inférieure à 1000g/mol. Elles sont généralement déposées par évaporation thermique. Il existe peu de Matériaux accepteurs d'électrons utilisables dans les cellules photovoltaïques organiques. Cela s'explique par le fait que ces matériaux contribuent à la fois à la dissociation des excitons et au transport des charges électriques. Les semi-conducteurs accepteurs d'électrons doivent donc posséder à la fois :

- une mobilité élevée des électrons
- une affinité électronique plus élevée que celle des semi-conducteurs donneurs
 $\chi_{\text{accepteur}} > \chi_{\text{donneur}}$
- une affinité électronique très proche du travail de sortie de la cathode.

Les matériaux qui répondent positivement à ces critères sont les suivants :

- La molécule de C60 appelée fullerène qui est composée de 60 atomes de carbone et dont La forme sphérique est proche de celle d'un ballon de football. Le C60 a été découvert par H. Kroto, R. Smalley et R. Curl ce qui leur a valu le prix Nobel de chimie en 1996 .

La recherche sur le C60 est également L'origine de la découverte des nanotubes de Carbone.

- Le 1-[3-(méthoxycarbonyl)propyl]-1-phényl-[6,6]C61 (PCBM) qui est un dérivé du Fullerène dont la structure chimique a été modifiée pour le rendre soluble.

- Le pérylène qui est un noyau aromatique d'hydrocarbures de formule chimique C20H12. Les dérivés les plus utilisés dans les cellules photovoltaïques organiques sont le N,N'-Dimethyl-3, 4, 9,10 perylenete-tracarboxylic diimide (PTCDI) qui est un dérivé du pérylène avec deux atomes d'azote, deux atomes d'oxygène et deux groupes méthyles (CH3) et le perylene-3,4,9,10- tetracarboxylic- dianhydride (PTCDA) qui est un dérivé du pérylène avec six atomes d'oxygène.

Le PCBM et le C60 sont les matériaux accepteurs d'électrons les plus utilisés en électronique organique.

Les petites molécules donneuses d'électrons sont beaucoup plus nombreuses que les molécules accepteuses d'électrons. On distingue le pentacène (P5) qui est une chaîne aromatique d'hydrocarbure composée de cinq noyaux benzéniques et les phtalocyanines de

métal (MPc) qui est composée de quatre groupes isoindoles (C8-H7) liés par huit atomes d'azote qui forment une chaîne conjuguée avec un atome de métal au centre.

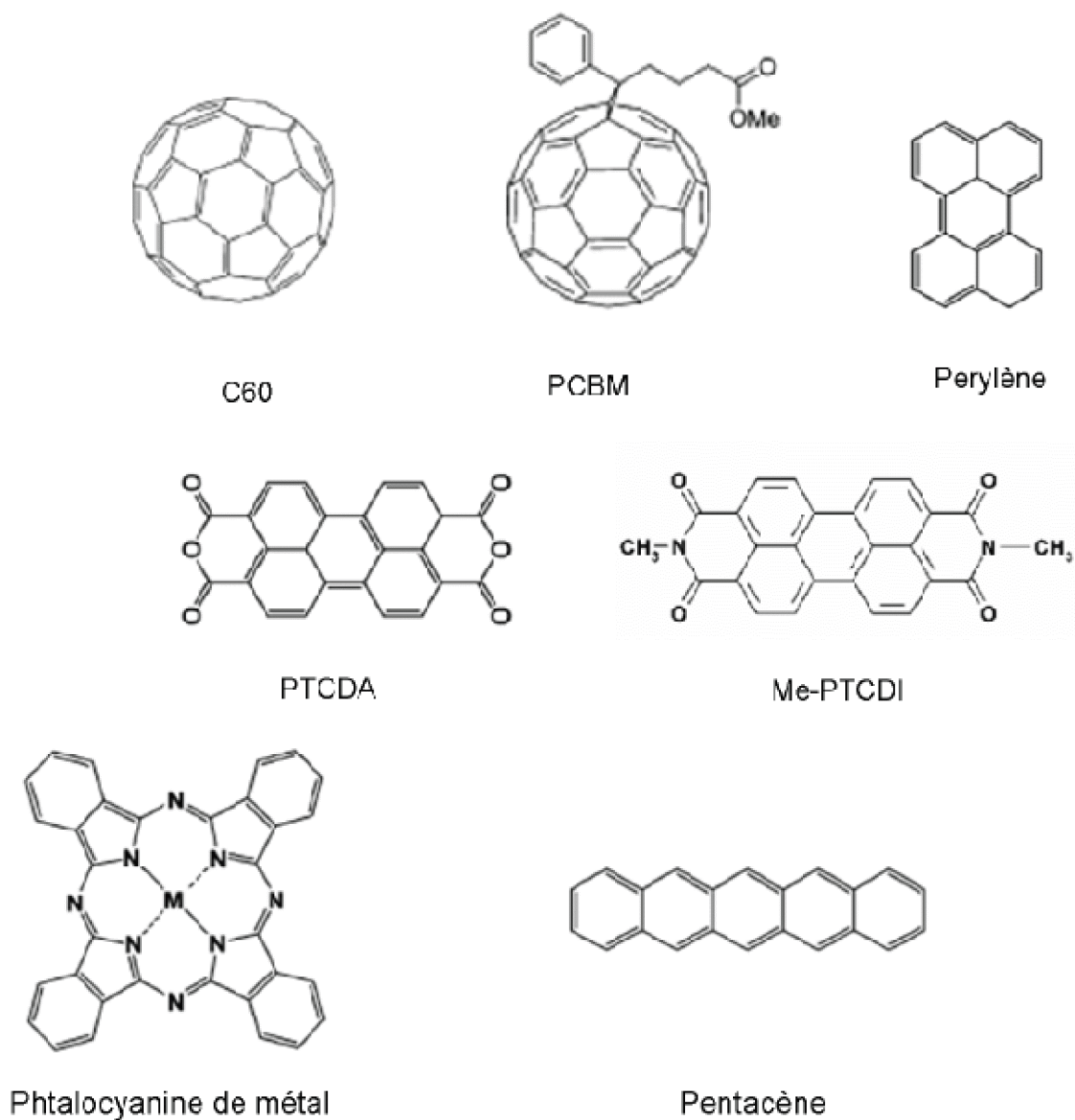


Figure I.16: Exemples de petites molécules conjuguées couramment utilisées dans les Cellules photovoltaïques organiques.

Chapitre II :

Les cellules photovoltaïques organiques

Après avoir rappelé les principales propriétés des matériaux polymères organiques et principalement le caractère semi-conducteur, nous pouvons désormais nous intéresser à leurs utilisations dans le domaine du photovoltaïque.

I. Les cellules photovoltaïques organiques.

I.1. Le soleil :

Le Soleil est assimilé à un corps noir qui se compose de 74 % d'hydrogène (74 % de la masse ou 92,1 % du volume), de 24 % (24 % de la masse ou 7,8 % du volume) d'hélium et d'une fraction d'éléments plus lourds. Son spectre renferme des bandes de métaux ionisés et neutres, ainsi que de faibles bandes d'hydrogène. Il tire son énergie de réactions de fusion nucléaire qui transforment, dans son noyau, l'hydrogène en hélium, et se trouve dans un état d'équilibre hydrostatique, ne subissant ni contraction, ni dilatation continues. Il rayonne à une température qui avoisine les 6000K°, son diamètre est de 1 391 000 Km, il se trouve à une distance de 150 000 000 Km de la terre.

Le soleil est caractérisé par une constante appelée ; **constante solaire** , elle exprime la quantité d'énergie solaire que recevrait une surface de 1 m² située à une distance de 1 ua (distance moyenne Terre-Soleil), exposée perpendiculairement aux rayons du Soleil, en l'absence d'atmosphère. Pour la Terre, c'est donc la densité de flux énergétique au sommet de l'atmosphère.

Elle s'exprime en watt par mètre carré (W/m² ou W·m⁻²).

F = 1 360,8 ± 0,5 W/m² au dessus de la couche atmosphérique.

La part d'énergie reçue dépend de l'épaisseur du milieu à traverser (atmosphère), et est caractérisée par le nombre de masse d'air AM x. Le rayonnement qui atteint le niveau de la mer à midi dans un ciel clair est de 1000 W/m² et est décrit en tant que rayonnement de la masse d'air "1" (ou AM1). Les scientifiques ont donné un nom au spectre standard de la lumière du soleil sur la surface de la terre :

- AM1.5G

- ou AM1.5 D.

Le nombre "1.5" indique que le parcours de la lumière dans l'atmosphère est 1.5 fois supérieur au parcours le plus court du soleil, c'est-à-dire lorsqu'il est au zénith.

Le « G » représente le rayonnement "global" incluant rayonnement direct et rayonnement diffus et la lettre « D » tient compte seulement du rayonnement direct.

Le spectre standard en dehors de l'atmosphère terrestre s'appelle AM0, lorsque la lumière ne traverse pas l'atmosphère. AM0 est typiquement employé pour prévoir l'exploitation des cellules PV dans l'espace.

L'intensité du rayonnement AM1.5D est calculé en réduisant le spectre AM0 de 28%, où 18% est absorbé et 10% est dispersé. Le spectre global « G » est 10% plus grand que le spectre direct « D ».

Ces calculs donnent environ 970 W/m² pour AM1.5G. Cependant, le spectre standard d'AM1.5G "normal" est pris égal à 1000 W/m², en raison des variations inhérentes de rayonnement solaire incident. L'indice m se calcule suivant la relation ci-dessous.

$$x \approx 1/\sin \alpha$$

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

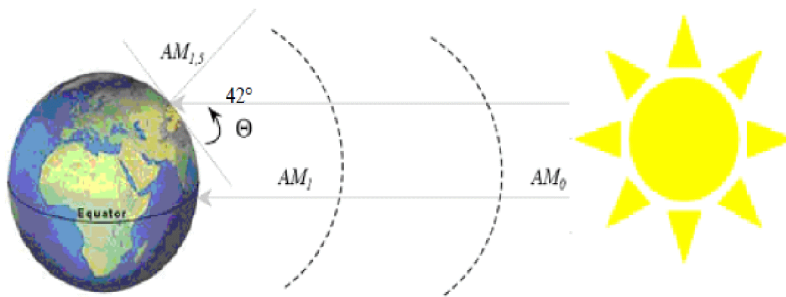


Figure II.1 : description du nombre d'air-masse.

Cette énergie est dissipée sur l'ensemble de la surface terrestre, soit sur quatre fois la surface du grand cercle équatorial. Le **rayonnement solaire incident** est :

$$\bar{F} = \frac{F}{4} \simeq 340 \text{ W.m}^{-2}$$

Cette valeur moyenne est prise en compte dans le bilan radiatif terrestre.

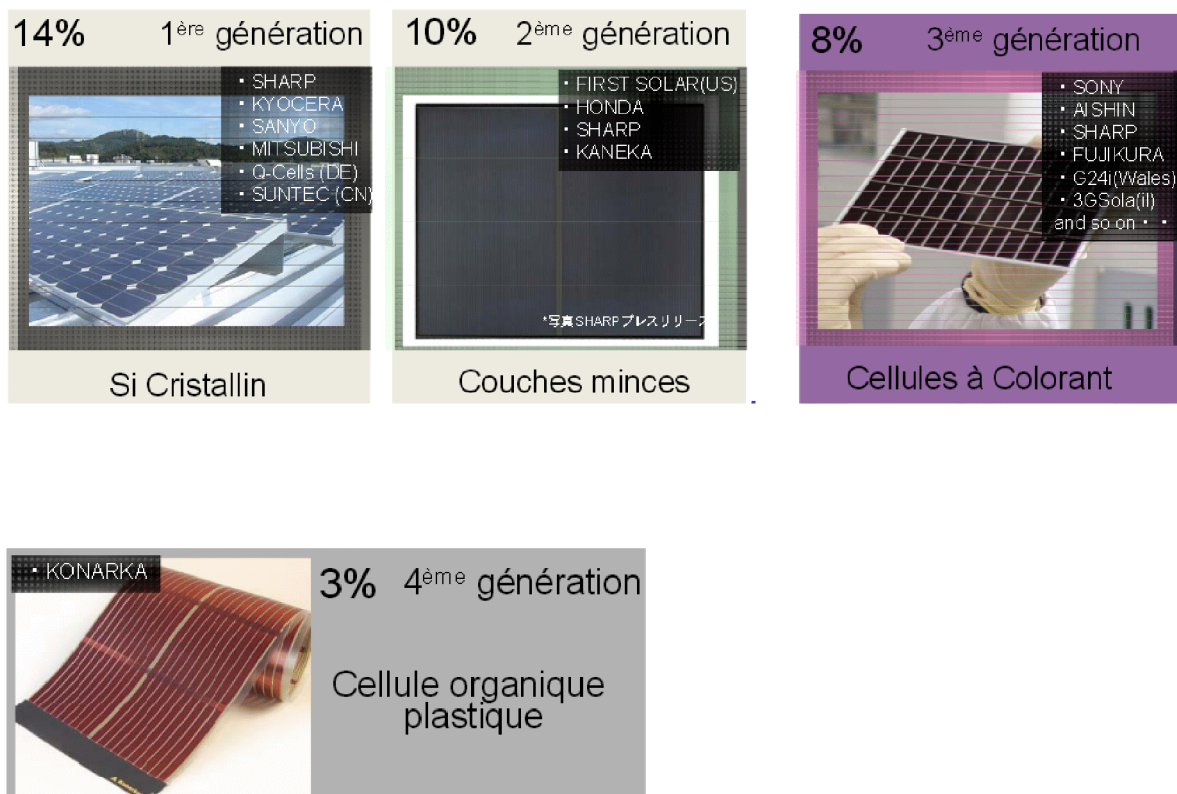
D'après ce qui vient d'être dit, chaque année, le soleil est capable de fournir quinze mille fois plus d'énergie que la consommation commerciale de la population mondiale.

Il est tellement généreux qu'il pourrait satisfaire nos besoins énergétiques les plus luxueux, même si les règnes humain, animal et végétal se multipliaient encore considérablement.

Il existe aujourd'hui quatre principales génération de cellules photovoltaïques, qui font appel à différents types de matériaux semi-conducteurs :

- Le silicium cristallin, qui constitue la filière historique du photovoltaïque ; première génération
- Les couches minces, qui se sont développées plus récemment constituent la deuxième generation.
- Par ailleurs, d'autres technologies dites de « troisième génération » sont au stade de la recherche ou du développement il s'agit des cellules à colorant.
- La quatrième génération est constituée des cellules solaires organiques plastiques.

La figure II .1 fait le point sur le rendement des différentes cellules existantes.



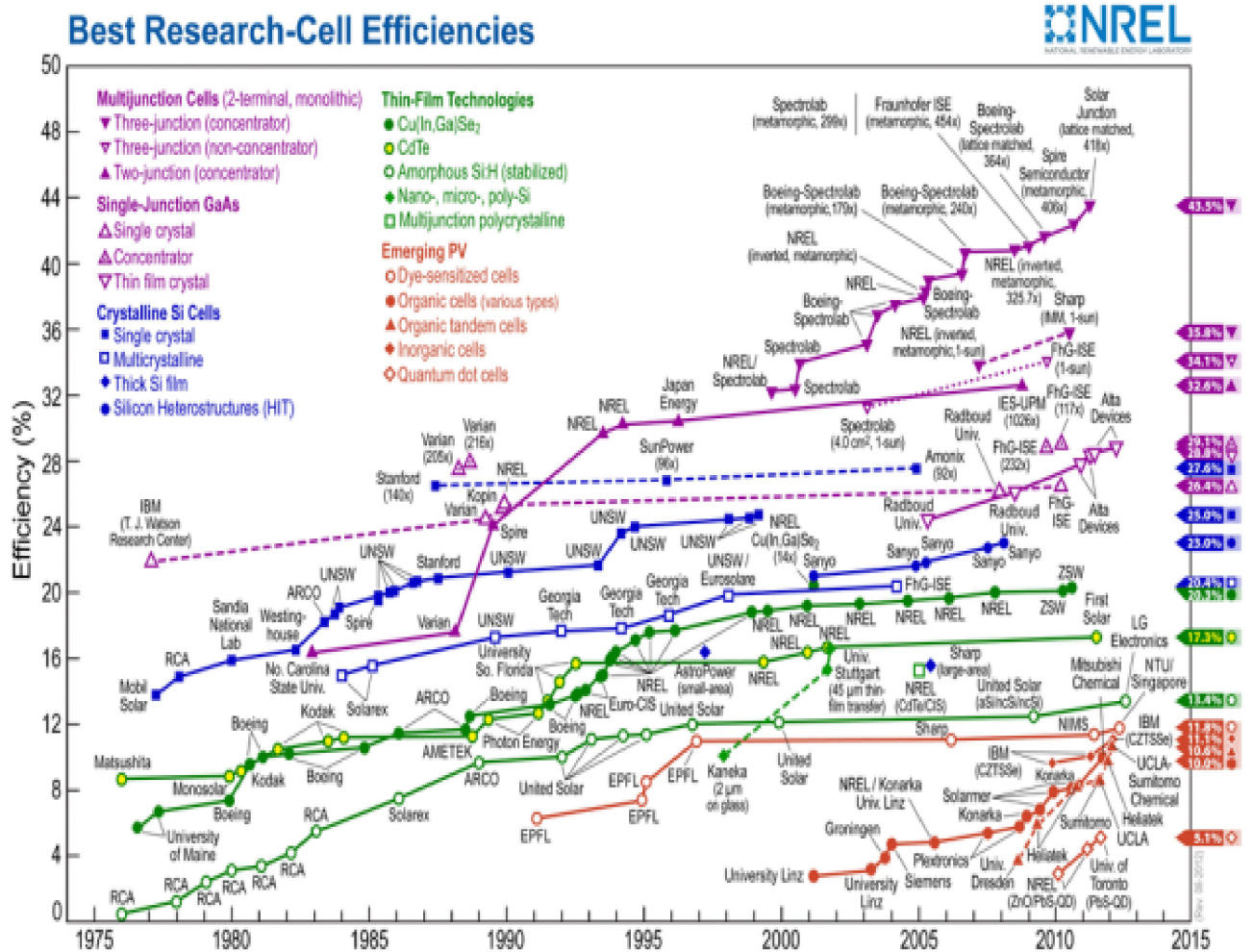


Figure II.2 : Les rendements des différents types de cellules photovoltaïques.

Ce chapitre sera consacré à l'étude particulière des cellules solaires à base de semi-conducteurs organiques. En premier sera abordé, le principe ainsi que les différentes étapes de la conversion photovoltaïque, en suite seront évoquées quelques généralités concernant les caractéristiques électriques des cellules solaires organiques. En fin, une dernière partie sera consacrée à l'étude des différentes architectures. Une des méthodes de conception des cellules solaires organiques sera étudié aussi.

II. Effet photovoltaïque.

II.1. Principe

Le principe général de fonctionnement de toutes cellules photovoltaïques repose sur la conversion de l'énergie lumineuse (photons) en courant électrique. Plusieurs processus physique entre en jeu entre le moment où la lumière pénètre dans le composant photovoltaïque et celui où les charges sont collectées au niveau des électrodes.

Ce processus peut être décrit en quatre étapes relativement principales :

II.2 Les différentes étapes de la conversion photovoltaïque

1. Absorption des photons -génération d'excitons.
2. diffusion et dissociation des excitons a l'interface D/A.
3. transport des porteurs de charges sous l'influence du champ électrique interne.
4. collectes des charges par les électrodes.

La figure II.3. schématise les 4 étapes de la conversion photovoltaïque.

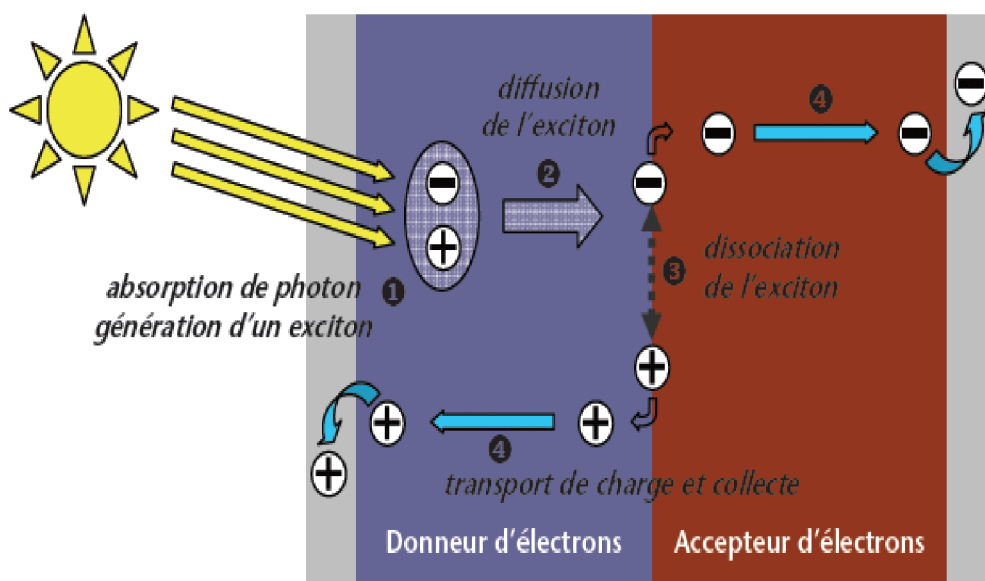


Figure II.3 : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque D/A.

II.2.1. L'absorption de photon et la génération d'exciton :

L'absorption des photons incidents par les matériaux de la couche active est une étape fondamentale dans l'opération de conversion d'une cellule solaire.

L'absorption de photons par le matériau semi-conducteur organique provoque l'excitation des molécules, cela est dû à un apport d'énergie aux électrons du niveau HOMO, qui se voit franchir la barrière d'énergie E_g vers le niveau LUMO, entraînant l'apparition d'un trou dans la HOMO [32]. Cependant ce trou reste toujours lié à l'électron par une interaction électrostatique très importante. La paire électron-trou forme alors un exciton. A température ambiante, l'énergie thermique fournie à cette paire est insuffisante pour les dissocier alors, la présence d'un champ électrique local s'avère nécessaire pour leur séparation. Vu la faible durée de vie de l'exciton (nanoseconde) et donc, en l'absence de ce champ l'électron rejoint son état énergétique initial (niveau HOMO) en cédant son énergie de manière radiative (photoluminescence) ou non (chaleur).

Il existe deux types d'exciton :

Les excitons de type **Frenkel** et les excitons de type **Mott-Wannier** [33]. Le premier, proposé par J. **Frenkel**, consiste à un couple électron-trou confiné dans la même unité moléculaire. Dans le cas où le couple électron-trou peut être séparé par une distance plus grande que la distance moléculaire, nous parlerons alors d'exciton de type **Mott-Wannier**. Il est à noter que dans les matériaux organiques, les excitons sont le plus souvent considérés comme étant de type **Frenkel**.

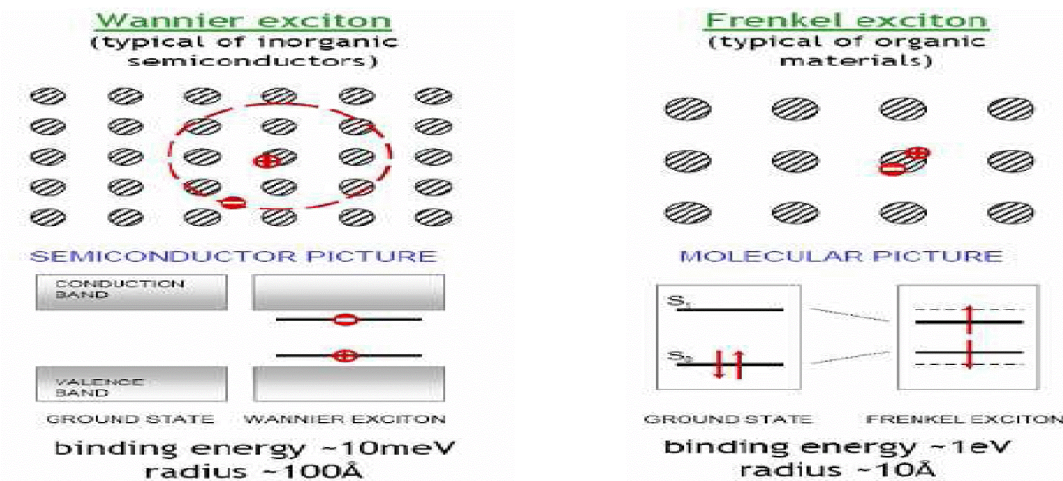


Figure II.4 : Illustration de la différence entre un exciton de type Wannier (gauche) et un exciton de type Frenkel (droite)[33].

II.2.2. Diffusion et dissociation des excitons à l'interface D/A.

- i. **Diffusion des excitons :** Idéalement, tous les excitons générés ou formés lors de l'absorption de la lumière devraient conduire à la formation de porteurs de charges libres. Malheureusement, le transport des excitons vers l'interface Donneur (D)/Accepteur (A) (site de dissociation) est en compétition avec d'autres processus de recombinaison tels que la luminescence ou la recombinaison radiative [34]. Une fois formé, le temps de vie des excitons (τ_{exc}) est relativement court (quelques nanosecondes). Pour qu'une CSO (cellule solaire organique) soit efficace, il faut que tous les excitons générés après absorption de la lumière puissent atteindre l'interface D/A dans un temps inférieur à leur durée de vie. Comme le transport des excitons dans la couche active organique se produit par diffusion, la distance qu'un exciton est capable de traverser (l_{exc}) est donné par:

$$l_{exc} = (D_{exc} \times \tau_{exc})^{1/2}$$

Où D_{exc} est le coefficient de diffusion des excitons.

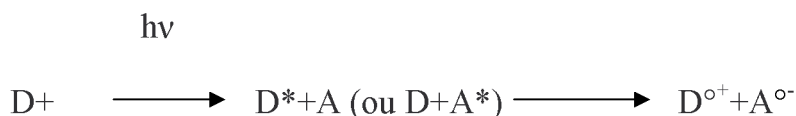
Puisque l_{exc} est généralement limitée à quelques dizaines de nanomètres, cela implique que seuls les excitons formés dans un cercle de rayon l_{exc} à partir de l'interface seront capables de contribuer à la formation de charges libres. Pour éviter ce problème, la recherche a été consacrée à augmenter le coefficient de diffusion des excitons ou à

Augmenter la surface interrassiale (par la formation de nano domaines au sein de la couche active) de sorte que chaque exciton généré soit toujours proche de l'interface (D/A). On peut retenir que, plus la distance de diffusion est courte plus la probabilité que la paire électron-trou puisse rejoindre la zone où le champ électrique est suffisant pour provoquer la dissociation est grande et cela a fin d'éviter leurs recombinaison.

ii. Dissociation des excitons : La création de charges est l'une des étapes clés dans la conversion du rayonnement solaire en énergie électrique. Dans la plupart des CSOs, les charges sont créées par transfert d'électrons photo induit. En effet, lors de ce processus, un électron est transféré du matériau donneur (D) vers un matériau accepteur d'électrons (A).

