

République Algérienne Démocratique Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou

Faculté de génie électrique et d'informatique

Département d'électronique



MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Electronique

Option : Microélectronique

Présenté par :

M^{elle} : BENSEBA GHALIA

Thème

Étude des différents paramètres influençant le rendement et la stabilité d'une cellule solaire organique

Devant le jury composé de :

M ^r DJEDDI Mabrouk	Professeur	UMBB	Président
M ^r BELKAID M ^{ed} Said	Professeur	UMMTO	Rapporteur
M ^r HADDAB Salah	Maître de Conférences A	UMMTO	Examineur
Mme BELHOCINE NEMMAR Farida	Maître de Conférences B	UMMTO	Examineur

Soutenu le : / / 2013

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire des Technologies Avancées du Génie Electrique (LATAGE), département d'Electronique, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

J'exprime mes chaleureux remerciements au Professeur BELKAID M^{ed} Saïd Doyen de la Faculté Génie Electrique et d'Informatique d'avoir assuré la direction de ce mémoire, pour avoir accepté de m'encadrer, pour sa disponibilité qui m'a été précieuse et pour tout son suivi et ses conseils son encouragement et son soutien qui m'ont été très utiles pour mener à bien ce travail.

Je remercie également, M^r DJEDDI Mabrouk Professeur de l'Université M'Hamed Bougara-Boumerdes (UMBB) pour l'honneur qu'il a bien voulu me faire en présidant le jury de ce mémoire.

Mes remerciements les plus chaleureux vont aussi à M^r HADDAB Salah Maître de Conférences A à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO) Examineur et Mme BELHOCINE NEMMAR Farida Maître de Conférences B à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO) Examinatrice, pour avoir bien voulu faire partie du jury

Enfin, je présente mes très vifs et chaleureux remerciements à tous mes collègues du laboratoire, chacun son nom et en particulier à M^{elle} HATEM Djedjiga (Je lui dois une grande reconnaissance pour son aide dont j'ai bénéficié, lors de la rédaction de ce mémoire, pour le soutien moral et pour sa gentillesse surtout dans les moments difficiles). Je leur adresse globalement un grand merci pour l'ambiance chaleureuse qu'ils ont fait régner pendant ce temps et à tous ceux et celles, qui de près ou de loin, ont contribué et prié à la réussite de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

*Mes très chers parents qui ont fait de leurs mieux pour que
je réussisse dans mes études.*

Mon frère Ali et Karim et ces fils Yacine et Islam.

Mes très chères sœurs (Samia , Sabiha , Farida , Fatma)

Mes belles sœurs (Dalila , Kamelia).

Mes fidèles ami(e)s .

*A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation
de ce travail.*

GHALIA

Introduction	1
---------------------------	---

Chapitre I : Les matériaux organiques pour cellules solaires

I. Définition d'un polymère	3
I.1. Les polymères conjugués (semi-conducteurs)	4
I.1.1. Définition des polymères conjugués	5
I.2. Structure électronique des polymères	6
I.3. La longueur de conjugaison d'un polymère	7
I.4. Le dopage des polymères (aspect conducteur)	10
I.5. Mécanisme de conduction dans les polymères conjugués	11
I.5.1. Les polarons et bipolarons	12
I.5.2. Les solitons	14
I.6. Le transport de charge	15
I.7. Panorama des matériaux utilisés dans le domaine photovoltaïque organique	17
I.8. Avantages et inconvénients de ces matériaux dans l'électronique	18
I.9. Application des polymères conjugués	19

Chapitre II : Les cellules photovoltaïques organiques

I. Cellules solaires organiques	22
I.1. Définition	22
II. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique	22
II.1. Absorption des photons- Génération des excitons	23
II.2. Diffusion des excitons-transfert d'énergie	25
II.3. Dissociation des excitons.....	27
II.3.1. Cellule de type Schottky	27
II.3.2. Jonction donneur/accepteur.....	28
II.4. Transport des porteurs de charges	29
II.5. Collecte des porteurs de charge	29

III. Caractéristiques d'une cellule solaire.....	30
III.1. Spectre solaire	30
III.2. Caractéristique courant-tension et paramètres des cellules solaires organiques	31
III.2.1. Caractéristique courant-tension I(V)	31
III.2.2. Courant de court-circuit I_{cc}	32
III.2.3. La tension de circuit ouvert V_{co}	33
III.2.4. Le facteur de forme FF	34
III.2.5. Le rendement de conversion	35
IV. Schéma équivalent d'une cellule	36
V. Structures des cellules photovoltaïques organiques	38
V.1. Structure monocouche	38
V.2. Structure bicouche	39
V.3. Structure laminée	40
V.4. Structure à réseau interpénétré	41
V.5. Structure hybride	41

Chapitre III : Paramètres intrinsèques influençant le rendement des opvs

I. Paramètres intrinsèques influençant le rendement des opvs	44
I.1. Paramètres influençant sur l'absorption	44
I.1.1. Le gap des polymères conjugués	45
I.1.1.2. Structures tandems.....	47
I.1.1.3. Rôle de « l'espaceur optique ».....	51
I.1.2. Composition de la couche active	52
I.1.3. Autres solution pour améliorer l'absorption des photons	54
I.1.3.1. Utilisation d'un concentrateur	54
I.1.3.2. Utilisation de la technologie à pigment photosensible	55
I.1.3.3. Structure de Grätzel	56
I.1.3.4. Structure coaxiale fibre optique (remplacer la structure planaire)	57
II. Paramètres influençant sur le Transport de charges des OPVs	58
II.1. Amélioration du transport des charges à la proximité des interfaces	59
II.2. Les matériaux de la couche active (solution alternative)	65
II.2.1. Les matériaux discotiques	65
II.2.2. Alignement des cristaux liquides discotiques	66

III. Les paramètres influençant la collection de charges	68
III.1. Problème des interfaces	68
a). A la cathode	68
b). A l'anode	70
III.2. Amélioration de la collecte des charges interfaces métal / SCO	70
 Chapitre IV : Paramètres extrinsèque influençant la stabilité OPVs	
I. Paramètres extrinsèque influençant la stabilité OPVs	74
II. Le vieillissement naturel des polymères conjugués (couche active).....	75
II.1. Photo-oxydation	76
II.2. Vieillissement en présence d'oxygène cas de P3HT	77
III. Effet d'interface électrode/couche active	83
III.1. Côté cathode	84
III.2. Côté anode	86
IV. Vieillissement thermique	88
V. Solution pour l'amélioration de la stabilité	91
V.1. Encapsulation	92
V.2. La structure inverse	97
 Conclusion	 99

Bibliographie

Liste des figures

- Figure I.1. Formation d'un polymère à partir d'un monomère3
- Figure I.2. Le recouvrement de deux orbitales sp_2 crée une liaison forte σ , le recouvrement des orbitales $2p_z$ crée les orbitales π et π^* 5
- Figure I.3. Structure de bande d'un polymère conjugué.....6
- Figure I.4. Diagramme d'énergie des orbitales moléculaires π obtenu suite à l'augmentation de la conjugaison.....7
- Figure I.5. Formes mésomères du polyacétylène.....9
- Figure I.6. Formes mésomères du polythiophène.....10
- Figure I.7 a. Dopage p du polythiophène.....12
- Figure I.7 b. Conductivités électroniques de polymères conjugués à des divers taux de dopage13
- Figure I.8 . Dopage du polyacétylène14
- Figure I.9. a. Représentation schématique du mécanisme de conduction par états localisés.....15
- Figure I.9. b. Mécanisme de transport par saut (hopping).....15
- Figure I.10 . Transport dans les polymères16
- Figure I.11. Structure de donneurs et accepteurs utilisés dans les cellules photovoltaïques18
- Figure II.1. Schéma général d'une cellule photovoltaïque organique.....22
- Figure II.2. Les différentes étapes de la conversion photovoltaïque dans une cellule organique.....23
- Figure II.3. Représentation de l'exciton de Wannier et Frenkel.....25
- Figure II.4. Transfert de Förster dans cet exemple, l'accepteur excité se désexcite de façon radiative.....26
- Figure II.5. a) processus de transfert d'énergie non radiatifs . b) représentation des états électroniques de l'exciton Singulet et Triplet par rapport à l'état fondamental.....27
- Figure II.6. Schéma de bande du mélange accepteur-donneur, avec la différence LUMOd-LUMOa notée $\Delta\phi$28

- Figure II.7. Description du nombre de masse d'air AM.(à gauche) et spectres solaires relevés dans plusieurs conditions selon la convention AM (à droite).....	31
- Figure II.8. Caractéristique courant-tension et paramètres physiques d'une cellule photovoltaïque	32
- Figure II.9. Différents régimes selon la puissance d'éclairement	33
- Figure II.10. Caractéristique $I'(V)$, $I' = -I$	34
- Figure II.11. Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque.....	37
- Figure II.12. Influence théorique de la résistance série (R_s) et la résistance parallèle (R_{sh}) d'une cellule photovoltaïque sur sa courbe $I(V)$	37
- Figure II.13. Structure d'une cellule de type Schottky (à gauche). Représentation des niveaux d'énergie d'un contact ITO/organique/Al (à droite).....	39
- Figure II.14. Structure d'une cellule hétérojonction (à gauche). Représentation des niveaux d'énergie d'un contact ITO/Donneur/ Accepteur/Al (à droite).....	40
- Figure II.15 . Structure laminée	40
- Figure II.16. Structure d'une cellule à hétérojonction en volume.....	41
- Figure II.17. a) Schéma d'une cellule photovoltaïque constituée d'une couche active à réseaux interpénétrés de nano cristaux et d'un polymère conjugué. b) diagramme énergétique simplifié associé. c) photo d'une cellule test	42
- Figure II .18. Evolution du rendement de photoconversion certifié pour des cellules photovoltaïques	43
- Figure III.1. Différentes contributions intervenants sur la longueur du gap dans les systèmes poly-aromatique.....	46
- Figure III.2. Optimisation des positions niveaux énergétique des matériaux	47
- Figure III.3. a) structure générale d'une cellule tandem . b) spectres d'absorption des couches actives composites et de la bicouche correspondant à la structure tandem de Kim et al	48
- Figure III.4. Schéma électrique équivalent de deux cellules montées en cascade.....	48
- Figure III.5. Schéma électrique équivalent de plusieurs cellules montées en cascade.....	49
- Figure III.6. Schéma représente l'exemple de structuration des électrodes.....	50
- Figure III.7. Effet de l'espaceur optique dans les performances J-V de cellules photovoltaïques organiques à structure conventionnelle.(a) Représentation	

schématique de la distribution spatiale du carré de la longueur du champ électrique optique $|E|^2$ à l'intérieur du dispositif avec une structure verre/ITO/PEDOT/couche active/Al (à gauche) et verre/ITO/PEDOT/couche active/espaceur optique/Al (à droite).(b) Les caractéristiques de densité de courant-tension des cellules photovoltaïques organiques *avec et sans* un espaceur optique constitué d'une couche de TiO_x, sous illumination AM 1.5.....51

- Figure III.8. Exemple de matériaux à propriétés d'absorption élargies a) C₇₀-PCBM , b) Combinaison de deux colorants de type BODIPY , c) polymère à base de pérylène52
- Figure III.9. Interactions π - π ou π -stacking53
- Figure III.10. Influence de la régiorégularité sur le spectre d'absorption du P3HT.....54
- Figure III.11. Les diatomées55
- Figure III.12. Schéma d'une cellule photovoltaïque de Grätzel.....57
- Figure III.13. Schéma de l'architecture cellulaire PV fibres.....58
- Figure III.14. Morphologie de la couche active d'une cellule à hétérojonction en volume cas idéal60
- Figure III.15. Différences morphologiques entre structure interpénétrée et interdigitée.....61
- Figure III.16a. Enchaînement tête queue-tête queue (P3HT).....61
- Figure III.16b. Efficacité moyenne de dispositifs à base de P3HT : PCBM pour différentes durées de recuits à 150°C.....62
- Figure III.17 (a). Images de microscope optique des composites P3HT : PCBM (55:45) après 3 heures de recuit à 150°C.....62
- Figure III.17 (b). Illustration de la ségrégation de phase verticale des éléments P3HT:PCBM vus en coupe transverse (a) distribution homogène, (b) distribution riche en PCBM près de l'anode de la cellule OPV, (c) distribution riche en PCBM près de la cathode de la cellule OPV.....63
- Figure III.18. Images TEM (a, vue d'ensemble, b, zoom) de films de P3HT:PCBM et (c) schéma représentatif de la morphologie de la couche active d'une cellule photovoltaïque avant et après recuit(120 °C, 60 mn).....63
- Figure III.19. Spectre de diffraction des rayons X de la couche active d'une cellule photovoltaïque P3HT:PCBM (1:2) avant et après recuit (150°C, 3 mn).....64

- Figure III.20. Structure moléculaire des matériaux discotiques utilisés dans les cellules solaires.....	66
- Figure III.21.Représentation schématique des étapes d'orientation.....	67
- Figure III.22. Schéma des échantillons réalisés : a) le substrat et les 8 cellules b) schéma de principe de l'empilement des molécules discotiques dans une cellule photovoltaïque.....	67
- Figure III.23.Schéma représentatif des copolymères à bloc et double-câble.....	68
- Figure III.24.Le spectre PL (photoluminescence) du film C ₆₀ pure et les films Al-C ₆₀ (a) température 2.4k (b) température ambiante.....	69
- Figure III. 25. Comparaison des caractéristiques I-V de la structure à base du réseau interpénétré MEH-PPV:PCBM avec et sans couches interfaciales.....	72
- Figure IV.1. Le processus de dégradation de polymère dans les cellules photovoltaïques organiques.....	75
- Figure IV.2. Mécanisme standard d'oxydation en chaîne.....	76
- Figure IV.3. Mécanisme réactionnel de déconjugaison du P3HT faisant intervenir l'oxygène singulet	77
- Figure IV.4. Mécanisme réactionnel de formation des macro-radicaux alcoyles lors de la photo- ou de la thermo-oxydation du P3HT	79
- Figure IV.5.Les différentes voies d'évolution possibles du macro-radical alcoyle 12.....	80
- Figure IV.6. Voie d'évolution possible du macro-radical alcoyle (14) conduisant à la déconjugaison du P3HT	81
- Figure IV.7. Voies de réaction des radicaux sur les polymères	82
- Figure IV.8. Récapitulatif sur le vieillissement du P3HT	83
- figure IV.9. Variation de Rs en fonction de temps avec et sans PEDOT:PSS , sous atmosphère contrôlée (0% O ₂ et > 40% RH) et à l'obscurité. La résistance Série est déterminée à partir la pente de la courbe I(V) en V _{CO}	86
- Figure IV.10. Variation de la concentration atomique d'Indium dans le PEDOT:PSS en fonction de temps à l'air libre.....	87
- Figure IV.11. Clichés de microscope optique (10 μm x 10 μm) d'une couche active MDMO-PPV / PC60BM (1 / 4 en masse) après différentes durées de recuit à 110°C	90

- Figure IV.12. (a) coupe transversal de la cellule étudiée, (b) image de la flexibilité de cellule, (c) valeur normalisé de η et ISC de cellule encapsulé93
- Figure IV.13. Evolution du rendement de conversion en énergie de cellules ITO/pentacene/ C_{60} /BCP/Al avec ou sans encapsulation95
- Figure IV.14. (a) cellule encapsule, (b) ampoule verre sous vide avec le passage étanche, (c) courbe I(V) après un an d'éclairement discontinue.....96
- Figure IV.15. La structure inverse d'une cellule photovoltaïque organique98

Liste des tableaux

- Tableau I.1. Différences entre Semi-conducteur inorganiques et Semi-conducteur organique8
- Tableau I.2. Valeurs des bandes interdites de certains polymères conjugués.....9
- Tableau III .1. Comparaison des paramètres photovoltaïques de la structure MEH PPV:PCBM.....7
- Tableau III.2. Résumé des principaux matériaux utilisés comme couche tampon dans les dispositifs OPV72
- Tableau IV.1. Effet d'une insaturation sur l'énergie de liaison C-H78
- Tableau IV. 2. Revue non exhaustive des études traitant de la dégradation des performances des cellules photovoltaïques organiques (Verre / ITO / PEDOT:PSS / P3HT:PC60BM (1:1) / Cathode) et des conditions opératoires utilisées pendant ces études (HR : humidité relative ; BAG : boîte à gants)85
- Tableau IV.3. La comparaison des paramètres photovoltaïques.....96

Liste des abréviations

Notions physiques :

S-C : Semi-conducteur

BC : Bande de conduction

BV : Bande de valance

HOMO :Orbitale moléculaire occupée la plus élevée (Highest Occupied Molecular Orbital)

LUMO :Orbitale moléculaire inoccupée la plus basse(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

J_{cc} : Densité de courant de en court circuit

R_s : résistance série

R_{sh} : résistance shunt

R :Résistance

FF :Facteur de forme

SR : Réponse spectrale

η:Rendement en puissance

P :Puissance

T :Température

μ :Mobilité des porteurs

e⁻ : électron

h⁺ : trou

e :Charge de l'électron

E :Champ électrique

k :Constante de Boltzmann

h : Constante de Planck

ν :Fréquence des photons incidents

XPS :Spectroscopie de photoémission

AFM :Spectroscopie à force atomique

SEC : Chromatographie d'Exclusion Sterique

IP :Potentiel d'ionisation

χ :Affinité électronique

ϕ : Travail de sortie

E_g :Energie de la bande interdite (gap)

E_C : Energie de bande de conduction

E_V :Energie de bande de valence

E_F : Energie du Niveau de Fermi

E_0 :Energie du niveau de vide

E_l :Energie de liaison d'un électron

N_v :Niveau du vide

m :Métal

ϕ :Flux lumineux

α :Coefficient d'absorption

λ :Longueur d'onde

θ : angle

L_d :Longueur de diffusion des excitons

I :Courant

I_{CC} :Courant de court-circuit

J :Densité de courant

V :Tension

V_{CO} : Tension à circuit ouvert

V_d :Tension de diffusion

IQE : rendement quantique interne (internal quantum efficiency)

η_{EQE} : Le rendement quantique externe

D_o : la densité optique

T : La transmission

Composé chimiques :

PPV : poly (p-phénylène vinylène)

PPP : poly paraphénylène

PA : ppolycétylène

MDMO-PPV: Poly[2-methoxy-5-(3'-7'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phénylène vinylène]

MEH-PPV: Poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phénylène vinylène]

P3OT: Poly(3-octylthiophène)

P3DDT: Poly(3-didokylthiophène).

C₆₀ :fullérène

PT : Polythiophène

PF : Polyfluorène

P3HT : poly(3-hexylthiophène)

PEDOT : poly(3,4-éthylènedioxythiophène)

PCPDTBT : (Poly[2,6-(4,4-dialkyl-4H-cyclopenta[2,1-b; 3,4-b']dithiophene)-alt-4,7-(2,1,3 benzothiadiazole)])

C₇₀-PCBM :([6,6]-phenyl-C₇₁-butyric acid methyl ester)

ITO : Indium Tin Oxyd

AL : aluminium

TiO₂ : Dioxyde de Titane

LiF : Fluorure de cuivre

PV : Photovoltaïque

ITO : Oxyde d'indium et d'étain

D : Donneur

A : Accepteur

S : singulet

T : triplets

INTRODUCTION

L'énergie solaire est l'énergie renouvelable par excellence. Respectueuse de l'environnement, elle présente de nombreux avantages spécifiques en raison notamment de l'épuisement prévisible des ressources d'énergies fossiles et l'accroissement des problèmes liés à la dégradation de l'environnement. Elle permet de produire de l'électricité par transformation du rayonnement solaire grâce à des cellules solaires, reliées entre-elles pour former un module solaire photovoltaïque.

Au cours des deux dernières décades, des efforts de recherche importants ont été développés dans le monde pour réaliser des cellules solaires, essentiellement à base de silicium, produisant le kilowattheure à un prix concurrentiel par rapport aux autres sources d'énergie (pétrolière, nucléaire...). Aujourd'hui le prix élevé des matériaux utilisés et des technologies mises en œuvre limite la commercialisation de ces convertisseurs à quelques domaines particuliers. C'est pour cela que l'industrie s'intéresse aux matériaux organiques "les polymères".qui présentent des propriétés similaires aux semi-conducteurs inorganiques telles que la conduction par les électrons et les trous, ainsi que la présence d'une bande interdite. Ces matériaux ont donné naissance à l'électronique organique qui apparaît comme une solution alternative pour produire des cellules solaires à faible coût et les rendre compétitives sur le marché de l'électricité. Ces cellules ne sont pas jusqu'à présent, commercialisées à cause de leur faible rendement de conversion en puissance et leur faible durée de vie. Cependant l'immense choix dans la composition chimique et la structure des couches d'une part, et l'avancement des techniques de croissance d'autre part, assurent une continuité du développement de ces dispositifs.

Les cellules organiques ont fait l'objet d'énormes progrès. Ceci vient du fait qu'elles présentent plusieurs avantages non négligeables à l'heure actuelle. De nombreux laboratoires tentent d'améliorer leurs performances. Ces dispositifs devraient permettre à brève échéance d'obtenir des cellules solaires à faibles coûts du fait que les procédés utilisés sont à basses températures et les cellules ainsi réalisées sont flexibles. Parmi les améliorations à apporter à celles-ci, on peut citer l'augmentation de leurs durées de vie qu'est de 25000 heure, et de leurs rendements qui est de 5 à 7% au maximum contre 10 à 30% pour le silicium.

Notre travail est structuré de la façon suivante :

Dans le premier chapitre, nous avons présenté un état de l'art sur les polymères en général et plus particulièrement les polymères organiques conjugués qui sont la base des cellules solaires organiques.

Le deuxième chapitre, est consacré à l'étude des cellules à base de polymères conjugués .

Le troisième chapitre, quand à lui, est consacré à l'étude des paramètres intrinsèques influençant le rendement de ces cellules (OPVs) et proposer en même temps les solutions (nouvelles structures) pour cette amélioration du rendement.

Dans le dernier chapitre, nous avons étudié les paramètres extrinsèques influant sur la durée de vie et la stabilité de ces dispositifs et les phénomènes de dégradation de ces cellules, des solutions sont présentés à la fin de ce chapitre.

Enfin, nous terminerons notre travail par une conclusion sur les possibilités d'atteindre des rendements convenables avec une durée de vie et une stabilité des cellules adéquate.

L'emploi des polymères conjugués comme matériaux de base pour la réalisation des cellules solaires est relativement récent. Leurs propriétés sont très différentes de celles des matériaux semi-conducteurs inorganiques tels que le silicium. Il est donc important de connaître leurs caractéristiques afin de leur assurer des applications adéquates dans les cellules photovoltaïques.

Dans ce premier chapitre, nous allons décrire tout d'abord, les semi-conducteurs organiques puis donner quelques types de ces matériaux organiques et finalement leurs applications.

I. Définition d'un polymère

Un polymère est une macromolécule, organique ou non organique, constituée de l'enchaînement répété d'un même motif appelé **monomère**, tous reliés entre eux par des liaisons dites « covalentes ». Ces chaînes sont principalement constituées d'**atomes de carbone** sur lesquels sont fixés des éléments comme l'hydrogène ou l'oxygène, d'autres éléments peuvent intervenir dans la composition de la chaîne (le chlore l'azote ou le fluor).

Il existe deux types de polymères :

- les homopolymères
- les copolymères

Les homopolymères sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité de répétition contrairement aux copolymères qui sont constitués par plusieurs unités différentes.

Tout monomère comporte au minimum deux sites réactifs (Figure I.1).

Exemple : cas de l'éthylène :

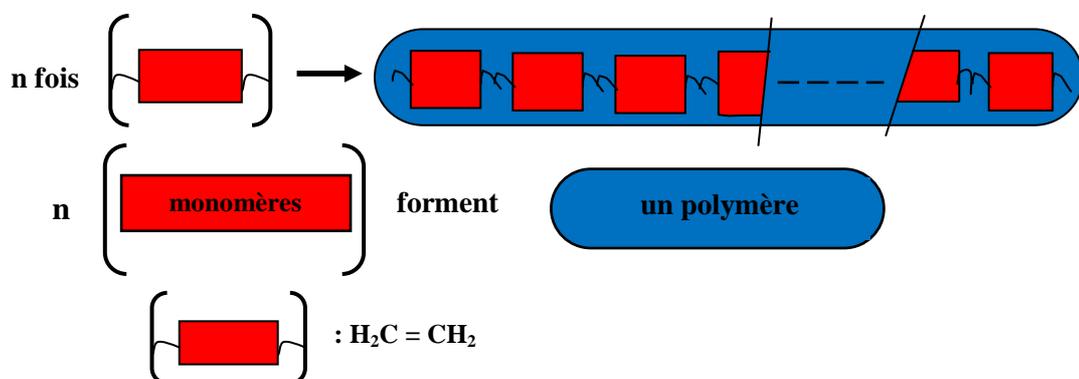


Figure I.1. Formation d'un polymère à partir d'un monomère.

I.1. Les polymères conjugués (semi-conducteurs)

La plupart des matériaux polymères connus à ce jour se comportent comme des isolants électriques dans les molécules organiques ne contenant que des liaisons simples, les électrons de valence des différents atomes sont associés deux par deux dans des liaisons stables entre les atomes (liaisons σ), et ne peuvent pas se déplacer. Une catégorie particulière de polymères, connus sous le nom de polymères conjugués, présente des comportements électriques très différents.

Ces matériaux sont en passe de s'imposer comme les matériaux clefs de l'électronique à faible coût. Ils trouvent leurs applications dans des composants tels que les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs), les cellules photovoltaïques organiques (OPVs), les transistors à effet de champ organiques (OFETS), ... etc.

Les cellules photovoltaïques organiques sont quant à elles prometteuses pour la production de l'énergie à bas coût contrairement aux cellules à base de silicium.

Historique

Longtemps, les polymères ont été considérés comme des plastiques isolants. Jusqu'à la fin des années 1970, où trois scientifiques de renom Heeger, Mac Diarmid et Shirakawa (Prix Nobel de chimie en 2000) [1] ont découvert qu'un polymère, le polyacétylène, pouvait être rendu conducteur presque comme un métal : les films de polyacétylène devenaient 10^9 fois plus conducteurs après une exposition à des vapeurs d'iode [2], de chlore ou de brome qu'ils ne l'étaient à l'origine. Cette découverte a attiré l'attention de nombreux autres scientifiques sur d'autres polymères tels que le Polyacétylène, la Polyaniline, le Polypyrrole et les Polythiophènes, qui présentent l'avantage d'être chimiquement plus stables que le polyacétylène au contact de l'air. Puis au début des années 90, des propriétés électroluminescentes d'un polymère conjugué, le PPV (poly-para-phénylène-vinylène) fut le coup d'envoi d'une activité de recherche très importante dans le domaine des semi-conducteurs organiques.

I.1.1. Définition des polymères conjugués

On définit un système conjugué comme un système présentant une alternance de liaisons carbone simples (σ) et liaisons doubles (σ, π) (figure I.2). Si l'on parle en termes d'orbitales atomiques, c'est l'hybridation des orbitales $2p_z$ du carbone (perpendiculaires à la liaison plane σ) qui forme la liaison π . Les électrons π sont beaucoup moins localisés que les électrons liés à la liaison σ . La molécule ainsi constituée possède donc un nuage d'électrons délocalisés et répartis le long de sa chaîne carbonée.

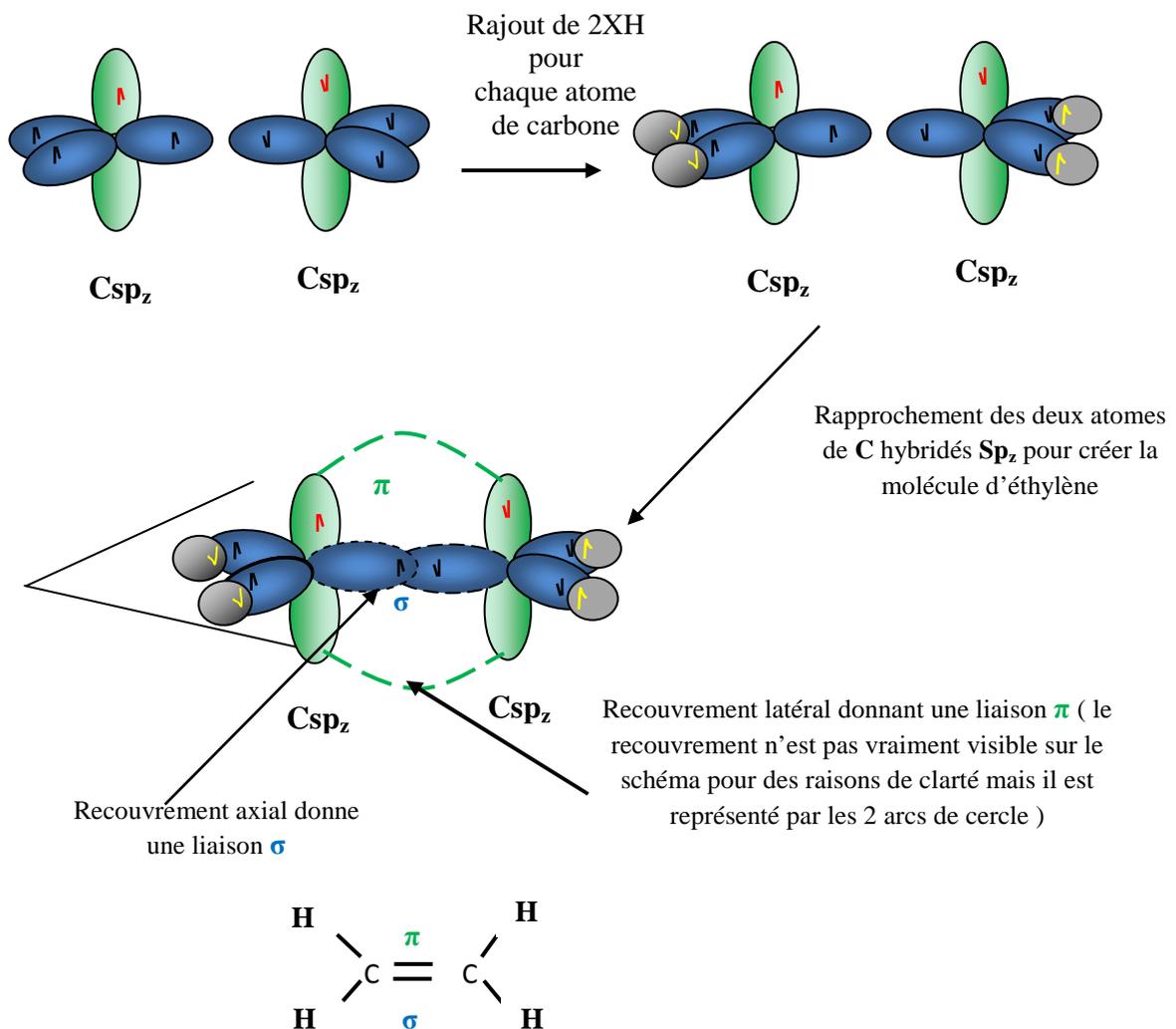


Figure I.2. Le recouvrement de deux orbitales sp^2 crée une liaison forte σ , le recouvrement des orbitales $2p_z$ crée les orbitales π et π^* [3].

I.2. Structure électronique des polymères

Lorsque deux orbitales atomiques s'associent, elles donnent naissance à une orbitale moléculaire. Celle-ci peut avoir deux niveaux d'énergie. Dans le cas de la liaison π , l'orbitale de plus basse énergie est dite liante π formant la bande de valence ou niveaux **HOMO** (Highest Occupied Molecular Orbital) alors que celle de plus haute énergie est dite anti-liante π^* formant la bande de conduction ou niveaux **LUMO** (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) [4].

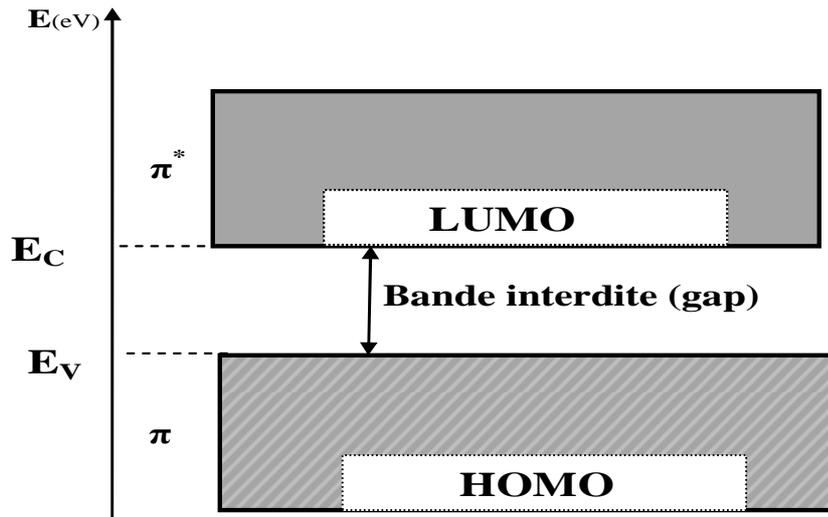


Figure I.3. Structure de bande d'un polymère conjugué [4].

- **Remarque**

1. Dans un polymère conjugué :

- la liaison σ est très forte afin de maintenir la molécule intacte même en cas de présence d'un électron ou d'un trou dans la liaison π (état excité). En effet, un état excité affaiblit le lien π et la molécule se scinderait sans la présence de la liaison σ [5].
- les orbitales π de molécules voisines doivent se chevaucher afin de permettre le déplacement des électrons et des trous entre les molécules.

2. Le gap d'un polymère conjugué est typiquement compris entre 1.5 et 3 eV [2]. Ceci implique qu'un polymère conjugué absorbe (ou émet) la lumière dans le domaine du visible.

I.3. La longueur de conjugaison d'un polymère

La longueur de conjugaison se traduit par l'augmentation du nombre de motifs conjugués dans la chaîne. Plus la longueur de conjugaison est grande plus le gap entre HOMO et LUMO diminue.

La figure ci-dessous décrit qualitativement le cas simple du polyacétylène qui est l'archétype du polymère conjugué. Cependant, un raisonnement similaire est valable pour des structures plus complexes comme le poly-para-phénylène-vinylène (PPV).

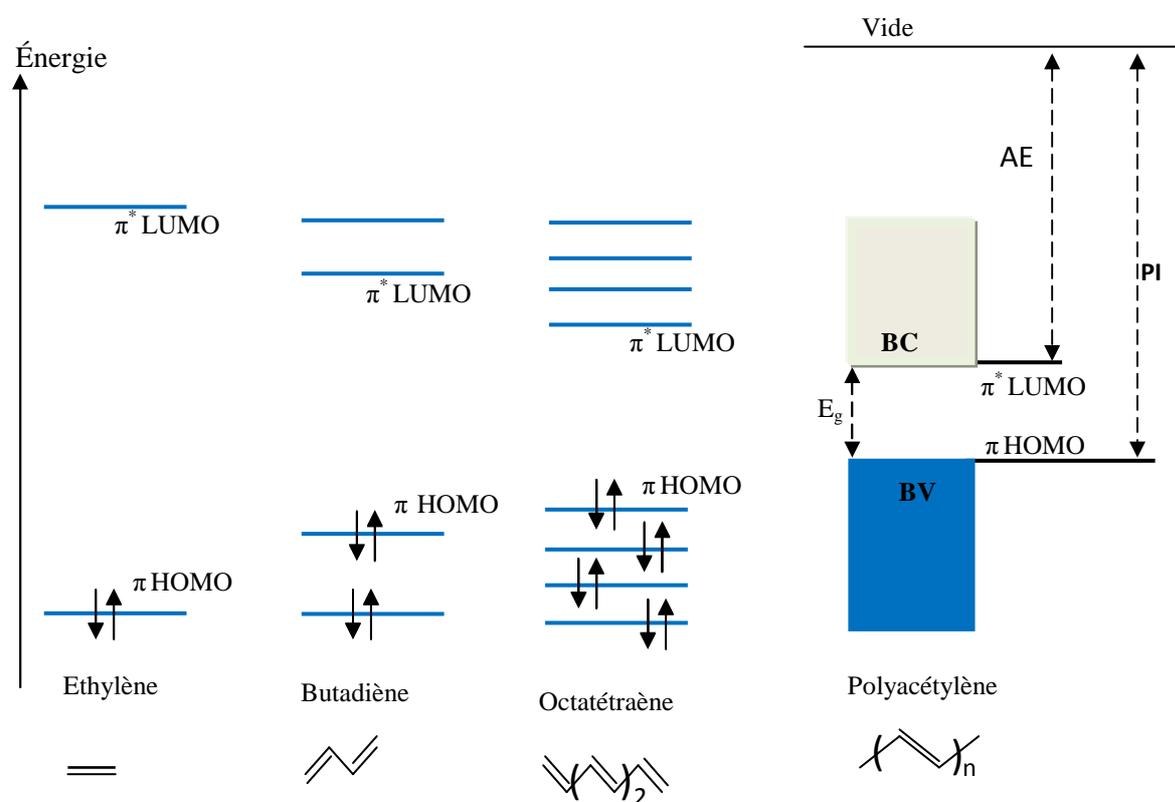


Figure I.4. Diagramme d'énergie des orbitales moléculaires π obtenu suite à l'augmentation de la conjugaison [6].