Rappelons, un donneur d'électrons est caractérisé par une faible valeur de l'affinité électronique, tandis qu'un accepteur d'électrons possède une affinité électronique élevée. La différence entre les deux niveaux d'affinité électronique constitue la force motrice nécessaire à la dissociation des excitons. En d'autres mots, le transfert de charges n'est favorable que si,

$E_{ex} > I_{pd} - A_{Ea}$ où E_{ex} , I_{pd} et A_{Ea} sont respectivement l'énergie de l'exciton, le potentiel ionique du matériau donneur et l'affinité électronique du matériau accepteur (figure II.4). Une fois cette condition satisfaite, les réactions de transfert de charges peuvent avoir lieu suivant les mécanismes suivants :



Où D et A sont les états fondamentaux, D^* et A^* les états excités du donneur et de l'accepteur, $D^{\circ+}$ le radical cation du donneur et $A^{\circ-}$ le radical anion de l'accepteur.

Pour assurer une génération de charge efficace, il est essentiel que la séparation de charges soit thermodynamiquement et cinétiquement favorable pour être la voie de relaxation principale des excitons. Par conséquent, il est important que l'énergie du

photon absorbé soit utilisée pour la génération des charges libres plutôt que perdue par un processus concurrentiel comme la fluorescence ou la relaxation non radiative.

La figure II.4 montre de manière assez claire les conditions de dissociation des excitons.

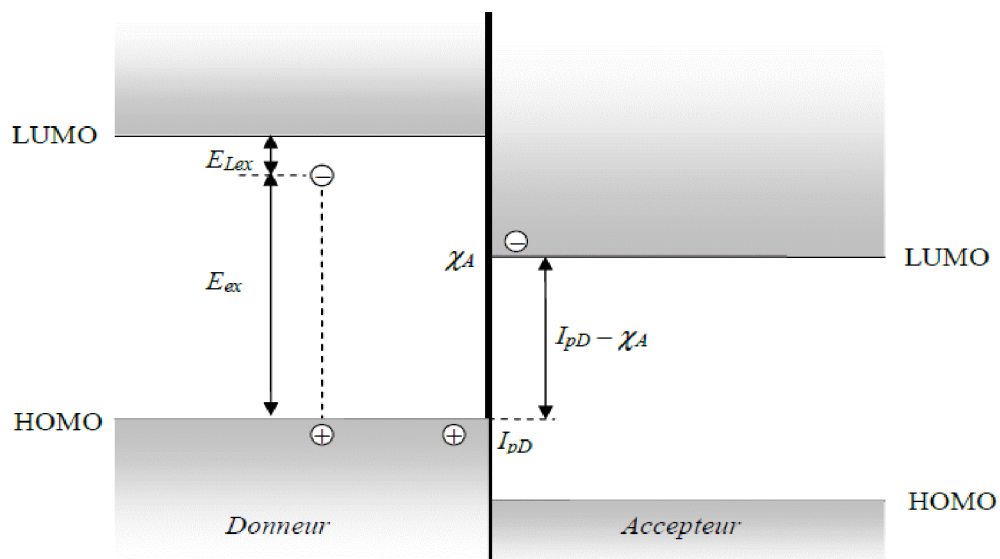


Figure II.4: Les conditions de dissociation des excitons (source : Destruel et al.)

II.2.3. Transport des porteurs de charges sous l'influence du champ électrique interne.

Dans les CSOs, une fois le transfert de charges effectuées, les électrons et les trous se retrouvent à proximité de l'interface (D/A). Par le fait même il s'établit une force motrice sous forme d'un gradient qui pousse les porteurs de charge loin de cette interface dissociante, il convient de mentionner que bien que le champ électrique interne soit la principale force motrice pour le transport de charge dans les cellules solaires inorganiques, il n'est pas encore clair dans quelle mesure ce champ électrique interne contribue au transport de charge dans les cellules organiques.

Comme les électrons sont transportés exclusivement par le matériau accepteur et les trous par le matériau donneur, il est indispensable que la couche active soit constituée de nano domaines avec séparation de phase, reliés entre eux par un réseau de percolation. Ce réseau de percolation a pour but de conduire les charges libres de façon spécifique vers leurs électrodes respectives.

II.2.4 Collectes des charges par les électrodes.

La collecte des charges libres ayant été transportées jusqu'aux électrodes dépend de l'interface métal/CSO, pour une collecte efficace la barrière énergétique à franchir par les porteurs doit être la plus faible possible, d'autre part le travail de sortie des électrodes métalliques doit permettre de former des contacts ohmiques pour collecter les électrons et les trous dans les matériaux accepteurs et donneurs respectivement. Parallèlement, ces contacts doivent être bloquants pour les porteurs de signe opposés (trous et électrons dans les matériaux accepteurs et donneurs respectivement). Nous pouvons choisir les matériaux pour les électrodes en fonction de leur travail de sortie. Pour la collection des électrons, il est préférable de choisir des métaux dont le travail de sortie est faible comme Al, Ca, Ag. Quant aux métaux à fort travail de sortie, comme Au ou Pt, ils pourront être utilisés pour collecter les trous.

III. Les paramètres caractéristiques d'une cellule PVO

II.1.paramètres électriques.

II.1.1. Caractéristique courant-tension I(V)

A fin de dresser les paramètres physique qui caractérises une cellule CSO il est impérativement nécessaires de mesurer le photocourant en fonction du voltage appliquer aux bornes de la cellule. Les premiers paramètres qui apparaissent sur la caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque sont le courant de court-circuit (I_{cc}), la tension à circuit ouvert (V_{co}) et le facteur de forme (FF) du composant. La figure II.5, ci dessous représente le photocourant appliqué en fonction du voltage aux bornes de la cellule CSO.

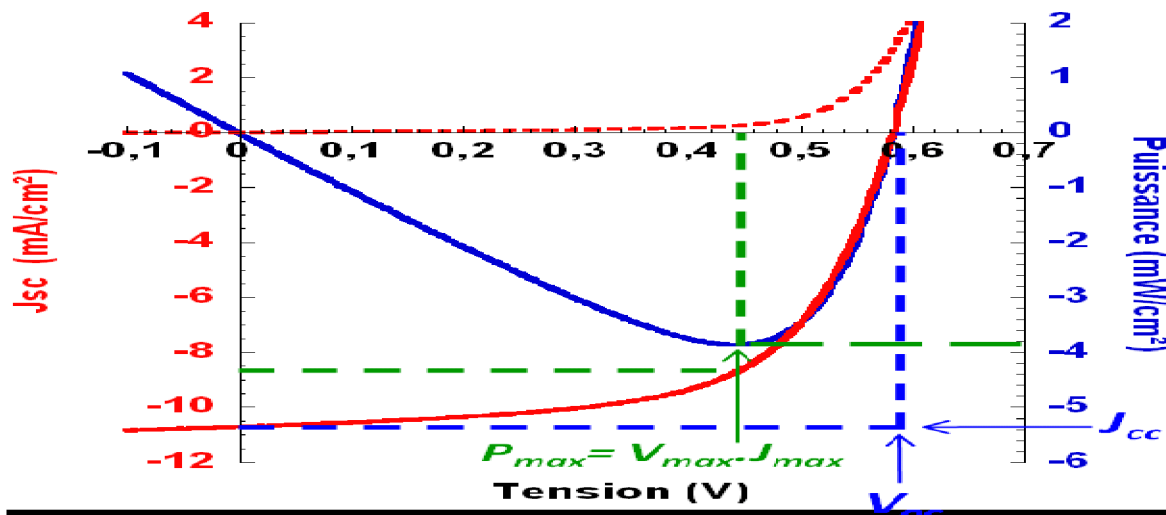


Figure II.5 : Caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque.

III.1.2. Courant de court-circuit J_{cc}

Le courant de court-circuit (J_{cc}) est le courant qui circule à travers la jonction sous illumination sans application de tension ($V = 0$ V). Il s'agit du courant le plus important que l'on puisse obtenir avec une cellule solaire. Il croît avec l'intensité d'illumination de la cellule et dépend de la surface éclairée, de la longueur d'onde du rayonnement, de la mobilité des porteurs et de la température.

III.1.3. Tension à circuit ouvert V_{co}

La tension à circuit ouvert est obtenue quand le courant qui traverse la cellule est nul. Dans le cas de cellules solaires organiques, la V_{co} est majoritairement dépendante du niveau de la HOMO du matériau donneur et le niveau de la LUMO du matériau accepteur [35,36].

L'équipe de Brabec [73,38] a pu établir la relation entre V_{co} et le niveau HOMO de polymère (thiophène, fluorène, phénylène vinylène..). Les auteurs ont trouvé une relation linéaire entre V_{co} et le potentiel d'oxydation du polymère (HOMO). La différence entre LUMO du PCBM et la valeur la plus petite de l'HOMO de polymère représente l'énergie perdue pendant la photo-génération de charge. La relation donnant le V_{co} est donc la suivante :

$$V_{co} = |E_{HOMO}^{DONNEUR}| - |E_{LUMO}^{PCBM}| - 0.3V$$

III.1.4. Facteur de forme FF

Le facteur de forme FF est le rapport de la puissance électrique maximale fournie sur la puissance maximale théorique il est un indicateur de la qualité de la diode et résulte des résistances en séries et parallèles. Il est exprimé par l'équation suivante :

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{CC} \times V_{co}} = \frac{I_{max} \times V_{max}}{I_{CC} \times V_{CO}}$$

Où I_{max} et V_{max} représentent respectivement le courant et la tension du point de fonctionnement qui permet d'extraire le maximum de puissance (P_{max}) de la cellule (Figure 1.7). Plus la valeur de FF est grande, plus la caractéristique $I(V)$ ressemble à celle d'une source idéale de courant I_{cc} tant que $V < V_{co}$ et à une source idéale de tension pour $I > I_{cc}$.

III.1.5. Rendement quantique externe EQE

Le rendement quantique est le rapport entre le nombre d'électrons dans le circuit externe et le nombre de photons incidents. Lorsque les photons perdus par réflexion et ceux qui sont transmis (absorption incomplète) ne sont pas pris en compte, cette valeur s'appelle le rendement quantique interne, IQE (Internal Quantum Efficiency). Dans le cas contraire, le rendement quantique externe, EQE (External Quantum Efficiency) .Il se définit comme suite :

$$EQE = \frac{J_{CC}(\lambda)}{\varphi(\lambda)} \times \frac{EPH(\lambda)}{e} = \frac{J_{CC}(\lambda)}{\varphi(\lambda)} \times \frac{hC}{e\lambda}$$

où J_{cc} est la densité de courant de court-circuit, φ le flux lumineux incident, e la charge de l'électron et E_{ph} l'énergie du photon (avec $E_{ph} = hc/\lambda$, h étant la constante de Planck, c la vitesse de la lumière dans le vide et λ la longueur d'onde). Le rapport $J_{cc}(\lambda)/\varphi(\lambda)$ est appelée « réponse spectral » de la cellule, elle est noté $SR(\lambda)$. Elle représente la sensibilité de la cellule pour chaque longueur d'onde. On peut donc redéfinir le rendement quantique externe comme suit :

$$EQE = SR(\lambda) \times \frac{hC}{e\lambda}$$

Le rendement quantique dépend du coefficient d'absorption des matériaux utilisés, du potentiel d'ionisation, et de l'efficacité de la collecte. Il est mesuré en fonction de la

longueur d'onde émise par une source monochromatique. Un rendement de 100%, dans le cas idéal, correspond à une collecte par les électrodes d'une paire électron-trou par photon incident.

III.1.6. Rendement de conversion en puissance η (*PCE conversion énergétique efficiency*)

Le rendement de conversion photovoltaïque en puissance η des cellules photovoltaïques se définit comme le rapport entre la puissance maximale obtenue aux bornes de la cellule et la puissance lumineuse incidente, P_{in} .

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

L'efficacité maximale de conversion d'une cellule n'a de signification que pour une distribution spectrale et une intensité donnée. L'illumination standard la plus communément utilisée correspond au standard AM1.5G.

III.2. Le circuit électrique équivalent des cellules solaires organiques

Le modèle de circuit équivalent qui a été initialement développé pour simuler et comprendre la caractéristique courant-tension (I-V) des cellules solaires inorganiques peut également être appliqué aux CSOs. 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. Ce modèle utilise plusieurs éléments de base d'un circuit électrique qui représentent chacun des processus différents dans le fonctionnement d'une cellule solaire. Son schéma équivalent est représenté par une diode idéale montée en parallèle avec une source de courant. Pour tenir compte des limitations de la cellule solaire et calculer le courant réellement délivré sur la charge du circuit extérieur, on introduit un modèle comportant une résistance série (R_s) et une résistance parallèle (R_{sh}).

La figure II.6, représente un schéma du circuit équivalent, qui se compose :

D'une source de courant, d'une diode, et d'une résistance R_{sh} connectée en série avec la résistance R_s .

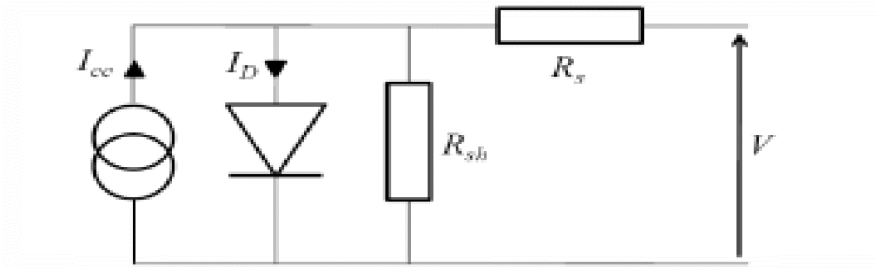


Figure II.6 : Schéma d'un circuit équivalent d'une cellule solaire.

R_s (la résistance série) cette résistance rend compte de la résistivité du matériau, de celle des électrodes et du contact semi-conducteur-métal. I_D (le courant de saturation inverse) et v (la tension aux bornes du circuit). La pente de la courbe $I(V)$ au point V_{oc} représente l'inverse de la résistance série ($1/R_s$). R_{sh} est une résistance shunt liée aux effets de bord, elle traduit la présence de courants de fuite dans la diode dus à la recombinaison des porteurs à proximité des sites de dissociation des charges (à l'interface D/A et aux électrodes). 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 à fin de ce rapproché des caractéristiques d'une cellule idéale, 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 [39,40]. (Figure II.7).

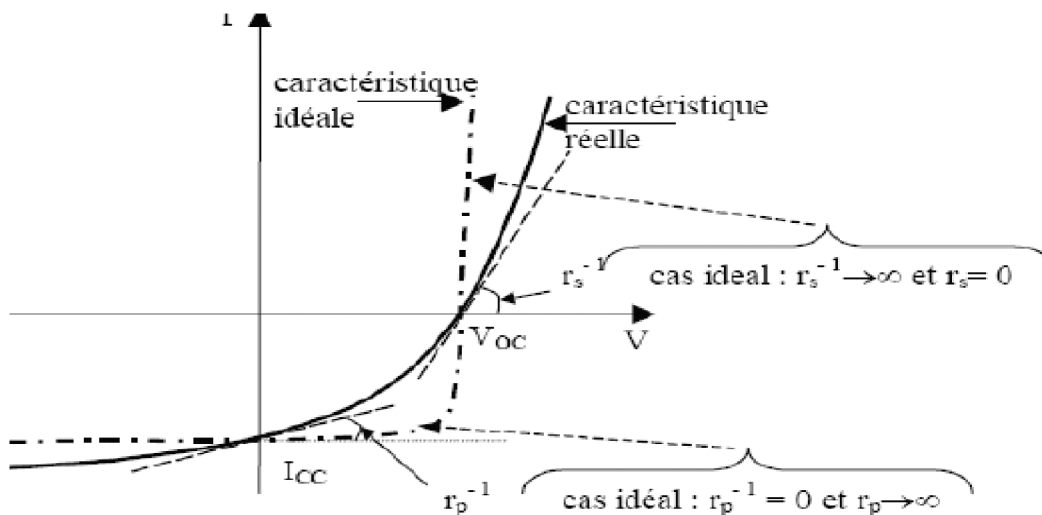


Figure II.7 : Résistances série et shunt.

IV. Architecture d'une cellule solaire organique

On considère que la cellule photovoltaïque de base est constituée d'une ou plusieurs couches actives entourées par des électrodes. Le tout constitue un empilement à une dimension.

Celle-ci se distingue les unes des autres par la composition et la géométrie de la couche active.

IV.1. Structure monocouche :

Au tout début de la science photovoltaïque organique, le principe sur laquelle repose la conception d'une SCO est basé sur la superposition de matériaux métallique et organique en couches minces ; une couche photoactive prise en sandwich entre deux électrodes métalliques. C'est la structure la plus simple. L'une des deux électrodes est transparente est généralement de l'ITO et l'autre électrode réfléchissante est un métal ayant un travail de sortie plus faible que l'ITO, par exemple l'aluminium (Al). Le choix des deux électrodes influence fortement la séparation des charges photogénérées par le matériau organique. En effet, le champ électrique créé à l'interface polymère/électrode est responsable de la dissociation des excitons. Or la longueur de diffusion excitonique est faible, donc seuls les excitons créés à l'interface polymère/cathode seront dissociés. Pour ces cellules à base de polymères, les meilleures performances ont été obtenues avec un dérivé du PPV [41].

Le seul avantage de ce type de structure consiste dans la simplicité de fabrication.

En résumé, même si dans une structure monocouche il est possible de mesurer un effet photovoltaïque, ces cellules n'ont pas les atouts pour atteindre des rendements élevés.

La figure II.8 est une représentation schématique de la structure d'une cellule monocouche ainsi que les niveaux énergétiques correspondant.

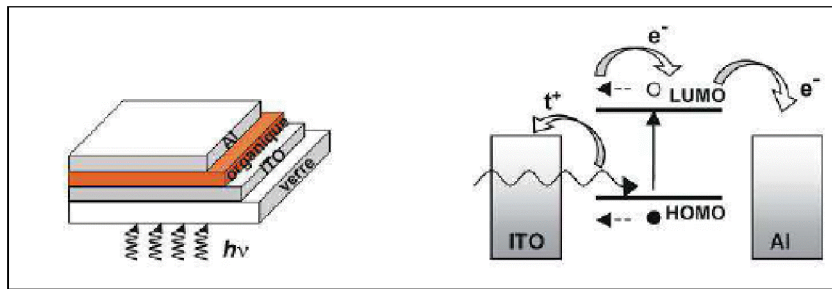


Figure II 8 : Structure d'une cellule monocouche de structure ITO/organique/Al (à gauche). Représentation des niveaux d'énergie de ce dispositif (à droite).

IV.2. Structure à double couche :

L'architecture bicouche (a été proposée en 1986 par Tang *et al*). Le terme bicouche donné à cette architecture provient du fait qu'elle utilise deux différentes couches de semi-conducteur (type-p et n) superposées l'une sur l'autre figure II.9. Elle concerne en générale les petites molécules qui peuvent être déposées en couche mince par évaporation sous vide.

Les deux matériaux semi-conducteurs sont différents dans leurs propriétés d'acceptation ou de transfert d'électrons d'autre part, ils ont comme avantage la possibilité d'un choix de matériaux dont les spectres d'absorption sont complémentaires.

Ce transfert de charges photo-induites entre le donneur (semi-conducteur de type-p) et l'accepteur (semi-conducteur de type-n) d'électron augmente la probabilité de dissociation des excitons à l'interface (D/A).

Les excitons photo-induits ayant été générés doivent atteindre l'interface entre les deux semi-conducteurs p et n lieu de dissociation avant qu'ils aient le temps de se recombiner (disparaître) par des processus d'excitation moléculaires radiatifs ou non. Comme la longueur de diffusion des excitons est généralement de 10 à 25 nm, seuls les excitons formés près de l'interface sont dissociés et contribuent à l'effet photovoltaïque. Une grande partie des photons absorbés ne conduit pas donc à la création de porteurs libres et cela à cause d'une distance de diffusion des excitons limitée. Les améliorations de la diffusion des excitons et leur efficacité de dissociation

sont des enjeux majeurs pour augmenter les performances des cellules polymères. Les meilleures performances obtenues avec des cellules bicouches sont de l'ordre de 5 % avec un rendement record de 5,7 % obtenu avec des bicouches de Cu Pc et C60.

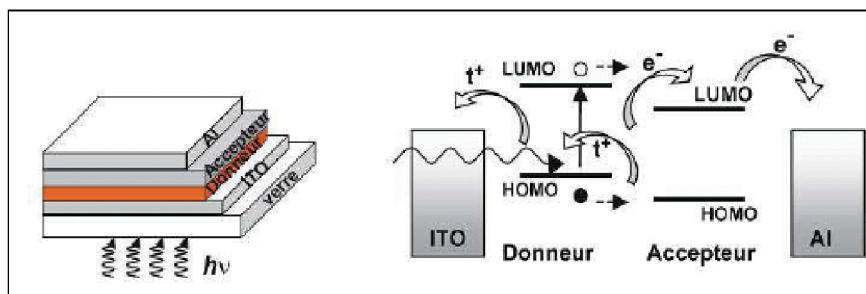


Figure II.9: Structure (à gauche) et représentation des niveaux d'énergie d'une cellule bicouche (à droite) ayant comme structure ITO/ donneur : accepteur/ Al.

IV.3 .Structure à hétérojonction volumique:

La dissociation des excitons est un inconvénient majeure dans la conversion photovoltaïque et cette dernière n'est efficace qu'au voisinage de l'interface D/A.

la structure a hétérojonction volumique s'agit d'un réseau interpénétré comme des mélanges en volume de deux semi- conducteurs plus ou moins imbriqués l'un dans l'autre. Cette configuration a été initiée par des chercheurs de Linz qui ont eu l'idée de mélanger deux semi-conducteurs pour augmenter le nombre d'interfaces et limité les problèmes du a la recombinaison des excitons photogénéré loin de l'interface. Il faut toutefois signaler que cette découverte est directement corrélée à la mise en solution du composé organique dit PCBM.

Idéalement, dans une telle structure, les excitons photo-générés diffusent vers l'interface D/A où ils se séparent en électrons et trous. L'électron est transféré vers des domaines accepteurs et transporté jusqu'a l'électrode. Les trous sont quant à eux piégés dans les domaines donneurs et transportés dans la direction opposée pour être collecté à l'autre électrode. Afin que la dissociation des excitons soit efficace, les excitons doivent atteindre l'interface D/A pendant leur duré de vie. Puisque la

longueur de diffusion dans les matériaux organique, surtout les polymères, n'est que de l'ordre de quelques nanomètres [42], la séparation de phase doit être réalisée sur une échelle d'environ 10 nm. Pour assurer une collection de charge efficace aux électrodes, les domaines doivent être continus de manière à limiter les mécanismes de recombinaisons et de percolation. Autrement dit, les donneurs et les accepteurs doivent s'organiser en un réseau non seulement interpénétré mais aussi bi-continu.

En 1991, Hiramoto a co-sublimé de la phthalocyanine de type p (metal-free phthalocyanine) et du pérylène [43] de type n (perylene tetracarboxylic derivative (Me-PTC) afin d'obtenir un mélange donneur : accepteur. L'auteur a démontré que le rendement photovoltaïque est amélioré grâce à la multiplication des contacts D/A. Avec cette structure, une efficacité de 0,7% sous illumination 100 mW/cm² a été obtenu. Les cellules à base de petites molécules comme le C60 mélangé avec un polymère ont été réalisées suite à la première publication sur le mélange MEH-PPV : C60 par G. Yu *et al.* [44] Ce même auteur a également réalisé une cellule à base de mélange P3OT et fullerène fonctionnalisé. Ensuite, de nombreux travaux se sont portés sur les mélanges à base de polymère et de fullerène. Par ce biais, Wanli Ma *et al.* [45] ont obtenu en 2005 un rendement de 5% avec une cellule de structure ITO/PEDOT : PSS/P3HT : PCBM/Al. Et plus récemment, Zhu *et al.* [46] ont obtenu un rendement de 5,24% sous illumination 100 mW/cm² (certifié par NREL) avec les cellules à base de PCPDT-PT : PCBM.

Les structures à hétérojonctions en volume ont l'avantage d'être élaborées facilement en mélangeant deux produits dans une même solution, en tenant compte de la miscibilité des deux composées particulièrement pour les polymères. Malgré tout, le contrôle de la séparation de phase et de sa stabilité dans le temps demeure des facteurs limitant.

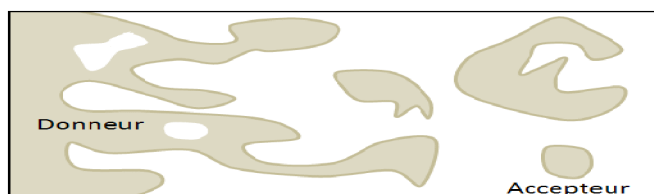


Figure II.10: Schéma d'un réseau interpénétré Donneur/Accepteur.

V.4. structure p-i-n: Un des problèmes associés aux cellules bulk-hétérojunctions (ou réseaux interpénétré) est qu'il est difficile de contrôler la façon dont le donneur et l'accepteur s'organisent. Une solution consiste à associer les avantages de la structure bicouche à l'hétérojonction volumique en jouant à la fois sur la dissociation des excitons et le transport des charges aux électrodes tout limitant les mécanismes de recombinaisons. Une solution consiste donc à utiliser les techniques développées dans le cadre des semiconducteurs inorganiques à savoir l'architecture PIN. Une zone active non dopée (I) est prise en sandwich entre deux zones dopées qui assurent un transport des charges vers les électrodes de façon sélective et avec très peu de pertes ohmiques dues aux fortes conductivités des zones P et N. Cette architecture est élaborée par différentes façons.

La couche intrinsèque peut être définie par un mélange de matériaux donneur et accepteur d'électrons. A l'origine, ce type de structure a été réalisé par Hiramoto. [47,43] Il a co-sublimé un donneur et un accepteur. Ce mélange déposé est mis en sandwich entre une couche de type p et une et une couche de type n. On peut également déposer la deuxième couche de polymère par spin-coating. Grâce à la solubilisation partielle de la première couche [48,49], il est ainsi possible d'obtenir une couche interfaciale de mélange donneur/accepteur par inter-diffusion des deux matériaux.

Récemment, les trois partenaires de l'alliance, Heliatek, BASF et l'Institut de photovoltaïque appliquée (IAPP) de l'Université technique de Dresde ont développé une cellule solaire P-I-N avec un rendement homologué de 5,9 % sur une surface active de 2 cm²: un nouveau record mondial. [50]

Ce type de structure bénéficie des avantages de la structure bicouche et de la structure interpénétrée. L'interface D/A multipliée dans la couche intrinsèque, et le transport de charge n'est pas interrompue par des charges opposées.

IV.5. Cellules tandem :

L'absorption d'une plus grande partie du spectre solaire en limitant les pertes par thermalisation a fin de dépasser la limite de Shockley-Queisser est une des conditions

les plus importantes pour l'amélioration des performances des cellules photovoltaïques organiques.