La zone comprise entre la BV et la BC est appelée bande interdite ou « gap » en anglais. Elle est caractérisée par sa largeur notée E_g . On peut la définir aussi comme la différence entre le potentiel d'ionisation (PI) (l'énergie nécessaire pour céder un électron depuis le niveau HOMO) et l'affinité électronique (AE) (l'énergie nécessaire pour l'acceptation d'un électron dans le niveau LUMO).

D'après ce modèle dit "**de bandes**", il est donc possible de mettre en évidence la structure électronique d'un matériau et ainsi, de faire une distinction qualitative entre les isolants et les semi-conducteurs.

- Les **isolants** possèdent une structure de bandes similaire à celle des semi-conducteurs mais la largeur de la bande interdite est trop importante (supérieure à 4 eV) pour permettre le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction.
- Les **semi-conducteurs** intrinsèques ont une bande interdite comprise entre 0 et environ 2 à 3 eV. Lorsque les porteurs de charge ne sont soumis à aucune excitation thermique ($T = 0^\circ\text{C}$), optique ou électrique, leur bande de valence est complètement remplie et leur bande de conduction est vide.

Le tableau suivant présente la différence entre semi-conducteurs inorganiques et organiques :

Semi-conducteur inorganiques	Semi-conducteurs organique
Excitation \longrightarrow e^-/h^+ libres	Excitation \longrightarrow excitons liés
Dopage par impuretés	Dopage par réaction d'oxydoréduction ou injection via un champ électrique
Grande mobilité des charges	Faible mobilité des charges
Gap $\approx 1\text{eV}$ (pour les éléments simples)	Gap entre 1,5 et 3 eV [2]
Dépôt sur substrat rigide (ex : le verre)	Dépôt sur substrat souple (ex : tissu, polymère flexible).

Tableau I.1. Différences entre Semi-conducteur inorganique et Semi-conducteur organique.

La plupart des polymères conjugués se situent à la frontière entre les isolants et les semi-conducteurs (Tableau I.2).

Polymères conjugués	Bande interdite (eV)
<i>trans</i> -polyacétylène (PA)	1,4-1,5
polythiophène (PT)	2,0-2,1
poly(<i>p</i> -phénylène) (PPP)	2,7
poly(<i>p</i> -phénylènevinylène) (PPV)	2,5
polypyrrole (PPy)	3,2
poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT)	1,6

Tableau I.2. Valeurs des bandes interdites de certains polymères conjugués[7].

La conjugaison entraîne également l'existence de deux formules mésomères extrêmes :

- qui peuvent être équivalentes d'un point de vue de stabilité thermodynamique et ce système est alors dit dégénéré. C'est le cas du *trans*-polyacétylène (Figure I.5).

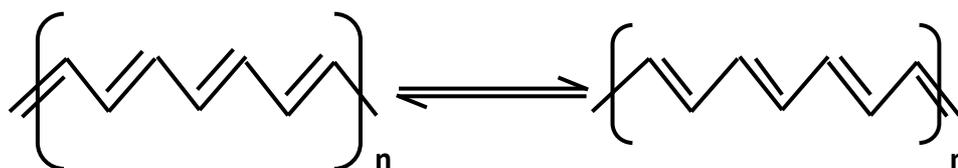


Figure I.5. Formes mésomères du polyacétylène.

- d'énergies différentes et ce système est alors dit non-dégénéré. La plupart des polymères conjugués présentent en effet deux formes résonantes : la forme fondamentale aromatique et la forme quinonique qui est la moins stable énergétiquement (Figure I.6).

L'étendue de la déformation résulte d'un équilibre entre le gain d'énergie dû au potentiel d'ionisation plus faible et l'énergie supplémentaire qui demande chaque monomère

quinoléique dans le segment déformé. La déformation est généralement limitée à 3-4 monomères.

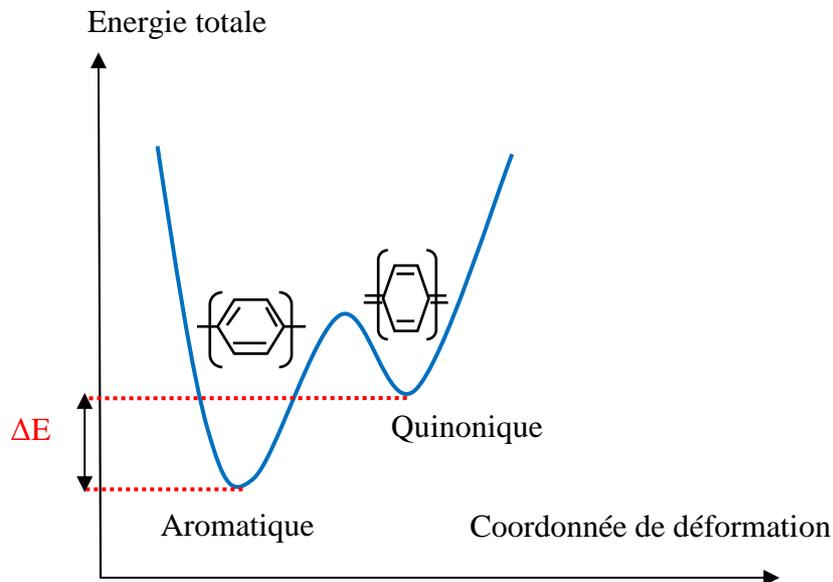


Figure I.6. Formes mésomères du polythiophène [6].

I.4. Le dopage des polymères (aspect conducteur)

Les polymères conjugués sont des semi-conducteurs. Ils peuvent être rendus conducteurs par l'introduction de charges sur leurs chaînes, c'est à dire en modifiant le système d'électrons π . Ce processus est appelé dopage.

Le terme dopage a été étendu aux polymères conducteurs (conjugués) puisque c'est lors de l'introduction d'impuretés, qu'ils passent de l'état semi-conducteurs (neutre) à l'état conducteur.

Il existe différentes méthodes de dopage :

- dopage chimique : une opération d'oxydo- réduction.
- Injection des porteurs via un champ électrique.
- dopage électrochimique.

- **Dopage chimique**

Doper un polymère conjugué consiste généralement à donner (réduire) ou extraire (oxyder) à celui-ci des électrons. Ce mécanisme entraîne la modification de la structure de la molécule (la géométrie) et même la modification des propriétés électroniques (la conductivité) et optique (la couleur) des polymères.

- **Injection de porteurs via un champ électrique**

Dans cette technique, le polymère est positionné entre deux électrodes métalliques alimentées par une tension : lorsque la bande de conduction du métal est suffisamment proche de celle du polymère le passage d'électrons sera possible grâce au champ électrique entre les deux électrodes, et lorsque la bande de valence du métal est suffisamment proche de celle du polymère c'est le passage des trous qui sera possible.

- **Le dopage électrochimique**

Ici, le polymère à doper est placé sur une électrode métallique et plongé dans une solution organique. L'application d'une tension entre cette électrode et l'électrode de référence (Li, Pt), entraîne par passage du courant, l'ionisation du polymère et par conséquent, son dopage. Ce type de dopage est plus homogène et plus facilement contrôlable que le dopage chimique.

De plus, il peut permettre le dépôt d'un film mince de polymère dopé ou non sur une électrode métallique.

I.5. Mécanisme de conduction dans les polymères conjugués

Les polymères diffèrent des matériaux classiques par la nature des porteurs de charge, qui ne sont pas des électrons ou des trous délocalisés mais des quasi-particules. Sous certaines conditions ces quasi-particules peuvent se déplacer librement dans les matériaux polymères, sous forme de solitons, polarons et bipolarons.

I.5.1. Les polarons et bipolarons

Le **polaron** (ou ion radical) est une charge positive ou négative, unique associée à une déformation locale de la chaîne polymère qui passe de la forme aromatique à la forme quinonique. Le polaron est localisé sur un nombre fini d'unités de répétition. Il présente une relation spin-charge différente de celle du soliton ; il est à la fois un porteur de charge (valeur $\pm e$) et un porteur de spin (valeur $\frac{1}{2}$). Le déplacement (cohérent ou par sauts) des polarons le long du squelette de la chaîne (contribution intramoléculaire) ou entre chaînes (contribution intermoléculaire) contribue au transport électronique dans le matériau. En enlevant (ou rajoutant) un électron supplémentaire au polaron existant, une nouvelle espèce peut se créer, le **bipolaron** dans lequel deux charges sont accommodées dans la même déformation locale de la chaîne. Le bipolaron est un dication (ou dianion) et possède un spin nul. Un exemple de dopage **p** du polythiophène est représenté dans la (Figure I.7 a) [7].

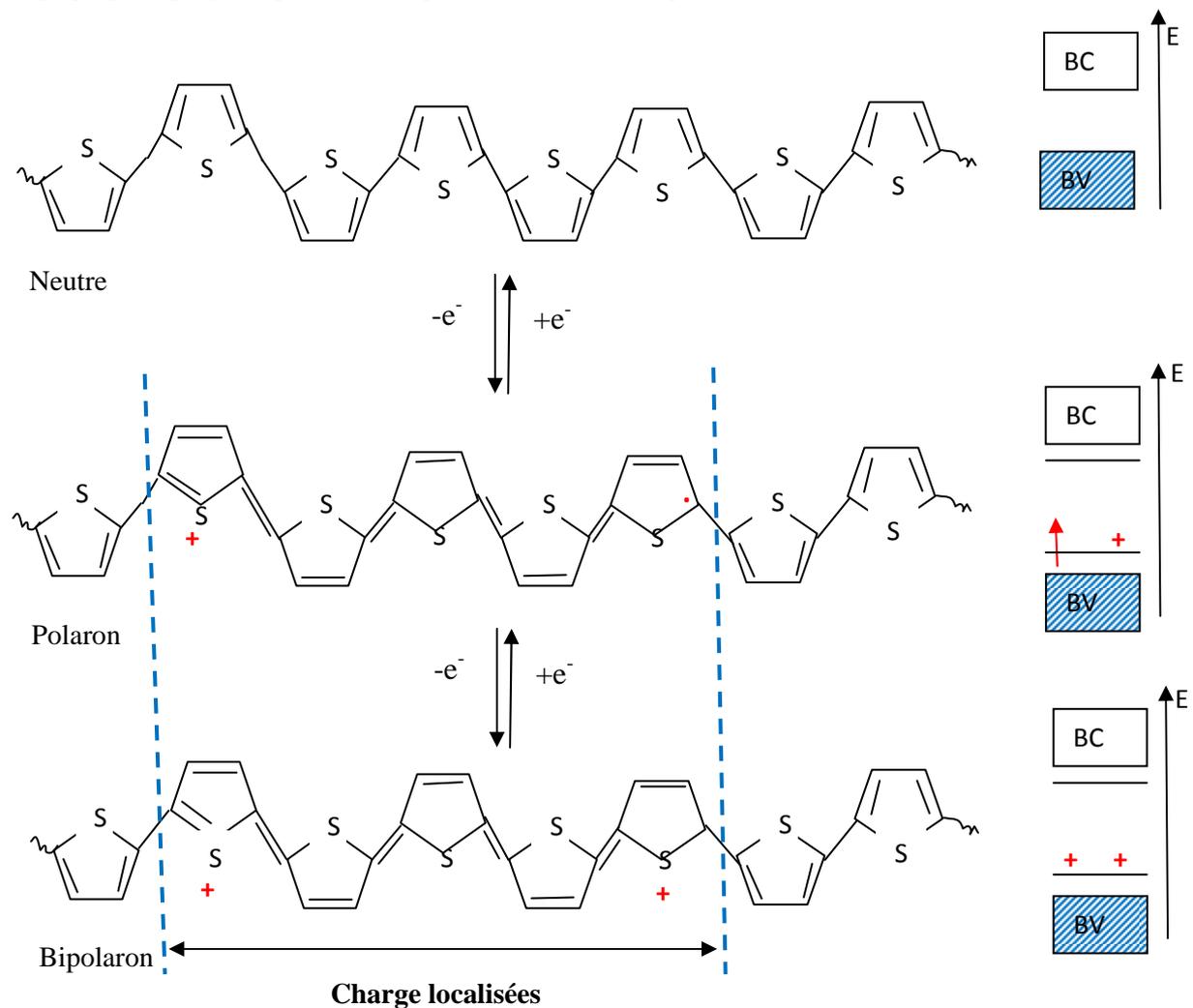


Figure I.7 a. Dopage p du polythiophène.

Finalement, les porteurs de charges permettent le transport électronique au sein de ces matériaux. A fort taux de dopage, il existe un recouvrement des états polaroniques et/ou bipolaroniques, si bien que les défauts chargés peuvent se déplacer le long des chaînes polymères. Par conséquent, en fonction de la nature et du taux de dopage, il est possible d'observer des transitions isolant-conducteur voire dans certains cas isolant-métal. Les conductivités des principaux polymères conjugués à l'état neutre et à différents taux de dopage sont données dans la (Figure I.7 b) et comparées à celles des matériaux références.

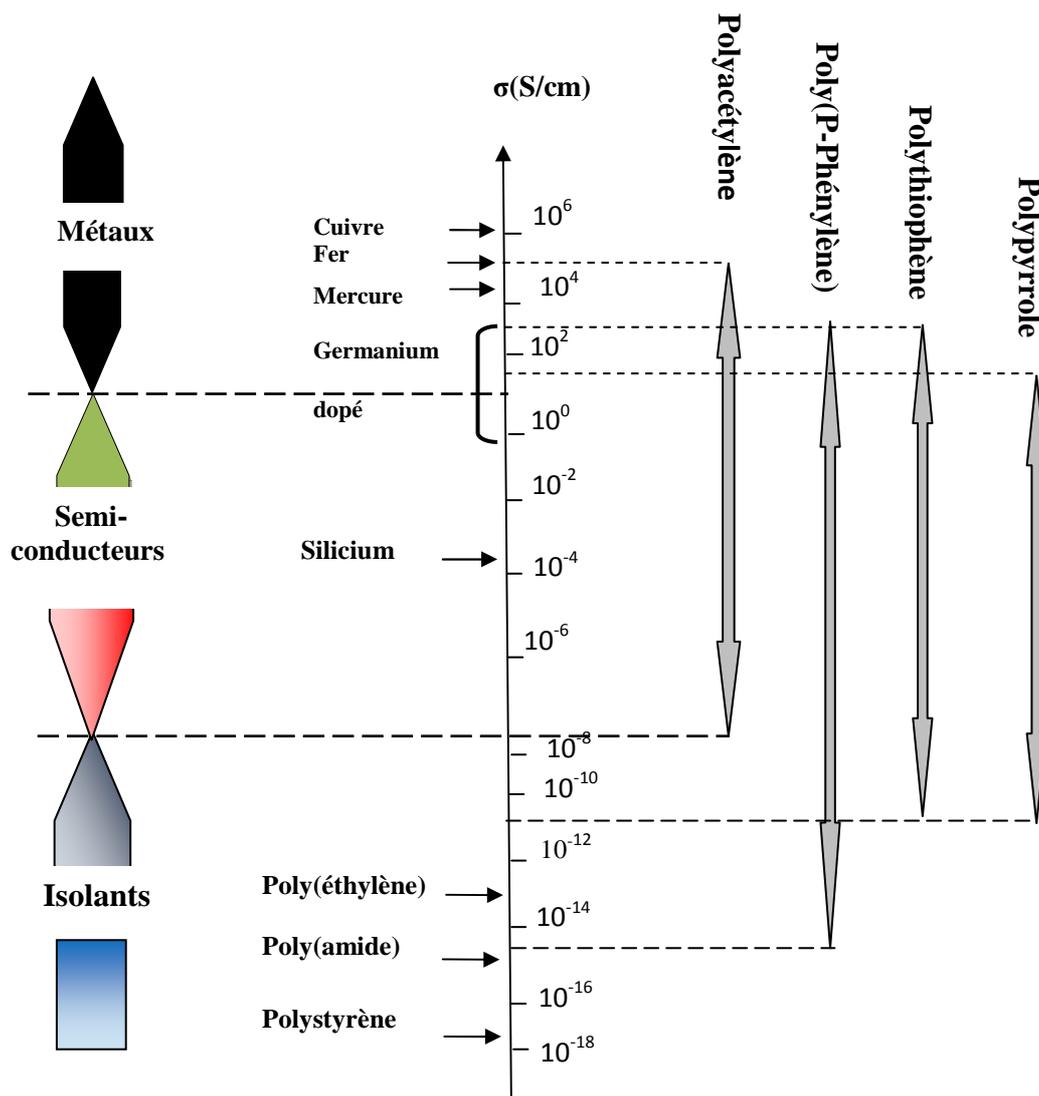


Figure I.7 b. Conductivités électroniques de polymères conjugués à des divers taux de dopage [8].

I.5.2. Les solitons

Cette espèce dite soliton chargé apparaît lors du dopage des systèmes à l'état fondamental dégénéré (Figure I.8).

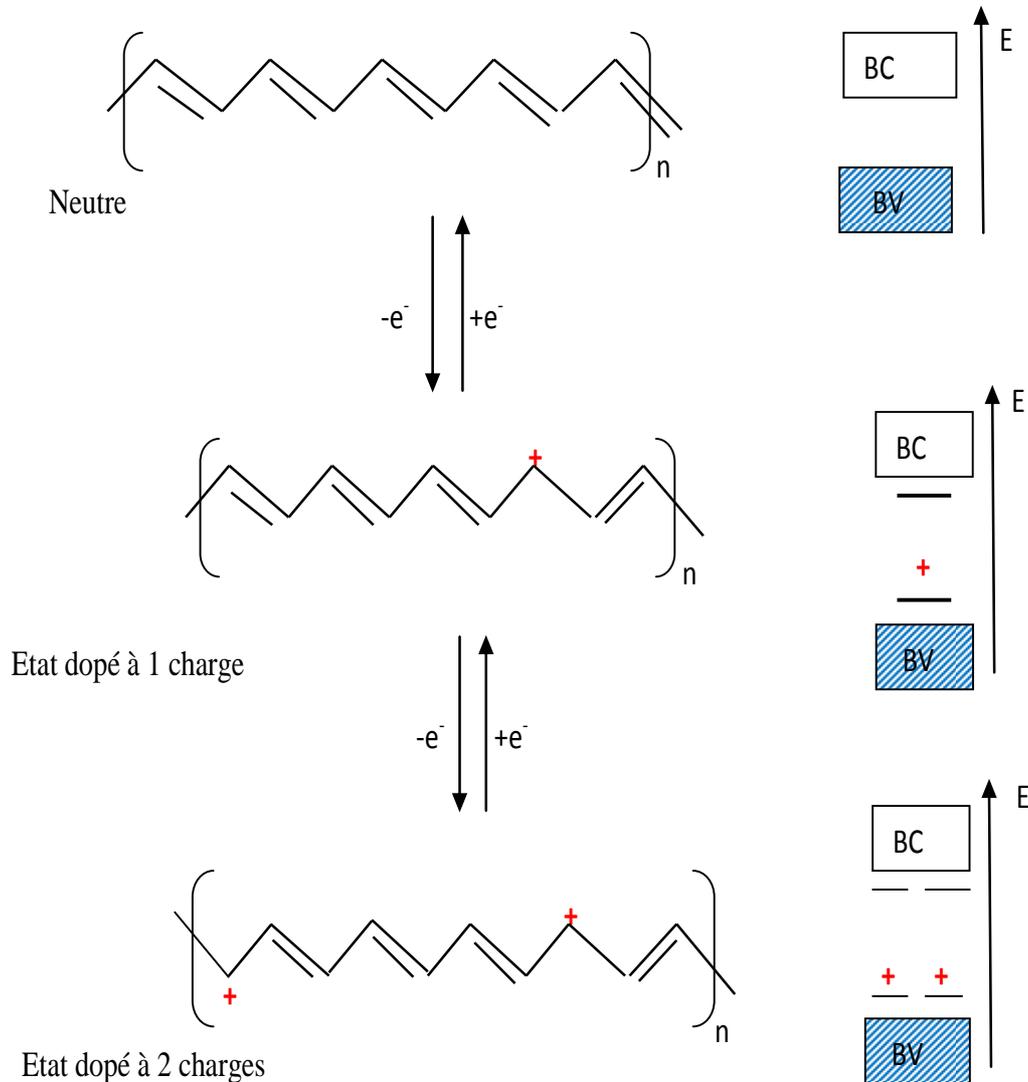


Figure I.8. Dopage du polyacétylène [7].

Le soliton se présente comme un défaut séparant deux parties de la chaîne présentant une phase inverse de l'alternance des simples et doubles liaisons. Le soliton chargé possède une charge $\pm e$ avec un spin nul alors que le soliton neutre ($q = 0$) possède un spin $S = 1/2$. Les solitons assurant le transport électronique peuvent former à fort taux de dopage une bande de solitons.

I.6. Le transport de charge

Le mécanisme de transport dans les polymères, procéder par sauts (hopping) des porteurs de charges d'un état localisé à un autre plutôt que par propagation cohérente des électrons et des trous dans le réseau cristallin. Le terme hopping en fait est le franchissement des barrières de potentiel par effet tunnel, assisté par des phonons Ce processus peut être limité par deux facteurs : la distance séparant les deux sites R et l'écart énergétique entre les deux sites $E_i - E_j$.

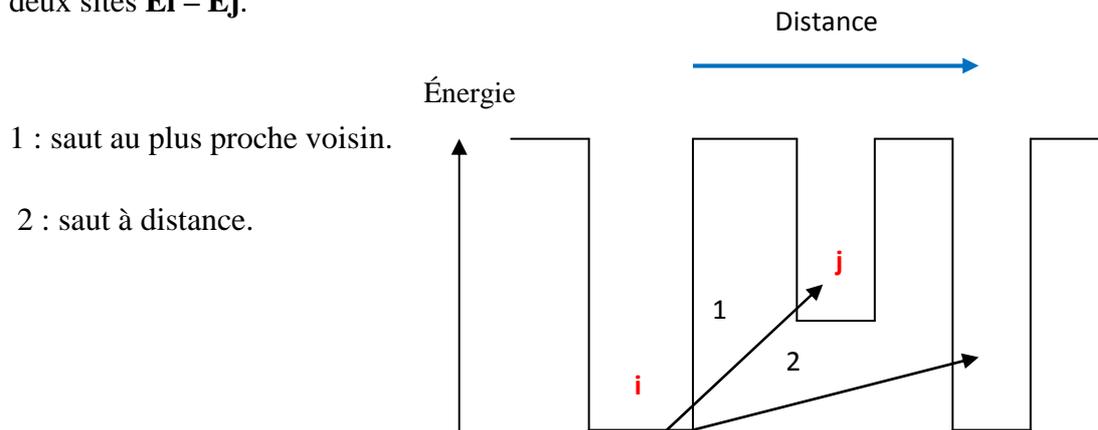


Figure I.9. a. Représentation schématique du mécanisme de conduction par états localisés [9].

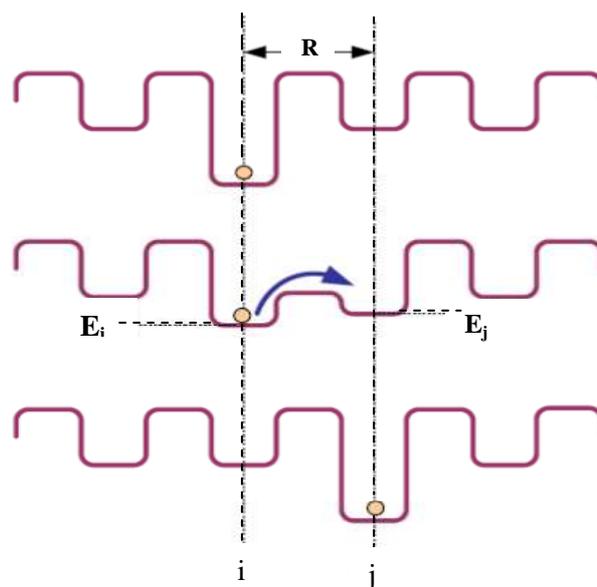


Figure I.9. b. Mécanisme de transport par saut (hopping).

La vitesse de saut inter-sites est donnée par [10] :

$$\gamma = \gamma_0 f(E_i) [1 - f(E_j)] \exp \left[\frac{E_i - E_j}{kT} \right] \exp \left[\frac{-2R_{ij}}{a} \right] \quad (\text{I.1})$$

$f(E_i)$: probabilité d'avoir une charge dans le site i

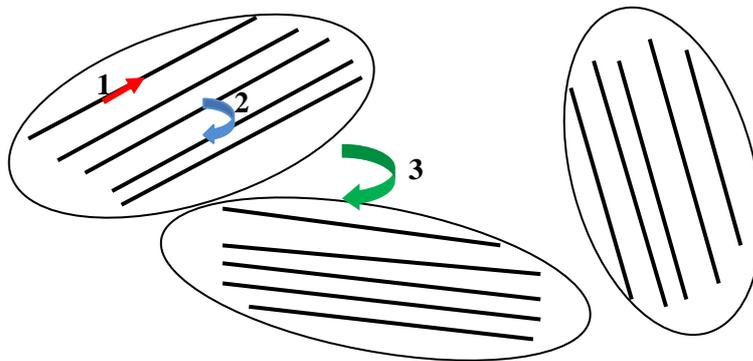
$[1 - f(E_j)]$: probabilité de n'avoir aucune charge dans le site j

$\exp \left[\frac{E_i - E_j}{kT} \right]$: probabilité de passer de i vers j

γ_0 : constante représentant le couplage charge-phonon et de la densité d'états des phonon [10]

Dans les polymères conjugués, on rencontre principalement trois types de transport :

- Le transport intramoléculaire (intra-chaîne) c'est-à-dire le long d'une même chaîne polymère.
- Le transport intermoléculaire (inter-chaîne) : la proximité des chaînes de polymère peut également entraîner le chevauchement d'orbitales $2P_x$ appartenant à deux chaînes de polymères différentes, ce qui permet à l'électron de changer de chaîne.
- Et enfin le transport entre cristallites.



1: le long de la chaîne de polymère (transport intra-chaîne)

2: saut inter-chaînes (transport inter-chaînes)

3: saut entre cristallites

Figure I.10. Transport dans les polymères [2].

- **La mobilité des porteurs dans les matériaux organiques conjugués**

Le transport des charges est caractérisé par la valeur de la mobilité μ , qui est définie comme le rapport entre la vitesse moyenne et le champ électrique appliqué. De nombreuses investigations menées sur les matériaux organiques montrent que la mobilité est dépendante de la température et du champ électrique.

$$\langle V \rangle = \mu E \rightarrow \mu = \frac{\langle V \rangle}{E} \left(\text{cm}^2 / \text{V.s} \right) \quad (\text{I.2})$$

μ : la mobilité.

$\langle V \rangle$: vitesse moyenne.

E : le champ électrique.

I.7. Panorama des matériaux utilisés dans le domaine photovoltaïque organique

Vu la variété des polymères conjugués (différentes familles et dérivés), plusieurs d'entre eux ont été étudiés ainsi que « les petites molécules » (Figure I.11) significatives dans le domaine des photovoltaïques organiques. Pour les matériaux organiques qui ne sont que rarement dopés, la nature donneuse ou accepteuse n'est pas déterminée par rapport à un dopant. Elle se détermine par rapport à l'échelle d'électronégativité des matériaux considérés.

Les semi-conducteurs organiques donneurs d'électrons se caractérisent par une faible affinité électronique et les semi-conducteurs organiques accepteurs d'électrons se caractérisent par une forte affinité électronique. Dans les cellules solaires photovoltaïques, nous parlerons des semi-conducteurs donneurs d'électrons et de semi-conducteurs accepteurs d'électrons.

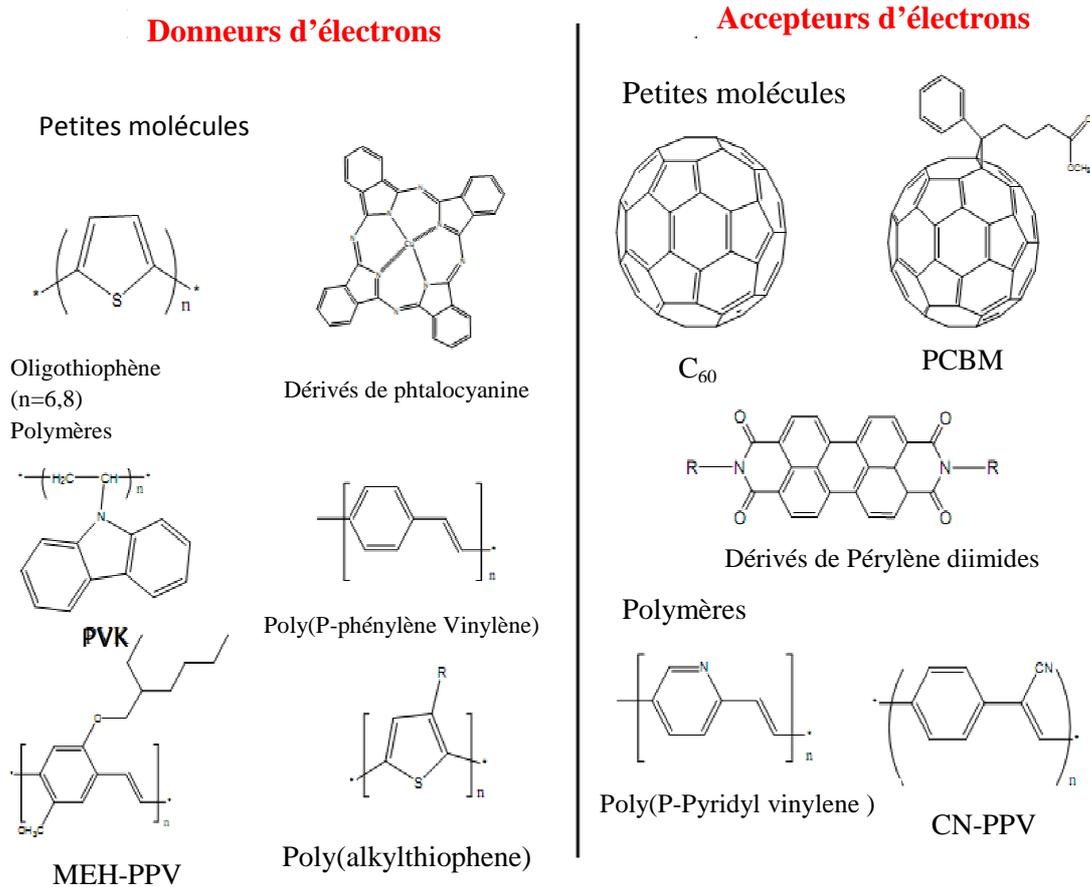


Figure I.11. Structure de donneurs et accepteurs utilisés dans les cellules photovoltaïques.

I.8. Avantages et inconvénients de ces matériaux dans l'électronique

1. Avantages

L'électronique organique présente de nombreux avantages :

- Faible coût.
- Composants souples.
- Le caractère modulaire des panneaux photovoltaïques permet un montage simple et adaptable à des besoins énergétiques divers. Les systèmes peuvent être dimensionnés pour des applications de puissances allant du milliwatt au Mégawatt
- Leurs coûts de fonctionnement sont très faibles vu les entretiens réduits et ils ne nécessitent ni combustible, ni transport, ni personnel hautement spécialisé.
- Enfin, la technologie photovoltaïque organique présente des qualités sur le plan écologique car le produit fini est non polluant, silencieux et n'entraîne aucune

perturbation du milieu, si ce n'est par l'occupation de l'espace pour les installations de grandes dimensions.

2. Inconvénients

- Faible durée de vie.
- Faible rendements.
- Instabilité dans le temps une cellule solaire doit être capable de produire de l'électricité pendant vingt ans au moins dans baisse de rendement significatif.

I.9. Application des polymères conjugués

Les polymères conducteurs constituent aujourd'hui un domaine de recherche et d'innovation important au sein des nouvelles technologies. Ils sont utilisés à grande échelle dans de nombreuses applications, pouvant être très variées. Les écrans organiques sont déjà commercialisés et leur conception simple, volume réduit et fortes performances ont permis de pénétrer rapidement le marché dominé actuellement par la technologie des cristaux liquides.

De plus, les cellules photovoltaïques organiques(OPV) qui seront étudiées en détail dans le prochain chapitre, souples avec de petites sources d'alimentation portatives, pourraient offrir une solution opportune aux préoccupations énergétiques mondiales [11]. Parmi les nouvelles applications des technologies de semi-conducteurs organiques, on trouve:

- Afficheurs plats de grandes dimensions (téléviseurs, panneaux d'affichage)



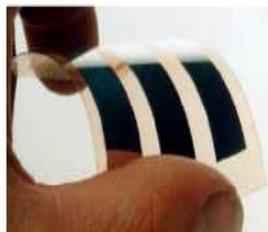
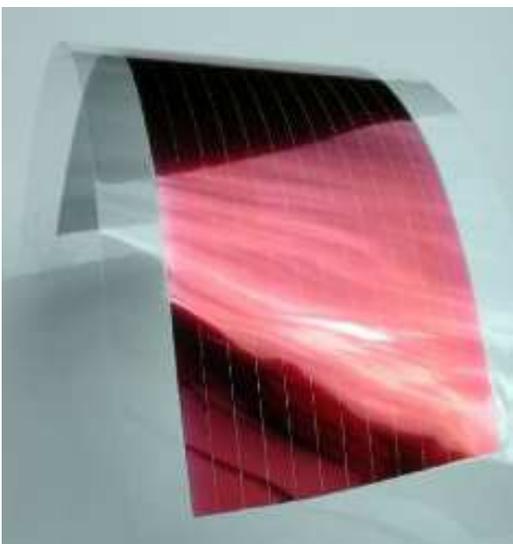
- Ordinateurs portables et assistants numériques personnels



- Téléphones cellulaires, caméras numériques



- Piles solaires organiques



L'intérêt de la filière organique dans l'application des cellules photovoltaïques est qu'elles sont prometteuses pour la production d'énergie à bas coût. Elles peuvent être aisément fabriquées et manipulées sur des substrats flexibles et de grandes surfaces, ce qui n'est pas le cas des cellules solaires traditionnelles à base de silicium.

Dans ce chapitre nous détaillerons le principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques, leur architecture ainsi que leurs paramètres caractéristiques.

- **Historique**

L'effet photovoltaïque a été étudié de manière intensive durant les vingt dernières années. En 1839, Antoine Becquerel [12] a découvert l'effet photovoltaïque en mesurant un photo-courant délivré par des électrodes en platine (couvertes de bromure d'argent ou de chlorure d'argent) illuminées dans un soluté.

L'anthracène était le premier composé organique dans lequel la photoconductivité a été observée par Pochettino [13] en 1906 et par Volmer [14] en 1913. Vers la fin des années 50, l'utilisation potentielle des matériaux organiques comme photorécepteurs dans des systèmes d'imagerie a été reconnue.

L'intérêt scientifique aussi bien que le potentiel commercial ont conduit à une recherche accrue dans la photoconductivité et les sujets apparentés. Au début des années 60, des propriétés semi-conductrices ont été découvertes dans les colorants usuels, tels que le bleu de méthylène. Plus tard, ces colorants étaient parmi les premiers matériaux organiques révélant un caractère photovoltaïque.

En outre, l'effet photovoltaïque a été observé dans plusieurs molécules biologiques importantes. Aujourd'hui, les chercheurs du domaine arrivent à synthétiser des matériaux organiques plus adéquats à la conversion photovoltaïque dont les polymères conjugués.

I. Cellules solaires organiques

I.1. Définition

Une cellule photovoltaïque organique est un dispositif comprenant une couche active organique (à base de polymères ou de petites molécules) d'une épaisseur de l'ordre de la centaine de **nm**, insérée entre deux électrodes, l'une d'entre elle étant semi-transparente afin de permettre la pénétration de la lumière dans la couche active.

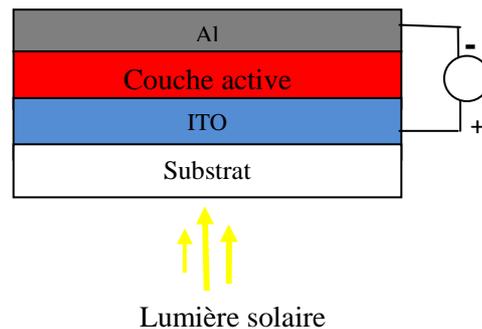


Figure II.1. Schéma général d'une cellule photovoltaïque organique.

Une électrode transparente, généralement d'ITO (anode, oxyde d'indium et d'étain $[(\text{In}_2\text{O}_3)_{90}(\text{SnO}_2)_{10}]$), est déposée sur un substrat transparent comme du verre ou du plastique. Pour la cathode, de l'aluminium est déposé par évaporation sur la couche active qui est composée de deux matériaux, l'un transporteur de trous, l'autre transporteur d'électrons.

II. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique

La conversion de l'énergie solaire en énergie électrique dans les cellules photovoltaïques est basée sur l'effet photovoltaïque. En résumé, il consiste en l'apparition d'une tension aux bornes d'un dispositif due à la génération de charges électriques suite à une excitation de ce matériau, engendrée par l'absorption de photons. Les charges photo-générées diffusent ensuite du matériau vers un circuit électrique extérieur via des électrodes. Ces processus de génération et de transport impliquent l'utilisation de matériaux de type semi-conducteur comme élément de base des cellules photovoltaïques. Ces étapes sont représentées dans la (figure II.2).

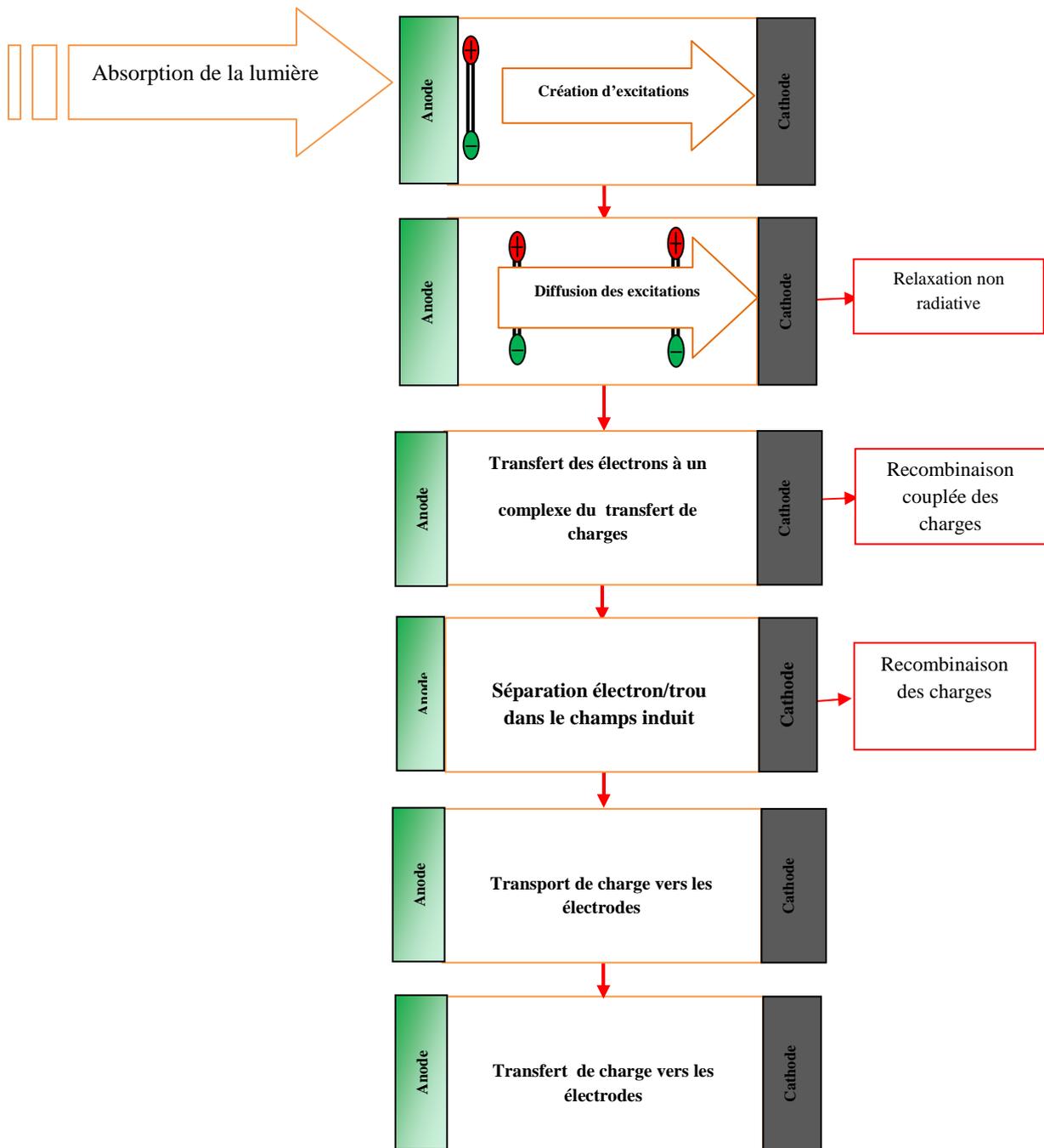


Figure II.2. Les différentes étapes de la conversion photovoltaïque dans une cellule organique [15].

II.1. Absorption des Photons-Génération des excitons

Lors du passage de la lumière dans la couche active de la cellule photovoltaïque, un photon peut être absorbé par cette couche pour produire une paire électron-trou nommée exciton. La création de cet exciton se traduit par la **transition** d'un électron du niveau HOMO vers le niveau LUMO qui entraîne l'apparition d'un trou (dans la HOMO) qui reste **lié** à

l'électron (dans la LUMO) par une **attraction coulombienne**. Cela signifie que l'excitation induite par l'absorption de la lumière ne conduit pas directement à la création de porteurs de charges électriques libres.

Les excitons peuvent être de deux types :

1. les excitons de type Frenkel.
2. les excitons de type Mott-Wannier.

Le premier, proposé par J. Frenkel [16], consiste en un couple électron-trou confiné dans la même unité moléculaire. Dans la seconde approximation 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 [17]. Il est à noter que dans les matériaux organiques, les excitons sont le plus souvent considérés comme étant de type Frenkel. Pour les polymères semi-conducteurs, il existe aussi l'exciton **intra-chaîne** et l'exciton **inter-chaîne**. Le premier terme indique que la charge (paire électron-trou) se localise sur une même chaîne de polymère alors que le dernier indique que la charge se trouve sur différentes chaînes de polymères [18,19].

La représentation de Frenkel pour les excitons est utilisée pour les matériaux organiques. Il décrit l'exciton comme une paire électron-trou fortement liée (~ 1 eV), localisée sur une seule molécule (faible rayon de séparation ~ 1 nm) mais l'excitation peut sauter d'un atome à l'autre.

Les excitons dits de Wannier sont au contraire délocalisés sur plusieurs molécules ou atomes (grand rayon de séparation ~ 10 nm) et sont peu liés (~ 10 meV) [20]. Ce type d'exciton est typique des matériaux inorganiques. Enfin, quand l'énergie de liaison est de valeur intermédiaire et que l'extension de l'exciton est seulement de quelques unités moléculaires, l'exciton est dit de "transfert de charge".

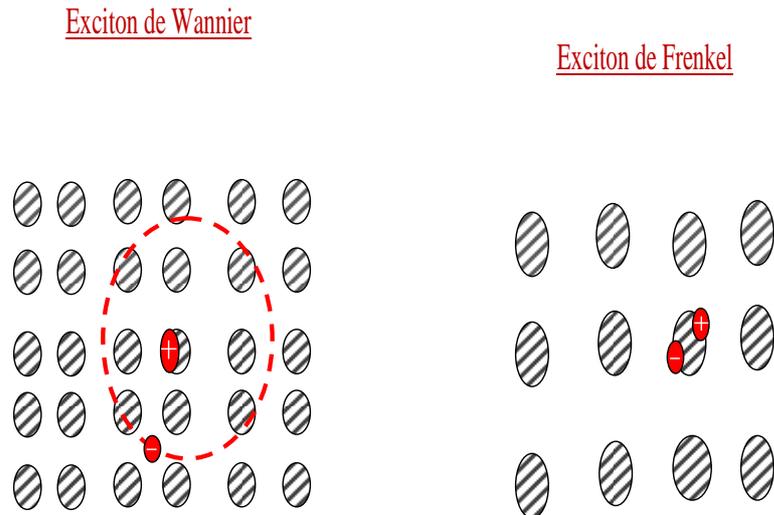
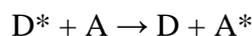


Figure II.3. Représentation de l'exciton de Wannier et Frenkel .

II.2. Diffusion des excitons-transfert d'énergie

Une molécule excitée peut transférer son énergie à une molécule non excitée par des processus de transfert d'énergie. Le processus général de transfert d'énergie entre une molécule excitée (**D**) et une molécule (**A**) différente de la première peut s'écrire de la manière suivante :



Ce processus est possible sous réserve que le spectre d'émission du donneur (**D**) et le spectre d'absorption de l'accepteur (**A**) se recouvrent partiellement. Il est important de distinguer les transferts radiatifs et non-radiatifs.

Le transfert d'énergie radiatifs nécessite l'absorption par une molécule **A** d'un photon émis par une molécule **D**. Ce transfert implique le recouvrement des spectres d'émission de **D** et d'absorption de **A**, et que la distance moyenne entre **D** et **A** soit supérieure à la longueur d'onde. Le processus se décompose comme :



Le transfert d'énergie non-radiatif survient sans émission de photons et à des distances inférieures à la longueur d'onde. Il nécessite en plus du recouvrement des spectres d'émission

de **D** et d'absorption de **A**, la présence d'interaction entre les molécules **D** et **A**. Le transfert d'énergie résulte de différents mécanismes d'interactions :

interactions coulombiennes (transferts dits "de Förster") ou dues au recouvrement d'orbitales entre molécules (transferts dits "de Dexter").

Le transfert de Förster est dû au couplage résonnant dipôle-dipôle. Il implique l'existence d'une molécule donneur **D** et d'une molécule accepteur **A**. Le processus est très rapide ($< 1\text{ns}$) et de longue portée ($\sim 10\text{ nm}$). Lors d'un transfert de Förster, il y a conservation du spin $\Delta S = 0$.

Les spins de **D** et de **A** doivent être conservés lors des transitions du fondamental à l'état excité, seuls les transitions vers l'état singulet de la molécule accepteur sont autorisées.

Comme le donneur doit être, typiquement, dans un état singulet pour participer au transfert, la transition autorisée est de type **S-S**. Une transition **ST** peut avoir lieu, mais elle est en fait la décomposition de la transition **S_D-S_A** (par transfert de Förster) suivie de la transition **S_A-T_A** par croisement inter-systèmes (figure II.5). Une transition **T-S** est par contre de faible probabilité. Une fois l'excitation transmise à la molécule **A**, **A*** peut se désexciter de manière radiative ou opérer un transfert de charges la (Figure II.4) donne un exemple de transfert de Förster efficace où par la suite l'accepteur se désexcite de façon radiative en émettant dans le rouge.

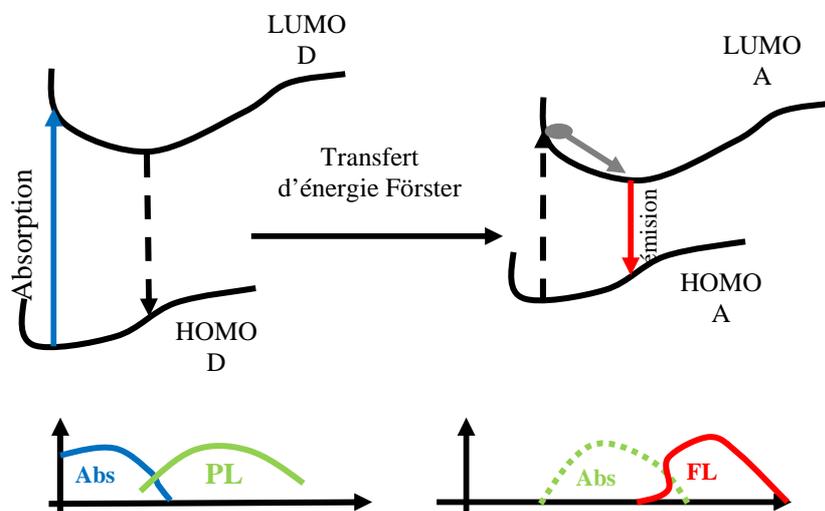


Figure II.4. Transfert de Förster dans cet exemple, l'accepteur excité se désexcite de façon radiative[21].

Le transfert de Dexter est un échange direct d'excitons entre molécules donneuses (d'électrons) et acceptrices qui peut s'opérer par saut (ou diffusion) de l'excitation entre les

nuages électroniques des molécules voisines. Ce transfert ne s'opère qu'à faible distance (< 2 nm).

L'exciton transféré doit garder sa configuration de spin (**S-S** ou **T-T**) afin que le spin total du Système (**D*A** puis **DA***) soit conservé. Le schéma de la (Figure II.5) résume les transferts d'énergie non radiatifs existant entre molécules.

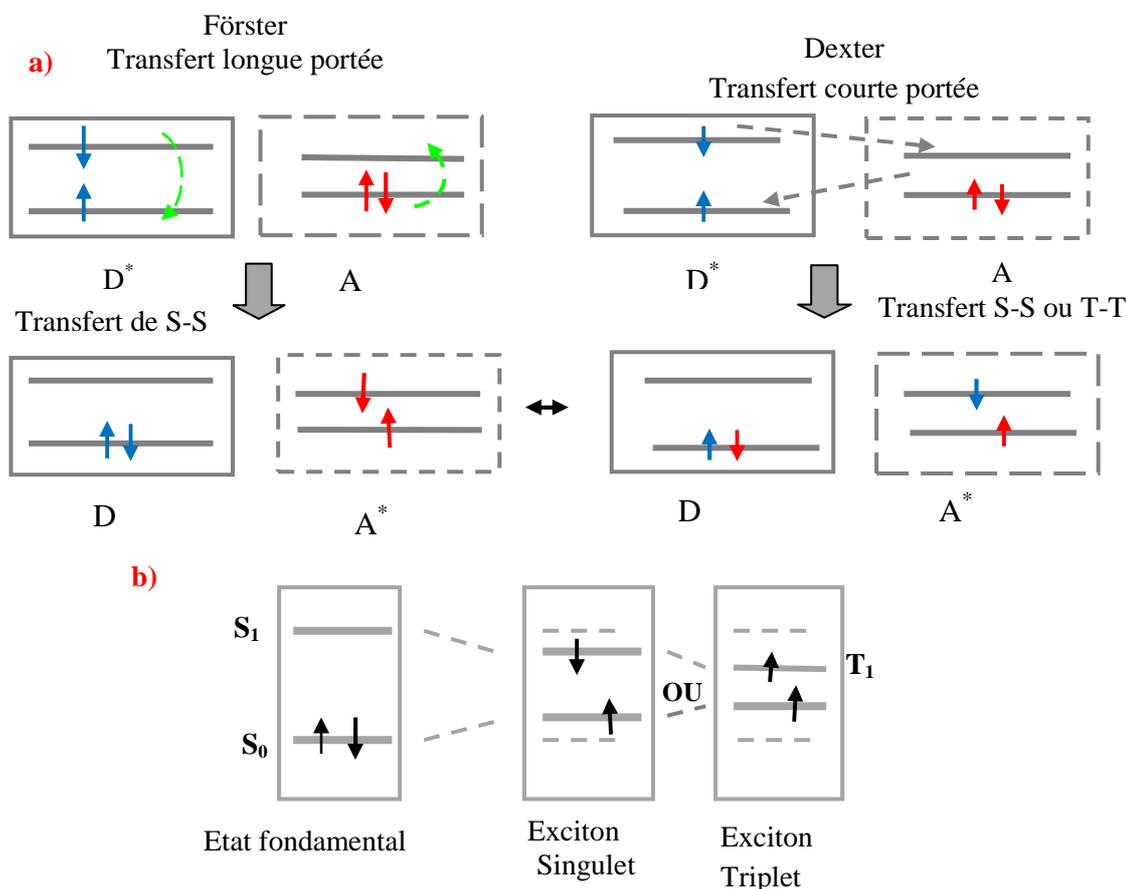


Figure II.5. a) processus de transfert d'énergie non radiatifs [21]. b) représentation des états électroniques de l'exciton Singulet et Triplet par rapport à l'état fondamental.

• **Remarque**

Selon la symétrie des spins électroniques, l'exciton est dit singulet (S=0) ou triplet (S=1); la Figure II.5(b)) représente la configuration des états électroniques dans les deux cas.

II.3. Dissociation des excitons

II.3.1. Cellule de type Schottky

La zone de charge d'espace ou zone de déplétion à l'interface métal/semi-conducteur, dans laquelle règne un fort champ électrique peut dans certains cas être utilisée pour dissocier

les excitons. Cependant, dans le cas des cellules organiques, ce phénomène est trop peu efficace pour permettre d'obtenir des cellules solaires avec un rendement de plusieurs pourcents.

II.3.2. Jonction donneur/accepteur

On a donc vu que les matériaux organiques se prêtent mal à la dissociation des excitons et donc à la génération de porteurs de charges libres susceptibles de participer à la génération d'énergie photovoltaïque.

Ce problème peut néanmoins être résolu en utilisant deux composés avec des niveaux énergétiques HOMO/LUMO différents. La différence des niveaux énergétiques à l'interface entre les deux composés entraîne la formation d'un champ électrique fort capable d'assurer la dissociation des porteurs de charges. Le facteur déterminant l'efficacité de la dissociation est la différence d'énergie entre le niveau LUMO du donneur d'électrons (matériau possédant le niveau HOMO le plus haut des deux composés) et le niveau LUMO de l'accepteur d'électrons (matériau possédant le niveau HOMO le plus faible des deux composés). Si la différence entre ces deux niveaux n'est pas d'au moins 0,3 eV [22], la dissociation est peu probable. En revanche, au-delà de cette valeur, le transfert de charge s'effectue normalement et l'exciton est dissocié.

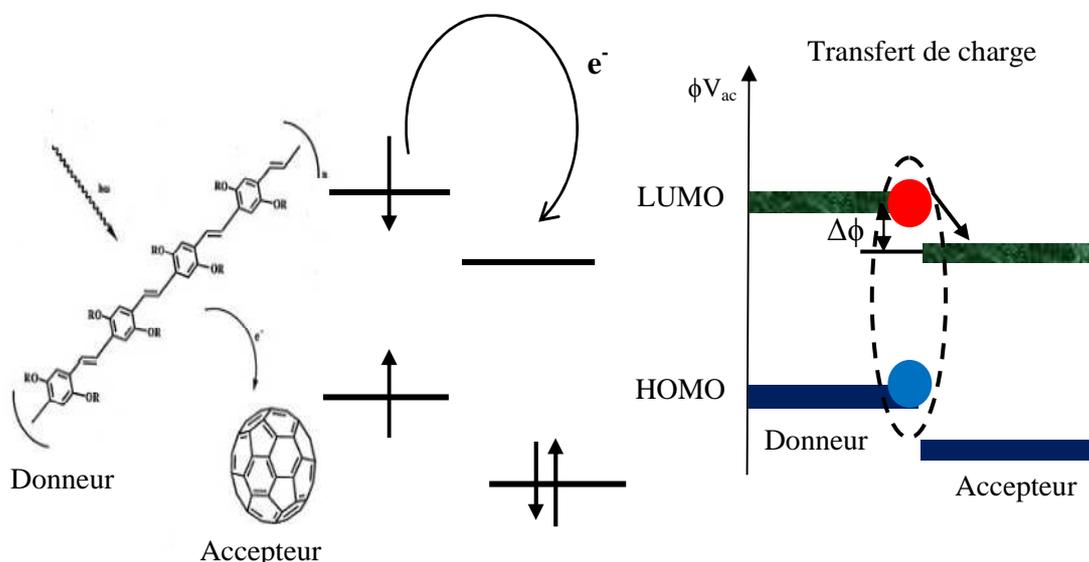


Figure II.6. Schéma de bande du mélange accepteur-donneur, avec la différence LUMOd-LUMOa notée ϕ [20,23].

En effet, une fois à l'interface, l'exciton (créé ici dans le matériau donneur d'électron) se dissocie car :

- le trou se trouve sur le niveau HOMO du donneur, il est énergétiquement très défavorable pour lui d'aller sur un niveau plus bas comme celui de l'accepteur d'électron.
- l'électron se trouve sur le niveau LUMO du donneur mais diffuse sur la LUMO de l'accepteur d'électron, plus basse, ce qui est énergétiquement plus favorable.

Le trou se situe alors dans le matériau donneur d'électrons et l'électron dans le matériau accepteur d'électrons. Les deux porteurs de charges sont donc libres l'un de l'autre.

II.4. Transport des porteurs de charges

Le transport des porteurs de charges jusqu'aux électrodes est assuré par le donneur d'électrons pour les trous et par l'accepteur d'électrons pour les électrons [24].

La mobilité des trous dans le matériau donneur d'électron et la mobilité des électrons dans le matériau accepteur d'électron doivent être les plus grandes possibles afin d'assurer le transport des porteurs de charge au mieux. Elles doivent également être proches afin d'assurer une bonne balance des charges. Une plus grande organisation moléculaire est souvent facteur de bonnes mobilités, mais les impuretés, en jouant le rôle de piège (centre de recombinaisons) peuvent aussi influencer négativement sur ces valeurs.

II.5. Collecte des porteurs de charge

Le choix des électrodes chargées de collecter les porteurs de charges est primordial pour obtenir de bonnes performances photovoltaïques. En effet, les travaux de sortie de ces électrodes doivent permettre un **contact ohmique** pour les électrons à **l'interface accepteur/cathode** et pour les trous à **l'interface donneur/anode**. Ces électrodes doivent de plus être bloquantes pour les porteurs de charges opposés à ceux qu'elles doivent collecter (électron pour l'anode et trou pour la cathode). La structure même des cellules photovoltaïques organiques impose qu'une des deux électrodes soit transparente pour pouvoir laisser passer la lumière jusqu'à la couche active. Or les matériaux qui se prêtent le mieux à la collecte des charges sont les métaux : leur conductivité est élevée, ils sont faciles d'accès,

facilement déposables par évaporation sous vide et donnent accès à toute une gamme de travaux de sortie.

III. Caractéristiques d'une cellule solaire

Les performances des cellules photovoltaïques sont évaluées au travers de leur caractéristique courant-tension $I(V)$ mesurée sous éclairage solaire standard. Ainsi, pour étudier les cellules photovoltaïques, il est nécessaire de connaître le spectre du rayonnement solaire reçu au sol.

III.1. Spectre solaire

La lumière qui nous parvient du soleil ne possède pas exactement le même spectre que celle émise par celui-ci. Le passage par l'atmosphère provoque une atténuation de la puissance du rayonnement solaire, voire une absorption totale de certaines bandes. Ce sont certaines molécules présentes dans l'atmosphère qui en sont responsables, comme l'eau ou le dioxyde de carbone. De plus, cette atténuation n'est pas homogène sur l'ensemble de la planète, car elle dépend de l'épaisseur d'atmosphère traversée, elle-même fonction de la longitude à laquelle le rayonnement est reçu. Pour tenir compte de ces différences, on introduit un coefficient x appelé masse atmosphérique ou nombre d'air masse AM_x dont l'expression :

$$x \sim 1/\sin\theta$$

θ : étant l'angle entre l'incidence des rayons lumineux et l'horizontale à la Terre (figure II.7).

La désignation AM_0 correspond à une masse d'air nulle pour la lumière arrivant au-dessus de la couche atmosphérique à incidence normale, et AM_1 lorsque cette lumière arrive à la surface de la terre. Le terme $AM_{1.5}$ désigne la masse d'air rencontrée à la lumière arrivant obliquement (48.2°) sur la surface de la Terre, soit une lumière plus faible du fait que l'épaisseur de la couche atmosphérique traversée est plus grande. Le standard $AM_{1.5}$ est utilisé pour caractériser une cellule solaire.

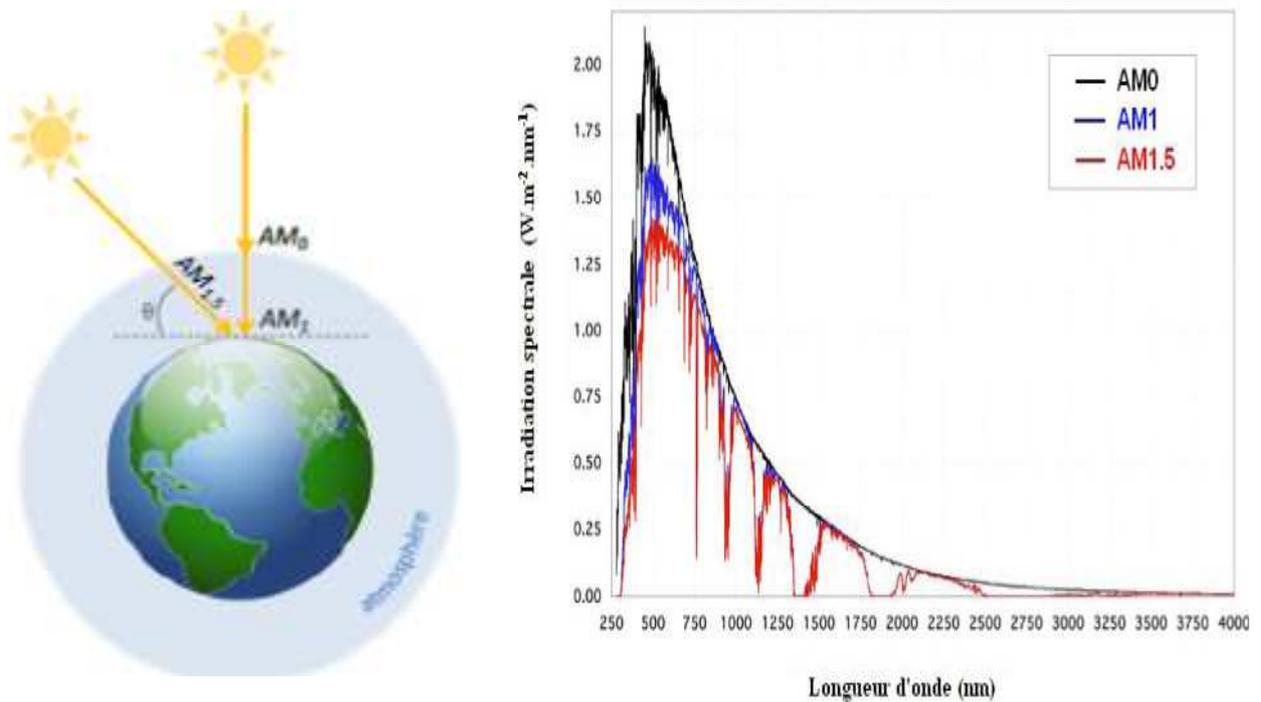


Figure II.7. Description du nombre de masse d'air AM. (à gauche) [20] et spectres Solaires relevés dans plusieurs conditions selon la convention AM (à droite) [25].

III.2. Caractéristique courant-tension et paramètres des cellules solaires organiques

III.2.1. Caractéristique courant-tension I(V)

La (Figure II.8) représente une caractéristique courant-tension $I(V)$ dans l'obscurité et sous illumination typique d'une cellule photovoltaïque . Le tracé de cette courbe permet d'accéder à bon nombre de paramètres physiques caractéristiques du composant. 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.

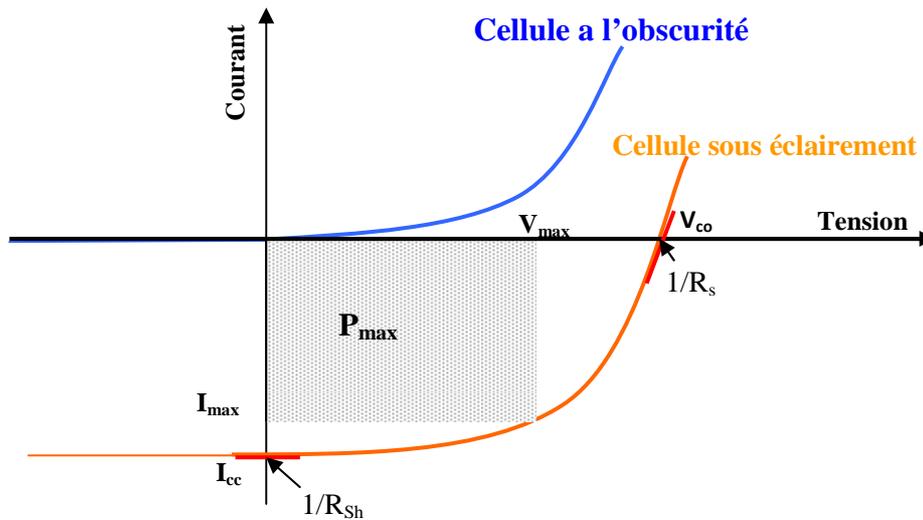


Figure II.8. Caractéristique courant-tension d'une cellule OPV.

III.2.2. Courant de court-circuit I_{cc}

Il s'agit du courant obtenu en court-circuitant les bornes de la cellule ($V = 0$ V dans le schéma équivalent). Il s'agit du courant le plus important que l'on puisse obtenir avec une cellule solaire. Il croît linéairement avec l'intensité d'illumination de la cellule et dépend de la surface éclairée, de la longueur d'onde du rayonnement, de la mobilité des porteurs et de la température.

Il s'exprime par la relation suivante :

$$I_{cc} = q \int_0^{\infty} F(\lambda) [1 - R(\lambda)] r_s d\lambda \quad (\text{II.1})$$

La réponse spectrale r_s ou le rendement quantique de la cellule dépend de la longueur d'onde. Il exprime le nombre de porteurs créés par chaque photon incident, il est donné par la relation :

$$r_s = \frac{J_{ph}}{qF(\lambda)[1-R(\lambda)]} \quad (\text{II.2})$$

j_{ph} : Densité de photo courant Fournie par la cellule

$F(\lambda)$: Le flux de photons reçu par la cellule

$R(\lambda)$: Le coefficient de réflexion de la surface de la cellule

$F(\lambda) [1-R(\lambda)]$: Le flux de photons qui participent à l'effet photovoltaïque

III.2.3. La tension de circuit ouvert V_{co}

La tension à circuit ouvert est obtenue quand le courant qui traverse la cellule est nul (obtenue pour $I = 0$).

$$I = I_S \left[\exp\left(\frac{qK}{KT}\right) - 1 \right] - I_{ph} = 0 \Rightarrow V_{co} = \frac{KT}{q} \log\left(\frac{I_{ph}}{I_S} + 1\right) \quad (\text{II.3})$$

I_{ph} : Le photocourant créé par la cellule

I_S : Courant de saturation inverse

T : Température de la jonction

Deux régimes peuvent être observés suivant le degré d'éclairement (figure II.9) :

- régime des faibles flux lumineux : dans ce cas, $I_{ph} \ll I_S$, ce qui permet d'écrire

$\log\left(\frac{I_{ph}}{I_S} + 1\right) \approx \frac{I_{ph}}{I_S}$, d'où : $V_{oc} \approx \frac{kT}{q} \frac{I_{ph}}{I_S}$: c'est la zone de comportement linéaire de la cellule. La formule précédente peut s'écrire aussi :

$$V_{CO} = R_0 I_{ph}, \text{ en posant } R_0 = \frac{kT}{q} \frac{1}{I_S}$$

R_0 étant la résistance interne de la diode en polarisation externe nulle (circuit ouvert) et sous faible flux lumineux.

- régime des flux lumineux suffisamment intenses pour que $I_{ph} \gg I_S$, soit

$\frac{I_{ph}}{I_S} \gg 1$, d'où : $V_{oc} = \frac{kT}{q} \log \frac{I_{ph}}{I_S}$: c'est le domaine du comportement logarithmique.

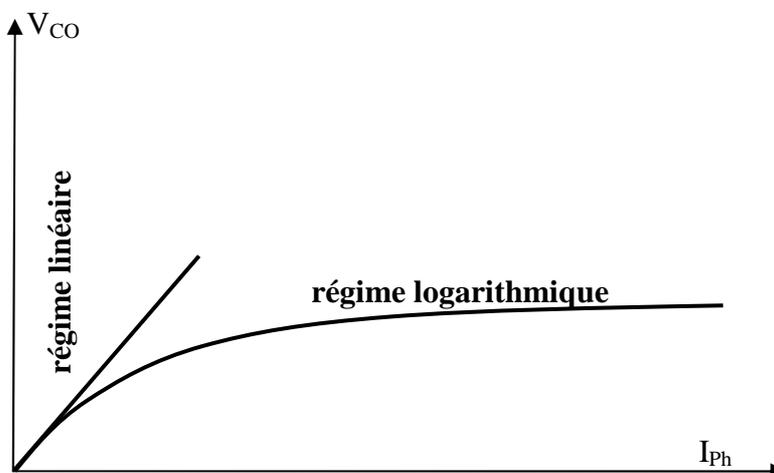


Figure II.9. Différents régimes selon la puissance d'éclairement [26].

Dans le cas de cellules solaires organiques, la V_{co} est linéairement dépendante du niveau de la HOMO du matériau donneur et du niveau de la LUMO du matériau accepteur. De plus, les pertes de charges aux interfaces matériaux-électrodes peuvent également affecter la valeur de la V_{co} . Enfin, cette valeur décroît avec la température et varie peu avec l'intensité lumineuse.

La relation donnant la tension V_{co} est donc la suivante :

$$V_{co} = \left(\frac{|E^{HOMO_d}| - |E^{LUMO_a}|}{e} \right) - 0.3 \text{ V} \quad (\text{II.4})$$

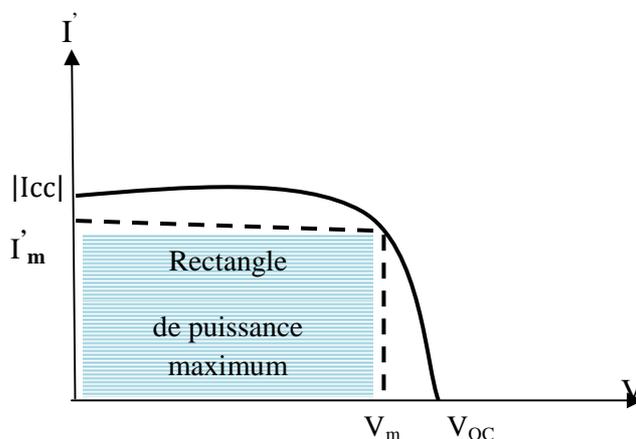
Avec e , la charge élémentaire, E^{HOMO_d} , le potentiel d'oxydation du polymère et E^{LUMO_a} le potentiel de réduction de l'accepteur. La valeur 0.3V [22] a été déterminée empiriquement.

III.2.4. Le facteur de forme FF

Il caractérise la qualité de la cellule. Il est défini par le rapport de la puissance maximale générée à la puissance optimisée.

$$FF = \frac{P_{max}}{P_0} = \frac{I_m V_m}{I_{cc} V_{co}} \quad (\text{II.5})$$

Si l'on prend $I' = -I$, la courbe $I'(V)$ (figure II.10) démontre une puissance optimale (maximum) pour $I' = I'_m$ et $V = V_m$, et $P_{max} = V_m I'_m$.

Figure II.10. Caractéristique $I'(V)$, $I' = -I$.

III.2.5. Le rendement de conversion

- Le rendement de conversion (η) exprimé en pourcentage, est défini comme le rapport de la puissance maximale délivrée par la cellule photovoltaïque et la puissance lumineuse incidente :

$$\eta = \frac{P_m}{P_i} = \frac{I_{cc} V_{co}}{P_i} FF \quad (II.6)$$

- Le rendement quantique externe, noté EQE, appelé aussi IPCE (Incident Photon to Current conversion Efficiency), est le rendement d'électrons générés par photon incident. Ce rendement ne prend pas en considération les photons réfléchis et transmis. Il est donné par la relation suivante [27] :

$$IPCE = \frac{h \cdot c}{e} \cdot \frac{J_{cc}}{G \cdot \lambda} = 1,24 \cdot \frac{J_{cc}}{G \cdot \lambda} \quad (II.7)$$

J_{cc} : la densité de courant de court-circuit ($A \cdot cm^{-2}$)

G : l'éclairement reçu par l'échantillon ($W \cdot cm^{-2}$)

λ : la longueur d'onde monochromatique (nm)

h : la constante de Planck (J·s)

c : la vitesse de la lumière ($\mu m \cdot s^{-1}$)

e : la charge électronique (C)

Le rendement quantique externe s'écrit aussi pour une cellule solaire organique sous la forme [28] :

$$\eta_{EQE} = \eta_A \cdot \eta_{ED} \cdot \eta_{CT} \cdot \eta_{CC} \quad (II.8)$$

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

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

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

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

On trouve aussi le rendement quantique interne définit tel que :

$$EQE = \eta_A \times IQE \quad (II.9)$$

IQE : rendement quantique interne (internal quantum efficiency)

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

IV. Schéma équivalent d'une cellule

Si l'on considère le cas d'une cellule réelle à jonction donneur-accepteur soumise à un flux lumineux, celle-ci fonctionne comme un générateur de courant. Son schéma équivalent (Figure II.11) est représenté par une diode montée en parallèle avec une source de courant. Dans ce cas là $I(V)$ est donnée par :

$$I(V) = I_{ph} - I_0 [\exp q (v + R_s \cdot I + V R_s / R_{sh}) / nKT] \quad (II.10)$$

D'où :

R_s : résistance série liée à la résistivité volumique et à l'impédance des électrodes et des matériaux . La pente de la courbe $I(V)$ au point V_{co} représente l'inverse de la résistance série ($1/R_s$). (Voire Figure II.8)

R_{sh} : résistance shunt est une résistance parallèle liée aux effets de bord et aux recombinaisons volumiques. La pente de la courbe $I(V)$ au point I_{cc} représente l'inverse de la resistance shunt ($1/R_{sh}$). (Voire aussi Figure II.8)

Pour minimiser les pertes, il faut diminuer R_s et augmenter R_{sh} . Le cas idéal est représenté par R_{sh} égale a l'infini et R_s égale à zéro [29].

n : facteur d'idéalité ; il dépend des propriétés physique et technologiques de la cellule

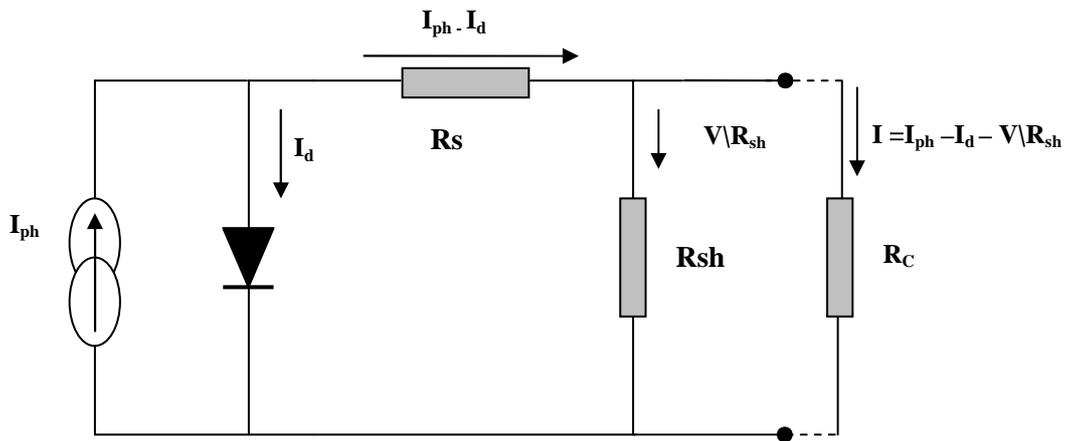


Figure II.11. Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque.