Afin de répondre à ce besoin, de nouvelles structures dites « tandem » ont été développées.

Ce concept, largement employé, a permis d'atteindre des rendements de plus de 40 % dans le domaine du photovoltaïque inorganique et 6,7 % [51] pour les cellules solaires organiques. Dans ce dernier cas la marge de progression est encore importante et l'on peut espérer raisonnablement des rendements proches de 15 %. [52]

Une cellule dite tandem s'agit de l'empilement de deux cellules l'une sur l'autre. Ces deux cellules sont mises en série grâce à une couche de recombinaison des porteurs de charges, pourtant cette conception n'est pas si simple à réaliser à cause du coût très élevée.

Hiramoto *et al.* En 1990 [53] ont développé la première structure « tandem » monolithique dans le domaine photovoltaïque organique. Il s'agit d'une structure qui consiste en empilement de deux cellules (sub-cellules) espacé par une couche métallique (Au). Chaque cellule est une bicouche jonction composée de 50 nm de H₂Pc (Phthianocyanine) et 70 nm d'un dérivé de perylene tetracarboxylic (Me-PTC).

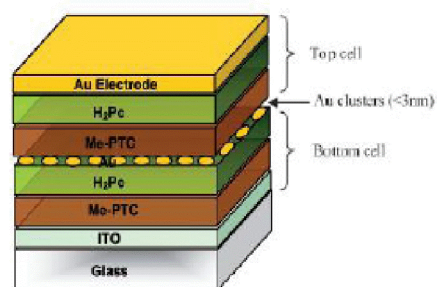


Figure II.11 : Première cellule organique en tandem réalisée par Hiramoto. [52]

Rappelons que les cellules solaires sont des diodes fonctionnant en inverse. De fait, La tension de circuit ouvert du dispositif est donc la somme des tensions de circuit ouvert des cellules si elles étaient prises seules, et le courant de court circuit est le plus faible des deux cellules.

Pour la réalisation de cellules tandem, il faudra donc impérativement tenir compte de ce point crucial.

La mise en série de deux sous- cellules nécessite une zone interfaciale de recombinaisons électrons-trous pour assurer la continuité du circuit électrique, le plus simple consistant à déposer une fine couche métallique à l'interface des deux sous-cellules. Comme dans le cas des cellules uniques, on retrouve les mêmes techniques de dépôts des couches actives. Ces dernières peuvent être soit déposées par :

- sublimation de petites molécules, la première ayant été réalisée par Hiramoto en 1990 [53].
- voie humide, comme dans le travail présenté par Hadipour *et al.* [54] où les deux couches actives de deux sous-cellules sont déposées à la tournette.
- Une combinaison des deux techniques où la première sous cellule est réalisée par voie humide et la sous cellule supérieure par évaporation. Les travaux de Dennler *et al.* Montrent la première cellule « tandem hybride » [55]

La première des cellules tandem proposée En 2007 par Kim *et al* [51] été par exemple composée d'une couche de petites molécules évaporées pour la première cellule et d'une couche polymère déposée en voie humide pour la seconde. Par la suite, des cellules tandem utilisant différents matériaux ont été testées, jusqu'à atteindre des rendements de 6,7% grâce a l'utilisation d'une couche de recombinaison en TiOx et de deux polymères dont les bandes interdites différaient (le PCPDTBT et le P3HT).

Ces structures prometteuses pourront à l' avenir proche atteindre des rendements de conversion approximative à 15%.

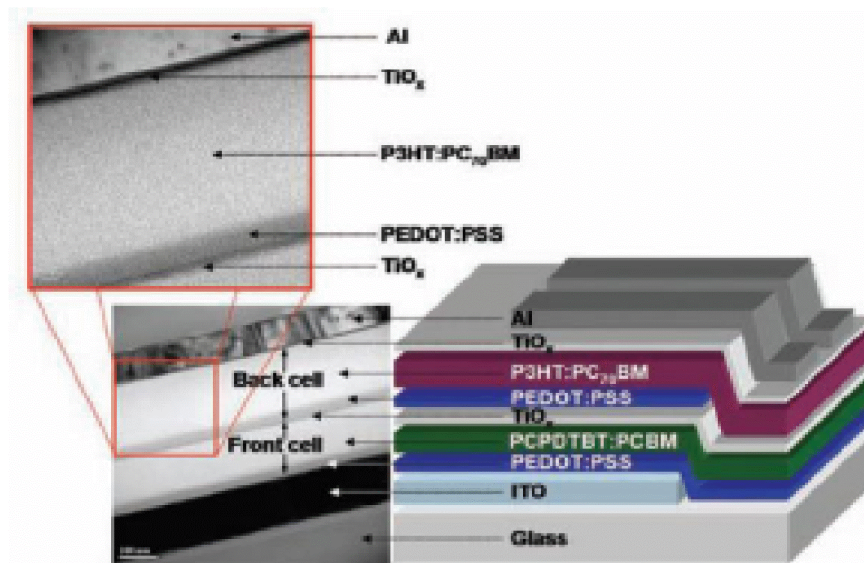


Figure II. 12 : Structure d'un dispositif à base de polymère en architecture tandem [51].

D'après l'étude des différentes structures ayant été développées et les causes réelles de ce développement, il apparaît claire que la nature des matériaux utiliser dans la fabrication des cellules est le majeur facteur influençant les capacités des cellules. Il vient donc a conclure que, Les matériaux à utiliser lors de la fabrication d'une cellule solaire a base de matériaux organique doivent satisfaire un certains nombre important de critère, a fin d'optimiser au maximum le rendement de la conversion. Les recherches sur ces matériaux organiques ont été intensifiées ces dernières années à l'échelon international. Les critères les plus important sont résumer dans ce qui suit et cela pour chaque composant de la cellule. Nous détaillons ensuite la procédure de fabrication des cellules au laboratoire.

V. Méthode de conception d'une CSOs

V.1. Caractéristiques générales des matériaux de conceptions d'une CSOs :

V.1.1. L'électrode :

Les électrodes et la nature de leurs contacts avec les matériaux organiques jouent un rôle primordial dans la réalisation de composants optoélectroniques performants. Qu'il s'agisse de l'injection (diodes électroluminescentes) ou de la collecte des porteurs

(cellules photovoltaïques organiques), les contacts doivent être les plus efficaces possibles. Pour tout composant optoélectronique.

V.1.1.1 L'anode : il est nécessaire qu'elle soit transparente et présente une bonne conductivité électrique, d'où l'utilisation d'un oxyde transparent conducteur (OTC) qui généralement est l'ITO (oxyde d'indium dopé à l'étain). Les propriétés des composants dépendent, fortement de la nature de l'OTC. Si l'ITO est le plus performant il n'est pas sans présenter plusieurs inconvénients aussi bien du point de vue de ses propriétés et de son prix, que de ses techniques d'obtention sans oublier la rareté de son principal composant, l'indium. Un autre inconvénient majeur de l'ITO, est l'éventuelle diffusion de l'indium dans la couche organique ou de l'oxygène libéré de l'ITO qui favorisera l'oxydation des matériaux actifs de la couche organique, chose qui occasionnerait des défaillances rapides des dispositifs.

V.1.1.2 La Cathode : En utilise le plus souvent L'aluminium comme électrode supérieure sur les dispositifs. Ce métal a été choisi à cause de son travail de sortie, plus faible que celui de l'ITO et du PEDOT : PSS de façon à symétriser la structure, le travail de sortie étant de 4,28 eV 120.**V.1.2. la couche tampon :** Le PEDOT : PSS (poly (3,4-éthylène-dioxyde-2,4-thiophène : poly (styrène sulfonâtes) est utiliser dans la majorité des modèles autant que couche tampon du fait qu'elle prévient en partie les problèmes de dégradation de la couche active étant un barrage pour l'oxygène et l'indium. De plus, cette couche a aussi la charge d'aplanir la surface de l'ITO, dont la surface rugueuse est susceptible de générer des courts-circuits à travers la couche active. L'utilisation du PEDOT : PSS comme couche tampon permet d'améliorer l'injection des trous dans le polymère du fait de son potentiel d'ionisation compris entre le niveau HOMO du donneur et le niveau de Fermi de l'ITO. Enfin le PEDOT : PSS a une excellente transparence dans le domaine visible lorsque les films sont de faible épaisseur.

V. 1.3. Couche active

Le choix des matériaux donneurs et accepteurs est essentiel dans la performance de la cellule.

Tout d'abord, l'absorbance des matériaux choisis doit balayer au maximum le spectre solaire afin de transformer un maximum de photons en électrons excités. Ces pour améliorer cette caractéristique qu'ont été développées les cellules photovoltaïques organiques tandem.

Lors du choix des matériaux, il faut étudier les barrières d'énergie à la jonction car cette barrière doit être optimisée afin de créer un champ électrique le plus important permettant une bonne séparation des excitons. Il faudra ainsi pour cela diminuer la LUMO du donneur d'électron et augmenter la LUMO de l'accepteur d'électrons.

Il faut également choisir des matériaux qui donnent une mobilité des porteurs élevées afin d'éviter les pertes dans la couche active. En effet cela joue directement sur la puissance en sortie puisque l'on a :

$$J = p \times e \times \mu \times E$$

Où

J représente la Densité de Courant (A/m^2), **P** la Densité porteurs (e^- ou h^+), **μ** La Mobilité des porteurs de charge (m^2/Vs) et **E** les champs électriques (V/m).

Il faut également prendre en compte le fait que cette mobilité dépend de la température. Ainsi, il ne faut pas que les rendements des panneaux varient beaucoup avec la température de l'environnement. D'autre part, les matériaux doivent être les plus stables possibles à la lumière, l'air, la température et les cycles d'oxydation.

V.2. Mise en œuvre des dispositifs photovoltaïques :

S. Sariciftci et A.J. Heeger ont franchi un énorme pas vers l'avant en 1992, avec leur nouveau concept de cellule solaire à hétérojonction en volume.

Ce concept se démarque de toute autre, par le fait de ces nombreux avantages qui peuvent être cités brièvement comme suite :

Le courant généré après absorption des photons est le résultat de la séparation des paires électron-trou photo-produites en tout point du matériau actif, avant que la

recombinaison puisse avoir lieu. En effet, le transfert de charge photo-induit (plus court que 100 femto seconds) est trois ordres de grandeur plus court qu'une désexcitation radiative ou non radiative. Par ailleurs, la probabilité de transfert donneur-accepteur est de l'ordre de l'unité. Cependant, ce transfert de charges n'est possible que si les domaines donneur et accepteur sont très proches : de l'ordre de la longueur de Diffusion de l'exciton (20 nm environ). Ainsi en augmentant la surface de l'interface donneur accepteur dans la couche active, la séparation de charges est favorisée par rapport à une structure simplement en bicouche (dont l'épaisseur active est limitée à la longueur de diffusion des excitons).

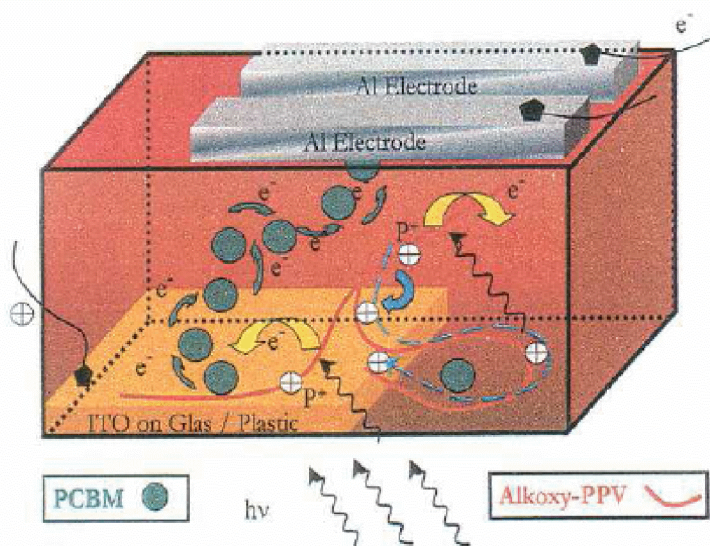


Figure II.13 : Photogénération des charges dans une hétérojonction en volume (source:

Sariciftci et al.).

Ces cellules sont constituées d'un empilement de couches minces sur verre ou sur plastique

- ITO : oxyde semi-conducteur de trous.
- PEDOT:PSS : couche qui favorise la collection des trous et lisse la surface de l'ITO.

- Couche active organique: mélange en réseaux interpénétrés de polymère conjugué donneur (ex : MDMO-PPV) et d'un accepteur (ex : C60 fonctionnalisé : PCBM).
- LiF/Al : électrode collectrice d'électrons déposée par évaporation sous vide (70 nm)

L'élaboration des cellules est réalisée en 4 étapes fondamentales :

- ✓ 1.1 Préparation des substrats.
- ✓ 1.2 Le dépôt du PEDOT : PSS.
- ✓ 1.3 Le dépôt de la couche active.
- ✓ 1.4 Le dépôt de la cathode.

Dans ce qui suit, ne seront pas cités les mesures de chaque composant (volume des solutions, dimension des couches) ni leurs nature chimique.

1ère étape : Préparation des substrats

Un substrat de verre sera recouvert d'une couche transparente d'ITO.

La lame d'ITO est tout d'abord gravée sur un tiers de la surface (Figure) pour éviter de créer des courts-circuits lors de la prise de contact sur le composant fini.

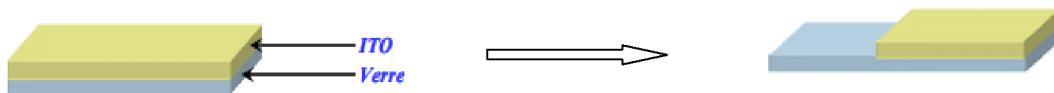


Figure II. 14 : Schéma d'une plaque de verre/ITO avant et après gravure.

Cette gravure humide se réalise par des réactions d'oxydation. La gravure se fait selon les étapes suivantes :

- ✓ Protection de la zone d'ITO désirée via un film galvanoplastique autocollant posé au préalable sur la surface à ne pas graver. Cette protection joue le rôle de masque.
- ✓ Immersion du substrat dans une solution oxydante à température ambiante.
- ✓ Rinçage du substrat à l'eau désilée.
- ✓ Retrait du film adhésive.
- ✓ Vient ensuite la phase cruciale de nettoyage. L'objectif principal de cette étape consiste à préparer l'ITO par des traitements de surface. Cette importante étape permet l'adhérence des matériaux organiques déposés par la suite. La surface de l'ITO est dégraissée et nettoyée des impuretés par une suite de bains de solvants sous ultrasons pendant quelques minutes chacun : eau distillée, acétone, éthanol et enfin iso-propanol. Les échantillons sont ensuite séchés sous flux d'air.
- ✓ traitement de la surface d'ITO : il vise à modifier les propriétés de tension de surface. Il faut noter que plusieurs méthodes ont été appliquées dans la littérature permettant de modifier la surface d'ITO. On peut citer : traitement UV-ozone, traitement par plasma d'oxygène, plasma d'azote, plasma d'hydrogène, plasma d'air, pulvérisation d'argon, ou de Ne^+ , traitement chimique (acide et basique). Ce traitement permet de nettoyer toutes traces de contaminations organiques. Il entraîne d'autre part une augmentation du travail de sortie d'ITO et une augmentation du caractère hydrophile de la surface de l'ITO permettant donc de favoriser le dépôt de PEDOT : PSS, ce dernier étant déposé à partir d'une solution aqueuse.

2eme étape : Dépôt du PEDOT : PSS

Le dépôt du PEDOT : PSS en solution aqueuses s'effectuent selon les étapes suivantes :

- ✓ Filtration de la solution PEDOT : PSS à travers un filtre en nylon (taille des pores spécifique).

- ✓ Dispersion d'une quantité de la solution filtrée sur le substrat à l'aide d'une micropipette.
- ✓ Spin-coating de la solution à une vitesse de rotation adéquate et pendant une durée bien définie.
- ✓ Elimination du PEDOT : PSS avec une coton tige imbibée d'eau de la surface de l'ITO préalablement gravée.
- ✓ Séchage sous vide primaire et recuit thermique (température et durée précise)
- ✓ Transfère des substrats dans un système à boîte à gant.
- ✓ recuit ther
- ✓ mique à l'intérieure des boîte (température et duré déterminée).

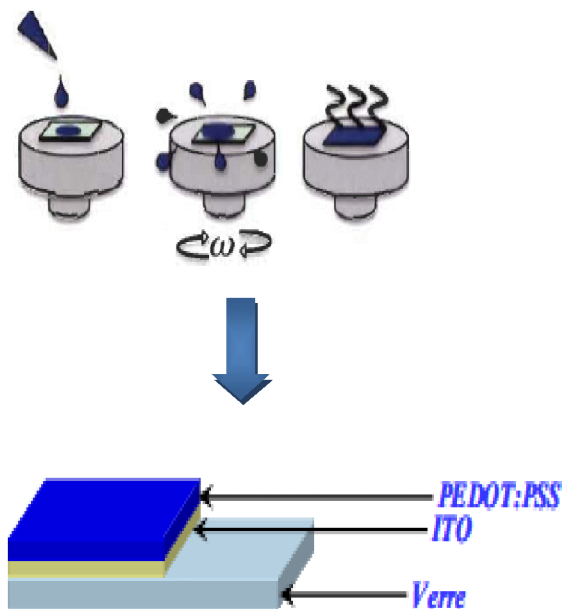


Figure II.15 : dépôt de la couche tampon PEDOT : PSS.

3eme étape : Dépôt de la couche active

La couche active est composée d'un mélange de deux matériaux : un polymère donneur d'électron et un autre accepteur d'électron solubiliser dans une solution sous agitation à fin d'avoir une bonne homogénéisation. Le dépôt des solutions s'effectue selon les étapes suivantes :

- ✓ dépôt d'un volume V de solution à l'aide d'une micropipette sur le substrat

- ✓ spin-coating de la solution en deux étapes : formation de films a une vitesse v pendant un temps t puis séchage du film.
- ✓ gavage de la couche active avec une coton tige imbibé d'une solution oxydante à l'endroit dédiés au dépôt des électrodes en aluminium ainsi la cathode sera déposée sur le verre et celui de l'anode sur le PEDOT : PSS. Comme le montre la figure II.16.

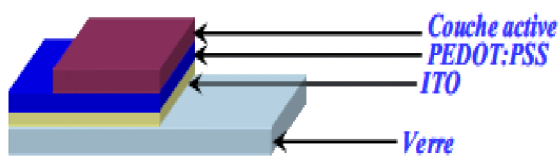


Figure II.16: dépôt de la couche active.

4^{ème} étape : Dépôt de la cathode

La dernière étape consiste à déposer l'électrode en aluminium. Le métal est déposé par évaporation sous vide (pression définit) a travers un masque. L'épaisseur de cette couche et bien déterminer.

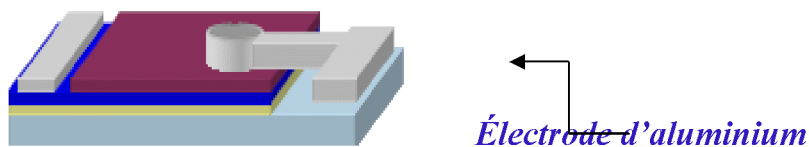


Figure II.17 : dépôt de la cathode et des plots de contact.

VI. bilan

Lors de cette partie de travail de recherche, il a été détaillé le principe de fonctionnement d'une cellule à base de matériaux organiques. Cette partie a été complétée par une description d'un panorama des architectures reportées pour ces composants dans la littérature.

En effet, Les cellules photovoltaïques présentent une large gamme d'architectures possibles, certaines d'entre elles sont inspirées des cellules inorganiques. D'après les recherche bibliographique ainsi que les résultats issu des différentes recherche il a été conclu que, La structure monocouche n'est pas envisageable en ce moment par contre il semble bien que, les deux structure bicouche, bulk-hétérojonction et tandem sont en compétition. Les meilleures performances sont obtenues avec différents matériaux. Ceci implique que pour un type de structure, il faut trouver des matériaux compatibles. Actuellement, d'importants efforts de recherche sont fournis pour l'étude des structures à hétérojonctions en masse.

La suite de ce travail a consisté, à mettre au point la procédure de fabrication d'une cellule solaire organique. Cette partie a porté sur des cellules à réseau interpénétré.

Pour les cellules photovoltaïques organiques en général et celles à base de réseaux interpénétrés en particulier, on a pu conclure comme caractéristiques principales ce qui suit :

- **Légèreté et flexibilité.** Les semi-conducteurs organiques sont très légers, ce qui peut être pratique pour des installations de grandes envergures. En plus, ils sont moins fragiles que les semi-conducteurs inorganiques, qui doivent être déposés sur des substrats plans et rigides.
- **Dissociation excitonique plus efficace:** Dans les réseaux interpénétrés, tout le volume organique déposé est susceptible de contribuer à la conversion photovoltaïque du fait que chaque exciton généré se trouve proche d'une zone de séparation, et ceci quelque soit la direction prise durant sa diffusion.

- **Facilité de fabrication:** Les cellules photovoltaïques organiques peuvent être produites avec relativement peu de moyens en laboratoire, leur processus de fabrication est facile et économique.
- **Auto-assemblage:** Le génie chimique permet de mettre au point des molécules qui s'auto-assemblent. A titre d'exemple, Schmidt-Mende et al. ont réalisé une cellule solaire auto-assemblée à base de cristaux liquides de hexabenzocoronène et pérylène.
- **Essor de l'électricité organique:** Les avancées scientifiques et technologiques réalisées dans ce domaine peuvent présenter un avantage majeur pour la filière du photovoltaïque organique qui se base essentiellement sur les études et les recherches autour des matières organiques semi-conductrices.
- **Solubilité:** Etant donné que les matériaux organiques sont solubles, on peut donc les obtenir sous forme liquide (encres, peintures) et les imprimer sur des substrats divers.
- **Transparence:** Il est possible de créer des cellules transparentes, qui ouvrent de nombreuses perspectives.

Utilisation bifaciale: L'énergie solaire peut être captée par les deux faces, donc il est possible d'utiliser ces cellules dans un environnement de faible luminosité.

Insertion dans des éléments architecturaux: Ces cellules pourront être insérées dans des menuiseries (fenêtres, porte,...) ou sur des éléments (toitures, parois,...).

Utilisation multicouche: Plusieurs couches transparentes peuvent être superposées, ce qui permet d'augmenter l'efficacité des cellules.

D'autres parts ;

- **Absorption limitée:** L'énergie de la bande interdite des polymères semi-conducteurs est généralement supérieure à 2 eV. Cette énergie correspond à une longueur d'onde

d'absorption maximale de 620 nm ce qui limite l'absorption du rayonnement solaire à 30%. En plus, on peut aussi avoir des pertes dues à la transmission et à la diffusion dans l'anode.

- **Limite du rendement de collecte:** Les cellules photovoltaïques basées sur une Hétérojonction dans le volume sont limitées par le transport des charges. La recombinaison électron-trou s'opérant dans le volume permet seulement aux charges proches des électrodes de contribuer au photo-courant.
- **Mobilité réduite:** La mobilité des porteurs de charge est beaucoup plus faible dans les matériaux organiques que dans les matériaux inorganiques.
- **Instabilité dans le temps:** Une cellule solaire doit être capable de produire de l'électricité pendant de nombreuses années sans baisse de rendement significative.

Chapitre III :

Paramètres et rendements des cellules photovoltaïques organiques

Bien que l'effet photovoltaïque ait été observé dans les matériaux semi-conducteurs Organiques depuis plus de 30 ans. Les premières cellules à base de matériaux organiques réalisés, ne présentaient que de très Faibles rendements de conversion.

En 1992 une étape importante dans la fabrication de cellules photovoltaïques organiques efficaces a été franchie, grâce au développement du concept d'hétérojonction en volume. Néanmoins ces dernières ne satisfassent pas le taux de rendement tant espérés par les chercheurs et cela à causes d'un inconvénient majeurs qui est : la courte durée de vie de ces composants.

Cette courte durée de vie est caractériser par un terme en photovoltaïque c'est, **la demie vie**. On attribue le terme de **demie vie**, au temps au bout du qu'elle la cellule solaire ne présente plus qu'un rendement de conversion de **50%** du rendement initial.

Trois facteurs principaux ont été inculpés de cet inconvénient rencontré dans ce type de cellule.

- Les paramètres intrinsèques et les paramètres extrinsèques liés à la morphologie des matériaux utilisés dans la conception des cellules.

- dégradation des matériaux utilisés et cela face à l'oxygène et l'eau.

Dans ce chapitre, un premier axe de travail sera consacré à l'étude de l'influence des paramètres structuraux (intrinsèque) (masse molaire, régiorégularité, pureté ...) des matériaux utilisés pour la conception des CSOs. L'effet des paramètres extrinsèques (ajout de Co-solvant, ratio donneur-accepteur.....) sera lui aussi abordé.

Le deuxième axe de travail sera lui, consacré à l'étude de la stabilité chimique des différents matériaux des couches des CSOs, allant de ceux de la cathode à l'anode et cela en se concentrant le plus sur ceux constituant la couche active, avec comme objectif, l'identification des mécanismes de photo et du thermo vieillissement, dans le but de proposer des stratégies d'amélioration de la stabilité des cellules solaires organiques.

I. Paramètres influençant le rendement des CSOs

Les cellules solaires polymères de type hétérojonction en volume se sont rapidement imposées comme structures de référence en remplacement des cellules solaires à simple composant polymère.

En effet, de très nombreux facteurs sont liés à l'organisation du mélange donneur / accepteur sont à l'origine de l'atténuation du rendement de conversion de la cellule solaire organiques et cela même si le donneur et l'accepteur présentent une relation électronique idéale, la performance des cellules solaires dépend étroitement de l'interaction physique entre le donneur et l'accepteur. Effectivement, dans les cellules solaires organiques, la morphologie de la couche active est primordiale et conditionne plusieurs paramètres physiques du processus photovoltaïque. La bonne organisation des matériaux donneurs et accepteurs en réseaux interpénétrés doit permettre d'une part de limiter les recombinaisons électron-trou en générant une séparation de phase dont la taille caractéristique est équivalente à la longueur de diffusion de l'exciton, et d'autre part d'optimiser le transport des charges en créant des « chemins » ininterrompus de conduction vers les électrodes qui elle aussi conditionnent le processus de conversion par leur structure chimique en étant des métaux tel que (Al et Au ou des oxyde métallique).

Différents paramètres technologiques peuvent intervenir sur la morphologie de la couche active et des deux électrodes ainsi que les couche interraciale tel que (le PEDOT-PSS). Ils peuvent être regroupés en deux grandes classes :

- a. les paramètres intrinsèques, inhérents aux matériaux choisis :
Taux de régiorégularité, masse molaire,.... Etc.
- b. les paramètres extrinsèques, liés à la mise en œuvre du dispositif :
Nature du Solvant ratio donneur / accepteur technique de dépôt et Réalisation d'un traitement thermique ...

I.1. Paramètres intrinsèques :

L'Optimisation des performances et l'augmentation de la durée de vie, sont des facteurs clés qui permettront à l'organique de devenir compétitif sur le marché du

photovoltaïque. Plusieurs études récentes ont permis de mettre en évidence que les processus photovoltaïques dépendraient de manière directe des paramètres inhérents aux matériaux choisis cela veut dire ; les paramètres microstructuraux du matériau ; la masse moléculaire, la dispersité, paramètre électrique et également, dans le cas du P3HT par exemple la régiorégularité.

Toute modification structurelle des matériaux peut en effet avoir des conséquences importantes sur la morphologie de la couche active et donc sur le rendement de photo conversion.

Il est très important aussi, pour tout matériau destiné a des applications électroniques, que le niveau de pureté chimique requis soit extrêmement élevé, car la présence d'impuretés, même en très faible quantité, peut avoir un effet considérable sur les propriétés électroniques du matériau.

I.2. Les paramètres extrinsèques:

La manipulation empirique des différents paramètres lors de mises on œuvre des CSO sont à l'origine des nombreuses améliorations apportées aux CSOs dans l'augmentation du rendement de conversion: ajout de Co-solvant, changement des conditions de traitement thermique, optimisation des interfaces ou encore l'ajustement du ratio donneur/accepteur.

Des études expérimentales ont pu démontrer que, la méthode de dépôt du matériau influencé d'une manière directe l'organisation et l'orientation cristalline des molécules ce qui affecté le taux de conversion.

D'autre chercheurs se sont intéresser au cours de leurs recherches a un autre paramètre, faire le lien entre, le rapport massique du mélange donneur/accepteur et la variation des taux de conversion. Van Duren *et al.* [70] ont étudié l'effet apporté par cette variation, pour des dispositifs à base de PPV et PCBM .ils ont montré que la séparation de phase débute à partir de 50 % PCBM et les cellules les plus efficaces sont fabriquées à partir d'un mélange MDMO-PPV : PCBM avec un ratio 1 :4 en masse, c'est-à-dire que le mélange contient en masse 80 % de PCBM. Wu *et al.* [71], a leur tours aussi ,ont montré que sur les mélanges (poly(2-methoxy-5-(20-ethyl-

hexyloxy)-p-phenylenevinylene) (MEH-PPV):N,N'-bis(1-ethylpropyl)-3,4,9,10-perylene bis(tetracarboxyldiimide) (EP-PTC) un optimum est atteint pour la composition 1 : 3. D'après ces données, on s'aperçoit que la teneur en matériau accepteur d'électrons doit être suffisamment élevée pour assurer un transport efficace des électrons jusqu'à l'anode.

Il vient s'ajouter à ces deux paramètres, le choix du solvant en effet, la nature du solvant est un paramètre très important dans la conception des CSOs. Outre les aspects liés à sa solubilité, le choix d'un solvant doit aussi être fait en fonction de sa vitesse d'évaporation. L'évaporation doit être relativement rapide pour limiter la séparation des phases, mais suffisamment lente pour que chaque matériau puisse cristalliser. Des chercheurs ont par exemple montré que le chlorobenzène fournissait de meilleurs résultats que le chloroforme en termes d'agencement macromoléculaire. Sachant que le PC₆₀BM est plus soluble dans le chlorobenzène que dans le chloroforme, et que d'autre part les dépôts sont moins uniformes avec ce dernier, il semble logique que le chlorobenzène soit devenu un solvant de choix pour l'évaporation de la couche active. Enfin, il faut noter que l'utilisation de l'*o*-dichlorobenzène conduit à l'obtention de résultats comparables, voire supérieurs à ceux atteints avec le chlorobenzène.

Le recuit thermique : d'après les chapitres précédents il devient évident que, la structure idéale de la couche active est constituée d'un réseau continu interpénétré de matériaux, l'un donneurs et l'autre accepteurs d'électrons, de telle manière que les excitons pourront trouver une interface D/A à une distance plus petite que leur longueur de diffusion et cela a fin de s'assurer de leur dissociation en paire électron-trou. Tendance que la couche active doit faire $\cong 100-200$ nm d'épaisseur pour que la majeure partie du rayonnement incident soit absorbée. Les travaux de Fanz Padinger et al. [72], Sur le recuit thermique ont pu confirmer son effet bénéfique sur la morphologie, ce qui induit l'amélioration du rendement.

Il a été constaté qu'en jouant à la fois sur la température et la durée du recuit, un contrôle de la séparation des phases entre les deux matériaux est assuré et permet de ce fait la cristallisation partielle des domaines ce qui favorise la création de chemins pour les porteurs de charges, cela favorise la conversion des spectres absorbés.

Récemment, des chercheurs ont montré qu'il été possible d'améliorer la cristallinité et la morphologie de la couche active en faisant subir un traitement thermique au Substrat au moment même du dépôt de la couche active.

Le tableau ci-dessus donne une idée générale sur l'effet des paramètres évoqué précédemment sur le rendement des cellules solaires organiques.

Conditions expérimentales principales										η (%)		P_{in} (mW/cm ²)	Épaisseur (nm)	Surface (mm ²)
P3HT				Solvant	Ratio (D : A)	Anode	Température (°C)	Durée (min)	Pre/Post	Sans recuit	Avec recuit			
Mn (kg/mol)	Mw (kg/mol)	Mw/Mn	RR (%)											
-	-	-	-	ODCB	-	LiF/Al	75	4	Post	0,4	2,5	80	100-120	5-8
-	-	-	RR	CF	1:1*	Al	130	½	Post	-	2,39	100	-	-
-	-	-	-	ODCB	1:1*	Ca/Al	-	-	-	-	3,85	-	-	11
28	44		>96	ODCB	1:1*	Al	50/140	30/4	Pre/Post	-	1,4	100	-	4,5
-	-	-	-	ODCB	1:1	Ca/Al	110	20	Pre	-	2,8	100	-	11
-	-	-	-				110	10	Post	-	3,2			
-	-	-	-	T	1:2	Al	90 [±]	3 [±]	Post	-	3,05	100	80	9
	100	2,14	98,5	ODCB	1:1	LiF/Al	120	60	Post	-	2,70	115	70	-
-	-	-	-	CB	1:0,8	Al	150 [±]	30 [±]	Post	0,82	~5	80	-	14,8
-	-	-	-	CF	1:2	Al	100	10	-	1,5	3,4	100	100-200	-
-	-	-	-	CB	1:1		100	10		-	2,2			
11,6	21,1		>96	CB	1:1	Al	140 [±]	10	Post	-	3	100	-	4,5
				ODCB			140 [±]	10		-	2,30			
-	-	-	-	CB	1:2	LiF/Al	100	5	Post	0,25	1,74	100	-	2,5-4
-	-	-	-	ODCB	1:0,66*	Al	110	10	Post	1,4	2,0	100	-	4-7
-	-	-	-	CB	1:2	LiF/Al	100	5	Post	0,45	2,7	100	-	2,5-4
-	-	-	-	CB	1:1*	LiF/Al	100	-	Post	0,75	3,6	100	70-80	28
14,2	21,9	1,57	95,2*	CB	1:1	Al	140	120	Post	2,1	2,4	85	200	4,5
							140	120	Post		4,4		175*	
	52,0	2,19		CB	1:1	LiF/Al	120	4 [±]	-	0,83	2,05	97	110	-

Tableau III.1 : Rendements photovoltaïques répertoriés dans la littérature pour le couple P3HT : PCBM en fonction des paramètres expérimentaux. [73]

Certes, les paramètres étudiés dans le paragraphe précédent ont un impact direct sur les performances des cellules mais plusieurs solutions ont été apportées. Ces paramètres ont pu être contrôlés à un pourcentage très élevé, cependant le rendement reste toujours faible. Il semble bien évident qu'un troisième paramètre vient perturber le processus de conversion photovoltaïque. Des chercheurs se sont penchés sur le sujet et cela à fin de répondre à ce problème. Leurs multiples travaux ont abouti à l'identification d'un paramètre responsable. Ce paramètre s'agit de la dégradation thermo et photochimique des molécules constitutives des différentes couches des CSOs.

I.3. Vieillessement et dégradation des matériaux des cellules photovoltaïques organiques :

Avant d'envisager une exploitation réelle et une production massive des cellules photovoltaïques organiques, un challenge se présente devant nous, c'est l'augmentation de la durée de vie des CSOs. En effet Les polymères sont connus pour vieillir sous l'impact de la lumière, et il a été démontré que les matériaux actifs sont thermo et photochimiquement instables, à l'air ambiant ou même en absence d'oxygène. On peut légitimement se poser une question.

Est-ce que le système le plus performant est le plus durable?

Si les causes de cette dégradation sont connues, le comportement à long terme des cellules demeure peu étudié. Ces dernières années de nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de la dégradation des cellules solaires organiques. À la lumière de ces travaux, il a été montré

que de nombreux phénomènes participaient à la perte des propriétés fonctionnelles des cellules, aussi bien la dégradation du matériau actif que les problèmes à l'interface couche active – électrode.

C'est dans cette optique que s'inscrit cette partie de ce travail consacré à l'étude de la stabilité photo et thermo chimique des matériaux qui constituent en générale les CSOs, travail mené avec comme objectif d'étudier l'influence de la dégradation de la couche active sur les propriétés d'usage du dispositif, afin de déterminer si la durabilité de cette couche limite ou non la durée de vie des cellules.

Par exemple, Krebs et al [109], ont montré que les espèces oxygénées formées au cours de l'irradiation provenaient de l'atmosphère, car l'oxygène pouvait diffuser au travers des différentes couches du composant. Ces espèces ont été détectées dans toute l'épaisseur de la couche active et en concentration plus importante au niveau de l'interface. Il a donc été suggéré que deux mécanismes principaux entraient en jeu dans le phénomène global d'oxydation de la cellule : le premier concernerait la photo-oxydation directe de la couche active et le second serait basé sur l'interaction entre l'électrode d'aluminium, le matériau polymère et l'oxygène provenant de l'atmosphère. D'autre part, il a été montré que si la stabilité chimique des constituants du mélange actif peut être obtenue moyennant une encapsulation efficace, il n'en va pas de même pour la morphologie dont le suivi tout au long du vieillissement a permis de montrer que le système était instable et évoluait vers la séparation de phases. L'impact de ces modifications sur les performances des cellules photovoltaïques se traduit par une décroissance du rendement de photoconversion.

D'un point de vue cinétique, une chute rapide des propriétés photovoltaïques est généralement observée au cours des toutes premières heures de vieillissement, et ce même lorsque la cellule est encapsulée ou sous atmosphère inerte (Figure I). Cette évolution est attribuée à une dégradation de l'interface couche active / cathode, la nature de cette dernière jouant un rôle prépondérant dans ce phénomène. Puis, dans un second temps, la dégradation du dispositif est nettement ralentie, voire même supprimée. Des travaux récents publiés ont par exemple montré qu'une fois la chute initiale terminée, les performances pouvaient être maintenues pendant plus de 1000 heures sous simulateur solaire AM1.5G sous ~ 1 Sun (100 mW cm^{-2}) en continu.

La Figure III.2 en est l'illustration : on y observe l'évolution du rendement de conversion (%) au cours du vieillissement photochimique en absence d'oxygène (irradiation en Boite à Gant). Après environ 100 h d'utilisation, le composant ne présente plus que 50% du rendement initial.

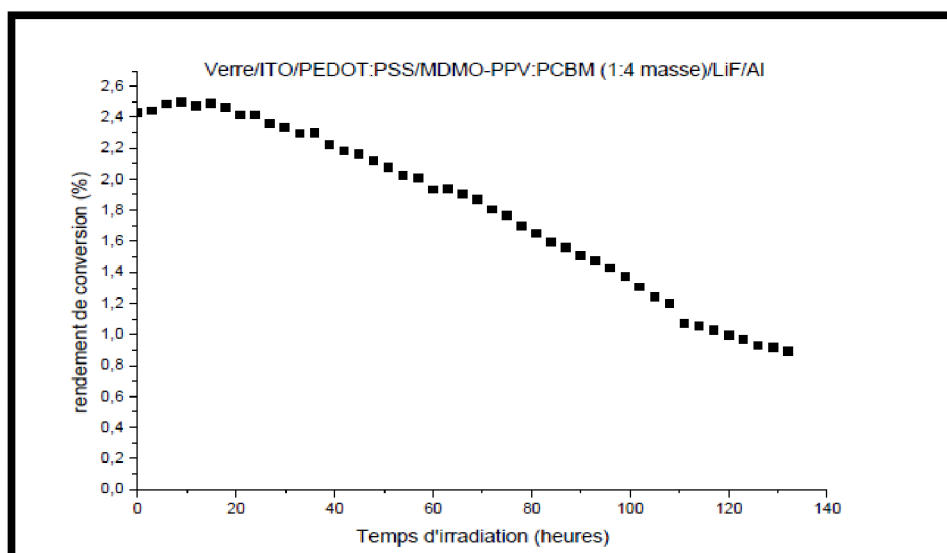


Figure III.2 : Evolution du rendement de conversion photovoltaïque d'une cellule à base de MDMO-PPV:PCBM au cours de l'irradiation.

Il est généralement difficile d'identifier clairement la cause exacte de dégradation en étudiant seulement l'évolution des caractéristiques I(V) en fonction de la durée de vie des dispositifs.

C'est pourquoi, les diagnostics sont souvent facilités en étudiant des systèmes modèles de cellules incomplètes, c'est à dire la dégradation des différents composés pris individuellement, puis un système bicouche pour étudier la dégradation aux interfaces. Il est aussi indispensable de coupler différentes techniques de caractérisation.

Dans cette partie sera étudié de manière générale la photo-dégradation de la couche Organique ainsi que les problèmes de dégradation liés à l'interface couche active /électrode, étudier le comportement chimique en des matériaux de la couche active et cela lorsqu'ils sont soumis aux conditions de vieillissement. En particulier, L'attention portera plus précisément sur l'origine moléculaire de la dégradation.

Rappelons que Les modes de dégradation physique et chimique de cellules solaires organiques Peuvent être divisés en deux principales catégories qui sont :

✓ Les dégradations intrinsèques dues aux changements caractéristiques des Interfaces entre les différentes couches du système du fait de modifications Internes du matériau considéré.

✓ Les dégradations extrinsèques causées par les changements de comportement de la cellule induite par des facteurs externes comme l'eau, l'oxygène, des radiations électromagnétiques (UV, visible, IR ...) etc.... Il est important de souligner que ce Type de dégradation est fortement lié à la qualité et à la stabilité du système d'encapsulation utilisée pour le dispositif.

C'est deux catégorie se sont avéré indissociable, chose confirmer par l'expérience.

II.3.1.vieillessement chimique des polymères

II.3.1.1 Modes de vieillissement chimique des polymères

On appelle **vieillessement chimique** tout mode d'évolution lent et irréversible dans la structure chimique des macromolécules à partir d'un point de référence, généralement pris dès la fin du cycle de fabrication ce qui induit le changement d'un ou plusieurs propriétés du matériau.

En présence d'un milieu neutre, les macromolécules peuvent réagir sous l'effet de leur propre instabilité.

Le vieillissement chimique comprend :

a. *le vieillissement thermochimique* en général il correspond à tout vieillissement due aux températures supérieures à l'ambiante.

En parle de (thermolyse) en présence d'une atmosphère inerte ou bien a l'air et on parlera alors d'une (thermo oxydation), dont la cinétique dépend essentiellement d'un paramètre externe qui est la température. Pour le cas particulier de la dégradation à des températures très élevées, on parle de (pyrolyse).

b. *le vieillissement photochimique* : c'est le vieillissement résultant d'une exposition au spectre solaire.

c. *vieillessement « anaérobie »* : lors de la mise en présence d'un polymère et de l'oxygène des réactions d'oxydation sont susceptible de ce produire

faisant intervenir un mécanisme radicalaire donnant une orientation différente au processus de vieillissement et à rendre ce dernier fortement auto accéléré. Les polymères sont capables de réagir avec toutes sortes de substances oxydantes. L'espèce réactive la plus courante, à part l'oxygène, est l'eau. Il s'agit dans ce cas de processus ioniques. Ils peuvent être assimilés aux processus d'oxydation, cinétiquement gouvernés par la diffusion de l'eau au sein du matériau.

D'autres types de vieillissement chimique peuvent exister, on peut citer par exemple le vieillissement en milieu réactif, le vieillissement biochimique, le vieillissement radiochimique le vieillissement hydrolytique conduisant à des coupures de chaînes (mécanochimique)...

Cette partie est consacrée à l'étude de deux modes de vieillissement parmi ceux cités ci dessus : La **Photo-oxydation** et la **thermo- oxydation**.

II.3.1.2.Mécanisme générale de Photo-oxydation des polymères

- **En présence d'oxygène.**

Avant tout propos il est nécessaire de rappeler les deux points essentielles sur les quelle et baser cette partie.

Premierement, deux modes principale de dégradation peuvent intervenir, on parle alors, d'une part de la photo – oxydation et de l'autre d'une thermo-oxydation.

Deuxièmement rappelons que, la plupart des motifs structuraux des polymères laissent passer les radiations supérieures à 300 nm. Seuls quelques polymères, en général aromatiques, absorbent dans l'UV entre 300 et 330 nm. Dans ce cas, la photo dégradation est amorcée par l'absorption des cycles aromatiques.

La photo dégradation est en générale amorcée au niveau des impuretés, des irrégularités structurales photosensibles ou des deux. C'est le cas, par exemple, du poly-oxyphénylène et du poly-butylène téréphtalate.

En parle d'impuretés photosensibles lorsqu'il s'agit :

- des restes de catalyseurs (sels de titanés, des peroxydes...).

- des traces de sels métalliques provenant des machines de transformation (FeCl₃ dans le cas du PVC).
- des hydrocarbures aromatiques polynucléaires (anthracène, souvent présent dans les atmosphères industrielles).

Et d'irrégularités structurales lorsque celles-ci présentent des groupements :

- d'hydroperoxydes (POOH) issus de la thermo-oxydation du polymère lors de sa mise en oeuvre,
- de carbonyles, comme les cétones ou les aldéhydes,
- de polyènes conjugués...

La différence majeure entre le vieillissement photochimique et thermique réside dans l'étape d'amorçage. La photo-oxydation requiert la présence d'espèces chromophores pour amorcer l'oxydation du polymère alors que la thermo-oxydation met en jeu l'instabilité des espèces vis-à-vis de la chaleur.

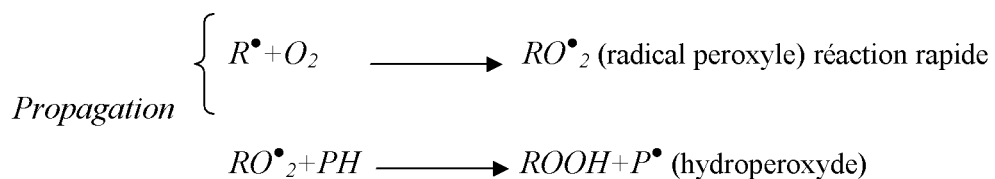
i. vieillissement en présence d'oxygène :

Le schéma « standard » couramment admis des réactions d'oxydation en chaîne qui ont lieu au sein d'un polymère, fait intervenir un processus radicalaire. Il peut être décrit par une suite de séquences mettant en jeu quatre étapes ; amorçage, propagation, terminaison et ramification (figure III.3).

Des sites fragiles du polymère ou d'une impureté sont excités par les rayonnements UV et donnent des radicaux libres.

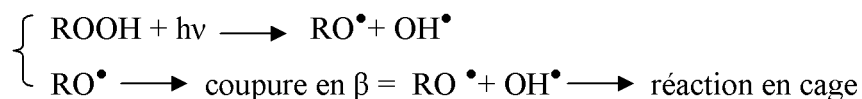


En présence du dioxygène de l'air, les radicaux formés par amorçage, sont oxydés et conduisent par capture d'hydrogène du polymère, à des hydroperoxydes ROOH et donc à de nouveaux radicaux P[•]. Ces radicaux s'oxydent à leur tour et entretiennent ainsi la réaction de photo-oxydation.



Les hydroperoxydes formés sont très instables, aussi bien aux radiations UV qu'à la chaleur. Leur décomposition conduit à la création de deux sortes de radicaux :

- hydroxyles OH^\bullet très réactifs pouvant intervenir dans d'autres mécanismes de dégradation,
- alkoxy instables RO^\bullet , qui se décompose à leur tour soit par coupure en position β , préférentiellement sur les liaisons de plus faible énergie, ou soit par une réaction dite en "cage" (réaction avec un radical hydroxyle).



La propagation s'interrompt, lorsque deux radicaux réagissent entre eux en se combinant, pour donner des espèces non réactives.

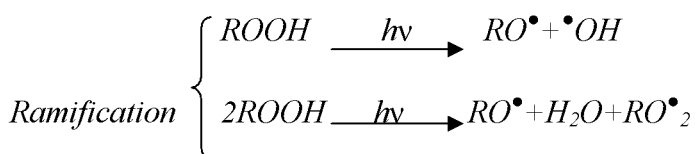
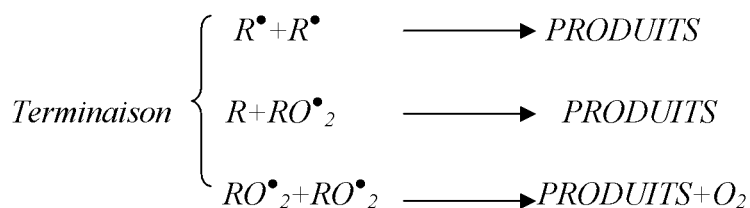


Figure III.3 : Mécanisme standard d'oxydation en chaîne.

ii. vieillissement en absence d'oxygène :

Au cours de l'étape d'amorçage, les sites fragiles du polymère sont excités par les rayonnements UV, donnent des radicaux libres. Dans le cas particulier d'une irradiation en milieu désoxygéné, plusieurs types de réaction peuvent se produire entre le polymère et les radicaux formés au cours de cette étape

Celles-ci sont résumées par la figure III.4.

- ✓ Les réactions de propagation (1) consiste en l'arrachement d'un hydrogène des composé alkyle.
- ✓ Les réactions de recombinaison radicalaire (2) conduisent généralement à un phénomène de réticulation.
- ✓ Les réactions de dismutation (3) consistent en une réaction de recombinaison de deux radicaux conduisant ainsi à la formation de deux composés stable, l'un étant plus insaturé que l'autre.
- ✓ Les réactions d'addition (4). Dans ce cas, les radicaux s'ajoutent sur des doubles liaisons, provoquant la saturation et la formation d'un nouveau radical.

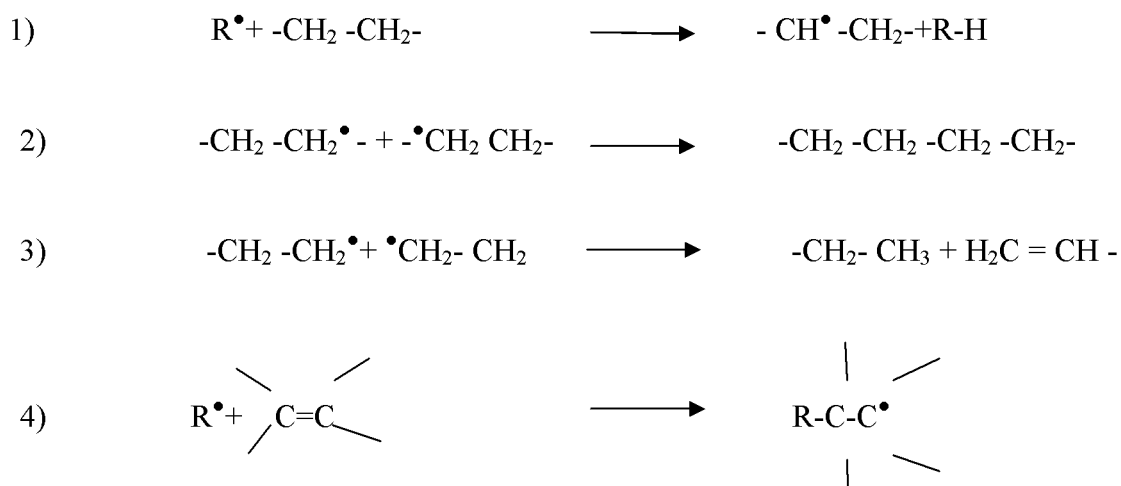


Figure III.4: Voies de réaction des radicaux sur les polymères.

I.3.1.3. Dégradation des polyéthers :

Les fonctions éthers présentent le long des chaîne macromoléculaire du MDMO-PPV ; Poly [2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene] représente le meilleur site d'amorçage d'une réaction d'oxydation. Ce site, confère à la macromolécule une très grande réactivité chimique vis à vis des espèces oxydantes. Ceci peut être expliqué comme suite ; les propriétés physicochimiques des éthers sont ; l'effet électronique diminuant l'énergie d'activation de la réaction d'arrachement de l'hydrogène ou encore, La présence de l'atome d'oxygène plus électronégatif (3,5 dans l'échelle de Pauling) que les atomes de carbone (2,5) et d'hydrogène (2,1) ainsi que la géométrie de la molécule, sont à l'origine d'un moment dipolaire permanent pour la molécule de la plupart des éthers ce qui fait que, l'énergie de la liaison C – H en α de l'éther [74,75], est plus faible que celle de la liaison C – H dans l'hydrocarbure totalement carboné correspondant [76,77]. De manière générale, la présence d'un atome d'oxygène favorise l'arrachement d'un hydrogène [78,79], porté par un carbone en α par un radical électrophile qui, en présence d'une atmosphère oxygénée, conduit à la formation d'hydroperoxydes. A titre d'exemple, la réactivité relative d'un même radical est de 12,6 sur le carbone en α d'un oxygène, de 0,2 sur celui en β et de 1,4 sur le carbone en γ . [80,81].

Après l'arrachement de l'hydrogène, le processus de photo-oxydation se poursuit par la fixation d'oxygène et la formation d'un hydroperoxyde. Après décomposition de l'hydroperoxyde, le radical alcoyle peut évoluer suivant trois différentes voies figure III.5:

- ✓ La réaction en cage (1) conduisant à la formation d'un ester et au dégagement d'eau.
- ✓ La coupure en β (2) conduisant à la formation d'un formiate et d'un radical alkyle.
- ✓ L'arrachement d'hydrogène (3) conduisant à la formation d'un hémiacétal, composé instable, et d'un macroradical.

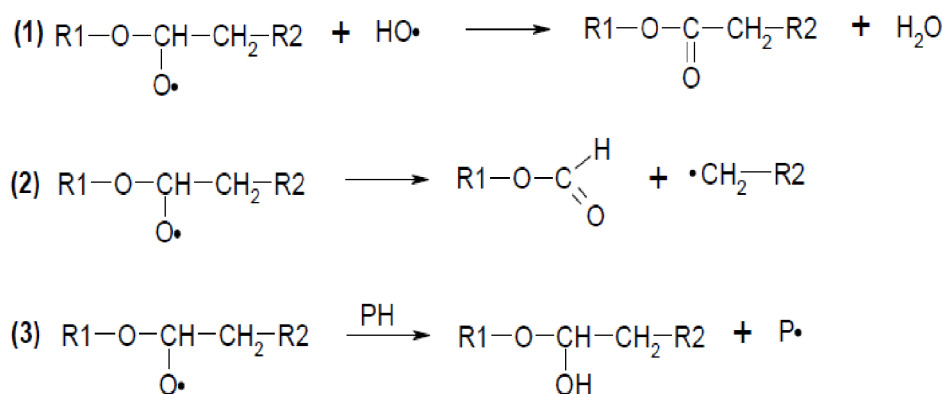


Figure III.5: Différentes voies d'évolution possibles du radical alcoyle.