Les valeurs de ces résistances peuvent être déterminées grâce à l'inverse de la pente (P^{-1}) de la courbe $I(V)$ à $V = 0$ ($p^{-1} = R_{sh}$) et à $I = 0$ ($p^{-1} = R_s$).

L'influence de ces deux paramètres sur les courbes $I(V)$ est résumée dans la (Figure II.12)

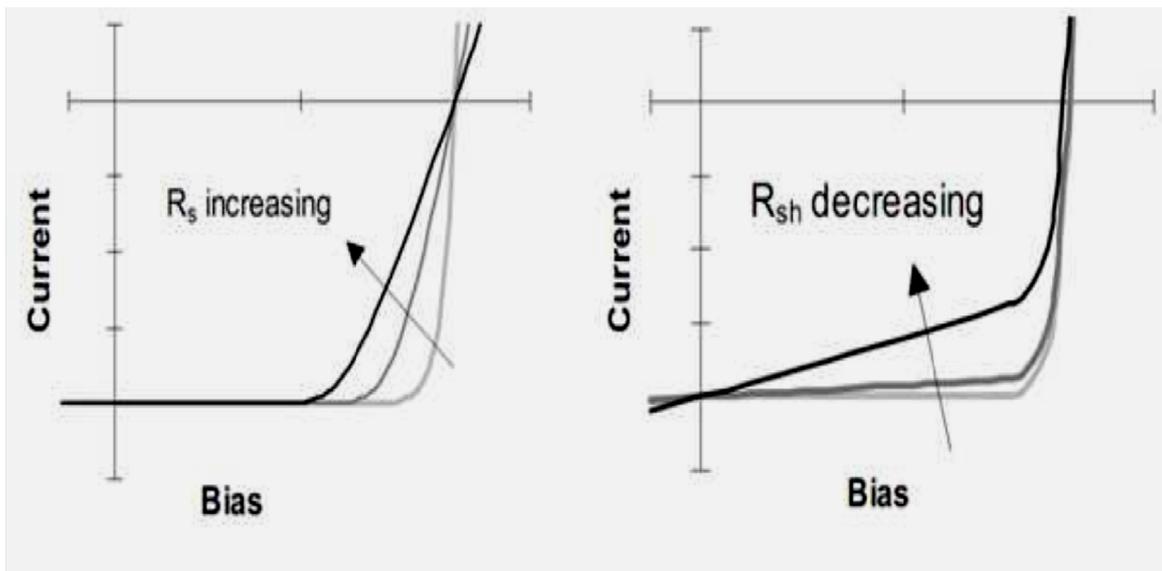


Figure II.12. Influence théorique de la résistance série (R_s) et la résistance parallèle (R_{sh}) d'une cellule photovoltaïque sur sa courbe $I(V)$ [30].

Plus la pente de la courbe intensité tension à $V = V_{co}$ est grande, plus la résistance série est faible et plus la valeur du facteur de forme sera élevée, entraînant une amélioration des performances globales du dispositif. A contrario, plus la pente de la courbe intensité tension à $I = I_{cc}$ est grande, plus la résistance parallèle est faible et plus la valeur du facteur de forme sera basse, entraînant une détérioration des performances globales du dispositif.

V. Structures des cellules photovoltaïques organiques

Afin d'améliorer la conversion photons-charges, différentes structures ont été développées dans le passé. En effet, la génération des porteurs de charge ne dépend pas uniquement de l'absorption mais aussi des mécanismes responsables de la dissociation d'excitons.

Deux types de cellules photovoltaïques organiques moléculaires ont été étudiés : celles qui utilisent le contact (métal /matière organique/métal) appelées monocouche et celles construites avec empilement de couches organiques ou hybridées dont :

- La structure bicouche (empilement de deux couches organiques).
- La structure à réseau interpénétré ou hétérojonction en volume (deux couches organiques).
- La structure hybride (mélange entre métal et matière organique).

V.1. Structure monocouche

Appelée généralement structure Schottky, elle consiste en un film organique déposé entre deux électrodes métalliques (figure II.13).

L'oxyde d'indium dopé étain (note ITO pour Indium Tin Oxyde) est souvent utilisé pour l'anode et un métal avec un travail de sortie plus faible que l'ITO tel que Al, Ca ou Mg pour la cathode. Le choix des métaux est déterminant pour réaliser un **contact ohmique** d'un côté du matériau organique et **rectifiant (redresseur)** de l'autre côté.

En effet, le champ électrique généré à l'interface bloquante (une barrière de potentiel). Cette barrière est responsable de la dissociation des excitons.

Si l'exciton est créé près de l'interface ohmique, il doit traverser toute l'épaisseur du matériau pour atteindre le site de dissociation. Or, la longueur de diffusion excitonique est faible, de l'ordre de 5 à 30 nm, le rendement de ce type de cellules est faible.

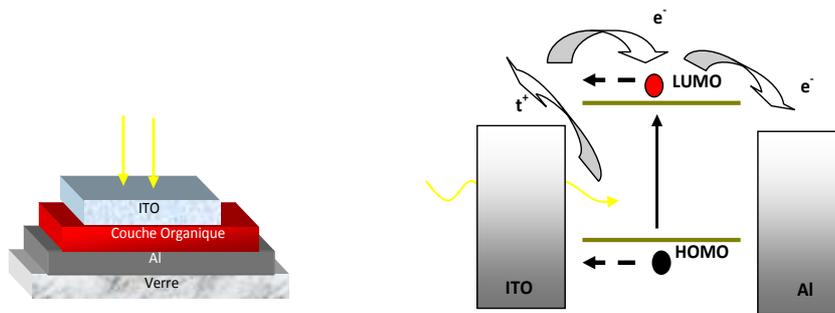


Figure II.13. Structure d'une cellule de type Schottky (à gauche).

Représentation des niveaux d'énergie d'un contact ITO/organique/Al (à droite) [27].

V.2. Structure bicouche

Appelée aussi structure hétérojonction PN, elle est composée de deux matériaux de natures différentes (donneur et accepteur d'électrons) mis en contact entre deux électrodes.

Les interfaces donneur/anode (ITO) et accepteur/cathode (Al) sont ohmiques.

Dans ce cas, la zone active pour la conversion photovoltaïque se trouve à l'interface entre le donneur et l'accepteur.

Le champ électrique créé à cette interface est dû à la différence entre le potentiel d'ionisation du donneur et l'affinité électronique de l'accepteur. Il permet la dissociation des excitons qui atteignent ce site. Ainsi, les charges libres vont migrer séparément vers leurs électrodes respectives : les électrons par l'accepteur vers la cathode et les trous par le donneur vers l'anode (figure II.14).

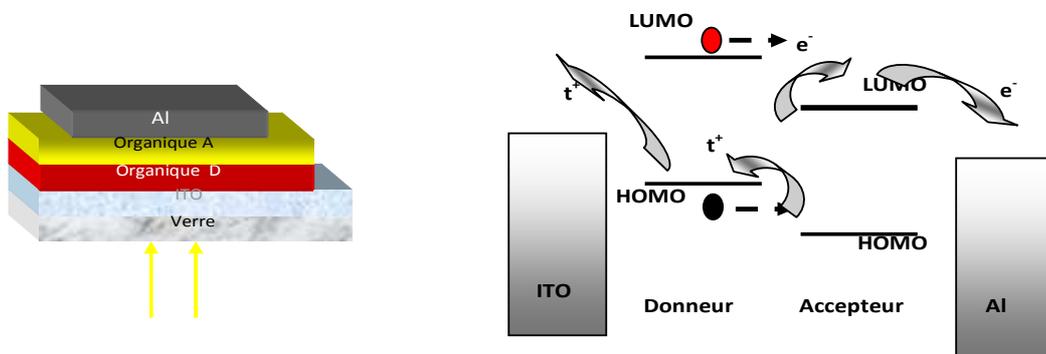


Figure II.14. Structure d'une cellule hétérojonction PN (à gauche). Représentation des niveaux d'énergie d'un contact ITO/Donneur/ Accepteur/Al (à droite).[27].

V.3. Structure laminée

Dans cette structure, le donneur et l'accepteur sont exposés sur l'anode (ITO) et la cathode (Al) respectivement. Ensuite, les deux plaquettes obtenues sont mises en contact, en appliquant une légère pression et en chauffant l'une d'elle (figure II.15). Ainsi, les molécules peuvent diffuser d'une couche à l'autre pendant le processus de laminage pour former une couche de mélange D+A, où les excitons peuvent se dissocier. La structure laminée présente l'avantage d'élaborer et de traiter indépendamment les deux couches organiques [27].



Figure II.15. Structure laminée

V.4. Structure à réseau interpénétré

Appelée aussi structure hétérojonction en volume, elle consiste en une couche **composite** de donneur (D) et d'accepteur (A) déposées entre deux électrodes (figure II.16). Le principal avantage de cette structure est que le mélange des deux matériaux (D et A) permet de **multiplier les zones inter-faciale** entre eux et de réduire ainsi les problèmes de pertes par recombinaison des excitons photo-générés loin de l'interface (recombinaison bi-moléculaire).

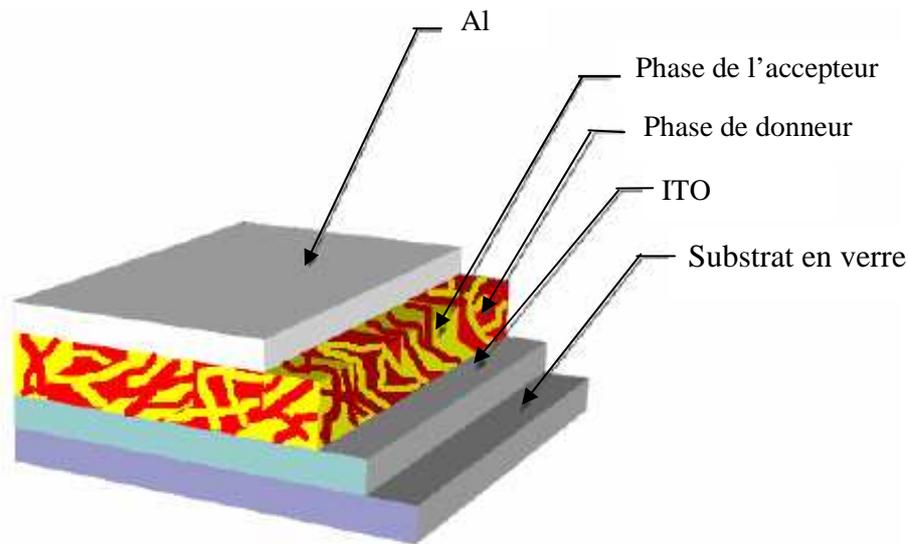


Figure II.16. Structure d'une cellule à hétérojonction en volume.

V.5. Structure hybride

Les hybrides organiques/inorganiques à base de polymères ou d'oligomères conjugués et de nano-cristaux colloïdaux de semi-conducteurs sont des matériaux prometteurs pour la couche active des cellules photovoltaïques de nouvelle génération.

Chaque constituant absorbe la lumière créant des paires électrons-trous. Ces paires se dissocient aux interfaces, le trou dans la phase organique (donneur) et l'électron dans la phase inorganique (accepteur). Les charges diffusent séparément jusqu'aux électrodes et génèrent un courant électrique.

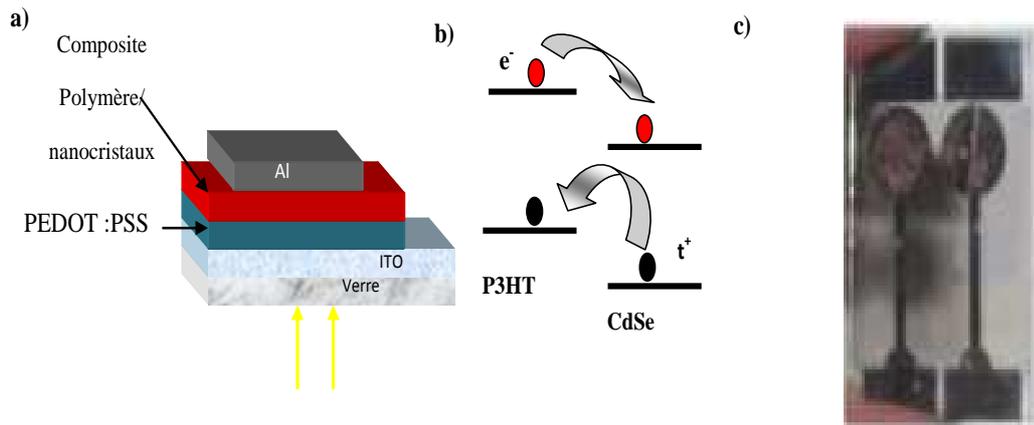


Figure II.17. a) Schéma d'une cellule photovoltaïque constituée d'une couche active à réseaux interpénétrés de nano cristaux et d'un polymère conjugué.

b) diagramme énergétique simplifié associé.

c) photo d'une cellule test [31].

Les cellules solaires organiques ont deux points faibles principaux : la durée de vie et le rendement. Les modules photovoltaïques organiques ne devraient pas durer aussi longtemps que les modules photovoltaïques traditionnels qui possèdent une longévité souvent supérieure à 20 ans. L'amélioration de la durabilité et du rendement des cellules solaires organiques est donc un axe de recherche important. Ce sujet est abordé dans le prochain chapitre.

Nous reportons sur la (Figure II.18), l'évolution du rendement de photo-conversion certifié pour des cellules photovoltaïques.

Les rendements des cellules solaires organiques actuelles, de l'ordre de 5% [33], sont insuffisants pour la commercialisation de ce type de cellules.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons aux principaux paramètres influençant les performances des cellules photovoltaïques organiques en général et de celles à base de réseau interpénétré en particulier, nous présentons en parallèle quelques stratégies qui ont été employées. L'amélioration de chaque processus intervenant dans la conversion photovoltaïque tel que: l'absorption de la lumière, le transfert de charges, le transport de charges et la collection de charges qui sont des paramètres intrinsèques influençant le rendement des OPVs.

I. Paramètres intrinsèques influençant le rendement des OPVs

I.1. Paramètres influençant l'absorption

Dans les cellules photovoltaïques organiques, le matériau doit absorber le maximum de lumière sur une épaisseur assez faible.

Considérons un matériau organique d'une épaisseur e , traversé par un flux énergétique monochromatique ϕ_0 . Le flux énergétique traversant une épaisseur x du film organique est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$\phi(x) = \phi_0 \cdot \exp(-\alpha x) \quad (\text{III.1})$$

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

- Pour un matériau organique solide, elle est donnée donc par la relation :

$$DO = 0.43 \cdot \alpha \cdot e \quad (\text{III.2})$$

- Pour un matériau organique en solution, par la relation :

$$DO = c \cdot \epsilon \cdot l \quad (\text{III.3})$$

ϵ est le coefficient d'absorption molaire exprimé en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, l est l'épaisseur de la cuve contenant la solution exprimée en cm et c la concentration du matériau dissout exprimée par $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

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

$$T = \frac{\phi}{\phi_0} = \exp(-DO) \quad (\text{III.4})$$

Le rendement d'une cellule photovoltaïque serait d'environ 85% [12] si chaque photon pouvait transférer toute son énergie à un électron, cependant, ce n'est pas le cas vu que le transfert d'énergie peut se faire uniquement selon la bande d'énergie propre à chaque semi-conducteur.

Les semi-conducteurs organiques possèdent un coefficient d'absorption élevé mais seulement une partie de la lumière contribue à la génération du photo-courant, ceci est dû à plusieurs paramètres qui sont :

I.1.1. Le gap des polymères conjugués

Le gap des semi-conducteurs organiques est supérieur à 2 eV. Cette énergie correspond à une longueur d'onde d'absorption de 620 nm ce qui limite l'absorption à 30% du spectre solaire.

En effet, un gap de 1,1 eV est nécessaire pour absorber 77 % du rayonnement solaire [34]. Les polymères offrent l'avantage de pouvoir contrôler leurs propriétés optoélectroniques via le contrôle de la structure (longueur du conjugaison). En effet, en augmentant la longueur de la chaîne conjuguée, on peut réduire la bande interdite (Voir chapitre I).

$$E_g(\text{eV}) = \frac{1240}{\lambda(\text{nm})} \quad (\text{III.5})$$

Cependant, l'énergie excédentaire en contribuant à la thermalisation des matériaux peut conduire à leur vieillissement.

Afin de contrôler la largeur du gap, Roncali[35] à mis en évidence cinq facteurs (voir figure III.1) déterminants:

1. le degré d'alternance des simples, et doubles liaisons ($E^{\delta r}$)
2. la planéité du système conjugué (E^{θ})
3. l'énergie de résonance du cycle aromatique (E^{res})
4. les effets électroniques d'éventuels substituant (E^{sub})
5. les interactions inter chaînes dans la phase solide (E^{int})

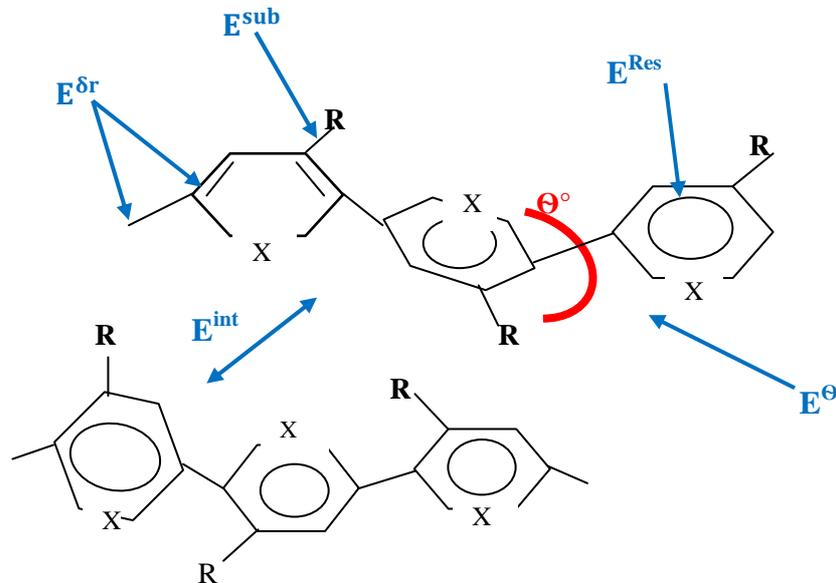


Figure III.1. Différentes contributions intervenant sur la longueur du gap dans les systèmes poly-aromatique.

Le gap s'exprime comme la combinaison linéaire des cinq termes :

$$E_g = E^{\delta R} + E^{\theta} + E^{Res} + E^{Sub} + E^{Int} \quad (III.6)$$

Si cette relation permet de mettre en évidence les différentes contributions modifiant le gap d'un semi-conducteur organique, il est en revanche difficile d'intervenir indépendamment sur chacun des facteurs. Cependant une vision globale des différents paramètres permet un contrôle assez précis des niveaux HOMO/LUMO.

Le problème qui se pose dans les cellules photovoltaïques à base de réseaux interpénétrés c'est que la réduction du gap conduit aussi à la réduction de la tension de circuit ouvert V_{CO} , puisque [36] :

$$V_{CO} < E^{HOMO_d} - E^{LUMO_a} \quad (III.7)$$

E^{LUMO_a} correspond au potentiel de réduction de l'accepteur (affinité électronique) et E^{HOMO_d} au potentiel d'oxydation (potentiel d'ionisation).

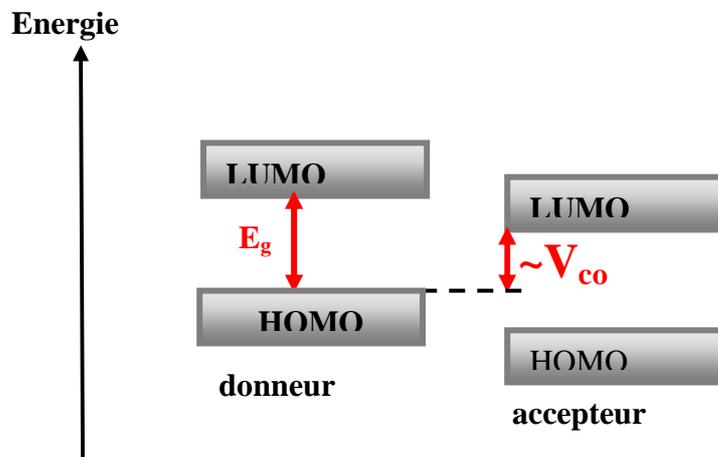


Figure III.2. Optimisation des positions niveaux énergétiques des matériaux [20].

Par conséquent, il faut trouver une autre alternative pour augmenter l'absorption sans réduire le gap.

I.1.1.2. Structures tandems

Des méthodes physiques, plutôt reliées à l'architecture du dispositif, ont également été développées comme solutions alternatives. Concernant l'absorption des photons, des approches technologiques jouant sur la géométrie du dispositif ont été mises en œuvre. On peut citer, par exemple, le cas des cellules tandems. Ces cellules photovoltaïques connectées en série offrent de nombreux avantages. Plusieurs réalisations de cellules organiques tandems ont déjà été déterminées et un rendement supérieur à 15% [30] a été prédit par les études théoriques.

Les spectres d'absorption des deux couches actives peuvent être combinés voir (figure III.3 qui suit) ainsi que la tension de circuit ouvert. On peut citer les travaux de Kim et al [37] comme exemple d'une cellule tandem très performante (6.5% de rendement de conversion électrique). La combinaison du PCPDTBT (Poly[2,6-(4,4-dialkyl-4H-cyclopenta[2,1-b; 3,4-b']dithiophene)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)]) et du P3HT a permis d'élargir le spectre d'absorption à pratiquement tout le spectre du visible c'est-à-dire de **400 à 900 nm**.

Néanmoins, l'optimisation du dispositif est très importante pour pouvoir tirer tous les bénéfices de ce type de structure .

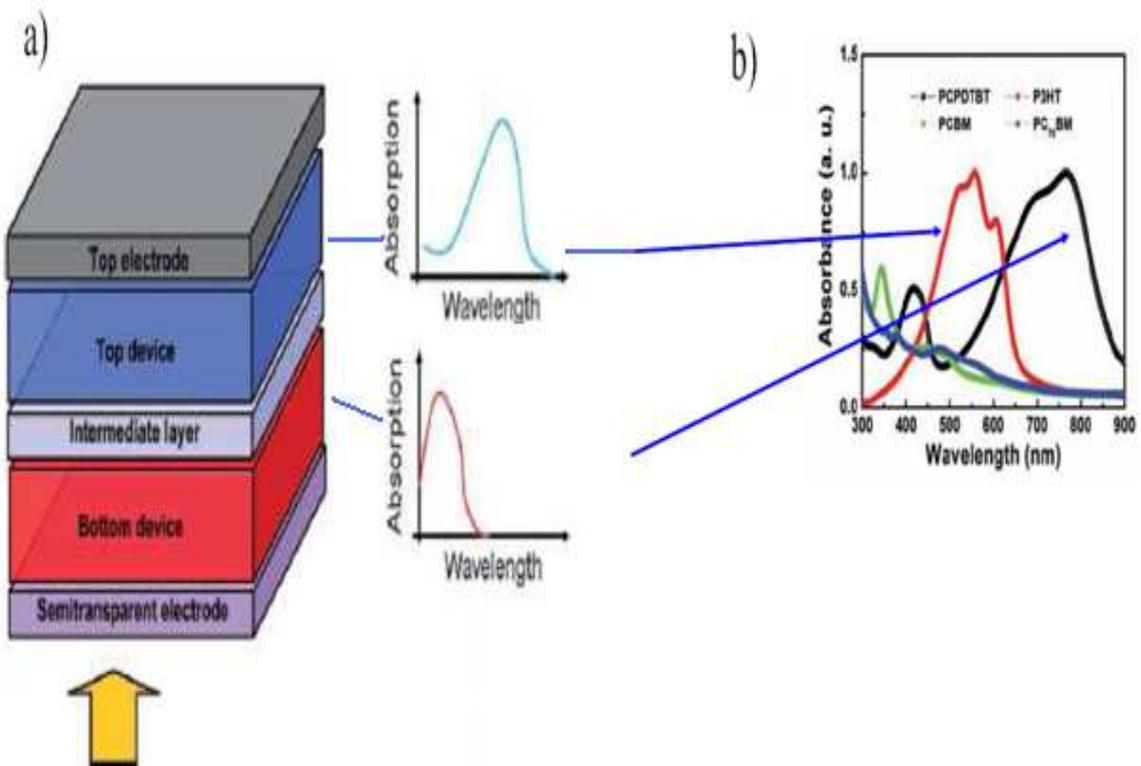


Figure III.3. a) structure générale d'une cellule tandem . b) spectres d'absorption des couches actives composites et de la bicouche correspondant à la structure tandem de Kim et al[37].

Sachant que la cellule tandem n'est qu'une association en série de deux à plusieurs cellules. Nous pouvons représenter cette association par le schéma électrique suivant (figureIII.4) :

- Cas de deux cellule :

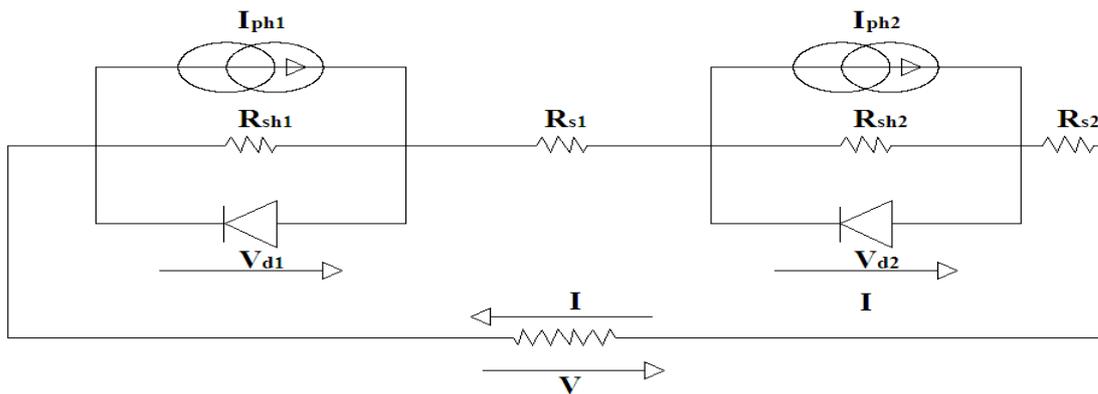


Figure III.4. Schéma électrique équivalent de deux cellules montées en cascade.

Nous avons :

$$V = V_{d1} - R_{S1} * I + V_{d2} - R_{S2} * I \tag{III.8}$$

$$V = V_{d1} + V_{d2} - (R_{S1} + R_{S2}) * I \tag{III.9}$$

$$V_{CO} (I=0) \Rightarrow V_{CO} = V_{d1} + V_{d2} \tag{III.10}$$

Dans le cas où la cellule 1 et la cellule 2 sont identiques de (même composition) on aura

$$V_d = V_{d1} = V_{d2} \Rightarrow V_{CO} = 2 * V_d \tag{III.11}$$

- Cas général (association série de **n** cellules)

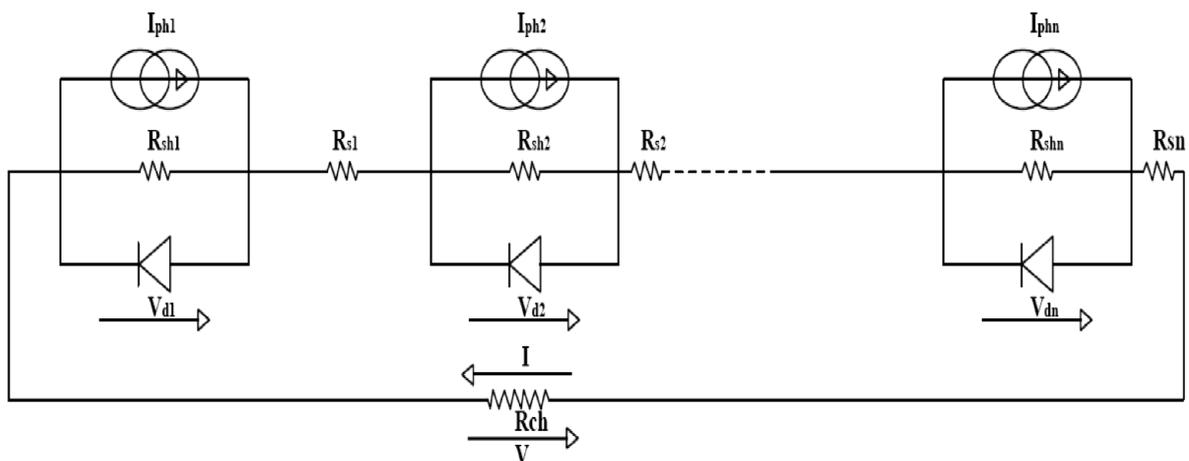


Figure III.5. Schéma électrique équivalent de plusieurs cellules montées en cascade.

$$V = V_{d1} + V_{d2} + \dots + V_n - (R_{s1} + R_{s2} + \dots + R_{sn}) * I \quad (III.12)$$

$$V_{CO} (I=0) \Rightarrow V_{CO} = V_{d1} + V_{d2} + \dots + V_n \quad (III.13)$$

Dans le cas où les cellules sont identiques (de même composition) on aura

$$V_d = V_{d1} = V_{d2} = \dots = V_n \Rightarrow V_{CO} = n * V_d \quad (III.14)$$

Nous voyons clairement l'association de plusieurs cellules en série engendre l'augmentation de la tension du circuit ouvert (V_{CO}).

Il existe d'autres approches visant à maximiser l'intensité lumineuse au sein de la couche active. On peut citer par exemple les travaux concernant la structuration et la texturisation des électrodes [38].

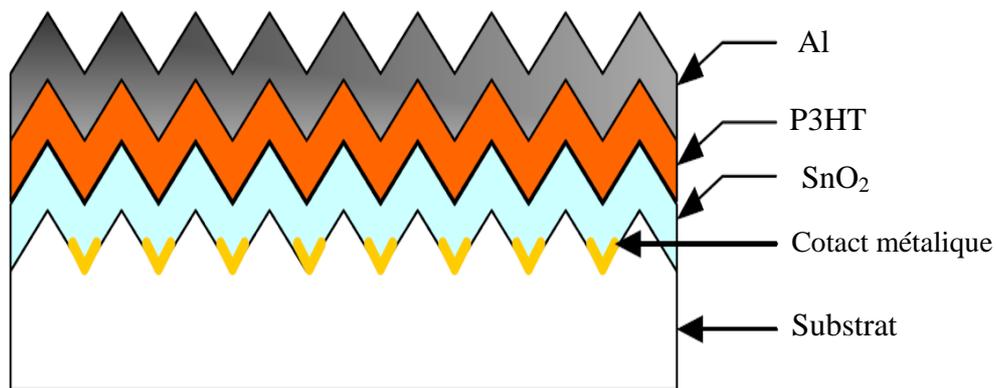


Figure III.6. Schéma représente l'exemple de structuration des électrodes [10] .

La (figure III.6) représente un exemple de texturisation des électrodes celle-ci permet simultanément la réduction des pertes en réflexion par le piégeage du rayonnement et l'augmentation de la surface d'absorption mais il reste toujours à choisir les techniques du dépôt des matériaux constituant la structure de la cellule.

D'autres équipes utilisent un « espaceur optique », souvent constitué d'une couche de TiO_2 , dans le but d'optimiser la distribution de la puissance de radiation électromagnétique au sein de la couche active. [39] Et d'autre chercheurs utilisent de TiO_x entre la couche active et l'électrode métallique.

I.1.1.3. Rôle de « l'espaceur optique »

La couche active est prise en sandwich entre deux électrodes dont l'une est transparente et l'autre réfléchissante afin que la lumière incidente forme une onde permanente à l'intérieur de la couche active. L'intensité du champ optique s'amenuise jusqu'à s'annuler à l'interface couche active/électrode réfléchissante. Dans le même temps, l'intensité maximum est localisée à une certaine distance loin du miroir réfléchissant, dépendant des indices de réfraction et de l'épaisseur de la couche active. Un espace optiquement transparent peut redistribuer le champ électrique, ce qui améliore le courant de court-circuit (J_{cc}), comme le montre la (figure III.7) [40]. Les espaceurs optiques s'avèrent plus efficaces avec des couches actives de faible épaisseur car limitées par la faible mobilité des charges et peu utiles pour des films plus épais [41]. Les couches interfaciales peuvent donc avoir une action directe sur les photo-courants générés dans les cellules photovoltaïques organiques.

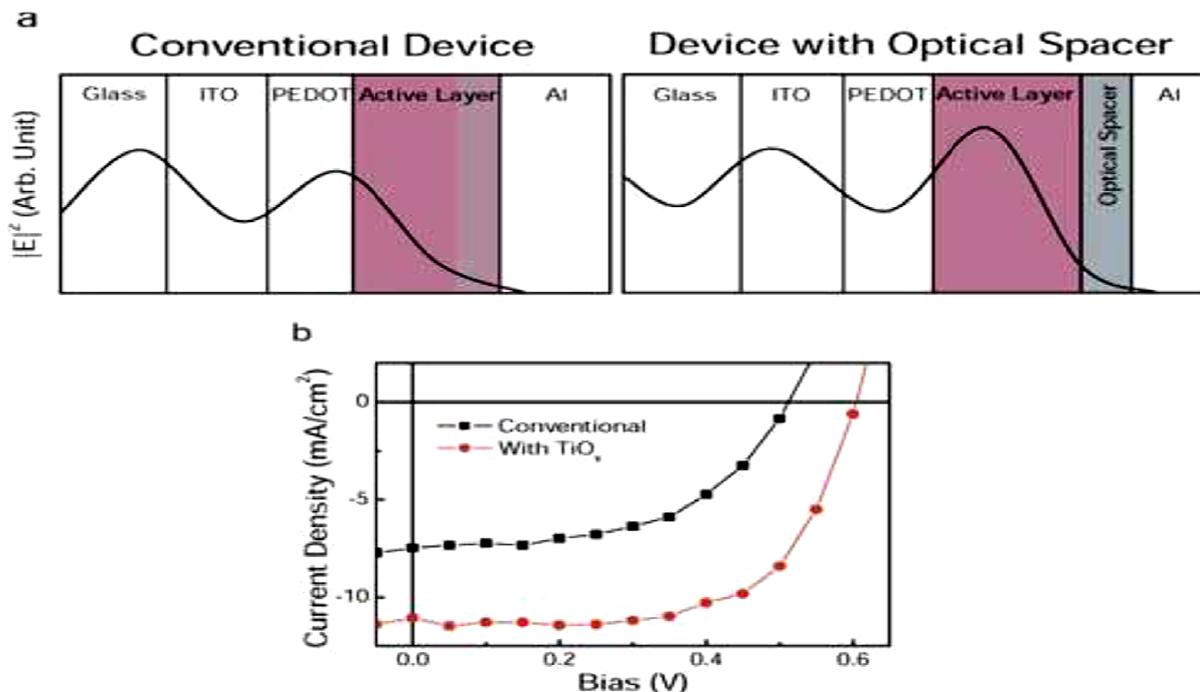


Figure III.7. Effet de l'espaceur optique dans les performances J-V de cellules photovoltaïques organiques à structure conventionnelle.

- (a) Représentation schématique de la distribution spatiale du carré de la longueur du champ électrique optique $|E|^2$ à l'intérieur du dispositif avec une structure verre/ITO/PEDOT/couche active/Al (à gauche) et verre/ITO/PEDOT/couche active/espaceur optique/Al, (à droite)
- (b) Les caractéristiques de densité de courant-tension des cellules photovoltaïques organiques avec et sans un espaceur optique constitué d'une couche de TiO_x, sous illumination AM 1.5

[40].

Le concept espacement optique implique qu'un choix judicieux de l'épaisseur d'espaceur optique et de son indice de réfraction fait que la position de l'intensité maximale se situe dans la couche active et par conséquent l'augmentation de l'absorption globale. Notons que la lumière est partiellement réfléchi au niveau de chacune de ces interfaces du fait que l'ITO, le PEDOT: PSS, le matériau de la couche active et le TiOx ont des constantes optiques différentes.

I.1.2. Composition de la couche active

Une autre possibilité pour élargir le spectre d'absorption de la couche active est de combiner les propriétés d'absorption du matériau donneur à celle du matériau accepteur d'électrons. Il a fallu pour cela développer de nouveaux motifs accepteurs puisque le C₆₀ – PCBM ne contribue que très peu à l'absorption dans le visible. C'est pourquoi, les chimistes ont synthétisé le C₇₀-PCBM ([6,6]-phenyl-C₇₁-butyric acid methyl ester) dérivé moins symétrique que le C₆₀, pour lequel les transitions de faible énergie sont permises.