Les études menées sur la dégradation de matériaux macromoléculaires ont montré que le radical alcoyle évoluait majoritairement vers la coupure en β . Gauvin et al. [82,83], ont étudié la photo-oxydation du poly-(tétra méthylène glycol) (PTMG) à l'état solide. Lors de la dégradation de ce polymère, une concentration stationnaire élevée d'hydroperoxydes, espèces instables thermiquement et photo chimiquement, a été mise en évidence. Leur décomposition conduit principalement à la formation de formiates (70%) ainsi que d'esters et d'hémiacétals. Ces derniers, instables à 60°C, évoluent vers des alcools et des aldéhydes, s'oxydant en acides carboxyliques. Sur la base de ces résultats expérimentaux, un mécanisme de photo-oxydation a été proposé figure III.6.

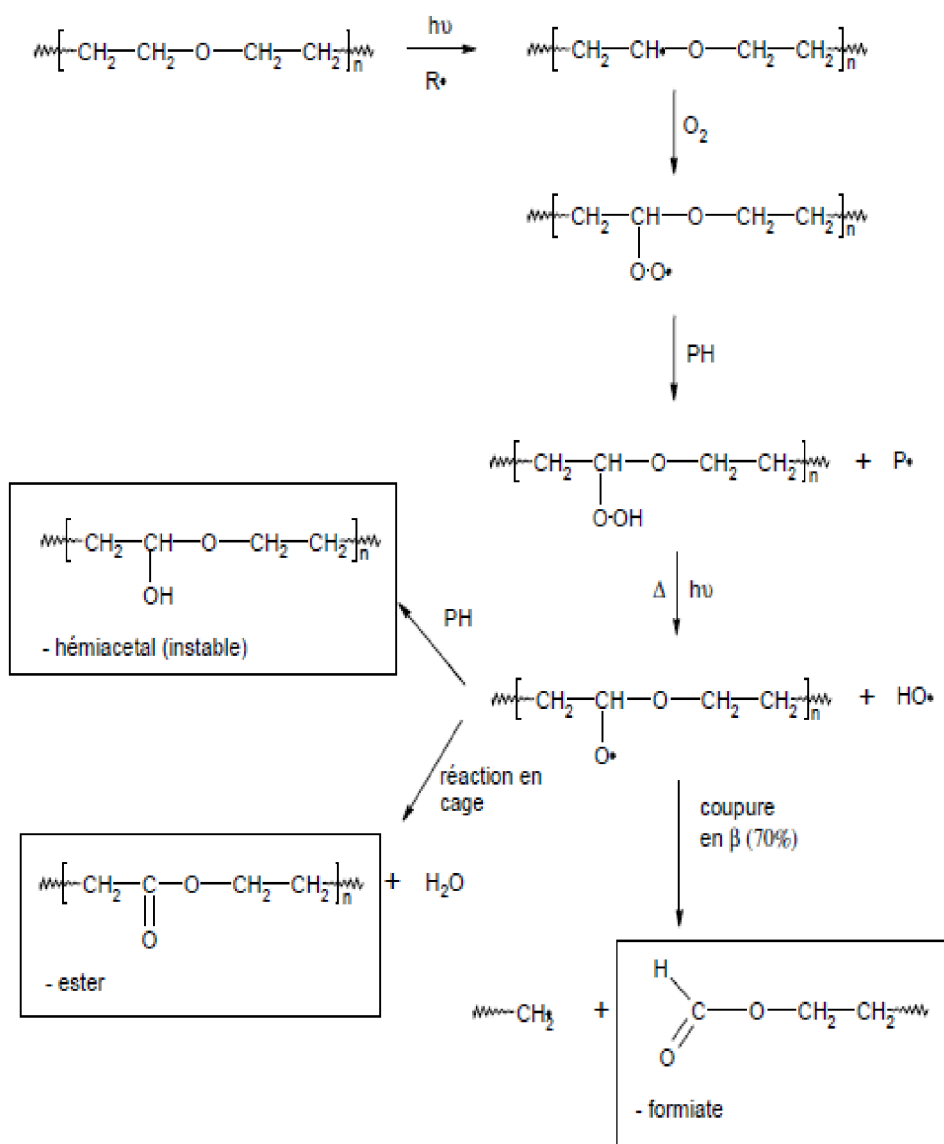


Figure III.6: Mécanisme de photo-oxydation du PTMG, à 60°C, $l = 254 \text{ nm}$ ou $l \geq 300 \text{ nm}$.

Les mécanismes de dégradation du poly-(éthylène oxyde) (PEO) et du poly-(éthylène glycol) ont de la même façon été largement étudiés. Citons notamment les travaux de Morlat et al. [84,85], sur la photo- et la thermo- oxydation de ces matériaux. De la même façon que dans le PTMG, il a été montré que l'hydroperoxydation du carbone en α de l'oxygène intervient. Après décomposition de l'hydroperoxyde, le radical alcoyle évolue différemment que l'on soit en thermo- ou en photo- oxydation. En effet, dans le cas du vieillissement photochimique, le produit majoritairement formé

est le formiate issu de la coupure en β . Le vieillissement thermique conduit à une formation plus importante d'ester, la réaction en cage est donc favorisée dans ce cas. La figure III.7, illustre les différentes voies de dégradation possibles pour le PEO.

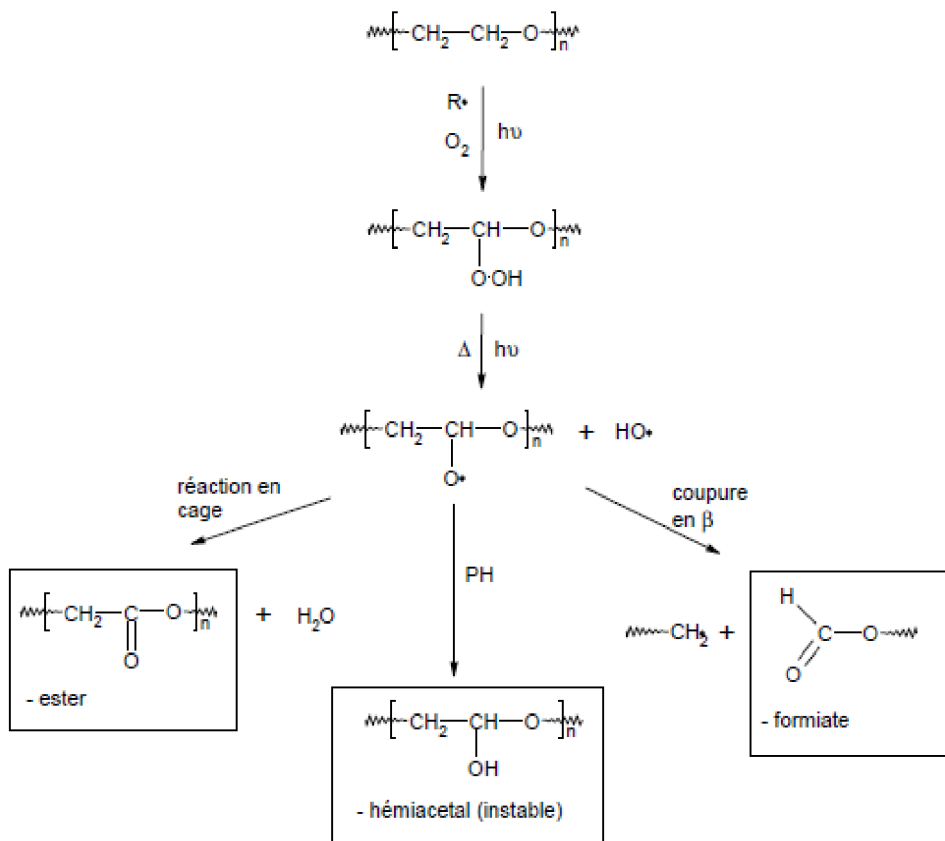


Figure III.7 : Mécanisme de photo- et thermo-oxydation du PEO.

Posada et al. [74,75], ont travaillé sur la photo-oxydation du poly-(vinyl éthyl éther) (PVE) et du poly-(vinyl isobutyl éther) (PVI), polyéthers à groupes éthers "pendants". Leurs travaux ont révélé la formation de photo-produits de faible masse molaire susceptibles de migrer hors de la matrice irradiée au cours du photo-vieillessement.

I.3.1.4. Photochimie des Aryl-O-X :

Les esters aromatiques de structure générale correspondant à des Aryl – O – CO – R possèdent une bande d'absorption dans le domaine UV-visible et sont susceptibles de réagir lorsqu'ils sont irradiés. Le type de réaction à laquelle ils peuvent donner lieu est connu sous le nom de réarrangement de Photo-Fries. Ce mécanisme entre notamment en jeu dans la photochimie du polycarbonate. [86]. La figure III.8, montre le devenir de tels composés

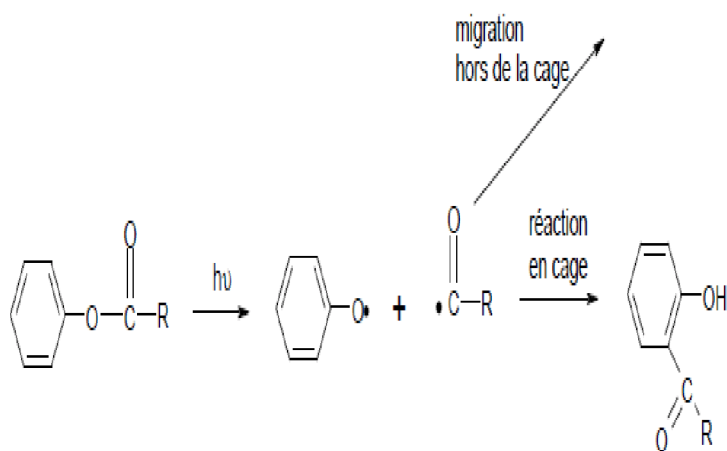


Figure III.8 : Mécanisme de réarrangement de Photo-Fries.

Ce mécanisme ne met pas en jeu l'oxygène. Il est à l'origine d'un radical qui a la possibilité de réagir en cage ou de migrer hors de la cage. Néanmoins la formation des produits de réarrangement est toujours accompagnée par l'apparition de phénol.

Il est reporté dans la littérature scientifique que les composés de type Aryl-O-X ou Aryl- NH-X peuvent eux aussi subir un réarrangement de photo-Fries. [87]

I.3.1.5 Photochimie des cétones :

Au cours de la photo-oxydation, des composés de type cétones peuvent se former sur la chaîne macromoléculaire. Ces espèces possèdent une bande d'absorption s'étendant jusqu'au domaine UV-visible. L'excitation photochimique des cétones se traduit par des réactions de Norrish qui mettent en jeu les états excités singulet et triplet du

groupe carbonyle. [88] La réaction de Norrish type I conduit à la formation de deux radicaux libres par coupure homolytique de la liaison C-C. La réaction de Norrish type II peut se produire quand la cétone possède au moins un hydrogène sur le carbone en γ de la fonction carbonylée. Cette réaction met en jeu un cycle intermédiaire à 6 atomes et l'abstraction intramoléculaire d'un hydrogène.

Ce processus conduit à la formation d'une fonction énolique et d'une fonction oléfinique dans le polymère. Ces deux réactions sont illustrées sur la figure III.9. Il est à noter que seule la réaction de Norrish I conduit à la formation de radicaux, la réaction de Norrish type II engendrant des composés moléculaires.

Lorsque l'irradiation se fait à l'air ambiant, les radicaux issus de la réaction de Norrish I vont réagir avec l'oxygène pour donner naissance à des acides carboxyliques.

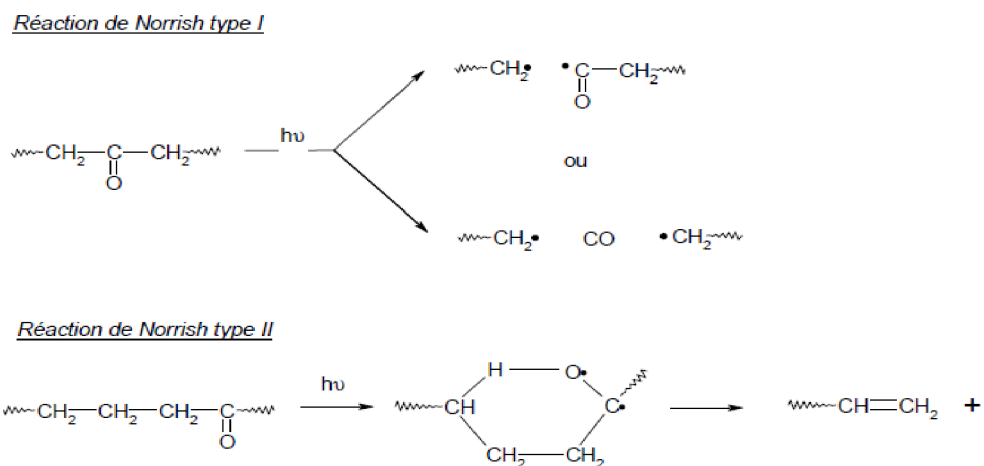


Figure III.9 : La réaction de Norrish, type I et II

Les résultats obtenus au cours des études précédentes, concernant la dégradation des polymères ont permis de mettre en place un mécanisme de dégradation et cela, après l'identification des produits photogénérés. ce processus fait intervenir en premier, l'oxydation des fonctions caractéristiques des polymères utilisés en photovoltaïque, à dire, les fonctions éthers, ce processus conduit à la formation de radicaux tels que, des esters et les formiates. ces derniers peuvent s'ajouter alors sur les doubles liaisons générant ainsi, des cétones aromatiques, qui après irradiation se transforment en acide carboxylique.

Chapitre IV :

Vieillessement de la couche active MDMO-PPV/PCBM et des électrodes

Ce chapitre est consacré à l'étude de la dégradation des matériaux constitutive d'un model très convoiter dans la recherche des moyen de développent et d'amélioration des rendements de conversion des cellules solaire a base de semi-conducteur organique. Il s'agit de cellule a hétérojonction volumique, constituer d'une couche active comportant un polymère conjugué de type *donneur*, le MDMO-PPV (Poly [2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-Phenylenevinylene] et un matériau *accepteur*, le PCBM (methano-fullerene [6,6]-phenyl C61-butyric acid methyl ester), dérivé du fullerène possédant un groupement fonctionnel. Ainsi que la dégradation des deux électrodes incérant cette couche active.

Les matériaux seront étudiés indépendamment et sous forme de mélange. Les modifications de la structure chimique seront étudiées sous différentes conditions de vieillissement : thermique, photochimique en présence ou non d'oxygène.

I. Matériaux étudiés

I.1. Matériaux donneurs d'électron : MDMO-PPV

Le Poly [2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-Phenylenevinylene] (MDMO-PPV ou OC1C10-PPV) est un polymère conjugué dont le cycle aromatique possède deux substituants éther. Le premier, en ortho, est un méthoxyle, le second, en meta, est un groupe 3',7'-dimethyloctyloxyle.

I.2. Matériaux accepteur d'électron : Le C60 et son dérivé le PCBM

Le fullerène (C60) et le methano-fullerene[6,6]-phenyl C61-butyric acid methyl ester (PCBM), un de ses dérivés, ont tous deux été étudiés au cours de ce chapitre. La fonctionnalisation du fullerène par le greffage de la fonction représenté dans la (figure 1) a pour but de lui conférer une meilleure solubilité. De plus, comme cela a été reporté précédemment, il est nécessaire dans le cas des cellules de type hétérojonction en volume d'avoir un contrôle optimal de la morphologie de la couche. Le PCBM s'est

révéle être un matériau accepteur efficace pour la conversion photovoltaïque dans le cas de cellules solaires à base de MDMO-PPV.

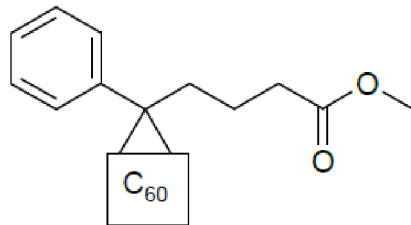


Figure IV.1: Groupe fonctionnel du PCBM.

II. Vieillessement du matériaux donneur donneur

Photo-oxydation du MDMO-PPV

II.1.en présence d'oxygène

En photo-oxydation, le processus de dégradation du MDMO-PPV provoque la déconjugaison du polymère. Les résultats obtenus ont permis de proposer un mécanisme de dégradation dont l'amorçage a été attribué à l'anion superoxyde.

Lors du photo-vieillessement des PPV en présence d'oxygène, l'un des effets les plus notables est la diminution du taux des rayons absorbés dans le domaine visible qui cela a été attribué à la déconjugaison du polymère. De nombreuses équipes ont étudié ce phénomène et on essayé de mettre en place un mécanisme rendant compte de façon générale de la perte de la conjugaison ou plus simplement des doubles liaisons. Rappelons, dans le cas d'élastomères diéniques, des mécanismes de photo-oxydation permettant d'interpréter la disparition de la double liaison ont été proposés. Ces derniers font intervenir l'hydrogène se trouvant sur le carbone en α de la double liaison [79,80]. Dans le cas des PPV, il n'y a pas d'hydrogène sur le carbone en α de la double liaison. Il était donc nécessaire de trouver une autre voie permettant d'expliquer la disparition de la fonction vinyliène sous irradiation. Plusieurs auteurs ont proposé l'intervention de l'oxygène singulet (1O_2) [81]. Cet état excité de la molécule de dioxygène peut être peuplé par transfert d'énergie à l'oxygène à l'état fondamental à

partir de l'état triplet de sensibilisateurs. L'oxygène singulet peut réagir sur les cycles conjugués ou sur les doubles liaisons pour former des endoperoxydes. Ce mécanisme d'oxydation concertée a permis à plusieurs auteurs d'expliquer la disparition de la double liaison dans le cas du PPV.

II.1.1.L'oxygène singulet comme réactif intermédiaire dans le mécanisme de photodégradation d'un polymère électroluminescent.

A fin de confirmer la susceptibilité du rôle principale de l'oxygène singulet dans l'amorçage des réactions de photo-oxydation, Scurlock et al. [81], ont essayé de mettre en évidence la production de ce dernier lors de l'excitation photonique d'un dérivé du PPV.

Le polymère, le poly [2,5-bis (cholestanoxy)- 1,4-phenylene vinylene] (BCHA-PPV), a été étudié en solution et sous forme de film solide.

Ce polymère fait partie de la famille des poly-(phénylène vinylène) (PPV), il est composé d'un squelette de base, composé d'un cycle aromatique conjugué comportant une double liaison.

Il vient à noter que les substitutions sur le cycle aromatique sont différentes de celles du MDMO-PPV, Il s'agit toujours de deux substituants éthers en ortho et méta, mais de taille et de masse plus importantes.

D'après l'étude en

➤ Phase liquide:

Il a été conclu que, L'oxygène singulet est bien responsable de la désactivation de l'état triplet du BCHA-PPV d'autre part, le polymère est à son tour un désactivant de l'oxygène singulet, Cela a été confirmé par une analyse par GPC d'une solution de BCHA-PPV dans une solution de CS₂ qui a permis de mettre en évidence la coupure de la chaîne macromoléculaire qui est concomitante avec la disparition du chromophore .

➤ Phase solide :

Il a été mis en évidence lors de cette étape d'étude que , le BCHA-PPV semble affecté par la présence de l'oxygène dans l'atmosphère de la même manière que cela a été observé en phase liquide, ils ont déduit que l'oxygène singulet jouerait bien un rôle

dans la photo-dégradation et cela malgré leurs incapacité a le détecté , chose qu'ils ont expliquer par La durée de vie réduite de l'oxygène singulet ,du fait de la proximité des sites « pièges=DABCO(solution piégeant l'oxygène rajouté a la solution de BCHA-PPV lors de leurs expérience) ».

D'après Scurlock et al. L'oxygène singulet semble bien être le responsable de l'amorçage des réactions de photo oxydation.

II.1.2 Mécanisme de photo-oxydation mettant en jeu l'oxygène singulet

- Mécanisme général

D'après les résultats de Scurlock et al. [81], proposant la formation de l'oxygène singulet par le PPV, réagissant à son tour avec le polymère. De nombreux auteurs ont basé leur études sur le rôle de l'oxygène singulet et cela en irradiant un polymère déposé de couche mince a fin de proposer un mécanisme rendent compte de ce fait [82, 83,84].

En utilisant la spectrophotométrie infrarouge, l'évolution de la structure chimique du Poly [2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV) a été observée. Les auteurs ont en particulier remarqué, la disparition de la bande correspondant à la vibration de valence du C-H de la double liaison (965 cm^{-1}) et la formation d'espèces carbonylées,

La première à 1740 cm^{-1} attribuée à un ester

La seconde à 1685 cm^{-1} attribué à des aldéhydes aromatiques.

Ces attributions ont été effectuées sur la seule base de la littérature et sans autre confirmation analytique sur la nature des photo-produits. A partir de ces observations et tenant pour acquis l'intervention de l'oxygène singulet dans la dégradation du polymère, un mécanisme de dégradation a été proposé (figure IV.2).

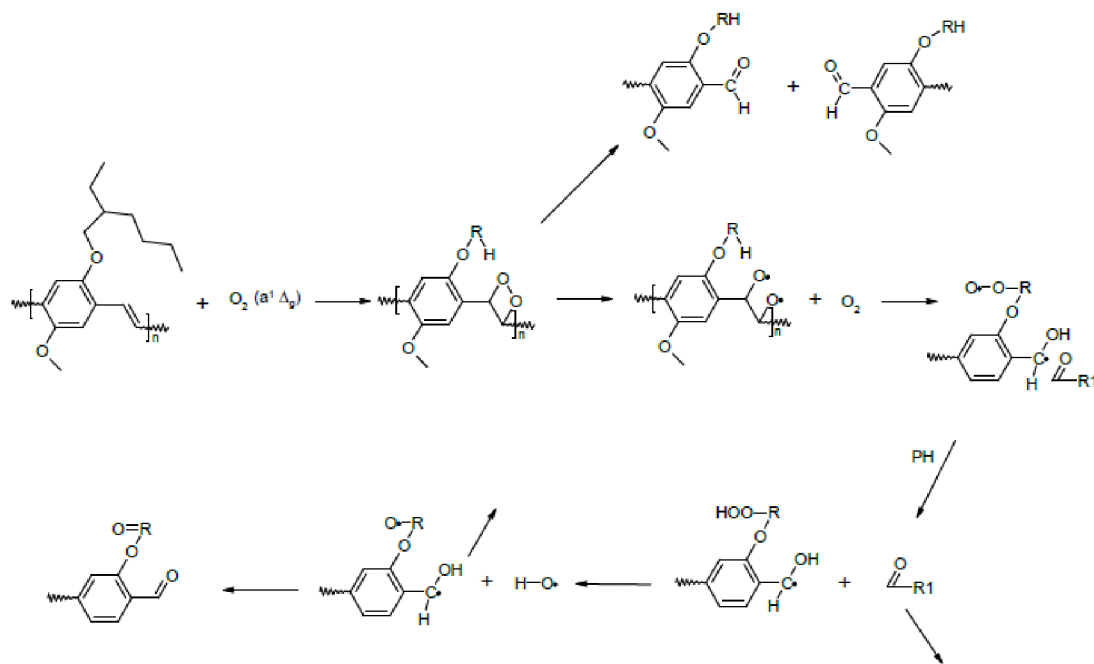


Figure IV.2 : Mécanisme de dégradation du MEH-PPV proposé par Cumpson et al.

D'après les conclusions ayant été tiré le mécanisme proposer comporte 3 étapes bien distinctes :

- ✓ 1ere étape : formation d'un endopéroxyde, espèce connu pour son instabilité et cela par adition de l'oxygène singulet sur la double liaison
- ✓ 2eme étape : l'endopéroxyde se décompose pour donner deux aldéhydes (vibration de valence de la liaison C=O à 1685 cm⁻¹), induisant par ce fait la coupure de la chaine et la perte de conjugaison du polymère conduisant à la formation de radicaux tel que des aldéhydes.
- ✓ A un degré de conversion plus avancé, l'oxydation des chaînes alkoxydes interviendrait, transformant ainsi les éthers en esters (vibration 1740 cm⁻¹).

L'étude ne peut pas être généralisé d'une manière définitive sur toute la gamme des PPV, car celle-ci sont de nature chimique différente vu les divers substituant qui viennent les fonctionnaliser.

II.1.3 Influence des substituants sur la vitesse de photo-dégradation

Les oligomères de phénylène-vinylène se distinguent les uns des autres par la nature des substituants entrant dans la constitution de leur squelette, et de leur longueur de chaîne.

Dam et al. [85], ont étudié l'effet de ces paramètres et cela après leur dissolution dans des solvants tels que le toluène ou le CS₂.

Le but de leur étude était de mettre en évidence l'influence du type de substituant et de la longueur de conjugaison de la chaîne, sur la vitesse de photo-dégradation des oligomères phénylènevinylène.

La dégradation d'un oligomère de PPV a été suivie, en étudiant l'évolution du spectre UV-visible.

Il a ainsi été démontré que :

- Le « monomère » analogue au poly (phénylène vinylène), i.e. le stilbène, possède une très faible réactivité vis à vis de l'oxygène singulet. De même, la réactivité du polymère augmente avec la longueur de conjugaison de la chaîne.
- Des substituants de cycle électro-attracteurs diminuent la vitesse de photodégradation, comparativement à des substituants électro-donneurs.
- Un substituant électro-attracteur sur la double liaison favorise la photo-stabilité du polymère, comparativement à un substituant électro-attracteur sur le cycle aromatique.

II.1.4 L'oxygène singulet, voie principale de dégradation ?

D'après les articles précédents [83, 84,85,], il semblerait que l'oxygène singulet soit l'intermédiaire principal dans la photo-dégradation du PPV. Cependant, L. Ma et al. [96], ont remis en cause cette hypothèse de l'oxygène singulet comme intermédiaire principal de la photo-dégradation.

Leur étude se base sur l'irradiation en solution d'oligomères de phénylène vinylène possédant des substitutions différentes. Leurs conclusions contredisent ce qui a été avancé précédemment, à savoir l'intervention de l'oxygène singulet.

i. L'oxygène singulet

En partant du principe que l'oxygène singulet est le principal intermédiaire lors de la photodégradation du PPV, les auteurs ont essayé d'induire la dégradation du polymère en utilisant des sensibilisateurs d'oxygène singulet comme le bleu de méthylène, le rose de Bengale ou le fullerène. Cependant, aucune dégradation du polymère n'a été observée alors que tous ces sensibilisateurs ont un rendement quantique de formation d'oxygène singulet supérieur à celui du PPV.

ii. L'état triplet du PPV

De la même façon, la dégradation du PPV en présence de biacétyle, un autre sensibilisateur connu d'oxygène singulet, a été étudiée. Il a été mis en évidence une vitesse de dégradation environ mille fois plus grande que dans le cas de l'irradiation du PPV seul, contrairement aux observations précédentes.