L'utilisation de ce dérivé, pour améliorer l'absorption de la lumière, a d'abord été démontrée dans le cas de mélange avec le MDMO : PPV [42]. Ce C₇₀-PCBM est de plus en plus souvent associé aux matériaux à faible largeur de bande interdite [43] et il apparaît aujourd'hui comme une nouvelle référence. Des polymères accepteurs d'électrons à base de pérylène diimide, utilisé pour son large spectre d'absorption dans le visible et sa grande affinité électronique [44], ont aussi été développés.

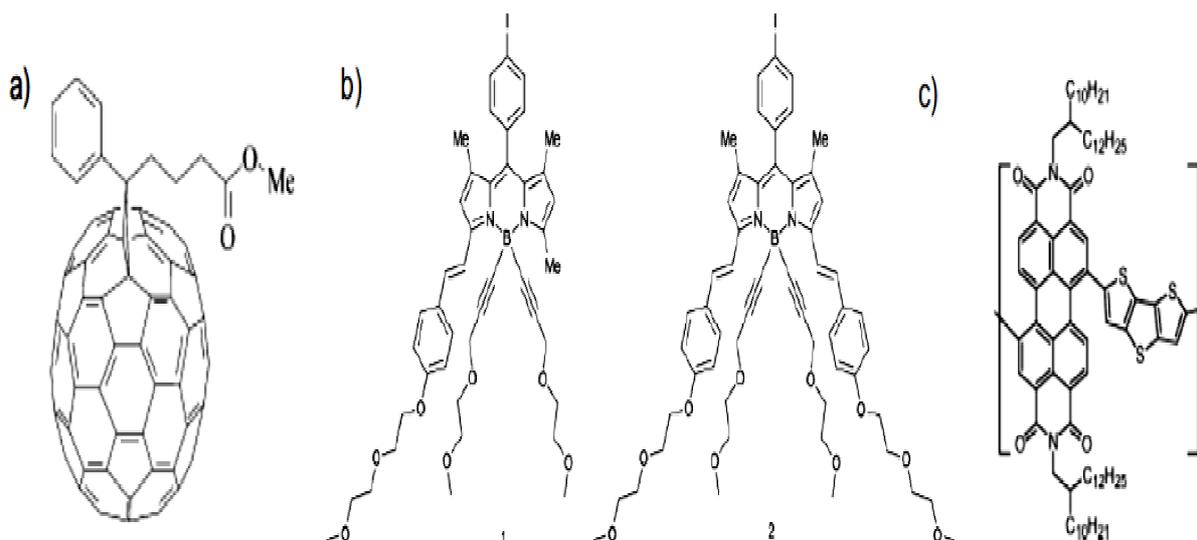


Figure III.8. Exemple de matériaux à propriétés d'absorption élargies a) C₇₀-PCBM, b) Combinaison de deux colorants de type BODIPY, c) polymère à base de pérylène.

Il est également possible d'associer plusieurs matériaux donneurs au sien de la couche active . Par exemple , Rancali et al[45] ont montré l'amélioration de la photoréponse de leurs cellules photovoltaïques en combinant les propriétés d'absorption de deux colorants à base de BODIPY (illustré figure III.8 b) absorbant dans différentes parties du spectre du visible .

L'élargissement du spectre d'absorption peut aussi être obtenu grâce à une meilleure organisation des molécules. En effet , l'amélioration des interactions intermoléculaires peut favoriser le π -stacking (voir la figure III.9) . La délocalisation du nuage électronique qui en résulte peut avoir pour effet de décaler le spectre d'absorption vers le rouge . Ainsi , les solutions visant à améliorer le transport de charge en favorisant l'organisation des matériaux auront souvent pour conséquence favorable d'élargir et de décaler vers le rouge , le spectre d'absorption .

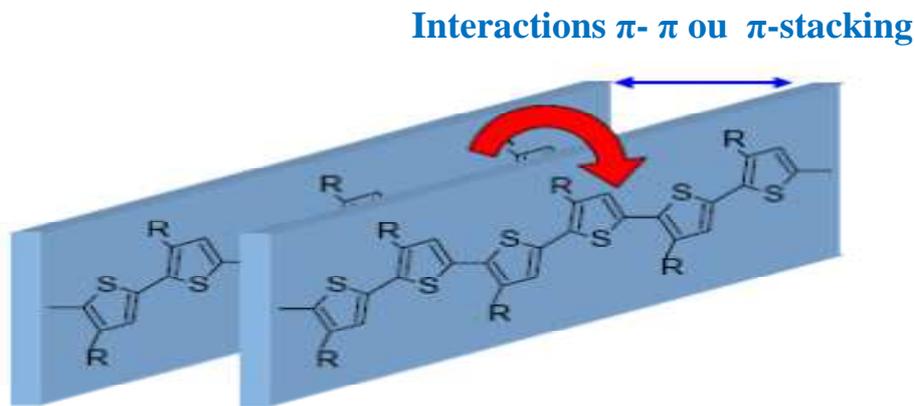


Figure III.9. Interactions π - π ou π -stacking .

- L'impact de la régiorégularité sur les propriétés optiques a fait l'objet de nombreuses autres études [46-47-48]. Avec la même épaisseur de dépôt, un P3HT très régiorégulier a une plus grande absorbance qu'un P3HT peu régiorégulier. Le spectre d'absorption d'un P3HT très régiorégulier présente trois épaulements bien définis caractéristiques d'une bonne structuration du polymère. A l'inverse, le spectre d'un P3HT peu régiorégulier est moins bien défini, plus élargi et présente un décalage du maximum d'absorption vers les plus courtes longueurs d'onde (Figure III.10). Ce résultat témoigne bien d'une plus courte longueur de conjugaison, donc d'une plus grande localisation de l'exciton augmentant ainsi le gap énergétique et limitant alors le transport des charges. L'épaulement vers 600 nm caractéristique du « π - π^* stacking » c'est-à-dire du bon empilement des chaînes [49] est bien mieux défini et plus intense sur le spectre d'absorption d'un P3HT très régiorégulier ce qui permet notamment un meilleur recouvrement avec le spectre d'émission solaire.

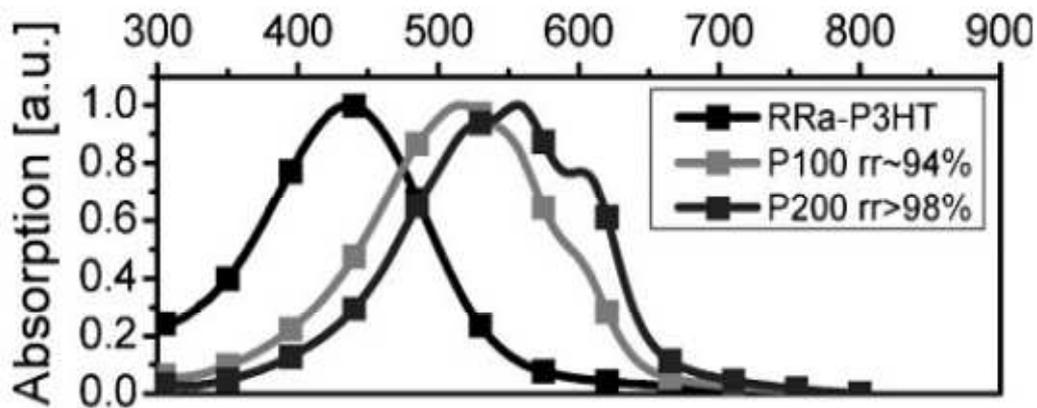


Figure III. 10. Influence de la régorégularité sur le spectre d'absorption du P3HT [49].

I.1.3. Autres solutions pour améliorer l'absorption des photons

I.1.3.1. Utilisation d'un concentrateur

Un concentrateur est un système utilisant des miroirs et des lentilles permettant de concentrer les rayons du soleil sur une cellule photovoltaïque [31].

Ces cellules sont constituées de deux éléments, une cellule solaire et un concentrateur.

La cellule peut être de n'importe quel type, son rôle est bien entendu produire de l'énergie. Le rôle du concentrateur est de capter les rayons solaires sur une surface supérieure à celle de la cellule. Ainsi l'énergie reçue est plus importante, donc la production est plus élevée.

Cette solution a un inconvénient principal qui est la chaleur. En effet, l'augmentation de la température diminue le rendement des panneaux. Ainsi les cellules doivent être refroidies.

I.1.3.2. Utilisation de la technologie à pigment photosensible

Une équipe de chercheurs de l'université d'état de l'Oregon (OSU) s'est penchée sur la structure nanoscopique de la coque des organismes unicellulaires pourraient être utilisés. Appliquées sur la surface de la cellule solaire, les coques permettraient de faciliter les étapes de fabrication tout en améliorant le rendement [50].

Ses organismes sont les diatomées (Bacillariophyta), des micro-algues unicellulaires planctoniques (Figure III.11).

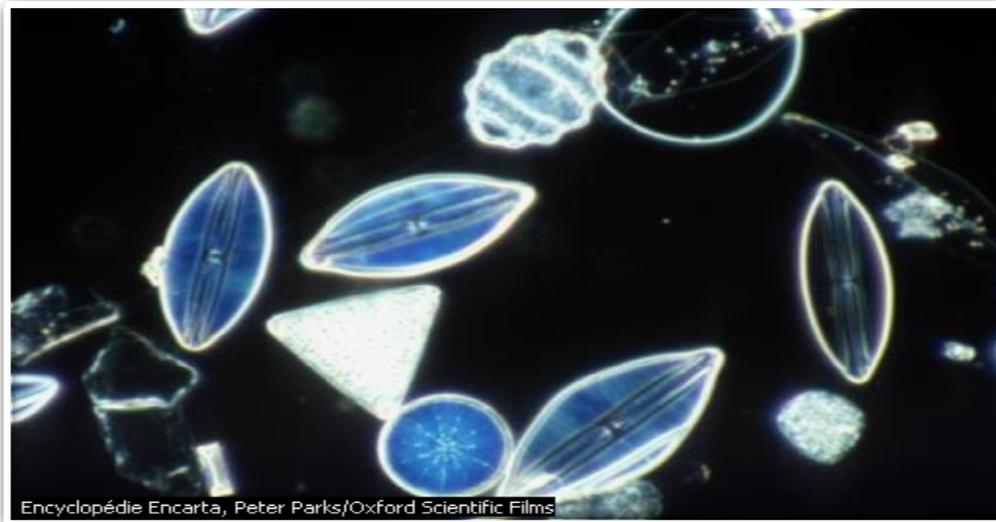


Figure III.11. Les diatomées [51].

La technologie à pigment photosensible utilise des matériaux respectueux de l'environnement et fonctionne à un niveau d'éclairage faible. Inspirée de la photosynthèse, elle repose sur l'excitation de ces pigments par le rayonnement solaire. Ces pigments sont généralement imprégnés dans un matériau semi-conducteur.

Les coques de diatomées offrent en effet une nanostructure idéale.

- **Les étapes de fabrication de la cellule [50] :**

1- les organismes sont enduits sur la surface conductrice transparente de la cellule et le matériau organique est en suite retirée, ne restent alors que les squelettes qui constituent une structure ordonnée.

2- un agent biologique est alors utilisé pour précipiter du titane soluble dans des nanoparticules de dioxyde de Titane (TiO_2), créant une couche mince qui agit comme un semi-conducteur.

Ces étapes sont difficiles à réaliser avec des méthodes conventionnelles. Elles se trouvent largement facilitées par le recours aux squelettes des diatomées.

La solution devient donc plus simple à fabriquer et moins coûteuse, tout en gagnant en efficacité. Dans ce système, les photons rebondissent davantage dans les pores de la coquille de diatomée le rendant plus efficace. Le principe physique de ce phénomène n'est pas entièrement compris, mais fonctionne bien.

Il semble que les petits trous dans les coques de diatomées accroissent l'interaction entre les photons et les pigments, ce qui améliore la conversion de la lumière en électricité, et permet une production plus importante.

Si cette solution reste légèrement plus chère que certaines méthodes de conception des cellules à pigments photosensibles, elle permet un rendement triple, estiment les chercheurs.

Les cellules solaires sensibilisées par un colorant (anglais : Dye-Sensitized Solar Cells - DSSC), que l'on appellera cellules solaires de Graetzel en référence à son inventeur le professeur M. Grätzel [52].

I.1.3.3. Structure de Grätzel

Le schéma d'une cellule de Grätzel est présenté en (figure III.12). La couche active de ces cellules est composée d'une matrice poreuse de nano-cristallites d'oxyde métallique semi-conducteur (TiO_2 , ZnO , SnO_2 , Nb_2O_5) recouverte d'une monocouche de colorant (complexe de ruthenium ou de ditetrabutylammonium). En absorbant les photons le colorant va libérer un électron dans la bande de conduction de l'oxyde métallique. Le colorant oxydé va être ensuite réduit par l'électrolyte liquide qui est en général une solution d'iodure (I_2). Ces cellules ont un coût de production un peu plus élevé que les cellules photovoltaïques tout polymère mais les rendements de conversion photoélectriques avoisinent les 10%.

Ces dispositifs restent très prometteurs car ils font intervenir des matériaux bon marché mis en œuvre avec des technologies relativement simples. Le meilleur rendement certifié reporté est de 11,1 % pour une cellule de 1 cm^2 réalisée par la société *Sharp* mais sont produites commercialement avec des rendements de 3 à 5 % [53].

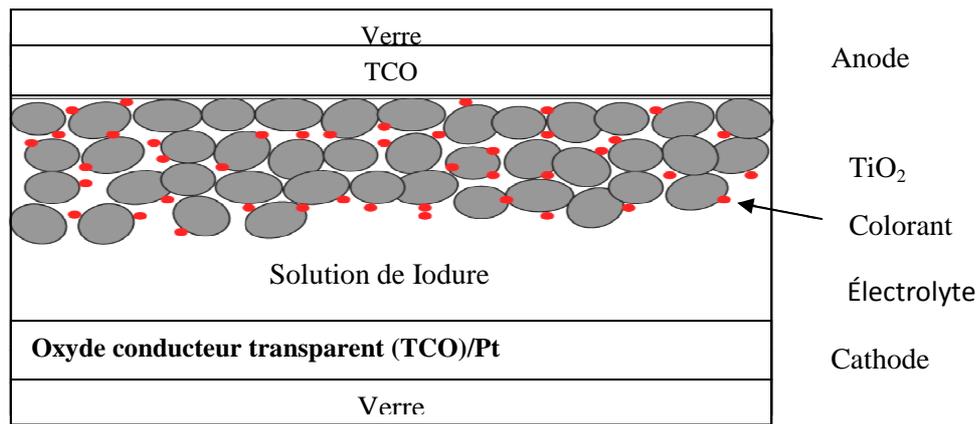


Figure III.12. Schéma d'une cellule photovoltaïque de Grätzel [54].

I.1.3.4. Structure coaxiale fibre optique (remplacer la structure planaire)

Une autre voie intéressante est proposée par une équipe de chercheurs de Wake Forest University, qui consiste à remplacer la structure planaire utilisé habituellement par une structure coaxiale réalisée à partir d'une fibre optique multi mode [55].

Réalisation de cette structure :

1. une fine couche conductrice d'ITO (Indium Tin Oxyde) transparente est d'abord déposée par un procédé **Sol-Gel** sur le cœur de la fibre optique dont on a préalablement supprimé l'enveloppe.
2. un premier film polymère est déposé sur l'ITO par trempage dans une solution du précurseur.
3. après séchage, un second film polymère du deuxième composant est réalisé par la même méthode de trempage. L'épaisseur des deux polymères D\A est de (300nm).
4. l'ensemble est ensuite recouvert par évaporation thermique d'une couche conductrice (AL/LiF) très mince (300nm environ) qui joue le rôle de la deuxième électrode.

On obtient ainsi une structure coaxiale, dans laquelle la jonction PN est radiale .

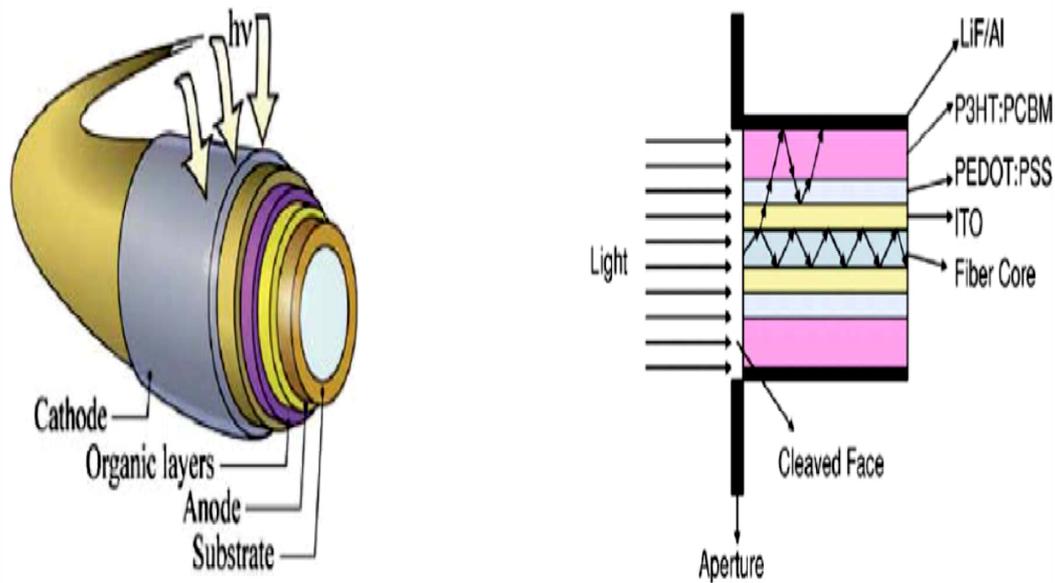


Figure III.13. Schéma de l'architecture cellulaire PV fibres [55-56].

- **Principe de fonctionnement**

Sous illumination dans l'axe de la fibre, les photons se propagent le long du cœur de la fibre et, au cours de multiples réflexions, pénètrent dans la partie organique électro-active où ils génèrent des paires électron-trou. Les photons non absorbés traversent le polymère et sont réfléchis sur la couche conductrice extérieure et dirigés à nouveau sur l'hétérojonction polymère, où ils peuvent être encore absorbés. Ils augmentent ainsi sensiblement le taux de génération des excitons, ainsi que la surface d'interaction [55].

II. Paramètres influençant le transport de charges des OPVs

Le transport de charges est caractérisé par la valeur de la mobilité μ définie par le rapport entre la vitesse moyenne des charges et le champ électrique appliqué. La valeur de la mobilité est affectée par de nombreux facteurs parmi les plus importants on peut citer :

- la densité de pièges (présence de défauts dans le matériau) due aux impuretés, au désordre structuraux des chaînes polymères ou à la présence d'oxygène. La présence d'un défaut sur une chaîne polymère interrompt le transport intramoléculaire en faveur du transport intermoléculaire (interchaîne). Ce qui réduit la mobilité des porteurs de charges.

- la taille des domaines formés par le donneur et l'accepteur. C'est-à-dire la taille des zones interfaciales responsables de la dissociation des excitons.
- l'organisation naturelle des chaînes de polymères : c'est un enchevêtrement conduisant à un certain désordre où les deux processus de transport de charges intra et interchaînes seront très limités.
- pénétration des molécules d'eau et d'oxygène dans la couche photoactive.
- La faible longueur de diffusion des excitons dans le polymère

II.1. Amélioration du transport des charges à la proximité des interfaces

Dans ce cadre, divers traitements physiques peuvent être envisagés. Le plus commun est un traitement thermique par variation de la température du substrat.

L'application d'un recuit à une température supérieure à la transition vitreuse du composé et d'un potentiel externe supérieur au V_{CO} améliore nettement les caractéristiques d'une cellule photovoltaïque organique (exemple à base de P3HT : PCBM). Le recuit génère un réarrangement des chaînes et l'application du champ externe induit une meilleure orientation de celles-ci. De plus, comme une augmentation du V_{CO} est observée, les chemins de court-circuit sont réduits [11].

A l'heure actuelle, d'importants efforts sont toujours destinés à optimiser la morphologie de la couche active. Dans l'idéal, la taille des zones d'un même matériau doit être inférieure à la longueur de diffusion d'un exciton (L_D) qui, pour un matériau organique est de l'ordre de 10 – 15 nm [57] . Chaque exciton doit donc être formé en un point suffisamment proche d'une jonction donneur / accepteur afin d'atteindre un site de dissociation avant recombinaison. La séparation effectuée, les charges doivent ensuite être transportées jusqu'aux électrodes. Une fois encore, la morphologie de la couche active joue un rôle prépondérant dans ce processus. Afin d'assurer un transport efficace, il est en effet indispensable d'avoir des réseaux continus très organisés de chaque matériau.

Pour résumer, il convient de trouver le juste milieu entre un mélange intime des constituants d'une part (favorable à la génération des charges), et la formation de chemins de percolation vers les électrodes d'autre part (favorable à la collection des charges). Dans l'idéal, la morphologie de la couche active d'une cellule photovoltaïque organique devrait donc ressembler à celle représentée sur la (figure III.14).

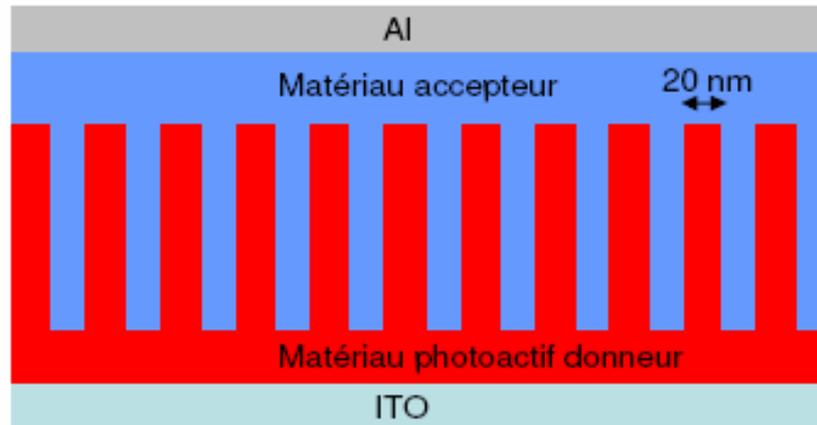


Figure III.14. Morphologie de la couche active d'une cellule à hétérojonction en volume, cas idéal.

Dans les structures interpénétrées, il est important de contrôler [58]:

- **Le seuil de percolation** : si un bon rapport $D : A$ est réalisé, le seuil de percolation peut être atteint pour le transport de charge, augmentant remarquablement le rendement. Pour des concentrations en fullerène supérieures au seuil de percolation de 17 % en volume, le champ interne sépare les porteurs générés par la lumière incidente, et un photo-courant est délivré aux électrodes .
- **La morphologie** : pour les systèmes interpénétrés, le point crucial est la séparation des phases entre donneur et accepteur. Un lien fort est attendu entre rendement et morphologie pour permettre la séparation des phases et le transport de charge bipolaire dans le volume .

Des films inhomogènes avec des petites cavités et/ou une grande résistance série conduisent à un faible facteur de forme FF et à la diminution de la tension de circuit ouvert V_{CO} [58] . On peut dégrader les performances avec des discontinuités de phases un réseau D/A plus équilibré cause un désordre des niveaux d'énergie, crée des pièges et donc diminue la mobilité des porteurs . Une structure interdigitée est considérée comme favorable pour une opération photovoltaïque efficace[59], cette architecture conduit à la conception de blocs de copolymères permettant le contrôle de la séparation de phase (Figure III.15).

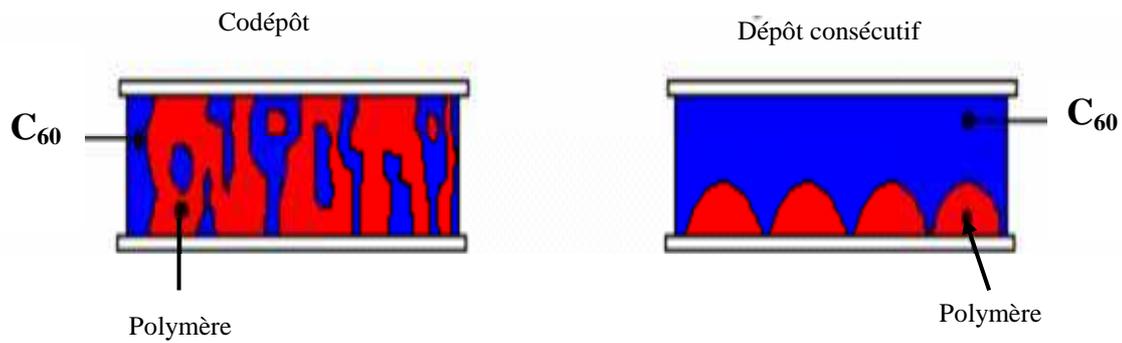


Figure III.15. Différences morphologiques entre structure interpénétrée et interdigitée [60].

- **la régiorégularité**

Des applications récentes montrent que la mobilité des porteurs de charges est très dépendante des masses molaires du polymère utilisé, sans perdre de vue le degré de la régiorégularité influençant la mobilité des porteurs de charges ; pour ces raisons, la polymérisation doit permettre l'obtention d'un polymère de haute masse molaire et un degré de régiorégularité élevé (enchaînement **tête queue- tête queue**) [61] .

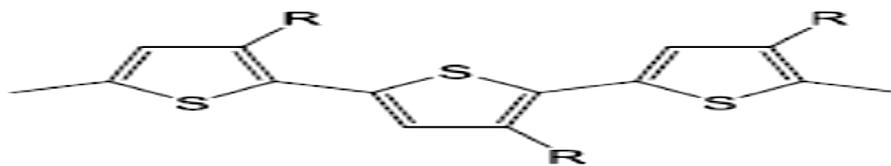


Figure III.16a. Enchaînement tête queue-tête queue (P3HT).

La régiorégularité exemple de P3HT est un paramètre important qui affecte la morphologie cristalline et par conséquent les performances photovoltaïques. Kim et al [47] et Urien et al [46] montrent l'influence de la régiorégularité sur la nanostructure et donc les rendements des dispositifs. Ces auteurs montrent que plus le facteur de régiorégularité est important, meilleurs sont les rendements de conversion photovoltaïque.

Ces dernières années, Claire H. Woo [62] montre qu'une plus grande régiorégularité du P3HT améliore non seulement la densité optique mais aussi le transport de charges. Cependant, ces mêmes auteurs ont noté un effet délétère induit par un fort taux de régiorégularité si on observe la stabilité du mélange P3HT : PCBM . En effet, après un recuit prolongé des cellules, on s'aperçoit (Figure III.16 b) que la stabilité est affectée par le taux de

régiorégularité du P3HT. Cette étude s'apparente à un vieillissement accéléré et on retiendra qu'une fraction de régio-random permet de stabiliser la couche active.

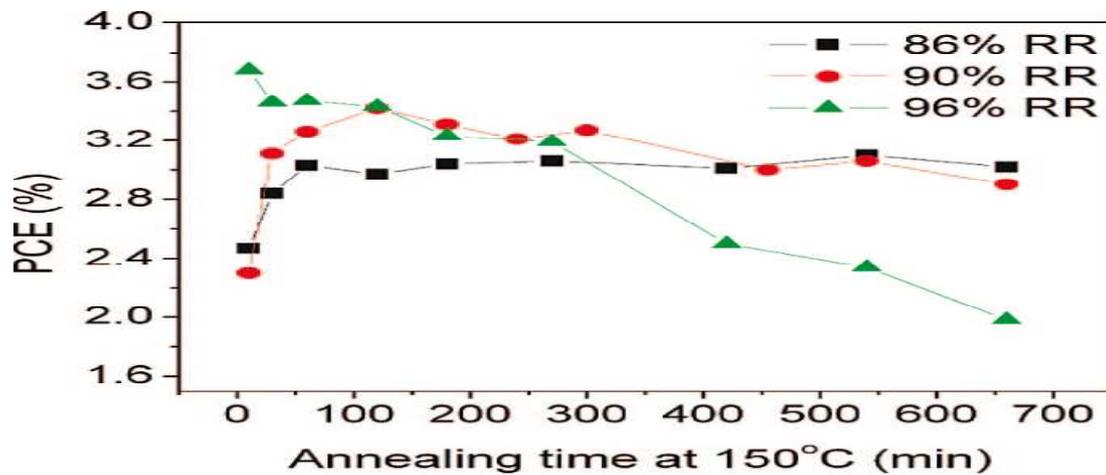


Figure III.16b. Efficacité moyenne de dispositifs à base de P3HT : PCBM pour différentes durées de recuits à 150°C [62] .

Les images réalisées en microscopie optique (Figure III.17(a)) apportent une explication sur les mécanismes de dégradations observés dans le cas des forts taux de régio-régularité. D'après ces images, il est clair que la ségrégation du PCBM (Figure III.17 (b)) est facilitée par un fort taux de régio-régularité du P3HT alors qu'elle est limitée voire bloquée pour des taux de régio-régularité plus faibles.

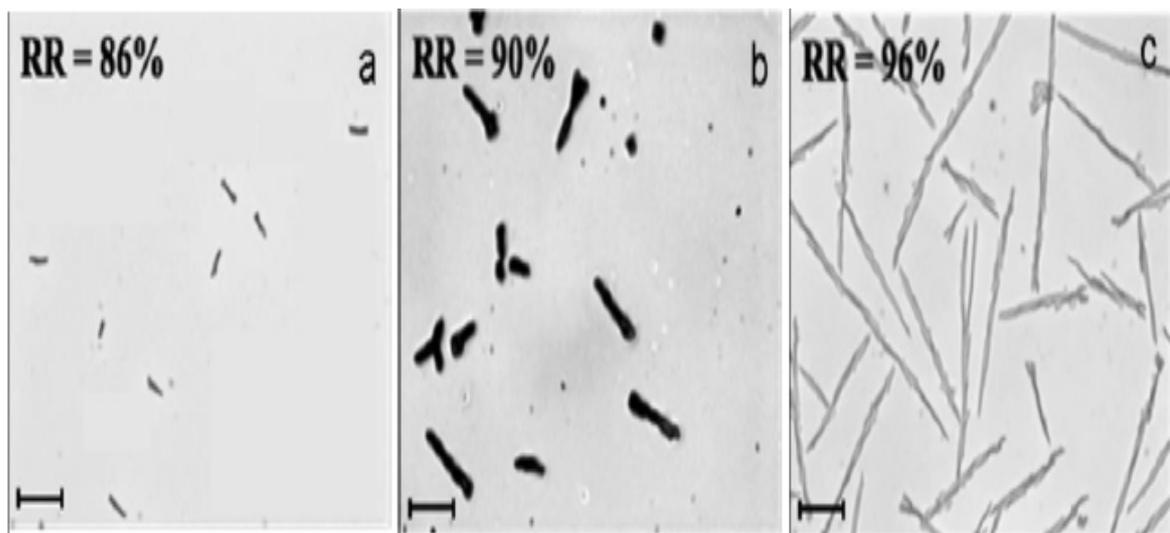


Figure III.17(a). Images au microscope optique des composites P3HT : PCBM (55:45) après 3 heures de recuit à 150°C [62].

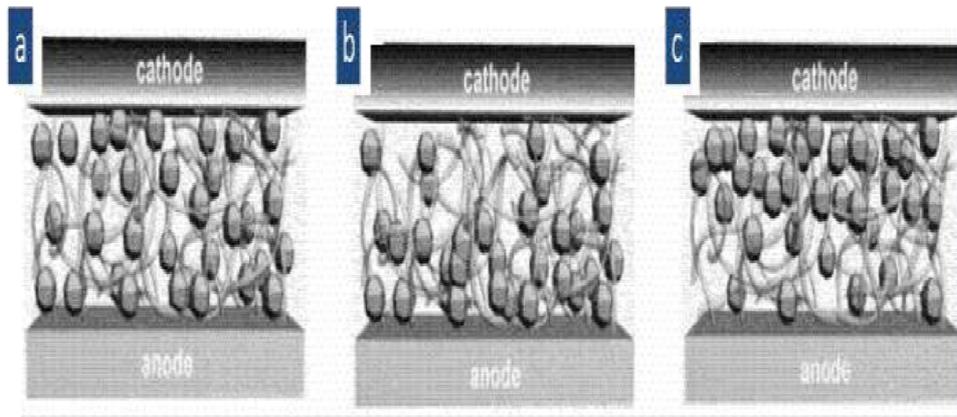
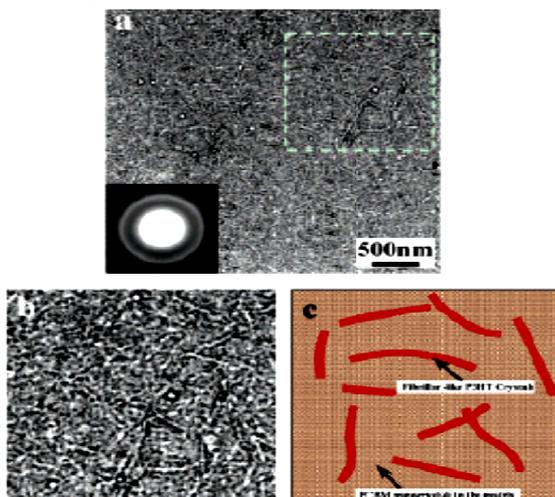


Figure III.17 (b). Illustration de la ségrégation de phase verticale des éléments P3HT:PCBM vus en coupe transverse (a) distribution homogène, (b) distribution riche en PCBM près de l'anode de la cellule OPV, (c) distribution riche en PCBM près de la cathode de la cellule OPV [30].

• Le traitement thermique

Le traitement thermique sur l'ensemble du dispositif permet d'effectuer une réorganisation de la couche active entre les deux électrodes. Dans le cas du mélange P3HT:PCBM, des rendements de 5 % sont atteints seulement après recuit de la couche active entre 100 et 150°C pendant un temps plus ou moins important [63-64]. Des études de morphologie ont montré une plus importante cristallisation des deux constituants après recuit avec la formation d'un réseau de fibrilles de P3HT (Figure III.18)[65].

Avant recuit



Après recuit

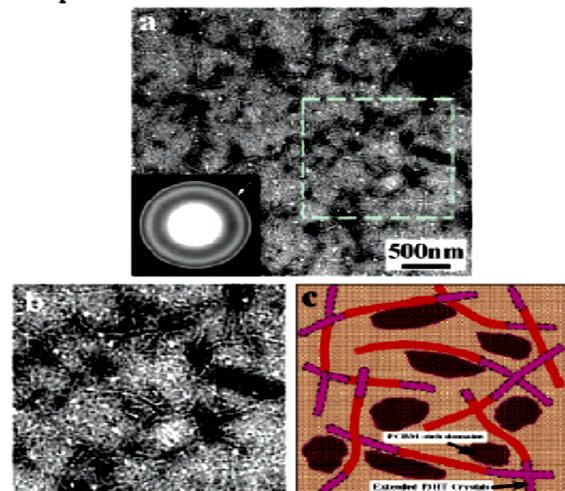


Figure III.18. Images TEM ((a) vue d'ensemble (b) zoom) de films de P3HT:PCBM et (c) schéma représentatif de la morphologie de la couche active d'une cellule photovoltaïque avant et après recuit(120 °C, 60 mn)[65].

La présence de domaines très organisés explique l'augmentation de la densité de courant délivrée par les cellules et donc l'amélioration de leurs performances passant d'environ 0,5 % à plus de 4 % de rendement de conversion.

En effet, la modification de la structuration du P3HT favorise un bon transport des trous jusqu'à obtenir des mobilités de $0,1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette modification de la structuration est également observable en diffraction des rayons X avec une nette augmentation de la cristallinité du P3HT après recuit (Figure III.19) [66-67-68].

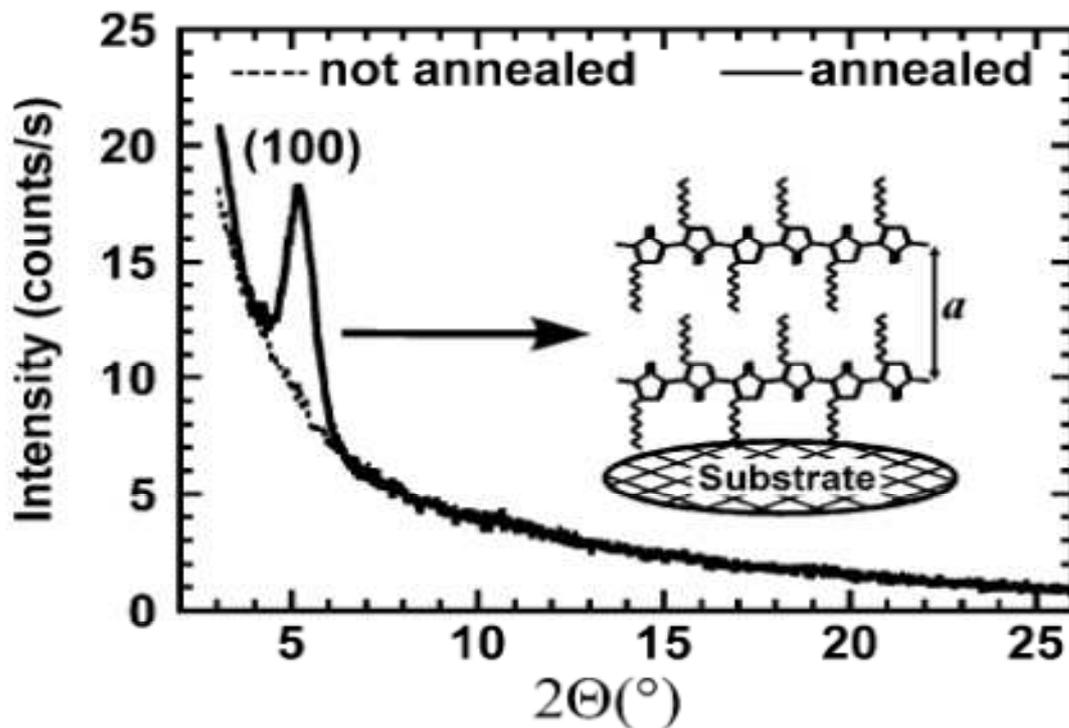


Figure III.19. Spectre de diffraction des rayons X de la couche active d'une cellule photovoltaïque P3HT:PCBM (1:2) avant et après recuit (150°C , 3 mn)[67].