Si l'on compare les niveaux d'énergie triplet des différents sensibilisateurs, seul le biacétyle présente un niveau d'énergie supérieur à celui du PPV. Ainsi, lors de l'irradiation, le transfert d'énergie s'effectue non seulement du biacétyle vers l'oxygène à l'état fondamental, mais aussi du biacétyle vers le PPV. De plus, le transfert d'énergie du biacétyle vers le PPV s'effectue avec un rendement quantique proche de l'unité alors que le rendement quantique de formation de l'état triplet du PPV par excitation direct est assez faible. Les auteurs ont donc supposé que l'état triplet du polymère jouait un rôle prépondérant dans la photodégradation, mais pas uniquement en formant de l'oxygène singulet.

iii. Influence du DABCO

Pour confirmer ces hypothèses, l'influence du DABCO a été étudiée. Ce composé est connu pour sa capacité à piéger l'oxygène singulet. Rappelons que c'est ce qui avait permis à Scurlock et al. [81], de conclure au rôle prépondérant de l'oxygène singulet dans la photodégradation du BCHA-PPV. Cependant, Ma et al. [86], ont prouvé que non seulement le DABCO piègeait l'oxygène singulet, mais aussi l'état triplet du PPV. Cette conclusion remet donc en cause le rôle de l'oxygène singulet comme principal

intermédiaire dans la photo-dégradation du PPV. D'après ces auteurs, la probabilité d'une réaction directe de l'état triplet du polymère avec "l'environnement" (oxygène à l'état fondamental par exemple), est plus grande que celle de la formation de l'oxygène singulet qui réagirait avec le polymère à l'état fondamental.

iv. Le radical anion $O_2^{\bullet-}$

Ma et coll. ont de même mis en évidence la production du radical anion lors de l'excitation des oligomères de PPV dans une solution d'acétonitrile. Lors d'une expérience de sensibilisation d' $O_2^{\bullet-}$ par du 9,10-dicyanoanthracène (DCA), le matériau se dégrade.

Il est à noter que le radical anion superoxyde est connu pour provoquer la dégradation du stilbène qui est l'unité monomère de répétition des polymères de type phénylène vinylène. [87,88].

Ma et al. [86] ont remis en cause l'influence de l'oxygène singulet dans la dégradation des PPV. Bien qu'ils n'aient apporté que très peu de réponses définitives en termes de mécanisme, ils ont posé de nombreuses questions au sujet des intermédiaires entrant en jeu dans la Dégradation de ce type de polymère.

Le bilan de leurs travaux est résumé par la figure IV.3.

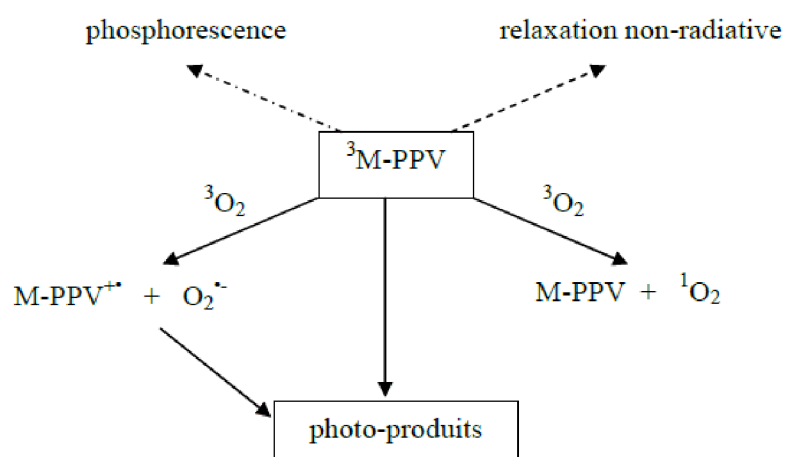


Figure IV.3: Différentes voies de dégradation possibles d'oligomères de PPV proposées Par Ma et al.

Venant appuyer ces résultats, les travaux de Chambon et al. [89], concernant la dégradation du MDMO-PPV, ont abouti à des résultats assez satisfaisant et corrélant avec la théorie. Ils ont pu démontrer que l'oxygène singulet ne peut pas être considéré comme la principale cause de dégradation. Comme la majorités des polymères donneurs étudier le MDMO-PPV obéit au même mécanisme de dégradation , qui suggère l'oxydation des fonctions éther en premier lieu, ce qui conduit a la formation de divers fonction tel que les ester et les formiates celle-ci en s'additionnant sur les double liaison du squelette provoque la saturation des système moléculaire induisant par ce fait la génération de cétones aromatique qui en absorption d'oxygène donne des acides carboxylique de bout de chaine.

La dégradation du MDMO-PPV et la succession de deux principale étapes, une oxydation des fonctions éthers suivi de la déconjugaison du système .deux mécanismes général de dégradation du MDMO-PPV en présence ou en absence d'oxygène rendent compte de l'oxydation des fonctions éthers et la saturation des doubles liaisons a pu être dressée.

II.1. Mécanisme générale de dégradation en présence d'oxygène :

La photo-dégradation du MDMO-PPV en présence d'oxygène s'opère en deux phases distinctes qui sont :

i. L'Oxydation des fonctions éthers

La fragilité des cites éther qui vient de l'effet électronique diminuant l'énergie d'activation de la réaction d'arrachement de l'hydrogène porté en α et aussi de la faible énergie de la liaison C-H comparé aux autres liaisons présentent dans le squelette de la molécule. La présence d'oxygène favorise le déclenchement d'un processus d'oxydation.

En premier lieu:

1) arrachement d'un hydrogène en α sur la fonction éther et formation d'un macro radical alkyle.

2) fixation de O_2 et formation d'un radicale peroxyde.

3) arrachement d'un hydrogène labile et formation du hydroperoxyde.

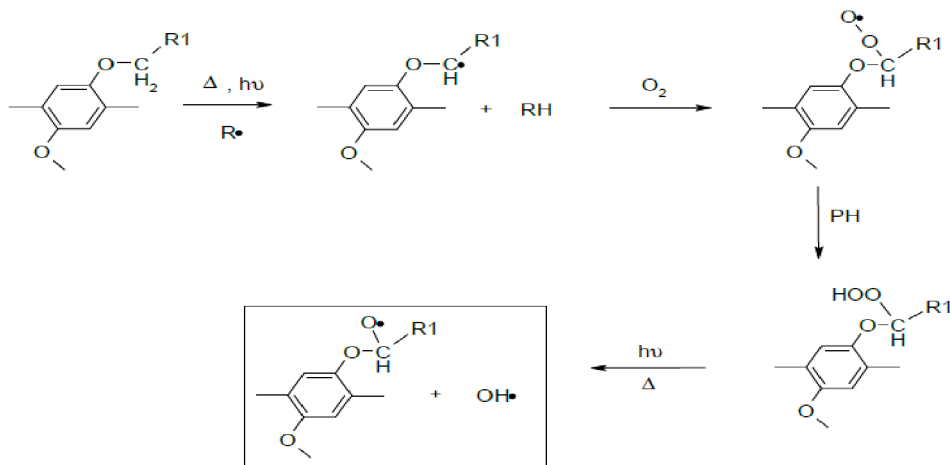


Figure IV.4: Formation et décomposition des hydroperoxydes sur les fonctions éther.

La dégradation photochimique et thermique continue par, décomposition des hydroperoxydes en radicaux alkoxydes et hydroxydes, ces radicaux la peuvent évoluer suivants 4 différente voix :

- i. La coupure en β (a) conduisant à la formation d'un formiate de phényle et d'un radical Alkyle.
- ii. La réaction en cage (b) conduisant à la formation d'un ester et au dégagement D'eau.
- iii. fixation d'un atome d'oxygène et arrachement d'un H sur le radical alkyle formé en (i) et formation d'un hydroperoxyde instable se transforme en acide carboxylique(c)
- iv. L'arrachement d'hydrogène (d) conduisant à la formation d'un hémiacetal, Composé instable, et d'un macroradical.

L'identification expérimentales via les différentes techniques physicochimiques des photos produit générés, ont permis de dresser le schéma si dessous. Il résume les différentes étapes d'évolution des radicaux issus de la dégradation. [89]

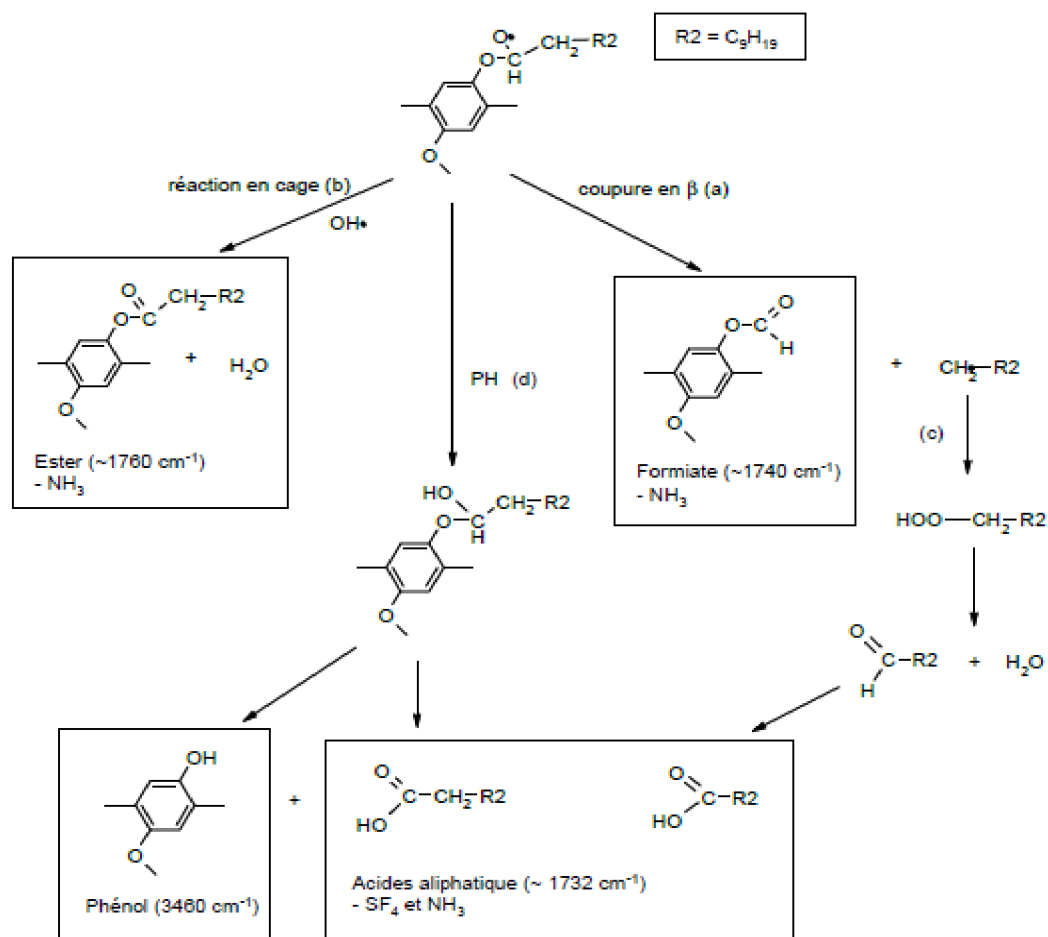


Figure IV.5 : Oxydation des fonctions éthers.

ii. Saturation des doubles liaisons :

Les radicaux impliquer dans la dégradation des fonctions éthers, se voit d'autre part, additionnées sur les doubles liaisons suivant un processus radicalaire réduisant ainsi les doubles liaisons comme le montre la (figure IV.6).

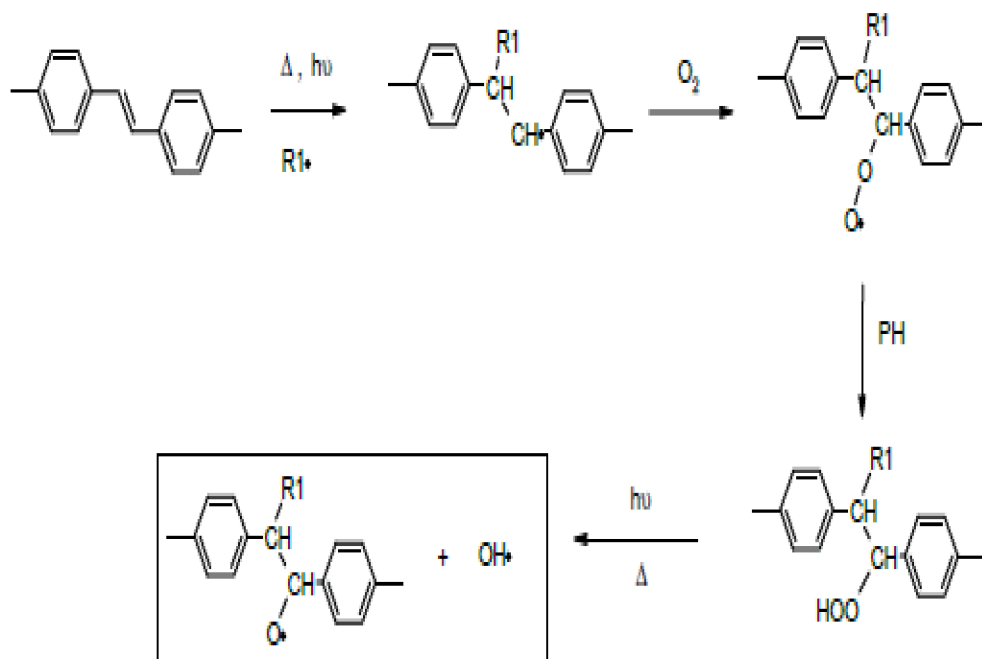


Figure IV. 6: Formation et décomposition des hydroperoxydes sur les doubles liaisons.

Après homolyse de l'hydroperoxyde et formation du macroradical alkoxyde et du radical hydroxyle, trois voies d'évolution sont possibles :

- la réaction en cage conduisant à la cétone aromatique voie (a).
- la coupure en β conduisant à l'aldéhyde aromatique voie (b).
- l'arrachement d'un atome d'hydrogène conduisant à l'alcool voie (c).

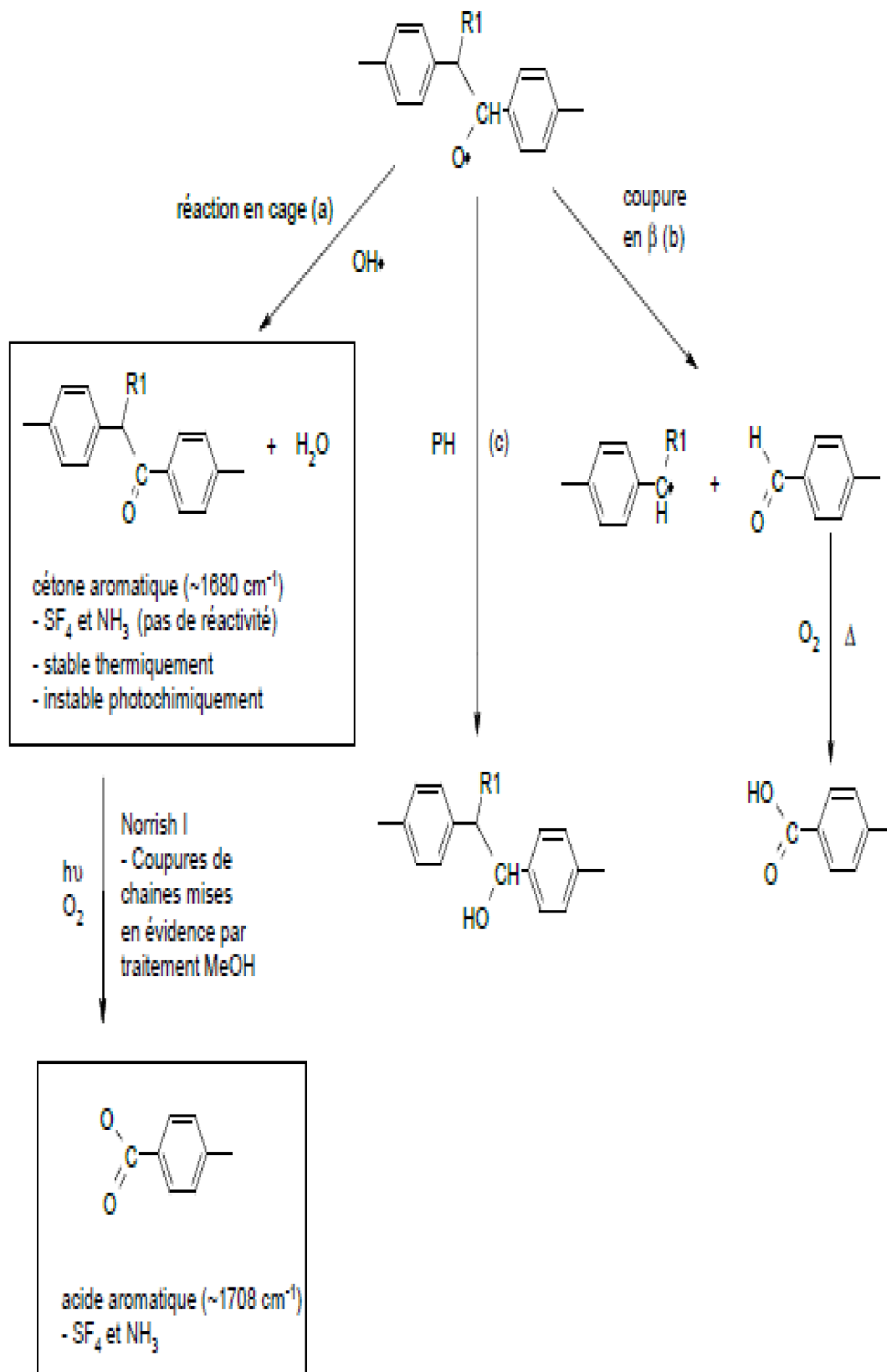


Figure IV.7: Saturation et oxydation des doubles liaisons.

En résumer le processus de dégradation, fait intervenir en premier lieu la réaction d'oxydation des éthers qui conduit à la formation de fonctions de type ester et formiate. Les radicaux formés au cours de cette réaction peuvent s'additionner sur les doubles liaisons et provoquer leur saturation, conduisant ainsi à la formation d'une cétone aromatique qui, sous irradiation peut donner un acide carboxylique de bout de chaîne.

II.3. mécanisme de dégradation du MDMO-PPV en absence d'oxygène

S. Chambon [99] a pu démontrer qu'une irradiation en milieu désoxygéné du MDMO-PPV provoque une coupure homolytique de la liaison O-CH₂, donnant naissance à deux macro radicaux $\phi\text{-O}\cdot$ et $\cdot\text{CH}_2\text{-R}$, ce dernier va intervenir lors d'une réaction à deux voies d'évolution possible concernant le MDMO-PPV.

- Une première voie a été proposée afin d'expliquer la saturation des doubles liaisons ainsi que la perte des fonctions éther, elle consiste en une réaction d'addition du radical $\cdot\text{CH}_2\text{-R}$ sur les doubles liaisons provoquant ainsi leur saturation.
- Une deuxième voie correspondante à un réarrangement dit de type photo-fries : ce mécanisme propose que la perte des vibrations des liaisons C-H du noyau aromatique et la formation de produits hydroxylés même en faible quantité et due au réarrangement dit de type photo-fries.

La figure IV.8 résume les différentes voies possibles d'évolution du radical alkyle.

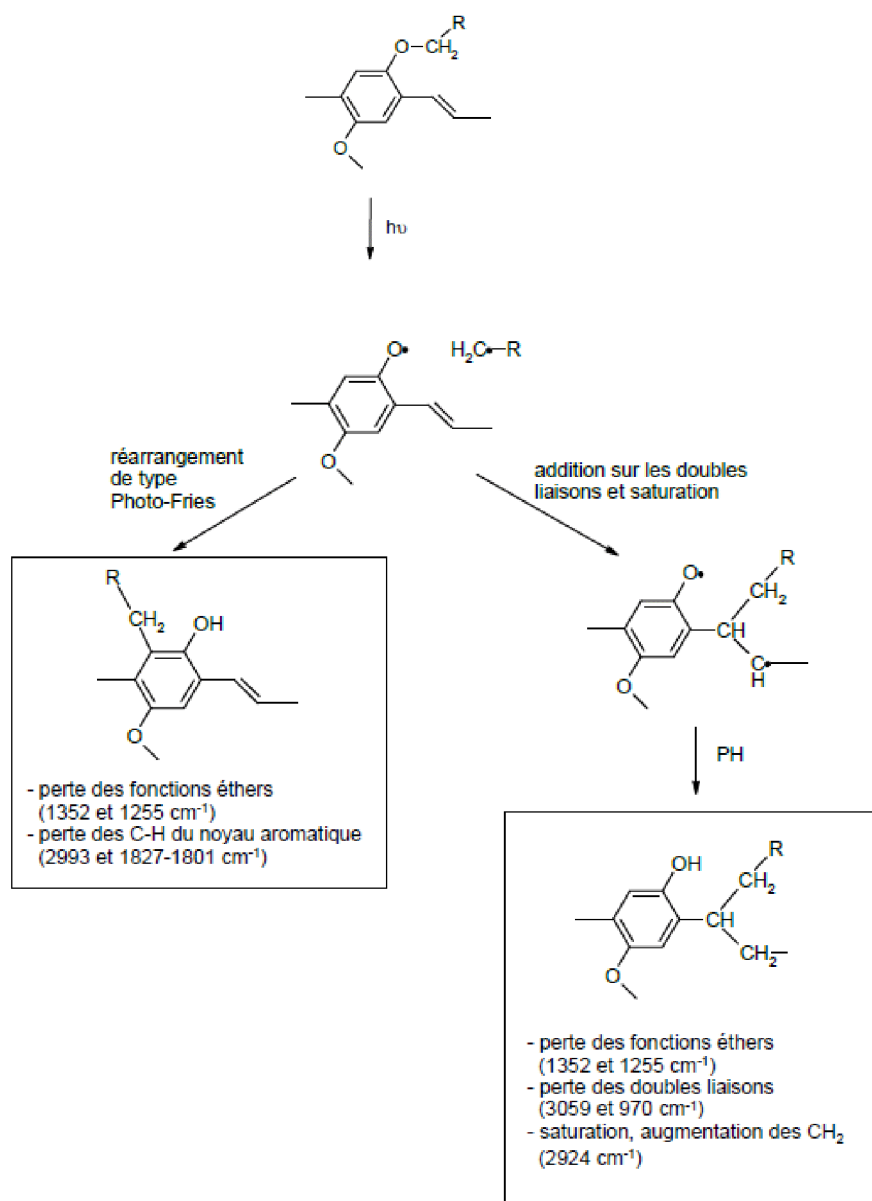


Figure IV.8: Mécanisme de dégradation photolytique du MDMO-PPV.

III. Vieillessement du matériau accepteur le fullerène et de ses dérivés

L'étude du vieillissement du fullerène et d'un de ses dérivés le PCBM qui lui est utilisé dans la plupart des cas comme accepteur d'électrons. Elle sera focalisée sur la dégradation oxydante en vue de comprendre les mécanismes de dégradation du C60 et du PCBM. Un des objectifs est de mettre en évidence les « marqueurs » de la dégradation du PCBM.

Dans la seconde partie, les résultats concernant le vieillissement du MDMO-PPV chargé avec le PCBM seront présentés. A l'aide des marqueurs de dégradation du MDMO-PPV et du PCBM, il sera possible de voir si le mécanisme de dégradation des deux composés dans le mélange est identique à celui observé lorsqu'ils sont vieillis séparément. L'influence de la présence du PCBM sur le polymère dans les cinétiques de dégradation sera de la même façon analysée.

III.1. Dégradation du C60 :

III.1.1 Le C60 : un piège à radicaux : Tout d'abord, la propriété du C60 à piéger les radicaux libres par addition sur les doubles liaisons conduit à la formation de site radicalaire sur le C60 pouvant permettre l'amorçage de sa propre dégradation chose qui a été reconnu au C60. [90,91].

III.1.2 Le C60 : un sensibilisateur d'oxygène singulet :

Il a aussi été reconnu au fullerène et ces dérivées, la capacité de génération d'oxygène singulet. [92,93].

Plusieurs chercheurs se sont mis à l'étude de cette caractéristique, ils ont pu déterminer que le niveau d'énergie de l'état triplet augmente proportionnellement avec l'augmentation du nombre de substituant du C60, tandis que le rendement quantique de formation de l'état triplet ainsi que celui de génération de l'oxygène singulet diminuent. [92].

Il a été conclu que ces changements dans les propriétés du C60 étaient dus à la réduction de la conjugaison du système.

III.1.3 Photo-Dégradation du C60

- Concernant les premières phases de la dégradation, des composés de type C60O ont été détectés. Après analyse, ceux-ci ont été identifiés comme étant des époxydes de fullerène. Ces derniers pourraient évoluer en C120O ou encore se recombinaient entre eux en dégageant du CO₂. Néanmoins, aucun mécanisme n'a été proposé pour expliquer la formation de l'époxyde et donc l'inclusion d'un atome d'oxygène dans la molécule de fullerène [94], la figure IV.9 on est l'illustration de la réaction mise en jeu lors de cette addition.

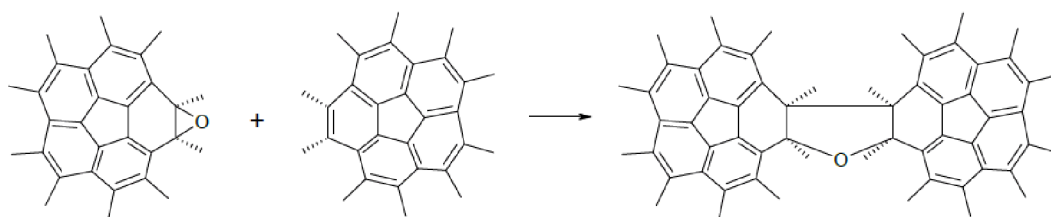


Figure IV.9 : Formation du C₁₂₀O par mécanisme de cycloaddition entre le C₆₀ et le C₆₀O.