Cette amélioration de la mobilité se traduit en cellule par une forte augmentation du J_{cc} . Les températures et durées de recuits doivent être optimisées suivant les polymères, leurs masses molaires, les épaisseurs des films,...

II.2. Les matériaux de la couche active (solution alternative)

Pour pallier aux problèmes de transport dans ces matériaux (polymères conjugués), certains chercheurs ont utilisé des matériaux appelé cristaux liquides qui, en les orientant, permettent d'obtenir des mobilités de porteurs supérieures à $0,2 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ et des longueurs de diffusion des excitons suffisamment grandes pour que les excitons puissent atteindre leurs sites de dissociation [29]. Ces matériaux sont choisis selon leurs propriétés électroniques, leurs coefficients d'absorption α et les domaines de longueur d'ondes pour lesquels α est important. D'autre part, la plupart des mécanismes qui conduisent à la génération du photocourant se déroulent aux différentes interfaces. La compréhension de ces mécanismes interfaciaux permet, par la suite, d'améliorer le rendement des cellules.

D'autres paramètres, comme la technique du dépôt et les conditions expérimentales, ont un effet déterminant sur le rendement de conversion.

II.2.1. Les matériaux discotiques

Au cours de ces dernières années, les propriétés de transport électronique des matériaux discotiques ont suscité un grand intérêt et plus particulièrement pour quelques dérivés de triphénylènes (figure III.20) qui présentent des mobilités de trous élevées [29]. Il a été démontré que le transport dans ces matériaux est essentiellement unidimensionnel (le long des colonnes) et que les mobilités augmentent avec l'ordre dans la phase colonnaire. La conductivité obtenue est souvent anisotrope.

Compte tenu du caractère de transport intrinsèque de ces matériaux, les facteurs qui limitent le niveau de conductivité sont l'homogénéité et la structure de la mésophase.

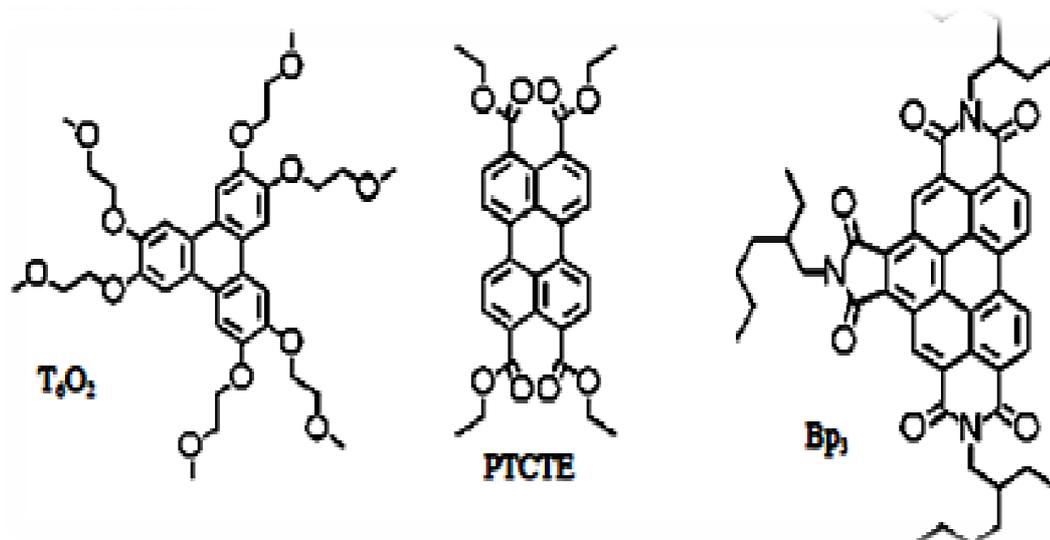


Figure III.20. Structure moléculaire des matériaux discotiques utilisés dans les cellules solaires [29].

Les matériaux représentés sur la (figure III.20) sont un dérivé de triphénylène T_6O_2 utilisé comme transporteur de trous et des dérivés de pérylène (matériaux PTCTE, Bp_3) utilisés comme transporteurs d'électrons.

II.2.2. Alignement des cristaux liquides discotiques

La faculté que présentent ces molécules à s'auto-organiser dépend de plusieurs facteurs tels que la taille du noyau aromatique et celle des chaînes aliphatiques.

En général, après le dépôt d'un film amorphe obtenu par évaporation sous vide, l'alignement des molécules discotiques peut être effectué par un traitement thermique.

Le refroidissement lent depuis la phase liquide (Figure III.21 a) permet de passer par la phase cristal liquide où les matériaux ont tendance à s'orienter (Figure III.21 b) puis à l'état solide où les molécules sont figées sous forme de colonnes (Figure III.21c).

D'autres techniques ont été utilisées pour obtenir cette orientation. On peut citer par exemple l'évaporation en présence d'un champ magnétique et le dépôt à la tournette des matériaux ayant de larges noyaux aromatiques comme les benzocoronènes.

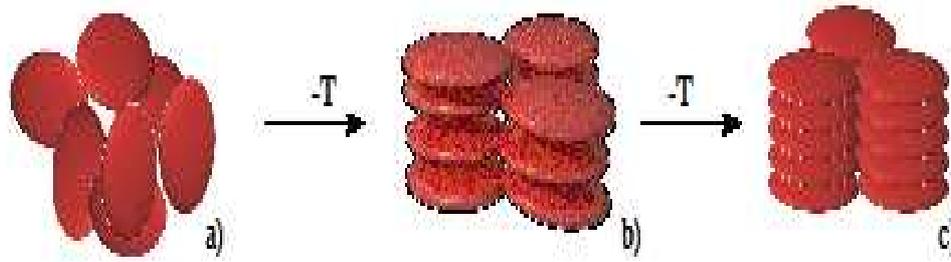


Figure III.21. Représentation schématique des étapes d'orientation [29].

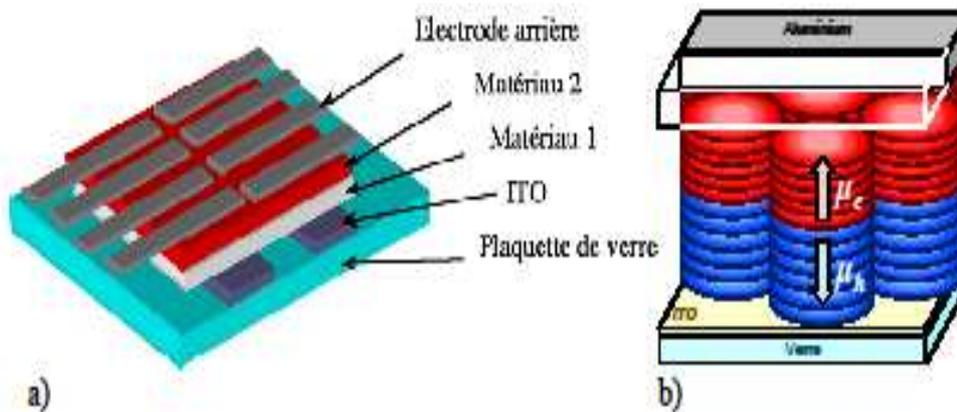


Figure III.22. Schéma des échantillons réalisés : a) le substrat et les 8 cellules
b) schéma de principe de l'empilement des molécules discotiques dans une cellule photovoltaïque [69] .

III.2.3. Copolymères à bloc et double-câble

Les polymères double-câble donneur/accepteur (D/A), comme montre la Figure III.23, consistant à greffer d'une manière covalente un motif accepteur d'électrons (câble n) (généralement C60 et ses dérivés) tout le long d'un squelette polymère donneur d'électrons (câble p) [70-71]. Dans cette configuration, la morphologie est contrôlée à l'échelle moléculaire par un mélange intime des deux entités accompagné d'une séparation de phase maîtrisée. L'excitation de ce composé engendre la création des excitons au niveau du squelette de polymère, les électrons sont transférés et puis transportés par les motifs accepteurs d'électron via un transport par saut et les trous sont transportés par le squelette du polymère via un transport intrachaine.

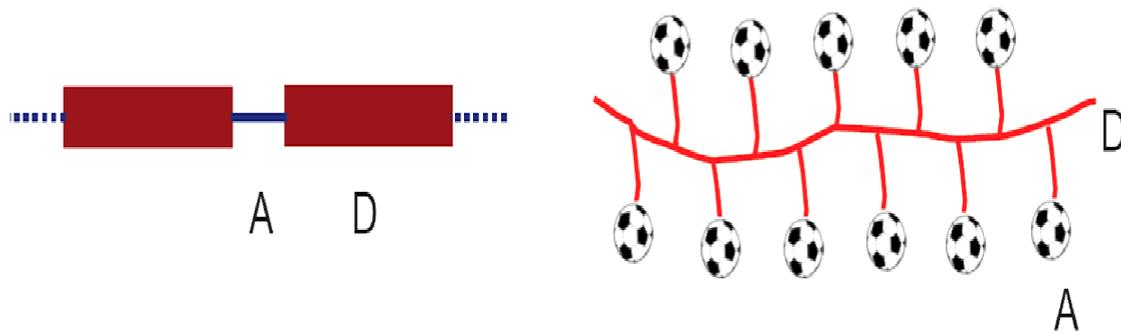


Figure III.23. Schéma représentatif des copolymères à bloc et double-câble.

III.3. Les paramètres influençant la collection de charges

Le rôle des électrodes est essentiel à la collecte et à l'extraction des charges inhérente au bon fonctionnement des cellules photovoltaïques en général. Récemment, plusieurs études ont mis en évidence l'importance des **interfaces** entre les couches actives et les électrodes anodique et cathodique [72]. Ces travaux ont montré que les performances et la durée de vie des cellules photovoltaïques sont fortement dépendantes des propriétés intrinsèques des électrodes et de leurs interfaces.

III.3.1. Problème des interfaces

a). A la cathode

Il peut apparaître une diffusion des métaux de cathode vers le polymère qui devient dopé, avec déplacement de la barrière d'injection qui se situe alors entre la zone ainsi dopée et le polymère vierge. Des liaisons covalentes polymère-métal (aluminium) s'établissent avec génération à ce niveau d'une barrière pour l'injection des charges comme le montre les deux exemples suivants :

1. J. Nishinaga et al [73] ont montré que les spectres de photoluminescence de films de C_{60} pur ou dopé par des atomes d'aluminium sont différents (Figure III.24). Dans le cas du C_{60} dopé, un pic à 1,95 eV est caractéristique d'une transition bande à bande HOMO-LUMO qui est normalement interdite du fait de la symétrie de la molécule. Les auteurs en ont déduit que la rupture de symétrie provenait de la formation d'une véritable liaison covalente entre le C_{60} et l'aluminium.

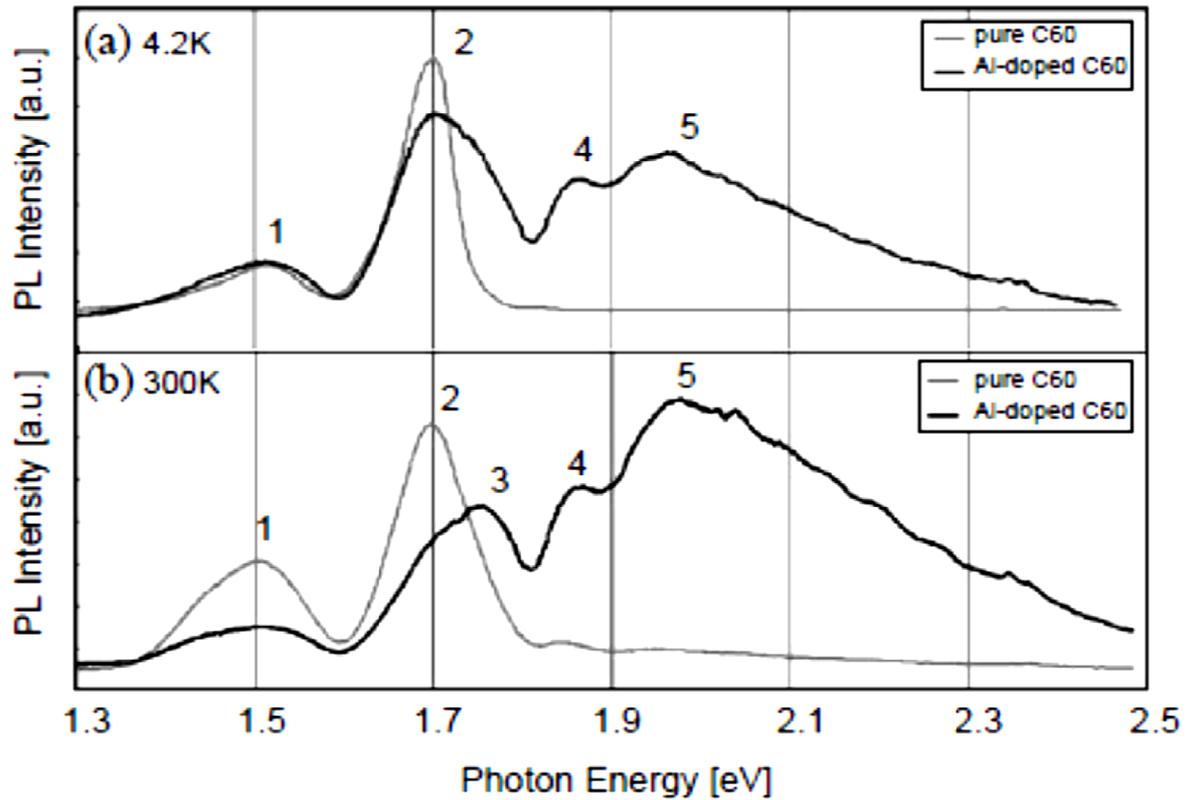


Figure III.24. Le spectre PL (photoluminescence) du film C_{60} pure et les films Al- C_{60} (a) température 4.2 k (b) température ambiante.

2. M. Lögdlund et J. L. Brédas [74], ont étudié l'interaction entre l'aluminium et le poly(p-phenylenevinylene) et ses dérivés, et les étapes initiales de formation de l'interface métal/polymère conjugué, dans le cas des OLEDs. L'aluminium réagit et forme des liaisons covalentes avec les ponts vinylène dans le poly(p-phenylenevinylene), le poly(2,5-dimethoxy-p-phenylenevinylene) et le poly(2,5-dialdehyde-p-phenylenevinylene). Dans les trois cas l'aluminium induit des modifications importantes sur les chaînes du polymère. Les auteurs indiquent qu'un transfert d'électrons des atomes d'aluminium vers les chaînes de polymère rend le polymère ainsi réduit plus réactif à l'oxygène ou à des traces d'eau pouvant notamment provenir de couches de PEDOT constituant les dispositifs.

b). A l'anode

L'ITO classiquement utilisé peut générer de l'oxygène qui peut diffuser vers les matériaux organiques dégradant ainsi les couches actives.

K. Norrman et al [75] ont étudié l'influence de la couche de PEDOT-PSS sur la dégradation de cellules photovoltaïques organiques dans la structure verre/ITO/PEDOT:PSS/C₁₂-PSV/C₆₀/Al. Ils ont montré que le PSS qui a un caractère acide migre vers l'interface C₁₂-PSV/C₆₀, où il réagit avec C₁₂-PSV formant des particules de PSS:HBA. Ils ont constaté que la couche C₆₀ est elle aussi très sensible vis à vis de la couche PEDOT:PSS et est vraisemblablement responsable de la production des particules (PSS:HBA). Toutefois les particules détectées par microscopie de fluorescence ne semblent présenter aucune incidence sur les propriétés photovoltaïques des cellules. Un mécanisme possible de dégradation pour le dispositif photovoltaïque en présence d'humidité est la diffusion de l'excès de PSS provenant du PEDOT sur toute l'épaisseur de la couche active.

III.3.2. Amélioration de la collecte des charges interfaces métal / SCO

Une autre approche physique pour les performances des cellules ainsi que leur durée de vie est d'améliorer les interfaces électrodes /SCO .Ceci peut se faire en introduisant une couche tampon qui peut être de nature organique ou inorganique .

L'anode la plus utilisée est un alliage d'oxyde d'indium et d'étain (ITO). Cet alliage possède une transmittance élevée entre 70 % et 90 % sur toute la gamme du visible (380-780 nm), ce qui permet à la lumière de traverser l'anode et d'être absorbée par la couche active sans trop de pertes.

Afin d'éviter les pertes dues à la diffusion dans le matériau absorbant, une couche diélectrique, avec un indice de réfraction élevé, peut être insérée entre la couche active et la cathode. Elle permet ainsi de piéger la lumière diffusée. Le problème qui se pose dans cette option est de trouver le matériau idéal constituant cette couche diélectrique : ce doit être un matériau qui ne doit pas absorber et qui doit être un bon conducteur pour permettre une bonne collection d'électrons sur la cathode.

A titre d'exemple , on peut citer le PEDOT :PSS (poly(3,4 éthylenedioxythiophène) qui est un polymère conducteur utilisé comme couche intermédiaire entre l'anode et la couche

active pour augmenter le travail d'extraction électronique de l'électrode d'ITO . Il diminue également la rugosité de la couche d'ITO et facilite le dépôt de la couche organique (diminution de la tension superficielle).

Des couches tampons entre la couche active et la cathode ont aussi été développées . Elle sont souvent de nature inorganique puisque le travail d'extraction des couches polymérique est souvent inadéquat par rapport à celui du métal utilisé pour la cathode (aluminium en général). L'oxyde de titane (TiO_2) est par exemple utilisé pour améliorer la durée de vie des cellules en tant que couche barrière à l'oxygène et à l'humidité et pour empêcher la collecte des trous par la cathode .

De plus en plus d'équipes utilisent également des couches fluorée (à base de LiF ,fluorure de lithium) au niveau de l'électrodes négative . Le rôle de cette couche n'est pas parfaitement compris . Il semblerait que ce composée diminue les interactions négatives entre l'aluminium et le PCBM et la diffusion de la cathode au sein de la couche active .

L'épaisseur de la couche de LiF ne doit pas dépasser quelques dizaines de nanomètres pour ne pas compromettre la collecte efficace des électrons .

Le tableau suivant nous montre l'influence des couches interfaciales sur le rendement de conversion des cellules solaires organiques à réseau interpénétré MEH-PPV : PCBM avec et sans couche interfaciale.

Structures	V_{CO} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF	Rendement en %
ITO/MEH-PPV :PCBM/ AL	0.436	1	0.29	0.3
ITO/PEDOT.PSS/MEH-PPV:PCBM/AL	0.627	1	0.3	0.4
ITO/PEDOT.PSS/MEH-PPV:PCBM/LIF/AL	0.712	1.3	0.27	0.6

Tableau III .1. Comparaison des paramètres photovoltaïques de la structure MEH-PPV:PCBM [10].

De même, ces couches interfaciales améliorent la caractéristique courant-tension (I-V) de la cellule grâce à un meilleur contact ohmique .

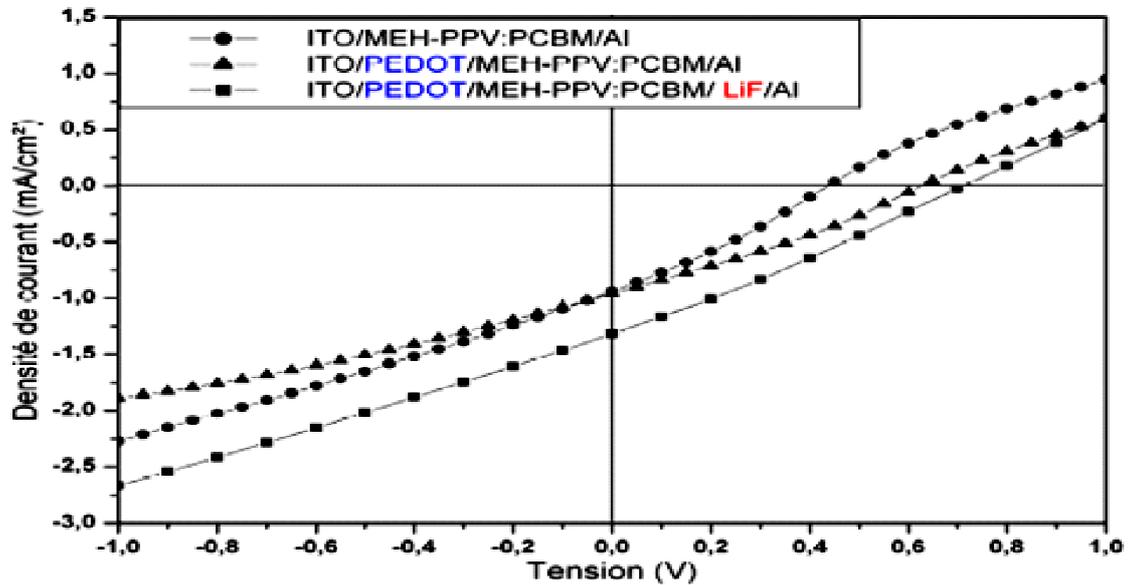


Figure III. 25. Comparaison des caractéristiques I-V de la structure à base du réseau interpénétré MEH-PPV : PCBM avec et sans couches interfaciales [27].

Les matériaux les plus étudiez comme couches interfaciales dans les cellules solaires organiques sont présentés dans le tableaux suivant [76]:

P-Type (transport de trous)	N-Type (transport d'électron)
PEDOT:PSS	LiF
MoO ₃	Cs ₂ CO ₃
V ₂ O ₅	TiO _x
WO ₃	ZnO
NiO	C ₆₀

Tableau III.2. Résumé des principaux matériaux utilisés comme couche tampon dans les dispositifs OPV.

Dans ce chapitre , nous nous sommes intéressés aux paramètres internes (en les détaillant) influençant les performances photovoltaïques et les approches utilisées pour les contrôler . Nous nous intéresseront dans le prochain chapitre à l'étude de la stabilité et de la durée de vie de ces cellules qui sont des paramètres externes à considérer pour qualifier ces cellules.

Longtemps négligées, la dégradation et la stabilité font aujourd'hui l'objet de recherches intenses et sont considérées comme des critères essentiels à l'évaluation des cellules photovoltaïques organiques. En effet, face aux progrès en termes de rendement et à l'intérêt croissant des industriels, les critères de durée de vie sont devenus prioritaires dans toutes les études liées à ces dispositifs .

I. Paramètres extrinsèques influençant la stabilité OPVs

Les matériaux polymères sont employés dans diverses applications où la longévité est exigée, comme les cellules photovoltaïques organiques. Mais malheureusement, l'inconvénient majeur de ces cellules est leur forte sensibilité due aux :

- vieillissement naturel des polymères conjugués lors de leurs utilisations dans les conditions atmosphériques.
- effet de l'interface électrodes /couche active ce vieillissement prend en compte la dégradation des interfaces suite à la mise en contact de matériaux différents (couche active-électrode par exemple) avec pour conséquence la diffusion d'impuretés de part et d'autre de l'interface. Ces dégradations sont en général accélérées en présence de l'eau, de l'oxygène et sous illumination.
- effet de la température provient du fonctionnement même du dispositif par le biais de la dissipation thermique dans la cellule solaire (due à l'exposition au soleil et au passage du courant dans la cellule solaire).

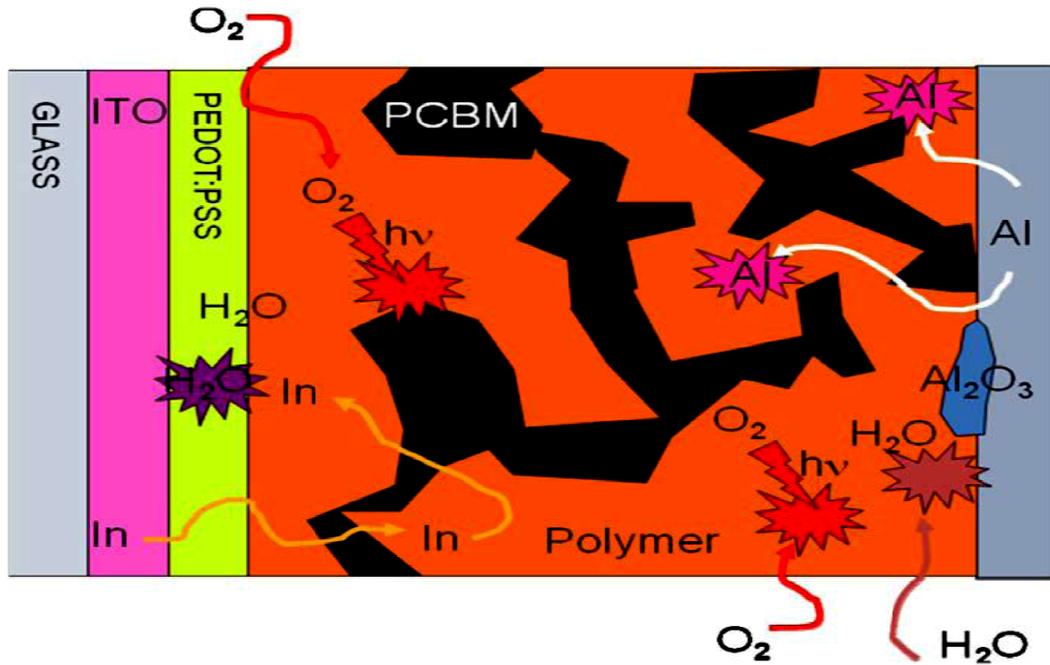


Figure IV.1. Le processus de dégradation des polymères dans les cellules photovoltaïques organiques [77].

II. Le vieillissement naturel des polymères conjugués (couche active)

L'inconvénient majeur des polymères organiques composant la couche active des cellules solaires organiques OPVs est leur vieillissement naturel lors de leur utilisation dans les conditions atmosphériques [78].

L'initiation de cette dégradation est provoquée essentiellement par des réactions photochimiques spécifiques, telles que, la rupture des chaînes, la photo-oxydation, l'élimination de petites molécules et la réticulation. Cela conduit à des changements indésirables dans les propriétés telles que : la coloration, la déformation et les fissures de la surface, le changement dans la résistance à la rupture et à l'allongement des chaînes de polymère ; Ceci conduit ultimement à la détérioration des propriétés physiques, mécaniques et esthétiques des matériaux polymères ce qui réduit fortement la durée de vie de ces matériaux.

II.1.Photo-oxydation

Les mécanismes de photo- et de thermo- oxydation ont fait l'objet de nombreuses études.

Le schéma « standard » couramment admis des réactions d'oxydation en chaîne qui ont lieu au sein d'un polymère (PH) 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 IV.2).

La différence majeure entre vieillissements 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 thermiquement instables [79].

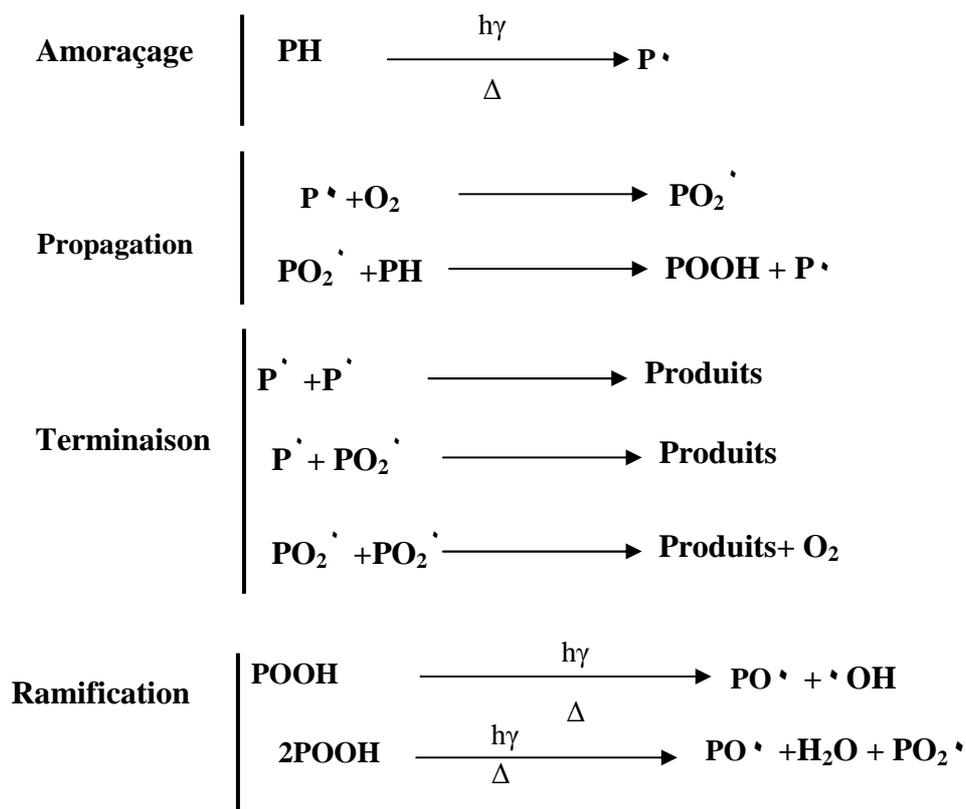


Figure IV.2. Mécanisme standard d'oxydation en chaîne.

II.2. Vieillessement en présence d'oxygène cas de P3HT

Lors de l'irradiation de films de P3HT en présence d'oxygène, deux phénomènes principaux ont été observés [57] :

- une diminution de l'absorbance dans le domaine du visible, ce qui se traduit par une perte de conjugaison.
- une augmentation de la masse molaire, mise en évidence par chromatographie.

La diminution de l'absorbance, rôle de l'oxygène singulet, sur la base de résultats obtenus en solution, [80-81] un mécanisme impliquant l'oxygène singulet $O_2(^1\Delta_g)$ a été proposé pour expliquer la perte d'absorbance constatée. L'oxygène singulet est le premier état excité de la molécule d'oxygène. En raison de son caractère électrophile marqué, cette espèce possède une grande réactivité vis-à-vis des composés insaturés.

Selon le mécanisme proposé (Figure IV.3), l'oxygène singulet s'additionnerait donc aux unités thiophènes du P3HT selon une réaction de type 1,4 Diels-Alder formant ainsi l'endoperoxyde **2** (Figure IV.3) Cet intermédiaire instable se décomposerait sous l'effet de la température pour donner les groupements trans-dicétone **3** (Figure IV.3) et sulfine **4** (Figure IV.3) Ceci conduirait à l'ouverture des noyaux thiophéniques, provoquant une **diminution de la conjugaison** et donc de l'absorbance dans le visible.

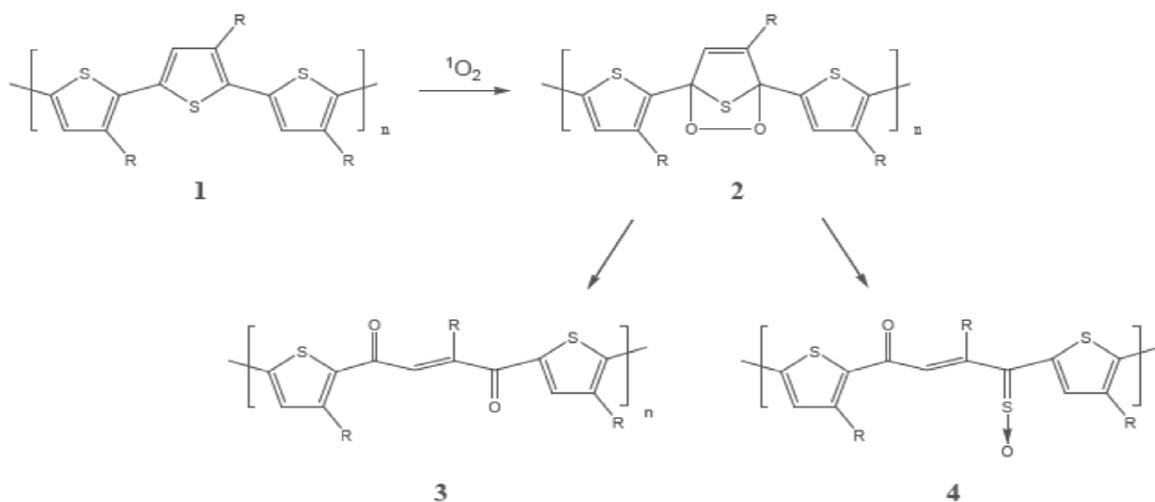


Figure IV.3. Mécanisme réactionnel de déconjugaison du P3HT faisant intervenir l'oxygène singulet [57].

Afin d'expliquer l'augmentation de la masse molaire observée par SEC (Chromatographie d'Exclusion Stérique) lors de l'irradiation d'un film de P3HT, un second mécanisme a été proposé. [57] Il met en jeu l'oxygène à l'état fondamental ($^3\text{O}_2$) et l'arrachement de l'hydrogène allylique, c'est-à-dire celui situé sur le carbone en α du cycle. De façon générale, la présence d'un groupement électro-donneur sur une chaîne hydrocarbonée favorise l'arrachement d'un atome d'hydrogène porté par le carbone voisin du groupement en question. Par rapport à l'hydrocarbure saturé correspondant, l'introduction d'une double liaison ou d'un noyau aromatique entraîne une diminution de l'énergie de la liaison C-H située en α de l'insaturation (Tableau IV.1).

Composé	Energie de liaison C-H à 25°C (kcal mol ⁻¹)
H ₃ C-CH ₂ -H	10.1
H ₂ C=CH-CH ₂ -H	88.2
Ph-CH ₂ -H	88.5

Tableau IV.1. Effet d'une insaturation sur l'énergie de liaison C-H [57].

D'après les travaux d'Abdou et al, et conformément aux nombreuses études déjà menées sur le vieillissement oxydant des polymères [82], le processus se poursuivrait selon le schéma réactionnel « classique » d'oxydation en chaîne (Figure IV.4). En résumé, après arrachement d'un atome d'hydrogène, il y aurait fixation d'oxygène puis formation d'un hydroperoxyde (**11**) (Figure IV.4) . Celui-ci se décomposerait par homolyse thermique et / ou photochimique de la liaison O-O, pour donner un macro-radical alcoyle (**12**) (Figure IV.4). Ce macro-radical pourrait ensuite évoluer suivant trois voies (Figure IV.5) :

- (i). la coupure en β , qui conduit à la formation d'un groupement aldéhyde ;
- (ii). la fixation d'un atome d'hydrogène, qui génère un dérivé hydroxylé ;
- (iii). la recombinaison avec un macro-radical alkyle, qui entraîne une réticulation du polymère par formation de ponts éthers, et donc une augmentation de la masse molaire.

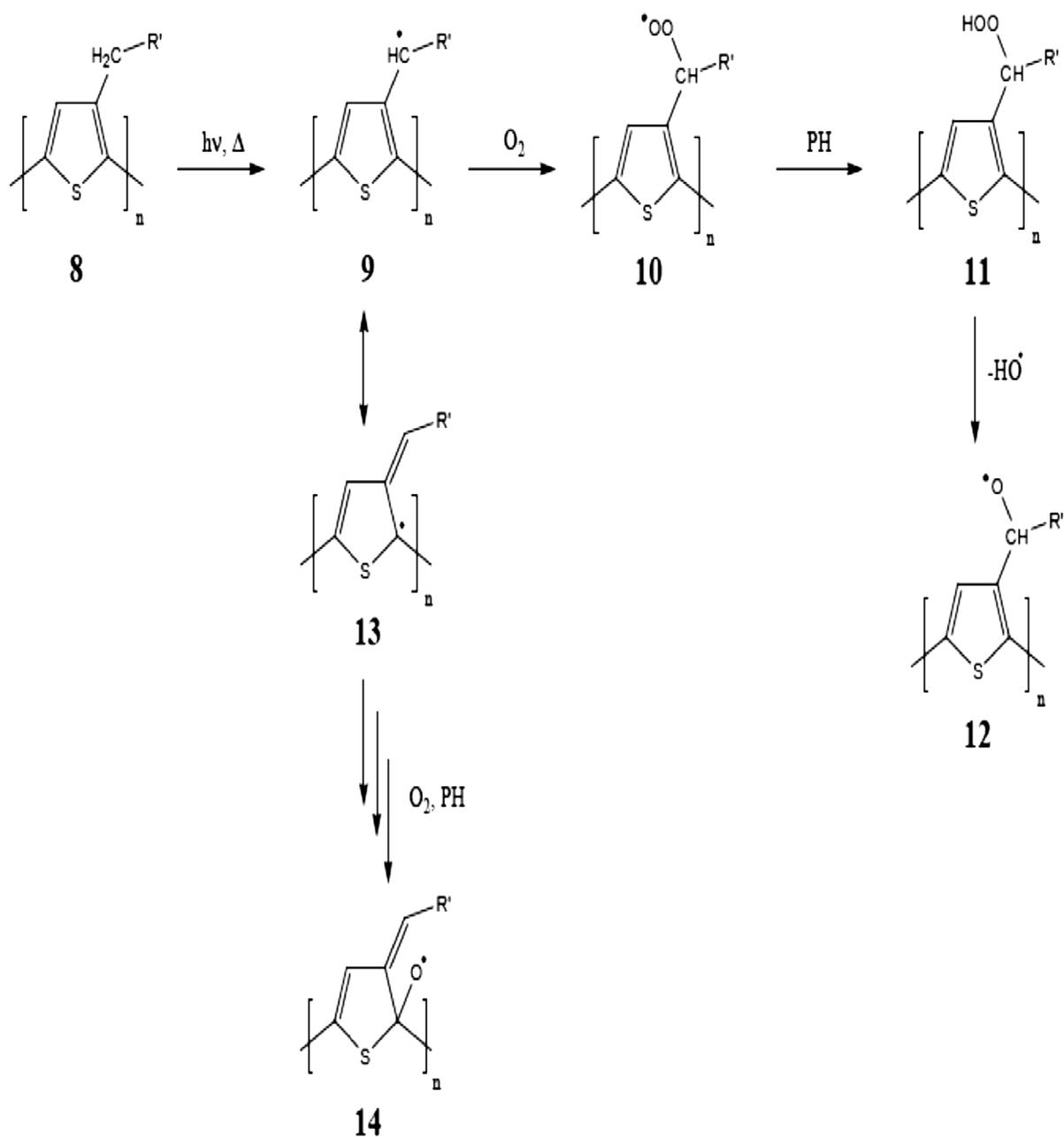


Figure IV.4. Mécanisme réactionnel de formation des macro-radicaux alcoxyes lors de la photo- ou de la thermo-oxydation du P3HT [57].

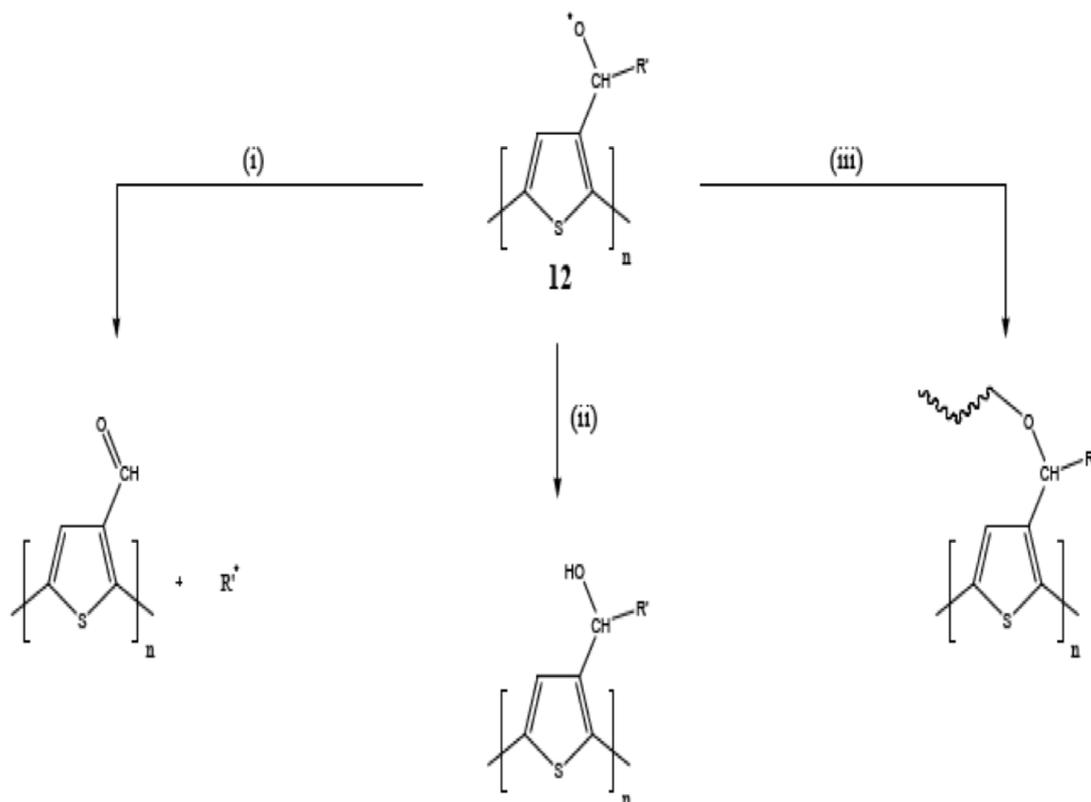


Figure IV.5. Les différentes voies d'évolution possibles du macro-radical alcoyle 12 [57].

D'après les données de la littérature, c'est cette dernière voie qui serait majoritaire dans le cas du P3HT. Un mécanisme identique a également été proposé par Ljungqvist et al [83] pour décrire l'oxydation thermique du poly(3-octylthiophène) (P3OT). Ce résultat semble donc confirmer que l'oxygène singulet n'est pas impliqué dans ce mécanisme.

Enfin, l'existence d'un équilibre de résonance du radical allylique a aussi été envisagée (Figure IV.4) [57]. Ainsi, un second type de radical alcoyle (**14**) (Figure IV.4) peut être formé, lequel conduit à la coupure de la chaîne macromoléculaire, et donc à la déconjugaison du polymère (Figure IV.6). Cependant, la formation de l'intermédiaire (**13**) (Figure IV.4) étant thermodynamiquement défavorisée, les différents auteurs ont conclu que cette voie était minoritaire et qu'elle ne pouvait pas à elle seule expliquer la perte d'absorbance du matériau.

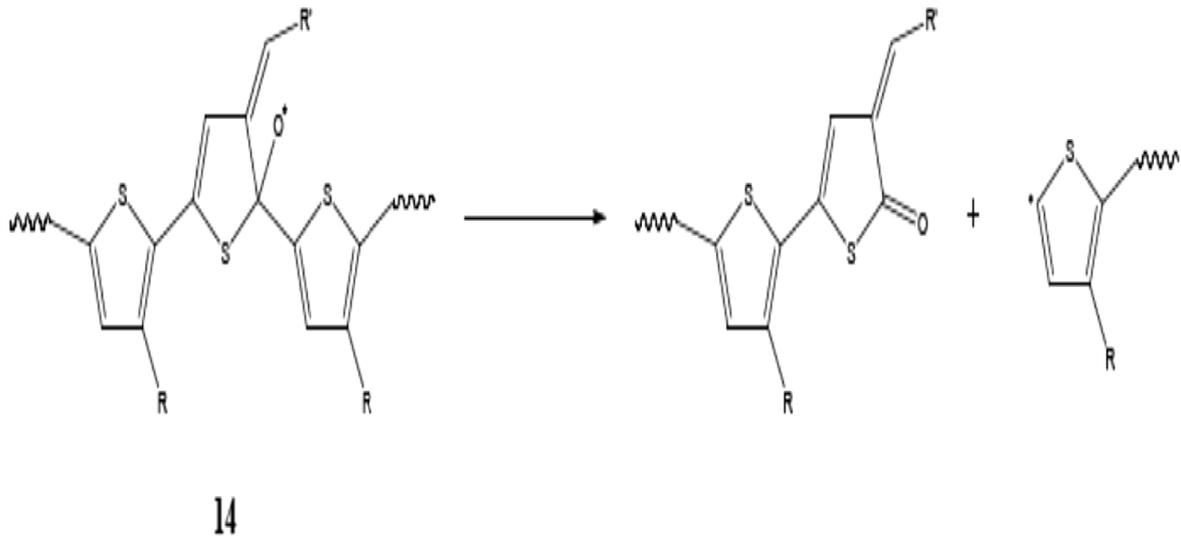


Figure IV.6. Voie d'évolution possible du macro-radical alcoxy (**14**) conduisant à la déconjugaison du P3HT.

iii) Cas particulier du vieillissement en absence d'oxygène

Dans le cas particulier d'une irradiation en milieu désoxygéné, plusieurs types de réactions peuvent se produire entre le polymère et les radicaux formés dans l'étape d'amorçage. Celles-ci sont résumées par (Figure IV.7).

- Les réactions de propagation (**1**). L'arrachement d'hydrogène fait partie de cette catégorie.
- Les réactions de recombinaison radicalaire (**2**). Elles conduisent généralement à un phénomène de réticulation.
- Les réactions de dismutation (**3**). Elles consistent en la recombinaison de deux radicaux engendrant ainsi deux composés stables, 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.

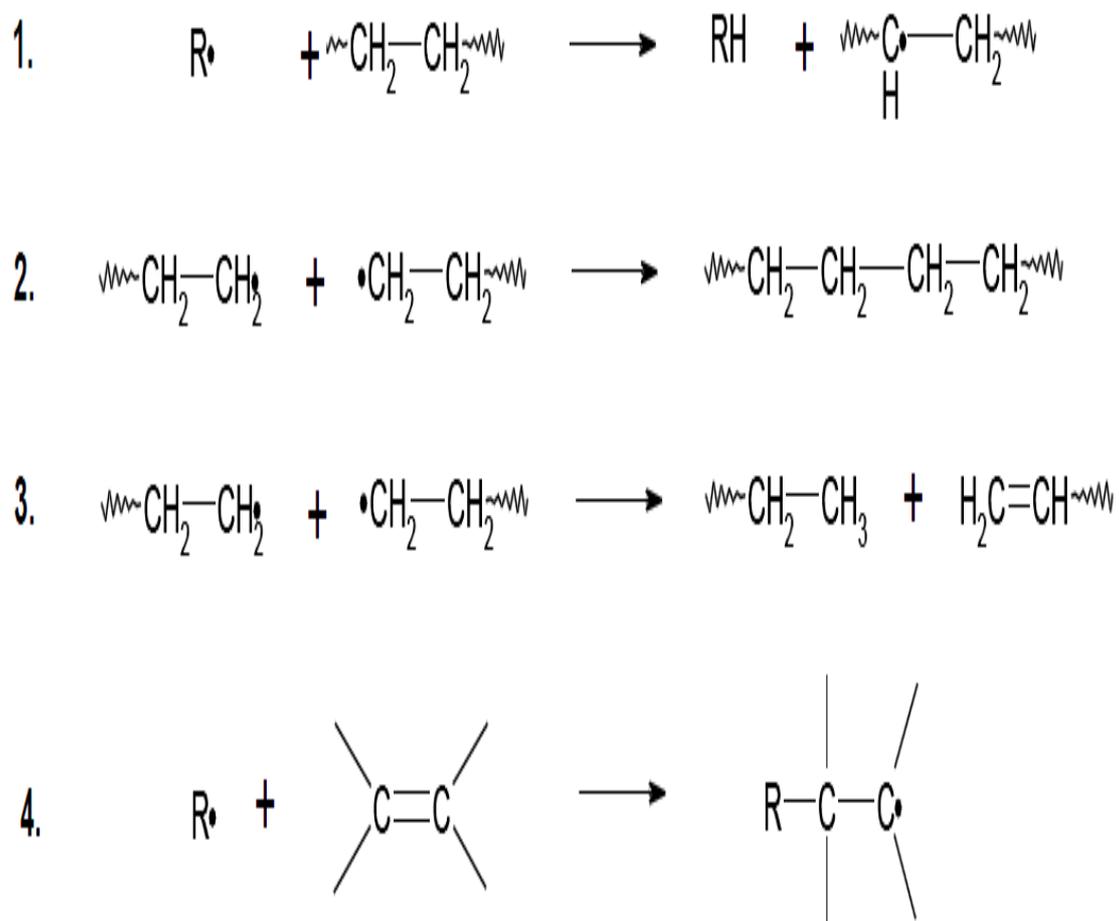


Figure IV.7. Voies de réaction des radicaux sur les polymères .

En résumé les principales voies de dégradation proposées pour décrire le vieillissement photochimique du P3HT à l'état solide sont résumées ci-dessous (Figure IV.8).

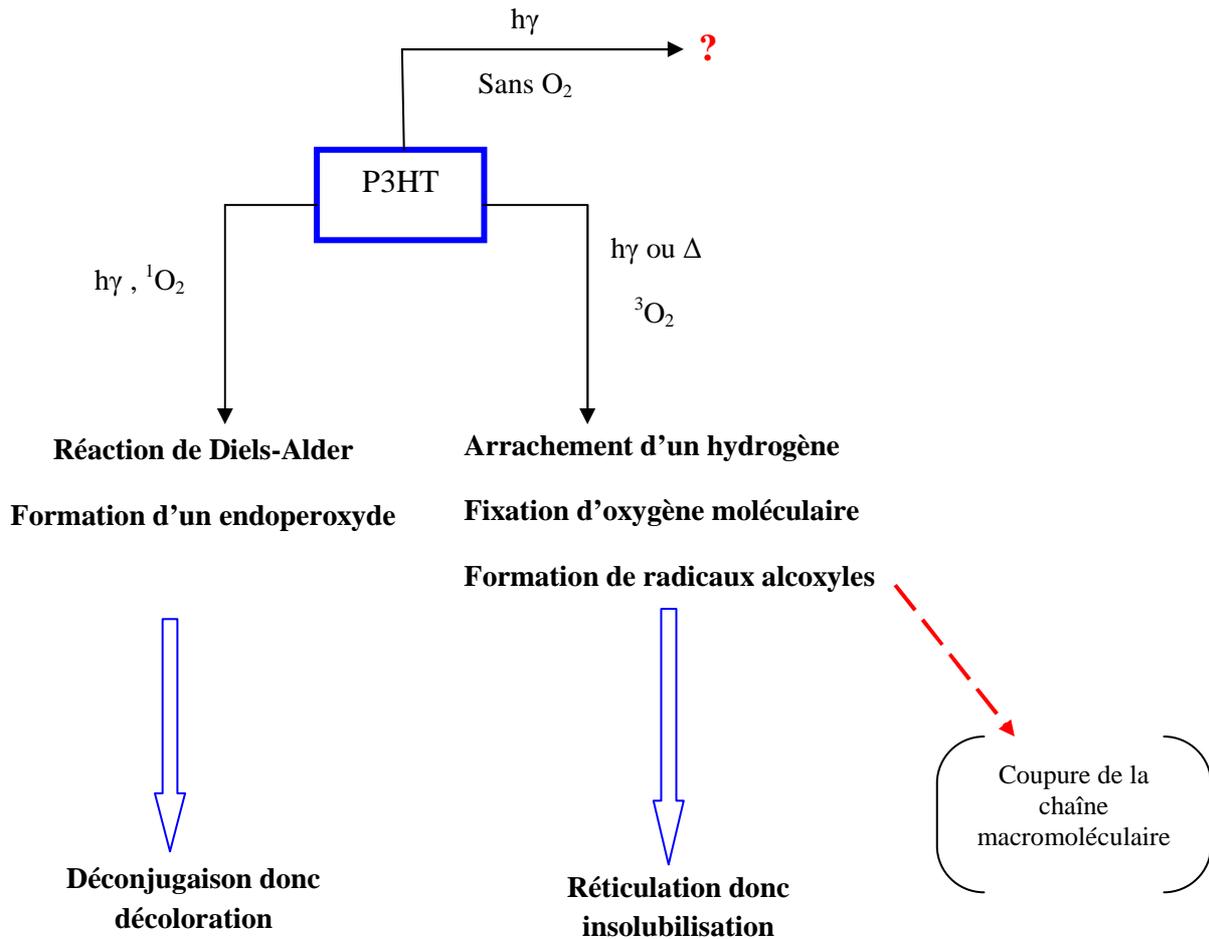


Figure IV.8. Récapitulatif sur le vieillissement du P3HT.

III. Effet d'interface électrode/couche active

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

III. 1. Côté cathode

L'équipe de F.C. Krebs au RISØ (Danemark)[84] a procédé à l'analyse détaillée par spectroscopie de masse SIMS de cellules solaires (avec une couche active soit en MEH-PPV:PCBM, soit en P3HT-PCBM) ayant été exposées à une atmosphère avec une teneur calibrée en isotopes $^{18}\text{O}_2$ et H_2^{18}O , avec ou sans illumination. Il en ressort que l'oxygène atmosphérique diffus à travers la cathode en aluminium, donnant lieu à une augmentation de l'oxygène ($^{18}\text{O}_2$) dans la couche active près de l'interface. Cette diffusion se fait par des microporosités de la couche d'aluminium. Les faces latérales des dispositifs sont également un lieu de prédilection pour la diffusion des impuretés. Il a été également mis en évidence que l'aluminium ayant diffusé dans la couche active réagit avec les molécules d'oxygène. Cela implique finalement deux mécanismes de dégradation simultanés :

1. photo-oxydation (l'oxygène réagit avec la couche active).
2. photo-réduction (l'aluminium diffuse dans la couche active et réagit avec l'oxygène donnant naissance à l'oxyde d'aluminium Al_2O_3).

Ces études montrent également que la vapeur d'eau diffuse entre les joints de grains de l'électrode d'aluminium, mais de manière différente : alors que pour l'oxygène la contamination reste confinée à proximité des microporosités à l'interface cathode/couche active (voir la figure IV.1), l'eau diffuse dans la totalité du dispositif, cette diffusion dégradant toutes les interfaces à l'obscurité ou sous éclaircissement (atmosphère/Al, Al/Couche active, Couche active/PEDOT:PSS et PEDOT:PSS/ITO).

En conclusion l'oxydation provoquée par l'action simultanée de l'oxygène et de l'eau est commune à tout type de cellule, avec ou sans illumination, et il a été établi une échelle de stabilité des couples donneur-accepteur, du plus stable au plus vulnérable selon les conditions d'illumination [85] :

P3HT:PCBM (dans l'obscurité) > P3HT:PCBM (sous illumination) > MEH-PPV:PCBM (dans l'obscurité) > MEH-PPV:PCBM (sous illumination).

Le (Tableau IV.2) donne un aperçu sur les conditions des études traitant le vieillissement des cellules solaires organiques à base de P3HT. Les études citées concernent exclusivement des systèmes **non encapsulés** ayant la structure suivante : verre / ITO / PEDOT:PSS / P3HT:PC60BM (1:1) /Cathode [57].

Cathode	Rendement t = 0 (%)	Atmosphère	Irradiation (W m ⁻²)	T (°C)
Al	1,7	Air – 90 % HR	-	42
		Air – 90% HR	330	42
		– 25% HR	1000	72
Al	1,4	Air – 30% HR	330	25
	1,6	Air – 30% HR	330	43
	1,7	Air – 30% HR	330	63
	1,4	Air – 30% HR	330	83
	2,2	BAG	330	25
	2,1	BAG	330	43
	1,6	BAG	330	63
	2,1	BAG	330	83
LiF / Al	2,9	BAG	1000	60
Ca / Ag	2,8	BAG	1000	60
Ag	1,4	BAG	-	40
Al	1,5	BAG	-	40
Ba / Al	3,8	BAG	-	40
Ca / Al	3,7	BAG	-	40
LiF / Al	3,3	BAG	-	40
Mg:Ag / Ag	2,8	BAG	-	40
Ca / Al	3,7	BAG	110	40
Ca / Al	3,7	BAG	110(10%) Obscurité (90%)	30
LiF / Al	2,5	BAG	1000	70

Tableau IV. 2. Revue non exhaustive des études traitant de la dégradation des performances des cellules photovoltaïques organiques (Verre / ITO / PEDOT:PSS / P3HT:PC60BM (1:1) / Cathode) et des conditions opératoires utilisées pendant ces études (HR : humidité relative ; BAG : boîte à gants).

III.2. Côté anode

Des études ont été menées par K. Kawano et al[86] sur la durée de vie des cellules photovoltaïques ITO/PEDOT:PSS/MDMO-PPV:PCBM/Al avec ou sans PEDOT:PSS, sans encapsulation, sous atmosphère contrôlée (0% O₂ et plus de 40% RH d'humidité) et à l'obscurité. Ils ont montré que l'exposition à l'air d'une cellule solaire organique, quelle que soit l'illumination, conduit à une dégradation rapide de l'efficacité du dispositif. Les études en fonction des conditions atmosphériques mettent en évidence une dégradation qui résulte de l'exposition du dispositif à l'eau. Des cellules avec et sans couche de PEDOT-PSS voient une dégradation associée à l'absorption d'eau par la couche active. Les mesures de mobilité sur la couche de PEDOT-PSS ont montré que l'effet de l'eau est d'augmenter sa résistance série (figure IV.9) sans affecter les mobilités des charge de la couche active. Cette dégradation de la couche PEDOT:PSS semble être non homogène, associée à la formation de zones isolantes ayant pour résultat la diminution de la collecte des trous et donc du rendement des cellules.

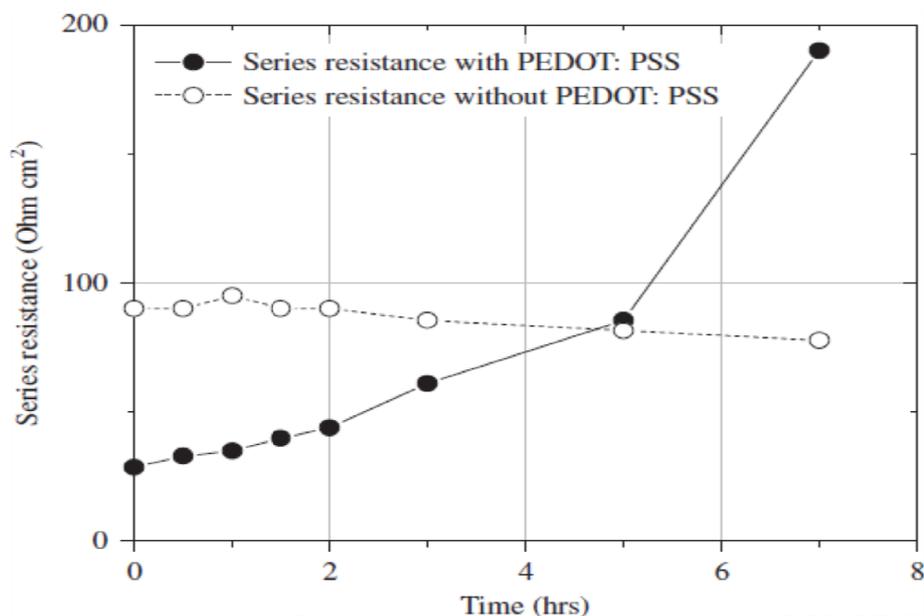


Figure IV.9. Variation de **Rs** en fonction du temps avec et sans PEDOT:PSS, sous atmosphère contrôlée (0% O₂ et > 40% RH) et à l'obscurité.

Ainsi l'insertion de couches tampon au niveau de l'anode comme le PEDOT:PSS peut améliorer les performances des cellules organiques, mais parfois au détriment de leur stabilité.

Le PEDOT:PSS a une forte capacité d'absorption de la vapeur d'eau de l'environnement et le PSS diffuse très facilement dans les autres couches organiques[87].

Une des causes de la dégradation des polymères est également la diffusion d'oxygène provenant de l'ITO (Indium-Tin-Oxide) de l'anode . Ce problème serait résolu par l'intercalation de la couche barrière PEDOT:PSS entre l'ITO et les polymères, mais cet interface ITO/PEDOT :PSS n'est pas stable car l'ITO est très sensible au caractère acide du PSS. Une analyse élémentaire par RBS révèle la diffusion d'atomes d'indium dans la couche de PEDOT-PSS (Figure IV.1) . Le recuit de cette couche à 100°C sous atmosphère d'azote pendant 25 h conduit a une augmentation de la concentration atomique d'indium de 0,02% a 0,2%, et le suivi de cette concentration sous exposition à l'air conduit a une dégradation plus grande de l'interface ITO/PEDOT:PSS : après plusieurs jours à l'air la concentration de l'indium augmente jusqu'à la valeur de saturation de 1,2% (figure IV.10).

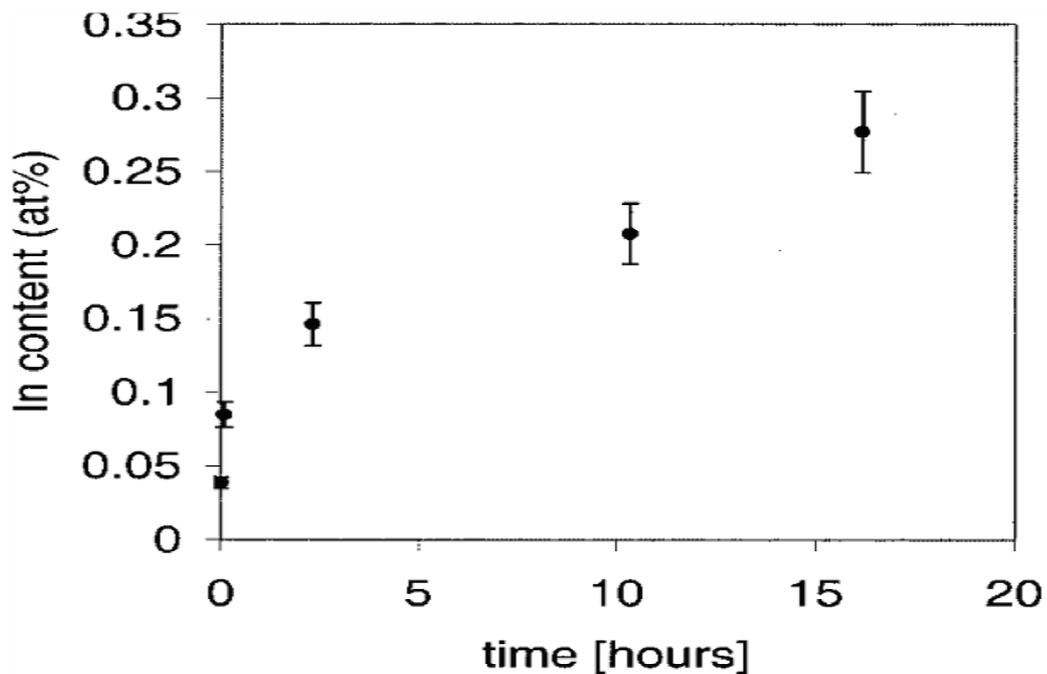


Figure IV.10. Variation de la concentration atomique d'Indium dans le PEDOT:PSS en fonction de temps à l'air libre [88].

M. Girtan et M. Rusu[89] ont réalisé des cellules solaires organiques avec ou sans ITO et des cellules avec ou sans PEDOT :PSS. Ils ont conclu que la diminution du courant de court-circuit I_{CC} des cellules sans ITO est due à la dégradation de la couche PEDOT: PSS ou plus précisément à l'augmentation de la résistivité de ces films. Il est possible que, par encapsulation, les propriétés du PEDOT: PSS pourraient être maintenues .

IV. Vieillessement thermique

Dans le cas des expériences de vieillissement thermique, des étuves thermostatées à 60, 100 et 150°C ont été utilisées. La régulation thermique est gérée par une ventilation ; la dégradation des cellules solaires organiques est causée par l'exposition à l'oxygène, l'eau et la lumière. Elle est également accélérée par la température.

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

Cette méthode « test d'accélération » se résume par une augmentation de température ou de différents paramètres qui influencent la durée de vie des cellules photovoltaïques organiques. Quand le processus d'affaiblissement des paramètres photovoltaïques qui est de nature chimique suit une loi de type Arrhenius, la vitesse d'affaiblissement est déterminée par [77] :

$K_{deg} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$ avec, T la température en Kelvin, E_a l'énergie d'activation et A la constante de réaction, R la constante des gaz parfaits. Il est évident de dire que cette vitesse K_{deg} dépend essentiellement de la température et elle peut être exprimée par :

$$K = \frac{K_{deg}(T_1)}{K_{deg}(T_2)} = \exp\left[\frac{E_a}{K_B}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right] \quad (IV.1)$$

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

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

1. si la température est faible, c'est la dégradation par la lumière UV qui domine .
2. si la température est élevée, c'est le processus de diffusion qui domine. A titre d'exemple Bettignies et al[99] ont étudié la durée de vie de cellules solaires à couche active P3HT:PCBM et ont trouvé une diminution de J_{CC} de 15% après 200h de fonctionnement à 60°C. Ils ont utilisé la formule d'Arrhenius pour calculer le facteur

de dégradation à 60°C et pour déduire la variation de J_{CC} et du rendement à 25°C d'après la formule :

$$J_{CC}(t) = J_{CC}(0) * (1 - K_{deg} * t).$$

$$J_{CC}(t) = J_{CC}(0) * (1 - A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) * t).$$

Avec ces calculs un fonctionnement pendant 200 h à 60°C correspond à 1000 h à 25°C [88]. La présence de la chaîne latérale *hexyle* qui confère une certaine souplesse au P3HT favorise la diffusion du PC₆₀BM au sein de la matrice polymère.

- **Effet du recuit**

La température intervient quant à elle à différents niveaux. Elle favorise les phénomènes liés à la présence d'eau et d'oxygène tout en jouant un rôle à part entière dans le processus de dégradation des cellules. Comme nous l'avons déjà décrit, la morphologie du mélange donneur / accepteur peut être contrôlée via un recuit thermique réalisé après dépôt. Ce recuit doit permettre d'atteindre une structuration optimale de la couche active, critère indispensable pour obtenir les meilleurs rendements possibles. Malheureusement, il ne fait plus aucun doute que la structuration atteinte après le recuit n'est pas figée, puisque la meilleure structure en terme de rendement n'est pas stable thermodynamiquement. Sous l'effet de la température, le PC₆₀BM va pouvoir diffuser hors de la matrice polymère, ce qui va conduire à la formation de cristaux dont la taille dépasse nettement le **micron** [90]. Au cours de différents travaux, il a été montré que la **stabilité morphologique** de la couche active était fortement liée à la nature du polymère conjugué utilisé. Dans le cas des mélanges MDMO-PPV / PC₆₀BM, une rapide séparation de phases a ainsi été observée par Yang et al [90], et ce même lorsque la température n'était que de 60°C. Plus récemment Bertho et al [91] ont étudié l'effet d'un traitement thermique prolongé sur les propriétés spectroscopiques, morphologiques et photovoltaïques de cellules à base de MDMO-PPV. Quelle que soit la température (90, 110 ou 150°C) une baisse significative de la **densité de courant** de court-circuit a été enregistrée au cours du temps. Cette baisse a été attribuée à une diminution de la taille totale de l'interface donneur / accepteur due à la croissance d'agrégats de PC₆₀BM (Figure IV.11).

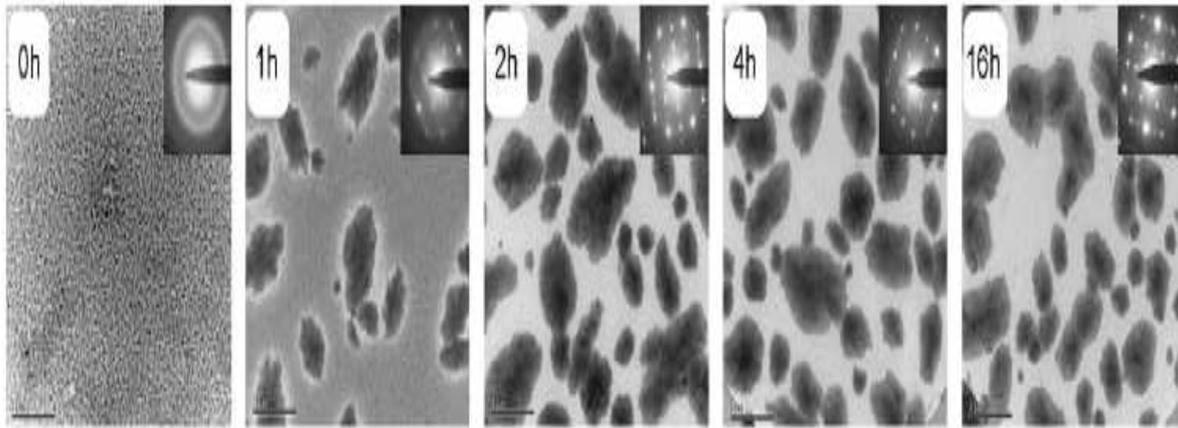


Figure IV.11. Clichés de microscopie optique (10 μm x 10 μm) d'une couche active MDMO-PPV / PC60BM (1 / 4 en masse) après différentes durées de recuit à 110°C [91].

Les mélanges à base de P3HT se révèlent quant à eux beaucoup plus stables, puisque aucune séparation de phases n'a été mise en évidence à 60°C. Ce comportement a dans un premier temps été attribué au fait que la température de transition vitreuse du P3HT ($T_g \sim 110^\circ\text{C}$) est supérieure à celle du MDMO-PPV ($T_g \sim 50^\circ\text{C}$). Cette hypothèse a depuis été remise en cause puisque plusieurs groupes de recherche ont proposé des valeurs de T_g du P3HT beaucoup plus faibles se situant autour de 10°C. Ceci ne signifie pas pour autant que les couches actives de type P3HT / PC60BM sont stables à très long terme. Sur la base d'expériences de DSC, Zhao et al ont pu mesurer la température de transition vitreuse du mélange en fonction du taux de PC60BM. Pour les ratios donnant les meilleures performances en terme de rendement, elle se situe aux alentours de 40°C. Or, les mouvements moléculaires ne peuvent être bloqués que si la température de transition vitreuse est supérieure à la température d'utilisation du système. Cette dernière pouvant atteindre 80°C en cours de fonctionnement, ces résultats montrent que la morphologie obtenue après recuit est intrinsèquement instable en conditions d'usage des dispositifs. Cette instabilité provient de la présence de la chaîne latérale hexyle qui confère une certaine souplesse au P3HT, ce qui favorise la diffusion du PC₆₀BM au sein de la matrice polymère.

Il faut aussi noter que différents facteurs peuvent influencer la cinétique de séparation de phases. Les chercheurs ont par exemple observé qu'une réduction de 10% du taux de régiorégularité du P3HT permettait d'augmenter très significativement la stabilité thermique

des mélanges à 150°C et donc d'assurer le maintien du rendement de conversion[57]. La diminution du taux de régiorégularité restreint l'aptitude à cristalliser du polymère, ce qui a pour effet de supprimer presque entièrement la séparation de phases, du moins à l'échelle micrométrique. Sivula et al ont, quant à eux, observé que la réorganisation de la couche active était nettement plus lente lorsque le mélange était étudié au sein de la cellule « complète ». La couche active étant prise en « sandwich » entre deux électrodes rigides, la mobilité moléculaire est de ce fait restreinte, ce qui engendre une stabilisation du dispositif. Enfin, pour terminer, nous pouvons ajouter que plusieurs approches nouvelles permettant d'augmenter la stabilité de la couche active sont testées. Parmi les matériaux étudiés nous pouvons citer :

- les polymères à haute température de transition vitreuse T_g .
- les polythiophènes non substitués, obtenus par clivage thermique d'un polymère précurseur soluble [92].
- les polymères réticulables après dépôt.

Toutes ces voies ont pour but de réduire la mobilité moléculaire au sein de la couche active, et donc de limiter la diffusion du PC₆₀BM, si possible sans affecter les propriétés photovoltaïques initiales.

V. Solution pour l'amélioration de la stabilité

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

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

V.1. Encapsulation

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

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

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

D'une manière générale il faut distinguer au départ la fonction de la cellule à protéger. Si cette cellule est réalisée sur un substrat rigide (le verre), la solution la plus simple reste d'utiliser une protection également en verre, qui constitue encore aujourd'hui la couche barrière la plus efficace. Cette lame de verre protectrice est collée sur la cellule à l'aide d'une résine époxy. Le problème reste toutefois entier si l'on utilise un substrat souple. Nous allons présenter dans ce paragraphe quelques techniques génériques employées dans le cas des substrats souples.

En 2006 l'équipe de N.S. Sariciftci [93] a présenté une technique d'encapsulation des cellules photovoltaïques organiques à base de MDMO-PPV:PCBM. Cette technique consiste à sceller une barrière flexible (le même matériau que le substrat) au-dessus de la cathode à l'aide d'une **résine époxy** (figure IV.12 (a) et (b)). Cette barrière souple est une multicouche organique-inorganique PEN/(SiO_x/PEN)*5, développée par Novaplasma (start-up du Canada), d'une épaisseur de 500 nm pour une transmission dans le visible d'environ 85 %. L'efficacité de ces multicouches développées initialement au Pacific Northwest National Laboratory (USA) est fondée sur un concept décrit par J.D. Affinito [94] :

L'effet barrière est attribué aux fines couches d'oxyde, alors que les couches polymères intercalées entre ces couches d'oxyde permettent de décorrélérer les défauts inhérents aux oxydes (porosités dues à des dislocations, lacunes...).

Les impuretés diffusantes doivent ainsi parcourir un chemin bien plus important que l'épaisseur réelle de la couche barrière pour atteindre le dispositif.

Des couches hyper-barrières reposant sur ce principe sont actuellement développées par la société Vitex aux USA sous l'appellation commerciale Barix™ [95].