- D'autres groupes ayant travaillé sur la dégradation du C₆₀ ont mis en évidence la Formation de produits carbonylés au cours du vieillissement du matériau. Dans le cas du vieillissement photo-oxydatif, l'intervention de l'oxygène singulet a été avancée sans pour autant avoir été prouvée. L'oxygène singulet, par addition sur une double liaison et formation d'un endoperoxide, conduirait à l'ouverture du fullerène et à la formation de deux groupes carbonylés terminaux. Dans le cas de la thermo-oxydation, les analyses par spectroscopie infrarouge ont permis de mettre en évidence de nombreux produits carbonylés. L'identification de ces produits a uniquement été faite sur la base de la fréquence de vibration de leurs liaisons. La présence de lactones et d'anhydrides cycliques a ainsi été avancée. [95]

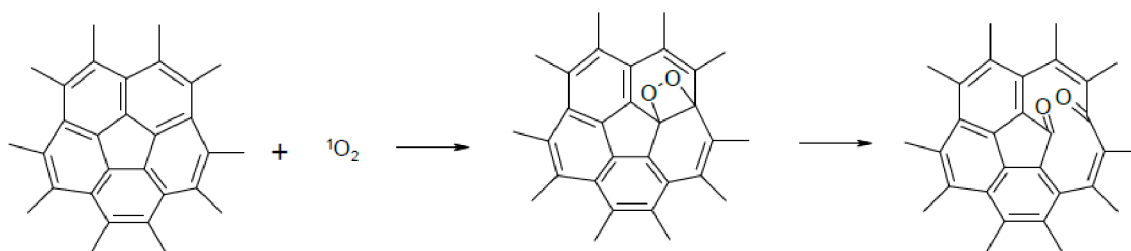


Figure IV.10 : Mécanisme de photo-oxydation du C₆₀ selon Taliani et al. [95].

- Une autre étude assez poussée sur le sujet a été menée par Chambon et al. [89], Un bilan des traitements chimiques effectués sur une couche de fullerène après photo-dégradation montre clairement la disparition du C₆₀ et la génération de plusieurs produits photo-dégradés dont on peut citer des anhydrides ainsi que des formiates et/ou ester; d'acide carboxylique ainsi que de divers produits carbonylés.

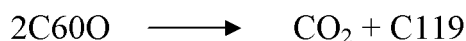
Cependant, aucun mécanisme n'a été proposé pour expliquer leur formation.

III.1.4 Thermo-oxydation du C60:

Des études portées sur la thermo-oxydation du C60 ont aussi été menées.

Vassallo et al. [96], ont pu mettre en évidence qu'on faisant subir un traitement thermique a des échantillons de fullerène et après des analyse spectroscopique que des modifications structurelle du squelette ont lieu, en effet ils ont pu remarquer la disparition du C60 et l'apparition de certaines autres fonction tel que des fonctions anhydrides cyclique par exemple.

Taylor et al. [97], a leur tours se sont intéresser a ce sujet de recherche, ils ont démontré que dans tout cas ou des oxydes de fullerène incorporés dans des matrices de KBr ou de NaCl soumise a des températures de 225C° un gaz de CO₂ est détecté .une réaction a été proposer a fin de consolides se résultats.



Le composé C119 ayant été détecté par spectroscopie de masse.

S. Chambon et al. [89], Ont soumis un traitement thermique à un dépôt de fullerène à une température de 150 C° suivis d'une analyse spectroscopique. Il a été conclu que les même produit générés lors de la photo-oxydation sont générés au cours de la thermo-oxydation, le vieillissement thermique n'amenant que peu d'informations supplémentaires, résultat qui compte tenu des mécanismes proposés exclut l'intervention de l'oxygène singulet.

C'est pourquoi seul le vieillissement photochimique sera reporté dans l'étude du PCBM.

III.2 Photo-oxydation du PCBM :

Dans cette étude est représenté le mécanisme général de la photo dégradation du PCBM, et décrit l'effet perturbateur apporté par le groupe fonctionnel de manière quelconque à la dégradation du C60.

Chambon et al. [89], Ont montré que l'irradiation d'une couche mince de PCBM déposer sur un substrat de KBr, dans une enceinte {SEPAP 12-24} engendre la formation de certains produits d'oxydation caractéristiques du vieillissement du

PCBM. Ces composés ont été identifiés par les traitements de dérivation comme étant de type anhydride (1782 cm^{-1}), esters (1738 cm^{-1}) et acides carboxyliques saturés (1710 cm^{-1}).

Ils ont montré que la photo-oxydation du PCBM conduit de manière similaire à la formation de produits de même structure que ceux issus du C60. Il a aussi été mis en évidence que la concentration de produits d'oxydation formés dans le PCBM est plus importante que celle observée dans le C60. Or, d'après l'étude bibliographique, le fullerène possède des propriétés de « piège à radicaux ». [98,99], L'ensemble des résultats suggère donc que, les radicaux mis en jeu lors de l'oxydation du groupe fonctionnel vont être piégés par l'unité C60 et amorcer de cette façon sa dégradation.

En fin, Les résultats obtenus sur la photo-oxydation du PCBM sont trop peu nombreux pour nous permettre de proposer un mécanisme de dégradation comme il a été possible de la faire dans le cas du MDMO-PPV.

IV. Dégradation du mélange MDMO-PPV: PCBM

D'après les recherche bibliographique et l'appui expérimentale il a bien été conclu que Le PCBM ainsi que le C60 se dégradent au cours de la photo- et de la thermo oxydation et cela entre des températures allant de (100 et 150 °C). Les produits d'oxydation ayant été mis en évidence sont généralement des fonctions de type ; anhydride, ester et des acides carboxyliques. Ces dernières ont été identifiées par des traitements de dérivation chimique. Il a été montré que le C60 est la partie la plus oxydable de la molécule de PCBM conduisant à la formation de groupes anhydride.

IV.1. Dégradation du mélange polymère conjugué / C60

La dégradation du mélange constituant la phase active d'une cellule solaire a été depuis longtemps un principal sujet de recherche. Sarkas et al.[100] ,ont été les premier a étudier la contribution a la dégradation apporté par l'un des deux constituant sur l'autre, en particulier l'influence du C60, ou d'un de ses dérivés, sur un polymère conjugué. L'étude menée concerne la photo oxydation d'un dérivé de poly-(phénylène

vinylène) le poly [2-méthoxy-5-(2'-éthylhexyloxy)-p-phénylène vinylène] (MEH-PPV).

L'influence du C60 sur la vitesse de dégradation du polymère a été étudiée. En traçant l'évolution de l'absorbance à 540 nm en fonction du temps, il a été mis en évidence que le dopage du MEH-PPV par le C60 réduisait la vitesse de photo-oxydation d'un facteur 10. Lors de cette étude, l'intervention de l'oxygène singulet a été proposée pour expliquer la rapide dégradation du polymère. Il a été montré que l'excitation dans la bande d'absorption π - π^* du MEH-PPV des mélanges MEH-PPV:C60 conduisait à un très rapide transfert électronique du polymère vers le fullerène. Sarkas et al. ont alors déduit que le phénomène de transfert électronique se produisant dans le mélange pouvait entrer en compétition avec la formation de l'oxygène singulet. Ce phénomène serait à l'origine de la réduction de la vitesse de dégradation générale du mélange MEH-PPV : C60.

De la même façon, Neugebauer et al. [101], ont étudié la photo-oxydation du MDMO-PPV, du PCBM, du C60 et du mélange MDMO-PPV : PCBM (1 : 3 en masse). La dégradation a été suivie par spectroscopie infrarouge et par mesures de courant/tension (mesures I-V) d'un composant photovoltaïque sous irradiation et en présence d'oxygène. Concernant les composés pris séparément, il a été mis en évidence que le polymère se dégradait plus rapidement que le PCBM ou le C60. Les résultats de l'étude sur le mélange ont montré que le polymère se dégradait plus lentement lorsque le PCBM était présent. Tout comme Sarkas et al, les auteurs ont déduit que le ralentissement de la dégradation est dû au rapide transfert de charge se produisant entre le MDMO-PPV et le PCBM. En effet, la désactivation de l'état singulet du polymère inhibe la formation de l'état triplet et la formation d'oxygène singulet. Les mesures $I(V)$ ont confirmé que les caractéristiques électriques du composant (V_{CO} , I_{CC}) étaient considérablement diminuées dans le cas de composants non protégés de l'oxygène. L'absence d'oxygène paraît indispensable non seulement pour éviter la photo-oxydation du matériau mais aussi pour permettre au composant de garder les meilleures performances.

Les études expérimentales menées par Chambon et al. [89], vient-on appui aux résultats cités ci-dessus. En effet ils ont démontré que, L'irradiation en présence d'oxygène du mélange MDMO-PPV:PCBM, conduit à la dégradation des deux matériaux et cela d'une façon simultanée. Le comportement de dégradation chimique observé suit le même processus lorsque les matériaux sont traité séparément ou dans le mélange.

La vitesse de dégradation du MDMO-PPV dans le mélange est environ 15 fois plus faible que lorsque le MDMO-PPV et le PCBM sont photo-oxydé séparément, ce fait a été expliqué en partie par Les propriétés « piège à radicaux » du fullerène combinées à la désactivation efficace de l'état singulet du MDMO-PPV.

L'étude de la thermo-oxydation du mélange de MDMO-PPV:PCBM leurs a été le seul moyen de confirmer que le rôle anti oxydant est le facteur responsable, car le caractère désactivant des états excités n'est pas mis en jeux lors de cette dégradation.

Les résultats mis en évidence le rôle du PCBM autan que piègent a radicaux. Ils ont conclu, que cette propriétés contribue au ralentissement de la dégradation du polymère qu'elle soit thermique ou photochimique.

Chambon et al [89], Ont donné une extension à leurs travaux, en étudiant la dégradation du mélange en absence d'oxygène. Ils ont pu mettre en évidence que les modifications de la structure chimique des deux matériaux sont extrêmement faibles lorsque le mélange est soumis à une irradiation en absence d'oxygène. Après 3740 h de photolyse (~5 mois), la bande d'absorption à 500 nm est encore présente (85% de l'intensité initiale) et l'intensité des bandes IR des fonctions éther et vinylène est d'environ 85% de leur valeur initiale. Les propriétés « piège à radicaux » du fullerène combinées à la désactivation efficace de l'état singulet du MDMO-PPV ont pour effet de diminuer considérablement la vitesse de dégradation. Dans ces conditions, la couche active peut être considérée comme photo-stable. Les enceintes SEPAP 12-24 permettant une accélération du photo vieillissement d'un facteur voisin de 12, ont permis de considérer que la structure chimique de la couche active reste stable pendant environ 5 ans dans des conditions de vieillissement naturelle pour peu que la température soit maintenue en dessous de 60°C.

V. Dégradation des électrodes et interfaces :

La dégradation de la couche active n'est pas juste causée par le simple fait d'être exposé à l'oxygène ou à la chaleur, celle-ci peut provenir en partie de l'interface couche active/électrode, du fait que ces dernières ne sont composées que d'une simple couche de métal conducteur (comme Al, Ag ou Au) à l'arrière et un oxyde de métal conducteur transparent à l'avant à travers lequel passe la lumière comme ça a été déjà dit.

Rappelons que, les performances des cellules solaires organiques sont particulièrement dépendantes de la qualité des contacts électriques. Les électrodes doivent être capables d'extraire de la couche active les porteurs de charges photo générées, d'où l'importance d'utiliser des électrodes hautement conductrices et de minimiser la résistance de contact au niveau de l'interface électrode/couche active, ces deux facteurs contribuant à la réduction de la résistance série des cellules solaires organiques[102].

En fonction des matériaux considérés, de nombreux mécanismes de dégradation peuvent intervenir. Ces dégradations peuvent être localisées soit au sein du matériau d'électrode, soit au niveau de l'interface entre la couche active et l'électrode. Dans ce dernier cas, les mécanismes de dégradation mènent généralement à une diminution de la qualité de l'interface couche active/électrode, ce qui a comme conséquence une moins bonne extraction des charges.

Dans ce paragraphe, les mécanismes de dégradation de chaque type d'électrodes (métal ou métal-oxyde) seront présentés.

a) Dégradation à la cathode

Les métaux sont largement utilisés comme électrodes pour les cellules photovoltaïques organiques du fait de la possibilité de les déposer en films électriquement conducteurs d'une épaisseur de l'ordre de 100 nm. La diminution de conductivité de films fins peut être due à des diffusions de surface, des joints de grain, des diffusions d'impuretés ou à des défauts morphologiques. [103,104]

Les métaux typiquement utilisés pour leur faible travail de sortie (dans le cas d'une

cellule standard, l'électrode métallique sert d'électrode collectrice d'électrons) sont le calcium et/ou l'aluminium [105]. La dégradation de ces électrodes négatives est principalement due à l'oxydation du métal : le calcium est à cet égard plus réactif envers l'oxygène que l'aluminium [106,105]. Il a été montré que l'oxygène et l'eau peuvent diffuser à travers les trous et défauts du métal pour entraîner des modifications au niveau de l'interface interne de l'électrode ou une réaction chimique avec l'oxygène et l'eau peut avoir lieu. [107,108]

L'oxydation du métal conduit à la formation de vides ou d'espaces isolants non favorables à un bon transfert de charge, phénomènes qui sont couplés à des destructions mécaniques, ou même à une délamination dans le cas de temps d'exposition longs (de l'ordre du mois) ; des tensions mécaniques peuvent aussi se produire. [106, 109, 105,110 -112], Alternativement, la formation de domaines isolants peut également être provoquée par d'autres réactions chimiques entre la couche active et l'électrode métallique. Par exemple, Krebs et al ont montré que des espèces radicalaires formées dans la couche active pouvaient réagir avec l'électrode en aluminium, entraînant ainsi une diminution de la qualité de l'interface couche active/électrode [113]. Dans le cas de l'oxydation comme de la réaction chimique, la dégradation mène à une réduction de la surface de contact entre le métal et la couche active ce qui est mis en évidence par une augmentation de la résistance série et donc une diminution du facteur de forme.

Le changement du travail de sortie du métal utilisé peut altérer la capacité de l'électrode à remplir son rôle d'extraction des charges. Par exemple, l'augmentation du travail de sortie d'une électrode à base d'argent, due à la formation d'oxyde d'argent, provoque une diminution de la capacité de l'électrode à extraire les électrons du fait d'un décalage du

niveau d'énergie de l'électrode avec la HOMO du matériau qui transporte les électrons [115,114]. Néanmoins, cet effet n'est pas nécessairement préjudiciable pour les performances d'une cellule : dans le cas où une électrode d'argent est utilisée comme électrode supérieure dans une cellule à structure inverse donc comme collectrice de trous, la formation d'oxyde d'argent est alors avantageuse.

Pour choisir une électrode métallique à haut travail de sortie, l'argent est souvent privilégié du fait de sa grande stabilité vis-à-vis de l'oxydation et du fait d'une facilité de mise en œuvre.

b) Dégradation à l'anode

Le second type d'électrodes largement utilisées est, les électrodes à base d'oxydes métalliques. Les oxydes conducteurs transparents sont typiquement des semi-conducteurs particulièrement intéressants. Ils possèdent un gap énergétique supérieur à 3 eV et sont transparents aux longueurs d'onde supérieures à 400 nm [115]. Ces propriétés rendent leur utilisation très appropriée comme électrode transparente dans les dispositifs photovoltaïques organiques. Les plus utilisés sont l'oxyde d'indium et d'étain (ITO – $(\text{In}_2\text{O}_3)_{90}(\text{SnO}_2)_{10}$) et l'oxyde d'étain dopé fluor (FTO, $\text{SnO}_2 : \text{F}$). Malheureusement, la surface des films à base d'oxyde conducteur transparent est polaire et hydrophile, ce qui n'est pas favorable à une bonne mouillabilité et donc à une bonne adhésion de la couche active organique apolaire lorsque celle-ci est directement déposée sur l'oxyde conducteur transparent [116]. Par conséquent, la faible adhésion entre les deux couches favorise la délamination et une résistance série élevée. Une solution pour améliorer l'adhésion entre ces deux couches, et donc la stabilité de l'interface couche active/anode, est de modifier la surface de l'oxyde conducteur transparent soit par un traitement plasma soit par l'accrochage covalent de groupements polaires à la surface [117], ou encore en utilisant une couche tampon. Les couches tampons les plus communément utilisées entre l'anode et la couche active d'une cellule photovoltaïque organique sont le PEDOT-PSS (polyéthylène dioxythiophène) dopé avec du (polystyrène sulfonate) [118,119], ou des oxydes de métaux de transition comme V_2O_5 ou MoO_3 . [120] En plus d'améliorer le rendement en réduisant les pertes de courant et en améliorant le contact entre l'anode et la couche active, les couches tampons permettent d'empêcher des réactions chimiques ou des formations de dipôles non désirés au niveau de l'interface. Ceci contribue à améliorer la durée de vie des dispositifs si :

- aucune réaction négative sur la qualité de transport de l'électrode intervient entre

l'anode ou la couche active et la couche tampon ; dans le cas où ce type de réaction existerait, leurs cinétiques sont plus lentes que la réaction entre la couche active et l'anode qui est empêchée par la présence de la couche tampon.

La couche tampon la plus répandue et étudiée est le couple PEDOT-PSS et ITO. Du fait de son excellente stabilité thermique, sa transparence, sa conductivité et sa facilité de mise en œuvre, le PEDOT-PSS est largement utilisé comme couche tampon entre l'ITO et la couche active de cellules photovoltaïques organiques. Il a été montré que l'utilisation du PEDOT-PSS a un effet bénéfique sur les performances d'une cellule solaire organique.

Premièrement, du fait de son plus haut travail de sortie par rapport à l'ITO, son insertion entre l'ITO et la couche active permet d'avoir une meilleure valeur de la VOC et donc un meilleur rendement comparé aux dispositifs sans PEDOT-PSS. De plus, la possibilité de facilement moduler le travail de sortie de ce matériau en ajoutant par exemple NaOH ou CsOH, des agents oxydants ou réducteurs, ou encore en appliquant un traitement électrochimique à la dispersion, rend le PEDOT-PSS d'autant plus attractif [103].

Deuxièmement, utiliser une couche tampon à base de PEDOT peut être une stratégie pour améliorer la mouillabilité entre l'oxyde métallique et la couche active non polaire de manière à diminuer le risque de délamination et la résistance série. Troisièmement, du fait qu'il recouvre toute la surface rugueuse de l'ITO, le PEDOT-PSS a aussi pour rôle de lisser la surface de l'ITO. Il a effectivement été montré qu'une interface inégale entre l'électrode et la couche active n'est pas favorable tant pour l'efficacité que pour la stabilité d'un dispositif photovoltaïque organique. Les cellules ayant une interface électrode/couche active rugueuse présentent une faible résistance parallèle, qui induit d'importants courants de fuite donc des valeurs faibles de la VOC et du facteur de forme. Le PEDOT-PSS peut aussi empêcher l'oxydation des composants de la couche active en faisant obstacle à la diffusion de l'oxygène de l'ITO à la couche active.

Cependant, il a été reporté que le PEDOT-PSS était à l'origine de la dégradation des

Cellules photovoltaïques organiques, principalement du fait de sa nature hygroscopique.

Premièrement, l'absorption d'eau par le PEDOT-PSS peut mener à la formation d'espaces isolants distribués de manière inhomogène à l'interface PEDOT-PSS/couche active, qui résultent probablement de la réaction des espèces acides PSS avec l'eau. Ceci provoque une diminution de la zone couche active/électrode et donc une diminution proportionnelle du photo-courant et du facteur de forme. Deuxièmement, il a été montré par TOF-SIMS et par RBS (Rutherford backscattering spectroscopy) que l'interface ITO/PEDOT-PSS n'est pas stable. La caractéristique acide du PSS provoque une attaque de l'ITO et la libération d'ions indium qui vont diffuser à travers le PEDOT-PSS et la couche active. Manceau et al ont mis récemment en évidence la diffusion et l'agglomération de chaînes PSS dans la couche active par imagerie MET Figure IV.11.

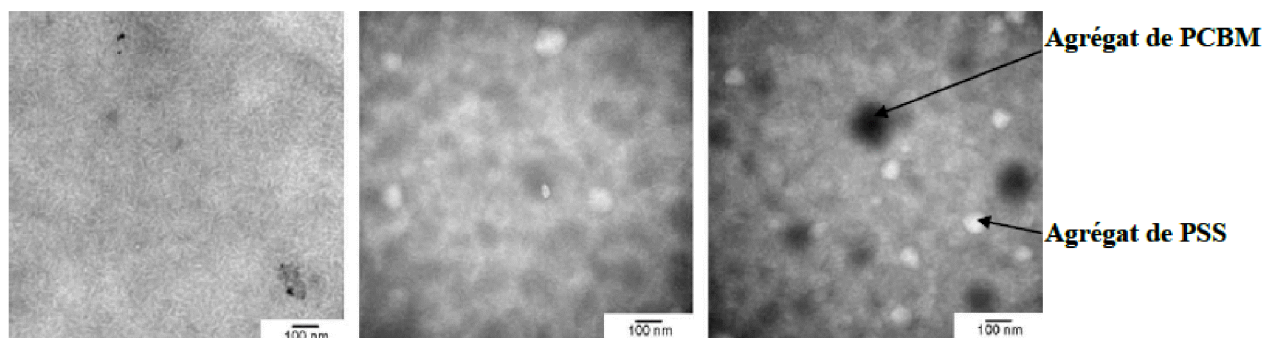


Figure IV.11 : Images MEB (microscopie électronique à balayage) d'un film de P3HT/PC60BM avant irradiation (à gauche) après 3000h (au milieu) et après 6000h (à droite) de photolyse (irradiation en absence d'oxygène).

Tous les cas, la dégradation de l'interface entre l'ITO et le PEDOT-PSS, c'est-à-dire la dégradation de l'anode va sensiblement affecter les performances de la cellule dans le temps. Bien que la migration d'éléments venant de la dégradation de l'ITO ait été mise en évidence, la question reste toujours de savoir si ces espèces « migrantes » peuvent réagir ou non avec des composés constitutifs des autres couches de l'empilement et affecter négativement les propriétés photovoltaïques de la cellule.

De plus, l'ITO est un matériau cassant qui est susceptible de craquer sous la courbure du substrat flexible sur lequel il est déposé. La formation de craquelures et leur propagation dans la couche d'ITO va être un obstacle au transport des charges. Les faibles propriétés mécaniques combinées avec le coût élevé d'achat et de dépôt de l'ITO et la faible stabilité de l'interface ITO/PEDOT-PSS ont encouragé les chercheurs à proposer différentes stratégies :

- le préconditionnement de la surface de l'ITO avant le dépôt de la couche active : passivation par traitement plasma, traitement thermique à haute température pour empêcher la contamination par l'oxygène, adsorption chimique de petites molécules à la surface de l'ITO ...);
- l'utilisation de PEDOT-PSS de qualité neutre ;
- le remplacement complet de l'électrode d'ITO par d'autres matériaux transparents comme des polymères conjugués hautement conducteurs tel que la poly(aniline) (PANI) ou un PEDOT-PSS avec une plus grande conductivité (qui peut être obtenu par exemple par l'addition d'un solvant de point d'ébullition élevé comme le diméthylsulfoxyde (DMSO) Ce PEDOT modifié peut être utilisé comme électrode (inférieure ou supérieure) en combinaison avec une grille en métal conductrice de courant (Au ou Ag) pour améliorer la conductivité et la collecte des charges.

Cette combinaison est très avantageuse pour la mise en œuvre de cellules à grande échelle sans perte de performances. La Figure IV.12 montre un exemple de ce type de cellules.

Une autre alternative peut être de substituer l'ITO par une couche de métal semi-transparent.

Beaucoup d'efforts ont été dédiés au développement d'électrodes transparentes basées sur des particules électriquement conductrices telles que les nanotubes de carbone et les graphènes utilisés aussi bien en films fins qu'en mélange dans une matrice polymère. D'autre part, il a été également démontré l'intérêt de l'utilisation d'une anode tri-couche ITO/métal/ITO qui permet de pouvoir mettre en œuvre les dispositifs à des températures compatibles avec un dépôt sur substrat plastique flexible.

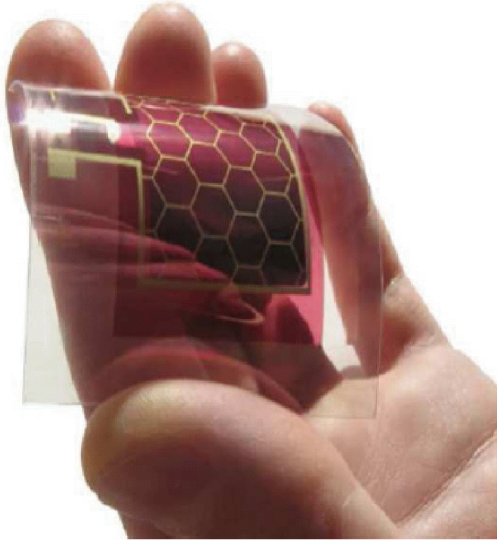


Figure IV.12 : Image d'un dispositif flexible à base d'ITO constitué de l'empilement : substrat plastique/film barrière/grille de courant argent imprimé/ PEDOT:PSS/couche active/LiF/Al/film barrière.

VI. Bilan

D'après les résultats obtenus par les différentes recherches, la dégradation du MDMO-PPV en présence ou absence d'oxygène peut se résumer selon le schéma de la figure 13.

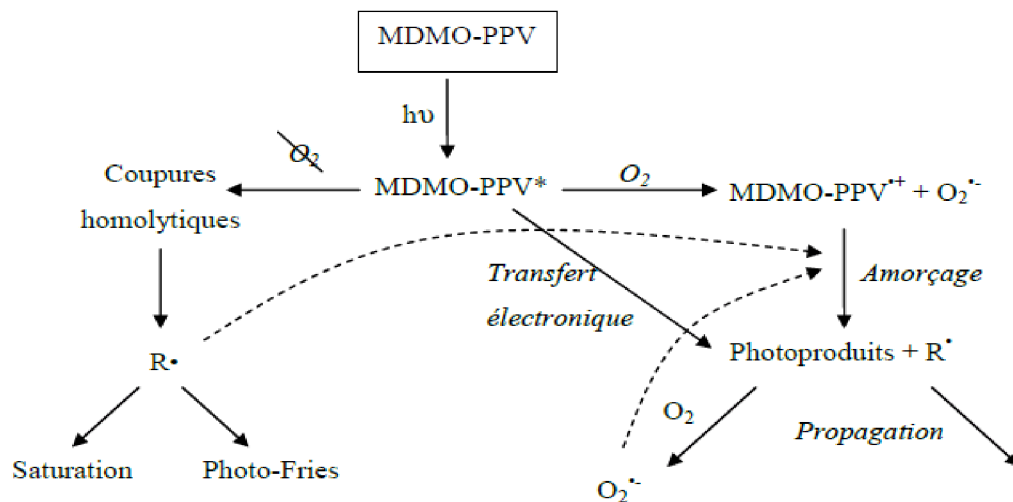


Figure IV.13 : mécanisme générale de dégradation du MDMO-PPV en présence ou en absence d'oxygène.

Le mécanisme ci-dessus peut être interprété comme suite.

En présence d'oxygène la dégradation peut se résumer en 3 étapes distinctes :

1. Génération d'un anion superoxyde $O_2^{\bullet -}$ via les états excités du polymère ce dernier amorce la réaction de photo-oxydation.
2. Formations des radicaux libres susceptibles d'arracher les hydrogènes les plus labiles du polymère.
3. Formation de photo-produits qui à leur tour par un transfert électronique peuvent générer l'anion $O_2^{\bullet -}$.

De même, en absence d'oxygène la dégradation s'opère comme suite :

1. Coupure homolytique conduisant à des radicaux excités chargés.

2.1 Addition des radicaux sur les doubles liaisons du polymère provoquant leur saturation.

2.2 Réarrangement entre la structure du polymère et le radical et pertes des doubles liaisons

Bien que ces deux processus mènent à la dégradation du polymère et à la perte de ces propriétés, le vieillissement en absence d'oxygène et beaucoup plus lent entraîne avec moins de modification structurelles ce qui permet au polymère de conserver ces propriétés de fluorescence et cela même à un degré de dégradation bien avancé.

L'étude comparative entre la dégradation du fullerène et du PCBM a pu mettre en évidence que la fonction dégradable du PCBM est bien le C₆₀.

On peut conclure vis-à-vis du mélange accepteur donneur, qu'une dégradation simultanée des deux constituants a lieu au sein du mélange et cela avec une vitesse nettement plus lente que celle de la dégradation des matériaux non mélangés, la similitude entre les produits de la dégradation issus de la dégradation individuelle des deux composants et ceux issus du mélange. Une autre conclusion et pas la moindre, c'est la confirmation de la responsabilité de l'effet piège à radicaux à faire diminuer la vitesse de dégradation.

Vis-à-vis de la dégradation des électrodes, il semble bien évident que cette dernière ait un effet sur la dégradation de la cellule, une solution peut être évoquée afin de minimiser cet effet nuisible est le développement d'une couche interfaciale entre les couches actives et les électrodes.

Conclusion générale

Les cellules solaires organiques ont de faibles rendements de conversion, à cause de l'effet néfaste de la dégradation des matériaux constitutive.

A fin de répondre à la problématique de la dégradation, il s'est avéré nécessaire de comprendre le fond du problème, cela permettra de cibler la cause principale.

L'étude ayant été menée sur la dégradation d'une couche active MDMO-PPV:PCBM en conditions de vieillissements photochimique et thermique nous amènés à mettre en œuvre les concepts de base de la photochimie et à les appliquer à ces milieux très particuliers que constituent les matériaux polymères conjugués.

Concernant le polymère conjugué MDMO-PPV, les résultats obtenus au cours de l'étude du vieillissement en présence d'oxygène ont permis de mettre en place un mécanisme de dégradation, basé sur l'identification des produits de dégradation. L'oxydation engendre d'une part la déconjugaison du système, induisant une coupure de chaîne ; elle provoque aussi la formation d'espèces capables de désactiver la fluorescence du MDMO-PPV. Ces deux phénomènes influencent inévitablement les propriétés optoélectroniques du matériau et peuvent être parmi les causes de la perte du rendement de conversion photovoltaïque constatée.

L'irradiation du MDMO-PPV en absence d'oxygène provoque aussi la dégradation mais avec une vitesse plus faible. L'état excité et les radicaux chargés formés sont susceptibles d'entrer en jeu dans le processus de dégradation photolytique.

Plusieurs types de réarrangements interviennent, conduisant à la saturation des doubles liaisons. Cependant, contrairement à la photo-oxydation, le polymère conjugué conserve des propriétés de fluorescence même lorsque la dégradation est avancée.

Le comportement photochimique du matériau accepteur (PCBM) a ensuite été étudié. Son comportement a été comparé à celui du fullerène (C60) afin de comprendre l'influence du groupe fonctionnel : un produit d'oxydation caractéristique du C60 se

forme majoritairement dans le PCBM, ce qui montre que le C60 est la partie la plus oxydable du matériau accepteur.

Cette étude a aussi permis d'identifier les produits de dégradation du PCBM, afin de suivre son évolution au cours du vieillissement du mélange MDMO-PPV:PCBM.

L'étude de la photo- et de la thermo- oxydation de mélanges MDMO-PPV:PCBM a permis de mettre en évidence un certain nombre de conclusions. En présence d'oxygène, les deux constituants du mélange se dégradent de manière semblable que quand il se trouve seul mais avec une vitesse beaucoup plus faible, cela est dû à la présence des piège à radicaux responsables de la dégradation c'est à dire le PCBM. En absence d'oxygène, le mélange se trouve avec un comportement proche de celui des cellules encapsulées.

En fin, l'étude des problèmes liés aux interfaces couche active – électrodes ont permis d'obtenir une vision de l'ensemble de la problématique du vieillissement des cellules photovoltaïques organiques.

De nombreux travaux restent à mener afin de démontrer le potentiel de production de cellules photovoltaïques organiques souples.

Ces solutions existent d'ors et déjà dans l'industrie des cellules souples inorganiques mais doivent encore faire leurs preuves dans les applications organiques.

Bibliographie

Références

- [1] M. Pope, C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, Oxford University Press, Second Edition (1999)
- [2] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. G. Gau, A. G. MacDiamid, Chemical stabilization of doping in conjugated polymers, *Phys. Rev. Lett.*, (1977).
- [3] C. K. Chiang, M. A. Druy, S. G. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. MacDiamid, Y. W. Park, H. Shirakawa, Electrical and optical properties of highly conducting charge-transfer complexes of poly (p-phenylene), *J. Am. Chem. Soc.*, (1977)
- [4] R. E. Peiels, *Quantum theory of solids*, Oxford University Press, London, (1955).
- [5] S. Curren, A. Stark-Hauser, S. Roth, *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, HS Nalva ed., vol. 2, (1998).
- [6] S. M. Sze, *Physics of semiconductor devices*, 2nd edition, John Wiley & Sons, New York (1981).
- [7] Brédas, J. L., Chance, R. R. & Silbey, R. Comparative theoretical study of the doping of conjugated polymers: Polarons in polyacetylene and polyparaphenylene. *Physical Review* (1982).
- [8] Wantz, G. Elaboration, caractérisation et optimisation de diodes électroluminescentes à base de polymères conjuguées. These University Bordeaux 1 (2004).
- [9] E. M. Conwell, Possibilities of new materials for solar photovoltaic cells *Phys. Rev.*, (1956).
- [10] N. F. Mott, on the transition to metallic conduction in *Canadian J. Phys.*, (1956).
- [11] A. Moliton, *Optélectronique moléculaire et polymère : des concepts aux composants*, Springer Verlag (2003).
- [12] H. Bässler, Carrier concentration dependence of the mobility in organic semiconductors *Phys. Stat. Sol. B*, (1993).
- [13] Destruel, P.; Seguy, I. *Techniques de l'Ingénieur* (2004).
- [14] G. Bidan, A. De Nicola, V. Enée, S. Guillerez, *Chem. Synthesis and Physical Chemistry of Poly(3-hexylthiophene) a "Monomer-up Approach"*, Master., (1998).
- [15] T. Izumi, S. Kobashi, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, *J. Am. Synthesis and Spectroscopic Properties of a Series of β -Blocked Long Oligothiophenes up to the 96-mer: Reevaluation of Effective Conjugation Length* *Chem. Soc.*, (2003).

- [16] M. Trznadel, A. Pron, M. Zagorska, R. Chrzaszcz, J. Pielichchowski, *Macromolecules*, **(1998)**.
- [17] Y. Kieffel, thèse Synthèse de semi-conducteurs de type pérylène pour application en électronique organique, CEA DRFMC Grenoble**(2001)**.
- [18] A. Pron, P. Rannou, Prog. Aminic epoxy resin hardeners as reactive solvents for conjugated polymers: polyaniline base/epoxy composites for anticorrosion coatings. *Polym. Sci.*, **(2002)**.
- [19] P. Fedorko, J. Fraysse, A. Dufresne, J. Planès, J. P. Travers, T. Olinga, C. Kramer, P. Rannou, A. Pron, *Synth. Met.*, Thermomechanical Studies of Poly (aniline)/Poly (methyl methacrylate) Blends: Relationship with Conducting Properties,**(2001)**.
- [20] F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, R. Malleat-Renault, *Electrochimie : des concepts aux applications*, Dunod, Paris **(2005)**.
- [21] S. S. Sun, N. S. Sariciftci, *Organic photovoltaics : mechanism, materials and devices*, Taylor & Francis, Boca Raton, FL, **(2005)**.
- [22] C. J. Brabec, *Organic photovoltaics: concepts and realization*) Springer, New York **(2003)**.
- [23] L. Bürgi, T. J. Richards, R. H. Friend, H. Sirringhaus, Close look at charge carrier injection in polymer field-effect transistors, *J. Appl. Phys.*, **(2003)**.
- [24] M. Sniechowski, étude physique de la formation de filme a base de polymère semi-conducteur et application on micro- électronique, Université Joseph Fourier Grenoble, Thèse, **(2005)**.
- [25] H. Bejbouji, optimisation des matériaux d'électrode dans les OLDs organiques et les cellules solaire, thèse Université Hassan premier, **(2009)**.
- [26] E. M. Conwell, *Organic Electronics*, *Phys. Rev.*, **(1956)**.
- [27] N. F. Mott, on the transition to metallic conduction in semiconductors *Canadian J. Phys.*, **(1956)**.
- [28] A. Miller, E. Abrahams, Impurity Conduction at Low Concentrations, *Phys. Rev.*, **(1960)**.
- [29] M. C. J. M. Vissenberg. M. Matters, *Phys. Space-charge-limited current in organic light emitting diodes. Rev. B*, **(1998)**
- [30] S. Roth, H. Bleier and W. Pukacki, Anisotropic dc conductivity in stretch-oriented iodine-doped poly [3-(4-octylphenyl)-2,2'-bithiophene, *Chem Soc*, Vol 88 **(1989)**.
- [31] K. Lee, A.J. Heeger, *Synth. Met.* Stimulation of electrical conductivity in a π -conjugated polymeric conductor with infrared light, **(2002)**.

- [32] Dang, M.T. Elaboration de cellules solaire photovoltaïque a base de polymères conjugués, étude de système reticulables, Thèse-Université bordeaux 1, **(2009)**.
- [33] Bailly .L. Cellules solaires photovoltaïques souples a grande surfaces, Thèse-Université bordeaux 1, **(2009)**.
- [34] Bejbouji.H. Optimisation des matériaux d'électrode dans les OLEDs organiques et les cellules solaire, Thèse-Université Hassan premier, **(2009)**.
- [35] Kroon, R., Lenes, M., Hummelen, J. C., Blom, P. W. M. & de Boer, B. Small Bandgap Polymers for Organic Solar Cells (Polymer Material Development in the Last 5 Years). Polymer Reviews, **(2008)**.
- [36] Lenes, M. et al. Fullerene Bisadducts for Enhanced Open-Circuit Voltages and Efficiencies in Polymer Solar Cells. Advanced Materials, **(2008)**.
- [37] Scharber, M. C. et al. Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells - Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency. Advanced Materials **(2006)**.
- [38] Zhu, Z. et al. in Springer Series in Optical Sciences Vol. 140 (eds V. Petrova-Koch, R. Hezel, & A. Goetzberger) **(2009)**.
- [39] Moliton, A. & Nunzi, J.-M ,How to model the behaviour of organic photovoltaic cells, Polymer International **55**, **(2006)**.
- [40] Oukachmih, M. Les cellules photovoltaïques a base de matériaux organiques discotiques ,Thèse-Université Toulouse Paul Sabatier **(2003)**.
- [41] Marks, R. N., Halls, J. J. M., Bradley, D. D. C., Friend, R. H. & Holmes, A. B. The photovoltaic response in poly (p-phenylene vinylene) thin-film devices. Journal of Physics: Condensed Matter **6**, **(1994)**.
- [42] Dang, M .T. Elaboration de cellules solaire photovoltaïque a base de polymères conjugués, étude de système reticulables, Thèse-Université bordeaux 1, **(2009)**.
- [43] Hiramoto, M., Fujiwara, H. & Yokoyama, M. Three-layered organic solar cell with a photoactive interlayer of codeposited pigments. Applied Physics Letters **58**, **(1991)**.
- [44] Yu, G., Pakbaz, K. & Heeger, A. J. Semiconducting polymer diodes: Large size, low cost photodetectors with excellent visible-ultraviolet sensitivity. Applied Physics Letters **64**, **(1994)**.
- [45] Ma, W., Yang, C., Gong, X., Lee, K. & Heeger, A. J. Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology. Advanced Functional Materials **15**, **(2005)**.
- [46] Zhu, Z. et al. in Springer Series in Optical Sciences Vol. 140 (eds V. Petrova-Koch, R. Hezel, & A. Goetzberger), **(2009)**.
- [47] Hiramoto, M., Fujiwara, H. & Yokoyama, M. p-i-n like behavior in three-layered organic solar cells having a co-deposited interlayer of pigments. Journal of Applied Physics **72**, **(1992)**.

- [48] Brabec, C. J. et al. The influence of materials work function on the open circuit voltage of plastic solar cells. *Thin Solid Films*, **(2002)**.
- [49] Chen, L. et al. Polymer photovoltaic devices from stratified multilayer of donor-acceptor blends. *Adv. Mater.* **12**, **(2000)**.
- [50] http://www.novaled.com/news/2009_06_19_pr.html.
- [51] Kim, J. Y. et al. Efficient Tandem Polymer Solar Cells Fabricated by All-Solution Processing. *Science* **317**, 222-225, doi:10.1126/science.1141711 **(2007)**.
- [52] Ameri, T., Dennler, G., Lungenschmied, C. & Brabec, C. J. Organic tandem solar cells: A review. *Energy and Environmental Sciences* **2**, **(2009)**.
- [53] Hiramoto, M., Suezaki, M. & Yokoyama, M. Effect of Thin Gold Interstitial-layer on the Photovoltaic Properties of Tandem Organic Solar Cell. *Chemistry Letters*, **(1990)**.
- [54] Hadipour, A. et al. Solution-processed organic tandem solar cells. *Advanced Functional Materials* **16**, **(2006)**.
- [55] Dennler, G. et al. Enhanced spectral coverage in tandem organic solar cells. *Applied Physics Letters* **89**, **(2006)**.
- [56] Ramos, A. M., Rispens, M. T., van Duren, J. K. J., Hummelen, J. C. & Janssen, R. A. J. Photoinduced Electron Transfer and Photovoltaic Devices of a Conjugated Polymer with Pendant Fullerenes. *Journal of the American Chemical Society* **123**, **(2001)**.
- [57] Zhang, F. et al. Soluble Polythiophenes with Pendant Fullerene Groups as Double Cable Materials for Photodiodes. *Advanced Materials* **13**, **(2001)**.
- [58] Sun, S.-S. Design of a block copolymer solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **79**, **(2003)**.
- [59] Urien Mathieu, T. U. B.-C. p. o. à b. d. n. c. à b. r.-f. Cellules photovoltaïques organiques à base de nouveaux compolymères à blocs rigide-flexible, **(2008)**.
- [60] van Duren, J. K. J. et al. Relating the Morphology of Poly(p-phenylene vinylene)/Methanofullerene Blends to Solar-Cell Performance. *Advanced Functional Materials* **14**, **(2004)**.
- [61] Wu, W., Liu, L., Zhou, Y., Wen, S. & Tian, W. Morphology and properties of poly(2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-p-phenylenevinylene) (MEH-PPV): N,N'-bis(1-ethylpropyl)-3,4:9,10-perylene bis(tetracarboxyl diimide) (EP-PTC) based solar cells. *Current Applied Physics* In Press, Corrected Proof, **(2008)**.
- [62] Padinger, F., Rittberger, R. S. & Sariciftci, N. S. Effects of postproduction treatment on plastic solar cells. *Advanced Functional Materials* **13**, **(2003)**.
- [63] Dang, M. T. Thèse University Bordeaux 1 **(2009)**.
- [64] Gardette, J.-L.; Mailhot, B.; Posada, F.; Rivaton, A.; Wilhelm, C. *Macromolecular Symposia*, **(1999)**.

- [65] Posada, F.; Philippart, J.-L.; Kappler, P.; Gardette, J.-L. *Polymer Degradation and Stability*, (1995).
- [66] Arif, M.; Dellinger, B.; Taylor, P. H. J. The reaction kinetics of dimethyl ether. I: High-temperature pyrolysis and oxidation in flow reactors *Phys. Chem. A*, (1997).
- [67] Kaczmarek, H.; Lindén, L. Å.; Rabek, J. F. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* (1995)
- [68] Beckwith, A. L. J. *Tetrahedron*. Beckwith and the Flowering of Hex-5-enyl Radical Cyclization *Chemistry*, (1981).
- [69] Malatesta, V.; Scaiano, Absolute rate constants for the reactions of tert-butoxyl with ethers: importance of the stereoelectronic effect, J. C. *Journal of Organic Chemistry*, (1982).
- [70] Busfield, W. K.; Grice, I. D.; Jenkins, I. D. Oxygen-carbon β -bond effects in radical reactions, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transaction*, (1994).
- [71] Jenkins, I. D. Oxygen-carbon β -bond effects in radical reactions. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (1994).
- [72] Gauvin, P.; Lemaire, J.; Sallet, D. *Makromolekulare Chemie*, (1987).
- [73] Gauvin, P.; Philippart, J. L.; Lemaire, J.; Sallet, D. *Makromolekulare Chemie* (1985).
- [74] Morlat, S.; Cezard, N.; Loubinoux, B.; Philippart, J.-L.; Gardette, J.-L. *Polymer Degradation and Stability*, (2001).
- [75] Morlat, S.; Gardette, J.-L. *Polymer*, (2001).
- [76] Rivaton, A. *Polymer Degradation and Stability*, (1995).
- [77] Bellus, D., In *Advances in Photochemistry*, Noyes, W. A.; Hammond, G.; Pitts, J. N., Eds. Wiley-Interscience: New York, (1971).
- [78] McKellar, J. F.; Allen, N. S., *Photochemistry of man-made polymers*. Applied Science Publishers LTD: Essex, (1979).
- [79] Duek, E. R.; Juliano, V. F.; Guzzo, M.; Kascheres, C.; De Paoli, M.-A. *Polymer Degradation and Stability*, (1990).
- [80] Coiffier, F.; Arnaud, R.; Lemaire, J. *Makromolekulare Chemie*, (1984).
- [81] Scurlock, R. D.; Wang, B.; Ogilby, P. R.; Sheats, J. R.; Clough, R. L. Singlet oxygen as a reactive intermediate in the photodegradation of an electroluminescent polymer. *Journal of the American Chemical Society*, (1995).

- [82] Scott, J. C.; Kaufman, J. H.; Brock, P. J.; DiPietro, R.; Salem, J.; Goitia, J. A. Degradation and failure of MEH-PPV light-emitting diodes . Journal of Applied Physics, **(1996)**.
- [83] Cumpston, B. H.; Parker, I. D.; Jensen, K. F. *In situ* characterization of the oxidative degradation of a polymeric light emitting device . Journal of Applied Physics, **(1997)**.
- [84] Cumpston, B. H.; Jensen, K. F. Photo-oxidation of polymers used in electroluminescent devices . Synthetic Metals, **(1995)**.
- [85] Dam, N.; Scurlock, R. D.; Wang, B.; Ma, L.; Sundahl, M.; Ogilby, P. R. Chemistry of Materials **1999**, 11, (5), 1302-1305.
- [86] Ma, L.; Wang, X.; Wang, B.; Chen, J.; Wang, J.; Huang, K.; Zhang, B.; Cao, Y.; Han, Z.; Qian, S.; Yao, S. Photo oxidative degradation mechanism of model compounds of poly(p-phenylene vinylenes) [PPVs] Chemical Physics ,**(2002)**.
- [87] Spada, L. T.; Foote, C. S. Electron-Transfer Photooxidation. 3. Detection of Radical Ion Intermediates in the Cyanoaromatic-sensitized Photooxidation of trans and cis-Stilbene" Journal of the American Chemical Society, **(1980)**.
- [88] Eriksen, J.; Foote, C. S. Electron-Transfer Photooxygenation. 5. Oxidation of Phenyl-Substituted Alkenes Sensitized by Cyanoanthracenes .Journal of the American Chemical Society, **(1980)**.
- [89] Chambon, S. études de cellule solaires photovoltaïques plastiques. Thèse-Université blaise pascal, **(2006)**.
- [90] Krusic, P. J.; Wasserman, E.; Parkinson, B. A.; Malone, B.; Holler, E. R. Electron spin resonance study of the radical reactivity of C₆₀ .Journal of the American Chemical Society **(1991)**.
- [92] Seno, M.; Maeda, M.; Sato, T. Effect of fullerene on radical polymerization of vinyl acetate . Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, **(2000)**.
- [93] Prat, F.; Stackow, R.; Bernstein, R.; Qian, W.; Rubin, Y.; Foote, C. S. "On the Mechanism of DNA Cleavage by Fullerenes. Electron Transfer from Guanosine and 8-Oxoguanosine to C₆₀. J. Phys. Chem, **(1999)**.
- [94] Scharff, P.; Carta-Abelmann, L.; Siegmund, C.; Matyshevska, O. P.; Prylutska, S. V.; Koval, T. V.; Golub, A. A.; Yashchuk, V. M.; Kushnir, K. M.; Prylutsky, Y. I. Carbon **(2004)**.
- [95] Taylor, R.; Barrow, M. P.; Drewello, T. C-60 degrades to C₁₂₀₀ ,Chemical Communications **(1998)**.
- [96] Taliani, C.; Ruani, G.; Zamboni, R.; Danieli, R.; Rossini, S.; Denisov, V. N.;

Burlakov, V. M.; Negri, F.; Orlandi, G.; Zerbetto, F. Light-induced oxygen incision of C₆₀ Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, (1993).

[97] Vassallo, A. M.; Pang, L. S. K.; Cole-Clarke, P. A.; Wilson, M. A. Emission FTIR study of C₆₀ thermal stability and oxidation Journal of the American Chemical Society (1991).

[98] Taylor, R.; Penicaud, A.; Tower, N. J. Matrix isolation of fullerene-derived CO₂ at ambient temperature. Chemical Physics Letters, (1998).

[99] Wood, J. M.; Kahr, B.; Hoke, S. H.; Dejarne, L.; Cooks, R. G.; Ben-Amotz, D. Oxygen and Methylene Adducts of C₆₀ and C₇₀ Journal of the American Chemical Society (1991).

[100] Krusic, P. J.; Wasserman, E.; Parkinson, B. A.; Malone, B.; Holler, E. R. Electron spin resonance study of the radical reactivity of C₆₀. Journal of the American Chemical Society (1991).

[101] Sarkas, H. W.; Kwan, W.; Flom, S. R.; Merritt, C. D.; Kafafi, Z. H. J. Enhanced Photooxidative Stability of Conjugated Polymers via C₆₀ Doping, Phys. Chem, (1996).

[102] Neugebauer, H.; Brabec, C.; Hummelen, J. C.; Sariciftci, N. S. Stability and photodegradation mechanisms of conjugated polymer/fullerene plastic solar cells Solar Energy Materials and Solar Cells (2000).

[103] Dupuis, A. Mémoire master caractérisation optimisation et comportement photochimique de couche active de cellules photovoltaïques organique à base de P3HT. Université Blaise Pascal (2012).

[104] H. Klauk, J.-R. Huang, J.A. Nichols, T.N. Jackson, Thin Solid Films, (2000).

[105] J.W. Lim, M. Isshiki, Electrical resistivity of Cu films deposited by ion beam deposition: Effects of grain size, impurities, and morphological defect, Journal of Applied Physics, (2006).

[106] M.T. Lloyd, D.C. Olson, P. Lu, E. Fang, D.L. Moore, M.S. White, M.O. Reese, D.S. Ginley, J.W.P. Hsu, Impact of Contact Evolution on the Shelf Life of Organic Solar Cells, Journal of Materials Chemistry, (2009).

[107] M.O. Reese, M.S. White, G. Rumbles, D.S. Ginley, S.E. Shaheen, Optimal negative electrodes for poly(3-hexylthiophene): [6,6]-phenyl C₆₁-butyric acid methyl ester bulk heterojunction photovoltaic devices Applied Physics Letters, (2008).

[108] K. Norrman, F.C. Krebs, Lifetimes of organic photovoltaics: Using TOF-SIMS and ¹⁸O₂ isotopic labelling to characterise chemical degradation mechanisms Solar Energy Materials and Solar Cells, (2006).

- [109] K. Norrman, S.A. Gevorgyan, F.C. Krebs, Water-Induced Degradation of Polymer Solar Cells Studied by (H₂O)-O-18 Labeling ,ACS Applied Materials & Interfaces 1/1 **(2009)**.
- [110] M.O. Reese, A.J. Morfa, M.S. White, N. Kopidakis, S.E. Shaheen, G. Rumbles, D.S. Ginley, Pathways for the degradation of organic photovoltaic P3HT : PCBM based devices, Solar Energy Materials and Solar Cells **(2008)**.
- [111] B. Paci, A. Generosi, V.R. Albertini, P. Perfetti, R. de Bettignies, M. Firon, J. Leroy, C. Sentein, In situ energy dispersive x-ray reflectometry measurements on organic solar cells upon working, Applied Physics Letters, **(2005)**.
- [112] B. Paci, A. Generosi, V.R. Albertini, P. Perfetti, R. de Bettignies, J. Leroy, M. Firon, C. Sentein, Controlling photoinduced degradation in plastic photovoltaic cells: A time-resolved energy dispersive x-ray reflectometry study ,Applied Physics Letters ,(2006).
- [113] T. Jeranko, H. Tributsch, N.S. Sariciftci, J.C. Hummelen, Patterns of efficiency and degradation of composite polymer solar cells Solar Energy Materials and Solar Cells, **(2004)**.
- [114] F.C. Krebs, J.E. Carlé, N. Cruys-Bagger, M. Andersen, M.R. Lilliedal, M.A. Hammond, S. Hvidt, Lifetimes of organic photovoltaics: photochemistry, atmosphere effects and barrier layers in ITO-MEHPPV:PCBM-aluminium devices ,Solar Energy Materials and Solar Cells ,(2005).
- [115] U. Kumar Barik, S. Srinivasan, C.L. Nagendra, A. Subrahmanyam, Electrical and optical properties of reactive DC magnetron sputtered silver oxide thin films: role of oxygen, Thin Solid Films,(2003).
- [116] J.C. Manifacier, Thin metallic oxides as transparent conductors, Thin Solid Films **(1982)**.
- [117] J.S. Kim, R.H. Friend, F. Cacialli, Built-in field electroabsorption spectroscopy of polymer light-emitting diodes incorporating a doped poly(3,4-ethylene dioxythiophene) hole injection layer , Journal of Applied Physics, **(1999)**.
- [118] N.R. Armstrong, C. Carter, C. Donley, A. Simmonds, P. Lee, M. Brumbach, B.Kippelen, B. Domercq, S. Yoo, Interface modification of ITO thin films: organic photovoltaic cells ,Thin Solid Films ,(2003).
- [119] P. Peumans, S.R. Forrest, Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C₆₀ photovoltaic cells, Applied Physics Letters ,(2001).
- [120] K. Book, H. Bassler, A. Elschner, S. Kirchmeyer, Organic Electronics, **(2003)**.