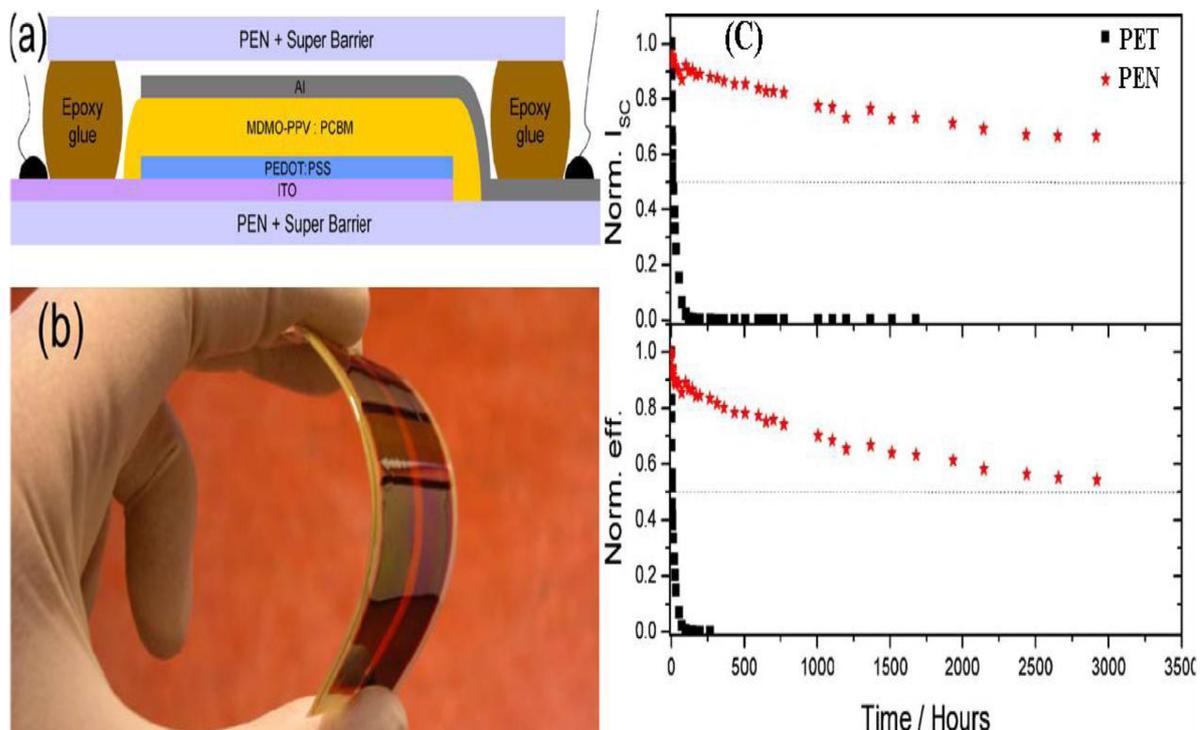


Figure IV.12. (a) coupe transversal de la cellule étudiée, (b) image de la flexibilité de cellule, (c) valeur normalisé de η et I_{sc} de cellule encapsulé [93].

Deux cellules, l'une encapsulée par du poly(éthylène téréphtalate) (PET) et l'autre avec l'hyper-barrière sur un substrat poly(éthylène naphthalate) (PEN) ont été soumises à une illumination constante. Pour la cellule encapsulée par l'hyper-barrière la durée de vie est de 3000 h, comparée à 6h pour la cellule encapsulé par PET (figure IV.12 (c)).

Les mêmes auteurs ont par la suite étudié la durée de vie de cellules à couche active P3HT-PCBM de grande surface (des modules de 2 ou 3 cellules en série, avec une surface de couche active de 11 cm²) avec la même barrière. Une durée de vie de 6000 heure a pu être ainsi obtenue, similaire à celle obtenue avec une encapsulation rigide entre deux lames de verre . Une des avancées actuellement suggérée est de n'utiliser qu'une seule couche d'oxyde très dense et sans défauts obtenue par ALD (acronyme anglais pour atomic layer deposition), combinée à une seule couche organique qui protège cet oxyde dense. Un tel système a été développé à Georgia Tech [97] et présente la structure tricouches SiO_x 100 nm (ou SiN_x) déposé par PECVD/Al₂O₃ 10 à 50 nm déposé par ALD/parylène 1 µm déposé par VDP (Vapor deposition polymerization, technique de dépôt souvent référencée comme CVD des polymères).

La couche tampon d'oxyde ou de nitrure de silicium a pour rôle d'aplanir la surface du dispositif, l'effet barrière est obtenu par la couche d'alumine dense, elle-même protégée par la couche de parylène. Une perméabilité comparable à une hyper-barrière (perméabilité à la vapeur d'eau de 2.10⁻⁵ g. m⁻² jour⁻¹) à pu être mesurée par test d'oxydation d'une couche de calcium. Avec cette encapsulation les auteurs ont réalisé une cellule solaire ITO/pentacene/C₆₀/BCP/Al présentant un rendement de 3,4% au départ, légèrement amélioré par le recuit dû à la température de dépôt de 110°C. La durée de vie finalement obtenue est supérieure à **5000 heures** (figure IV.13) Les résultats sont encourageants mais il reste à évaluer la potentialité du procédé d'ALD dans le cas des grandes surfaces.

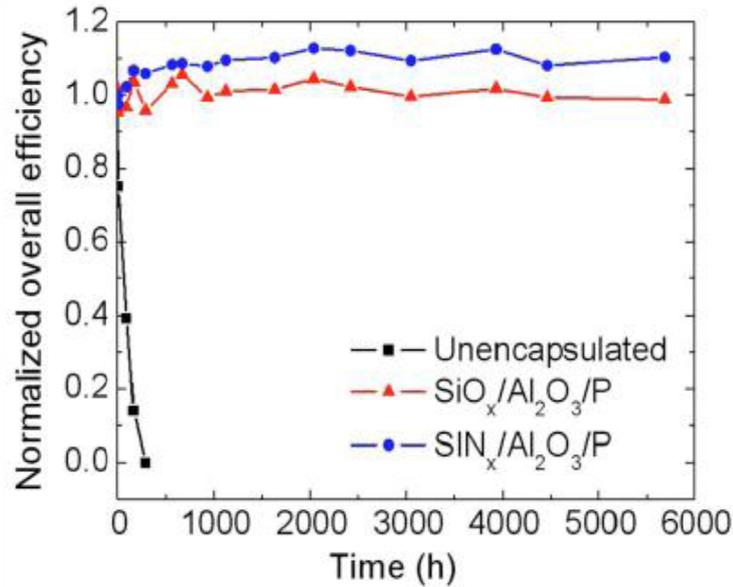


Figure IV.13. Evolution du rendement de conversion en énergie de cellules ITO/pentacene/C₆₀/BCP/Al avec ou sans encapsulation [97].

A l'échelle du laboratoire, F.C. Krebs a détaillé un prototype d'encapsulation de cellule photovoltaïque organique susceptible de permettre le transfert de cellules sans avoir de dégradations trop importantes [98]. Cette technique consiste à préparer une cellule entre deux substrats de verre en utilisant l'époxy « Perperg » (figure IV.14(a)), puis de l'enfermer dans une ampoule de verre sous vide avec un report des contacts électriques à travers des passages étanches (figure IV.14(b)).

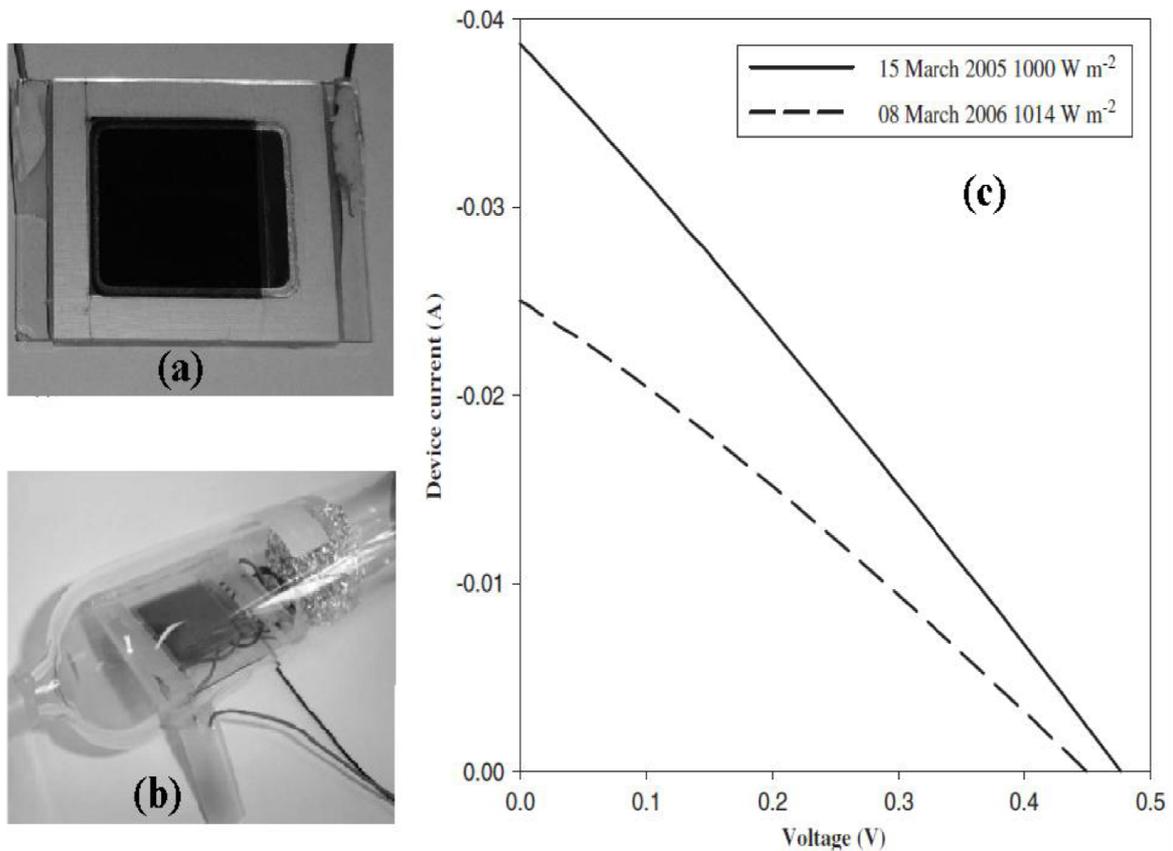


Figure IV.14.(a). Cellule encapsulée, (b) ampoule de verre sous vide avec passage étanche, (c) courbe I(V) après un an d'éclairement discontinu[88].

La comparaison des paramètres photovoltaïques initiaux avec les paramètres obtenus après un ans d'éclairement (100 mW/cm²) est donnée dans le (tableau IV.3) qui montre qu'il y a seulement une réduction de 35% entre les deux valeurs (figure IV.13(C)).

Eclairement (100 mW/cm ²)	V _{co} (V)	I _{cc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
15 mars 2005 continu	0,475V	3,87mA/cm ²	0,264	0,48%
08 mars 2006 discontinu	0,445V	2,5mA/cm ²	0,278	0,31%

Tableau IV.3. La comparaison des paramètre photovoltaïques.

V.2. La structure inverse

La couche tampon est une fine couche (dans la plupart des cas) insérée entre l'électrode et la couche organique dans différents dispositifs organiques (OLED, OPVs ...). Elle permet d'augmenter la stabilité des OPVs en empêchant la réaction chimique entre la cathode en aluminium et la couche organique et d'éviter la pénétration des atomes d'aluminium dans la couche active. Initialement ces couches ont été employées pour limiter la diffusion des excitons vers la cathode (cas du BCP pour les cellules à base de CuPc-C₆₀ [99]) ou en tant que couche dipolaire pour faciliter l'extraction des charges (cas du LiF pour les cellules P3HT-PCBM).

- **Structure inversée (Couche tampon C₆₀) :**

Il est intéressant au niveau de la stabilité de faire des cellules de structure inversée, l'anode étant plus stable à l'air que la cathode du fait que son travail de sortie est plus élevé [100]. Pour les cellules photovoltaïques organiques à base de CuPc:C₆₀, l'un des plus importants facteurs de dégradation est la pénétration de l'oxygène directement dans le C₆₀ dans la structure classique conventionnelle (ITO/CuPc/C₆₀/couche tampon/Métal). Dans la structure inversée par exemple : (ITO/Alq₃/C₆₀/CuPc/C₆₀/Métal), où l'ITO fait office de cathode, l'oxygène pénètre d'abord la couche de CuPc puis le C₆₀. Donc le temps pour que l'oxygène diffuse vers la couche de C₆₀ est retardé en présence de la couche CuPc [101].

Il est alors nécessaire d'insérer une couche d'Alq₃ (2 nm) entre la couche de C₆₀ et l'ITO pour réduire le travail de sortie de l'ITO (qui fait office de cathode) ce qui améliore la performance de la cellule inversée. Dans ce type de cellule l'évolution du rendement en fonction du temps montre qu'il y a d'abord augmentation d'environ 10% de ce rendement due au dopage de CuPc par l'oxygène durant les premières heures de fonctionnement, puis une diminution progressive de ce rendement. Cette diminution de rendement est due à [97-102] :

1. la diminution de V_{CO} si l'anode de la cellule est une métallisation Or (Au)
2. la diminution de I_{CC} si l'anode de la cellule est une métallisation aluminium (Al)

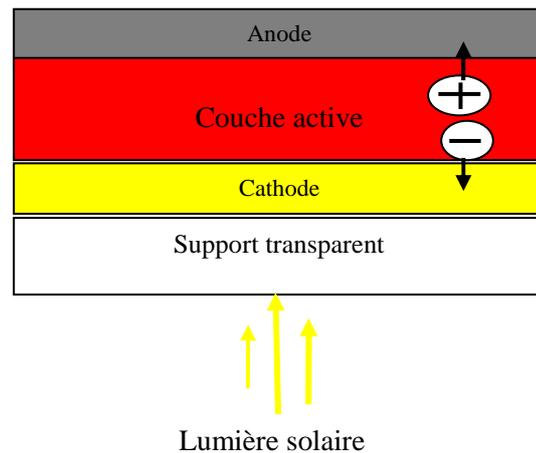


Figure IV.15. La structure inverse d'une cellule photovoltaïque organique.

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

La durée de vie des cellules solaires (parfois appelée la demi vie) est le temps que prend le dispositif sous illumination continue pour atteindre la moitié de sa valeur initiale de rendement de conversion. La durée de vie espérée pour les applications peut varier de 5000 heures (applications de niche, sur des appareils nomades), à 20000 heures pour une intégration dans l'habitat. Cela correspond à une période de fonctionnement de plus de 10 ans afin d'obtenir des dispositifs concurrentiels au silicium [103].

Conclusion

Dans le domaine des nouvelles technologies pour l'énergie, le solaire photovoltaïque organique est en train de devenir un axe de développement industriel important. Dans ce contexte, une recherche de base est indispensable pour valider et démontrer l'intérêt d'une filière plastique.

Les cellules solaires à base de polymères organiques représentent une grande perspective d'avenir pour le domaine de l'énergie à conversion photovoltaïque. En effet, cette technologie semble être tout à fait prometteuse grâce à ses propriétés spécifiques (bas coût, flexibilité et simplicité de réalisation sur de grande surface). Leurs rendements restent toujours faibles mais de plus en plus améliorés.

Les performances des cellules solaires organiques dépendent de nombreux paramètres tels que : le choix des matériaux utilisés, la morphologie de la couche active, l'absorption, le transport de charge, la longueur de diffusion des excitons, les états d'interfaces,...etc

Un choix approprié du matériau photo-actif et des électrodes métalliques est nécessaire pour obtenir un bon rendement de conversion, cela peut être réalisé en utilisant des polymères conjugués avec un coefficient d'absorption élevée, une bonne conductivité électrique. Une autre amélioration consiste en la structuration de la couche photo-active, l'utilisation du concept du réseau d'interpénétré et la structure inverse ou bien la structure à fibre optique.

L'amélioration de la mobilité et l'absorption des matériaux de la couche active peut être assurée par une meilleure synthèse des polymères (le niveau d'énergie des matériaux) et la recherche de nouveaux matériaux autres que les polymères conjugués (cristaux liquides colonnaires).

La stabilité et la durée de vie des cellules solaires organiques à base de polymères conjugués sont aussi des paramètres à considérer pour qualifier ces cellules.

La pénétration de l'oxygène et de l'eau dans la couche active cause la dégradation de cette dernière, la formation des zones isolantes et la diffusion des atomes de la cathode sont

des paramètres qui peuvent réduire la durée de vie et l'efficacité des cellules solaires organiques. La réduction de ces effets néfastes permettra d'améliorer simultanément le rendement de la conversion photovoltaïque et la stabilité des cellules.

La solution envisagée est la protection de ces dispositifs par des couches étanches à l'oxygène et à la vapeur d'eau scellées sur le composant, cette technique étant appelée de manière générique « encapsulation ». En général, le verre est utilisé comme substrat transparent pour l'encapsulation de ces dispositifs.

Bibliographies

- [1] : C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr. Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid «Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene» *Phy. Rev. Lett.*, vol 39, pp. 1098-1101 (1977).
- [2]: M.E. Ernoult, *Projet de physique appliquée « Les polymères semi-conducteurs »* (2005-2006).
- [3] : H. Kanaan, Thèse de doctorat « Spectroscopie d'électro-absorption appliquée aux diodes électroluminescentes (OLEDs) et aux cellules photovoltaïques (OPVs) » Université de Toulouse III - Paul Sabatier (2009).
- [4] : J.C. Bernède, J. Chil «Organic photovoltaic cells : history, principle and techniques» *Chem. Soc. Vol. 53*, pp. 1549-1564 (2008).
- [5] : M. Ben Khalifa, Thèse de doctorat « Etude du transport et ingénierie de bandes dans les diodes organiques électroluminescentes à hétérostructures » Ecole centrale de Lyon (2004).
- [6] : A. J. Attias «Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques» *Techniques de l'ingénieur, traité d'électronique*, vol 1862, pp 1-20 (2002).
- [7]: A. Cuendias, Thèse de doctorat « Copolymères à blocs constitués d'un bloc rigide conjugué synthèse et auto-assemblage en solution » Université de Bordeaux-I (2007).
- [8] : F. Arnaud, Thèse de doctorat « Mesure de bruit en 1/f sur des composites polyaniline / polyméthacrylate de méthyle » Université de Joseph Fourier-Grenoble-I (2003).
- [9] : A. Douha, Thèse d'ingénieur « Etude de l'effet de la température sur les paramètres d'une cellule solaire organique » Université de Béchar (2007).
- [10] : D. Hatem, mémoire de magister « Etude de structures électroniques à base de matériaux organiques pour cellules solaires à conversion photovoltaïque » Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou (2009) .
- [11]: B. Brousse, Thèse de doctorat « réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques organiques obtenue par dépôt physique ». Université de Limoges (2004).
- [12] : A. Ricaud « Photopiles solaires: De la physique de la conversion photovoltaïque aux filières, matériaux et procédés Cahiers de chimie » Presses polytechniques et universitaires romandes, pp 332 (1996).
- [13] : A. Pochettino « sul comportamento foto-elettrico dell'antracene » *Acad. Lincei Rend.*, vol 15, pp 355 (1906).
- [14] : M. Volmer « the different photoelectrical occurrences on anthracene connections to each other, to fluorescence and dianthracene formation » *Annalen der Physik*, vol 40, pp 775 (1913).

- [15] : D. Hatem, F. Nemmar ,M.S. Belkaid « Cellules solaires organiques : choix des matériaux, structures des dispositifs, amélioration du rendement et de la stabilité » (UMMTO). Revue des Energies Renouvelables ,Vol12 , pp 77-86(2009).
- [16] : J. Frenkel «Some Remarks on the Theory of the Photoelectric Effect» Physical Review, vol 38, pp 309 (1931).
- [17] : G. H. Wannier «The structure of electronic excitation levels in insulating crystals » Physical Review, vol 52, pp 191 (1937).
- [18] : J.Cornil, A. J. Heeger, J. L Bredas « Effects of intermolecular interactions on the lowest excited state in luminescent conjugated polymers and oligomers» Chemical Physics Letters, vol 272, pp 463-470 (1997).
- [19] : Friend, R. H et al « Electronic excitations in luminescent conjugated polymers » Solid State Communications vol 102,pp 249-258 (1997).
- [20] : L .Bailly , thèse de doctorat « Cellules photovoltaïques organiques souples a grande surface» Université de Bordeaux-I (2010).
- [21] : R. Bettignies, thèse de doctorat « Cellules photovoltaïques organiques dérivées de nouveaux systèmes conjugués » Université d'Angers (2003).
- [22] : L .Biniek ,thèse de doctorat « polymères Semi-conducteurs à faible largeur de bande interdite : de la synthèse au dispositif photovoltaïque organique »Université de Strasbourg (2010).
- [23] : C.Winder , thèse de doctorat «To Increase the Photon Harvesting in the Photoactive Layer of Bulk Heterojunction Organic Solar Cells» Université de Linz, allman (2004).
- [24] : M. Urien, G. Wantz, E. Cloutet, L. Hirsch, P. Tardy, L. Vignau, H. Cramail et J.P. Parneix «Field-effect transistors based on poly(3-hexylthiophene): effect of impurities » journal Organic Electronics,vol 8, pp 727 (2007).
- [25] : W. Hojeij, thèse de doctorat « Réalisation et caractérisations optoélectroniques de cellules photovoltaïques organiques » Université de Limoges (2007).
- [26] : E.Parbaile, thèse de doctorat « Contribution à l'optimisation des techniques de dépôts sous vide de cellules solaires organiques »Université de Limoges (2009).
- [27] : S.Alem-Boudjemline,thèse de doctorat « Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques plastiques » Université d'angers (2004) .
- [28] : B. P. Rand, D. P. Burk, S. R. Forrest « Offset energies at organic semiconductor heterojunctions and their influence on the open-circuit voltage of thin-film solar cells » Physical Review, vol75,pp 115327 (2007).

- [29] : M.Oukachmih, thèse de doctorat « Les cellules photovoltaïques a base de materiaux organiques discotiques » Université Paul Sabatier (2003) .
- [30] : Y.Jouane ,thèse de doctorat « Apport des couches interfaciales à base d'oxyde de Zinc déposé par pulvérisation dans les performances des cellules photovoltaïques organiques compatibles avec des substrats flexibles ». Université de Strasbourg (2012).
- [31] : G. Benseba , K. Ibdjaoudene , mémoire d'ingénieur « Etude des facteurs influant le rendement des cellules photovoltaïques organiques à base de polymères conjugués » Université de Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou (2009).
- [32]: D. Aurélie, thèse de doctorat« Caracterisation, optimisation et comportement photochimique de couches actives de cellules photovoltaïques organiques a base de poly(3-hexylthiophene) »Université de Blaise Pascal (2012) .
- [33]: J.H.Schöne, ch.Kloc, B. Batlogg «Efficient photovoltaic energy, conversion ptecene-based heterojunction» App.phy lett ,vol 77,pp 2473 (2000).
- [34] : K. Petritsch, Thèse de doctorat « Organic Solar Cell : Architectures » Université de Graz Autriche (2000).
- [35] : Z. Tebby ,Thèse de doctorat « Cellules solaires hybrides organiques inorganiques sur support souple » Université Bordeaux-I (2008).
- [36] : T. Aernouts ,Thèse de doctorat « Organic Bulk Heterojunction Solar CellsFrom Single Cell Towards Fully Flexible Photovoltaic Module » Université de Leuven (2006).
- [37] : J. Y.Kim,K. Lee,N. E.Coates, D.Moses, T.Q .Nguyen, M. Dante, A. J.Heeger «Efficient Tandem Polymer Solar Cells Fabricated by All-Solution Processing» Science, Vol317,pp 222-225 (2007).
- [38] : S.R.Scully,M.D.McGehee,P.Peumansa «An effective light trapping configuration for thin-film solar cells» Appl,Phys.Lett, vol 91,pp 243501(2007).
- [39] : B.V.Andersson, D.M. Huang, A.J Moulé and O. Inganas «An optical spacer is no panacea for light collection in organic solar cells »Appl.Phys.Lett, vol 94, pp 043302 (2009).
- [40] : J. Y. Kim, S. H. Kim, H. H. Lee, K. Lee, W. Ma, X. Gong and A. J. Heeger « New architecture for high efficiency polymer photovoltaic cells using solution-based titanium oxide as an optical spacer Dipole induced anomalous S-shape I-V curves in polymer solar cells» Advanced Materials, vol 18, pp 572-576(2006).
- [41] : A.Roy, S. Heum Park, S. Cowan, M. Hong Tong, S. Cho,K. Lee, and A. J. Heeger «Titanium Suboxide as an optical spacer in Polymer solar Cells » Applied physics letters,vol 95,pp 013302 (2009).

- [42] : Y.Yao, C.Sh,G.Li,V.Schrotriya,Q.Pei,and Y.Yang «Effects of C₇₀ derivative in low gap polymer photovoltaic devices: Spectral complementation and morphology optimization » Appl , Phys . Lett,vol 89,pp 153507 (2006).
- [43] : M.M.Wienk , J.M.Kroon , W.J.H.Verhees . J.Knol , J.C, Hummelen ,P.A.Van Hal, R.A.J.Janssen «Efficient Methanol [70] fullerene/MDMO-PPV Bulk Heterrojunction Photovoltaic Cells Angew » Chem.Int.Ed ,vol42,pp3371-3375 (2003).
- [44] :Z.An,J.Yu,S.C.Jones,S.Barlow,S.Yoo,B.Domercq,P.Prins,L.D.A.Siebbeles,B.Kippelen , and S.R. Marder « High Electron Mobility in Room-Temperature Discotic Liquid-Crystalline perylene Diimides» Adv. Mater ,vol17,pp2580-2583 (2005).
- [45] : T.Rousseau,A.Cravino,T.Bura,G.Ulrich,R.Ziessel ,J.rancali «Multi-donor molecular bulk heterojunction solar cells : improving conversion efficiency by synergistic dye combinations » J. Mater .Chem,vol 19,pp2298-2300 (2009).
- [46] : M. Urien, L. Bailly, L.Vignau, E. Cloutet, A. de Cuendias, G. Wantz, H. Cramail, L.Hirsch, J.-P. Parneix «Effect of the regioregularity of poly(3-hexylthiophene) on the performances of organic photovoltaic devices», John Wiley & Sons, Ltd.,vol57,pp764 (2008) .
- [47] : Y. Kim, S. Cook, SM. Tuladhar et al « A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene: fullerene solar cells » nature materials,vol5, pp 197-203 (2006).
- [48]: R. Mauer, M. Kastler, F. Laquai «The Impact of Polymer Regioregularity on Charge Transport and Efficiency of P3HT:PCBM Photovoltaic Devices» Advanced Functional Materials, vol 20 ,pp 2085(2010).
- [49] : P.J. Brown « Effect of interchain interactions on the absorption and emission of poly.3-hexylthiophenePhys » Rev, vol 67 pp 064203(2003).
- [50] :<http://www.enerzine.com/1/7374+du-phytoplanton-pour-un-meilleur-rendement-solaire+.html>
- [51] : http://www. Les diatomées, algues unicellulaires, nanostructures électro-optiques de demain _ onisep ma voie scientifique.htm.
- [52] : <http://www. Cellules Grätzel, Wikipedia, wikipedia.org/wiki/Cellule Grätzel>.
- [53] : Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide, and L. Han « Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1% » Japanese Journal of Applied Physics,vol 45, pp 638-640, (2006).
- [54] : [http://www. M. Grätzel «Dye sensitized solid-state heterojunction solar cells » Mrs. Bull, \(2005\).](http://www. M. Grätzel «Dye sensitized solid-state heterojunction solar cells » Mrs. Bull, (2005).)

- [55] : J. W. Liu, M. A. G. Namboothiry, D. L. Carroll «Optical geometries for fiber-based organic photovoltaics » Appl. Phys. Lett, vol 90, pp133515-1–133515-3(2007).
- [56] : B. O'Connor, K. P. Pipe, M. Shtein «Fiber based organic photovoltaic devices» Appl. Phys. Lett., vol 92, pp 193306-1–193306-3(2008).
- [57] : M. Manceau ,thèse de doctorat « Impact de la lumière sur la couche active des cellules photovoltaïques organiques » Université de Blaise Pascal (2009).
- [58] :G.Brabec,Padinger, Fromherz, Hummelen, Badt, Schindler, Sariciftci «The interplay of efficiency and morphology in photovoltaic devices based on interpenetrating networks of conjugated polymers with C60 » Synthetic Metals ,vol118 pp 1-9(2001).
- [59] : V. Hutten, Krasnikov, Hadziioannou « Polymers for opto-electronic applications : structure and morphology of thin films and their interfaces » Synthetic Metals, vol 122 , pp 83- 86(2001).
- [60] : L.chibane,O.boussoum,mémoire d'ingénieur « Etude des cellules solaires à base des matériaux organiques » Université de U.M.M.T.O (2006).
- [61] : J.Girolamo, thèse de doctorat «Architectures hybrides auto-assemblées à base de systèmes polyconjugués et de nanocristaux de semi-conducteurs pour le photovoltaïque plastique » Université de Joseph Fourier (2007).
- [62] : C.H.Woo, B.C.Thompson, B.J.Kim,M.F.Toney, J.M.J.Fréchet « the influence of poly(3-hexylthiophene) regioregularity on fullerene-composite solar cell performance» Journal of the American Chemical Society, vol 130, pp16324-16329 (2008).
- [63] : Li, G. Shrotriya, V.Huang, J.Yao,Y.Moriarty, T.Emery, K.Yang «High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends» Nature Materials,vol 4, pp 864-868 (2005).
- [64] : R. Reyes, M. Kim, K. Dewald, J. Lopez-Sandoval, R. Avadhanula, A. Curran, S.Caroll « Meso-Structure Formation for Enhanced Organic Cells Organic» Letters vol7, pp 5749-5752(2005).
- [65] : X .Yang, J. Loos, S. C. Veenstra , W. J. H .Verhees, M. M. Wienk, J. M. Kroon, M. A. J.Michels, R. A. J. Janssen «Nanoscale Morphology of High-Performance Polymer Solar Cells» Nano Letters,vol 5, pp579-583 (2005).
- [66] : T. Erb, U. Zhokhavets, G. Gobsch, S.Raleva, B. Stühn, P.Schilinsky, C. Waldauf, C.Brabec «Correlation Between Structural and Optical Properties of Composite Polymer/Fullerene Films for Organic Solar Cells » Adv. Funct. Mater, vol15 pp 1193-1196 (2005).

- [67] : U. Zhokhavets, T. Erb, H. Hoppe, G. Gobsch, N. S. Sariciftci « Effect of annealing of poly(3-hexylthiophene)/fullerene bulk heterojunction composites on structural and optical properties» *Thin Solid Films* vol496, pp 679-682(2006).
- [68] : L. H. Nguyen, H. Hoppe, T. Erb, S. Günes, G. Gobsch, N. S. Sariciftci «Effects of annealing on the nanomorphology and performance of poly(alkylthiophene):fullerene bulk-heterojunction solar cells» *Adv. Funct. Mater*, vol17, pp1071-1078 (2007).
- [69] : P. Destruel « Conversion photovoltaïque organique : de la production au traitement de l'énergie » *LGET* (Laboratoire de Génie Électrique de *Toulouse*)(2006).
- [70] : A. Cravino, N. S. Sariciftci «Double-cable polymers for fullerene based organic optoelectronic applications» *J. Mater. chem*, vol12, pp 1931-1943 (2002).
- [71] : Z. Tan, J. Hou, Y. He, E. Zhou, C. Yang, Y. Li «Synthesis and Photovoltaic Properties of a Donor–Acceptor Double-Cable Polythiophene with High Content of C₆₀ Pendant » *Macromolecules* vol 40 ,pp 1868–1873 (2007).
- [72] : H. Ma, H.L. Yip, F. Huang, and A. K.Y. Jen «Interface engineering for organic electronics» *Advanced Functional Materials*, vol20, pp 1-18 (2010).
- [73] : J. Nishinaga, T. Aihara, H. Yamagata, Y. Horikoshi, *Journal of Crystal Growth* «Mechanical and optical characteristics of Al-doped C₆₀ films » vol 278 ,pp 633–637 (2005).
- [74] : M. Lijgdlund and J. L. Brkdas« Electronic Structure of processable conducting polymers » *J. Chem. Phys* ,vol101, pp 4357(2004).
- [75] : K. Norrman , N.B. Larsen, F.C. Krebs «Lifetimes of organic photovoltaics: Combining chemical and physical characterisation techniques to study degradation mechanisms»*Solar Energy Materials & Solar Cells* ,vol 90 , pp 2793–2814 (2006).
- [76] : D.Gao, Thèse de doctorat «C60:LiF hole blocking layer for Bulk-Heterojunction solar cells » University of Toronto (2010).
- [77] : M. Jørgensen, K. Norrman, F. C. Krebs «Stability/degradation of polymer solar cells » *Solar Energy Materials & Solar Cells* vol 92, pp 686 -714 (2008).
- [78] : B.Mabrouka, mémoire de magister « Synthèse et caractérisation d'un absorbeur UV : le 2-hydroxy-4' vinyl benzophénone » Université Hadj Lakhder de Batna (2009).
- [79] : S. Chambon, Thèse de doctorat « Etude du vieillissement de cellules solaires photovoltaïques plastiques » Université de Blaise Pascal (2006).
- [80] : M.S.A.Abdou, S. Holdcroft «Mechanisms of photodegradation of poly(3 alkylthiophenes) in solution » *Macromolecules*, vol 26, pp 2954-2962 (1993).
- [81] : S. Holdcroft « A photochemical study of poly(3-hexylthiophene) » *Macromolecules*, vol24, pp 4834-4838(1991).

- [82] : J.L. Gardette «Fundamental and Technical Aspects of the Photooxidation of Polymers»
In Handbook of Polymer Degradation, Marcel Dekker, Inc. New York, Vol 174 , pp 671-698
(2000).
- [83]: N.Ljungqvist, T.Hjertberg «Oxidative-Degradation of Poly(3-Octylthiophene) »
Macromolecules, vol 28, pp 5993-5999 (1995).
- [84] : K. Norrman, F.C. Krebs, «Lifetimes of organic photovoltaics: Using TOF-SIMS and $^{18}\text{O}_2$ isotopic labelling to characterise chemical degradation mechanisms » Solar Energy Materials & Solar Cells, vol 90, pp 213–227 (2006).
- [85] : K. Norrman, S.A. Gevorgyan, F.C. Krebs « Water-induced degradation of polymer solar cells studied by $\text{H}_2(18)\text{O}$ labeling » Applied Materials and Interface, vol 1, pp 102-112 (2009).
- [86] : K. Kawano, R. Pacios, D. Poplavskyy, J. Nelson, D. D.C. Bradley, J. R. Durrant, « Degradation of organic solar cells due to air exposure » Solar Energy Materials & Solar Cells vol 90, pp 3520–3530 (2006).
- [87] : X. Xi, Q. Meng, F. Li, Y. Ding, J. Ji, Z. Shi, G. Li, « The characteristics of the small molecule organic solar cells with PEDOT:PSS/LiF double anode buffer layer system » Solar Energy Materials & Solar Cells vol 94 , pp 623-628 (2010).
- [88] : M. Chakaroun, thèse de doctorat « Évaluation de nouveaux concepts d'encapsulation de cellules solaires organiques pour l'amélioration de leur durée de vie » Université de Limoge (2010).
- [89] : M. Girtan, M. Rusu, «Role of ITO and PEDOT:PSS in stability/degradation of polymer:fullerene bulk heterojunctions solar cells» Solar Energy Materials & Solar Cells, vol 94 pp 446–450 (2010).
- [90] : X. Yang, J.K.J. van Duren, R.A.J. Janssen, M.A.J. Michels, J. Loos « Morphology and thermal stability of the active layer in poly(p-phenylenevinylene)/methanofullerene plastic photovoltaic devices » Macromolecules, vol 37, pp 2151-2158 (2004).
- [91] : S. Bertho, G. Janssen, T.J. Cleij, B. Conings, W. Moons, A. Gadisa, J. D'Haen, E. Goovaerts, L. Lutsen, J. Manca, D. Vanderzande «Effect of temperature on the morphological and photovoltaic stability of bulk heterojunction polymer:fullerene solar cells» Sol. Energy Mater. Sol. Cells, vol 92, pp 753-760 (2008).
- [92] : S.A. Gevorgyan, F.C. Krebs «Bulk heterojunctions based on native polythiophene», Chem. Mater , vol 20, pp 4386-4390 (2008).

- [93] : G. Dennler, C. Lungenschmied, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, M. Latrèche, G. Czeremuszkin, M.R. Wertheimer «A new encapsulation solution for flexible organic solar cells »Thin Solid Films, vol 511 – 512, pp 349 – 353(2006).
- [94] : J.D. Affinito, P.M. Martin, M.E. Gross, C.A. Coronado, E.N. Greenwell «Vacuum deposited polymer/metal multilayer films for optical application » Thin Solid Films,vol270, pp 43 (1995).
- [95]: http://www.vitexsys.com/barix_barrier_film.html.
- [96] : N. Kim, W.J. Potscavage, B. Domercq, B. Kippelen, S. Graham « A hybrid encapsulation method for organic electronics» Applied Physics Letters 94, 163308 (2009).
- [97] : F. C. Krebs « Encapsulation of polymer photovoltaic prototypes » SolarEnergy Materials & Solar Cells,vol 90 ,pp 3633– 3643(2006).
- [98]: P.Peumans, S.R.Forrest «Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C₆₀ photovoltaic cells» App.phys. Lett, vol79, pp 126 (2001).
- [99] : Y. Sahin, S. Alem , R. De bettignies, J-M. Nunzi «Development of air stable polymer solar cells using an inverted gold on top anode structure» Thin Solid Films, vol476, pp 340-343(2005).
- [100] : Q.L. Song, M.L. Wang, E.G. Obbard, X.Y. Sun, X.M. Ding, X.Y. Hou,C.M. Li « Degradation of small-molecule organic solar cells» Appl.Phys. Lett, vol 89 ,pp 251118 (2006).
- [101] : M.L. Wang, Q.L. Song, H.R. Wu, B.F. Ding, X.D. Gao, X.Y. Sun, X.M. Ding, X.Y. Hou «Small-molecular organic solar cells with C₆₀/Al composite anode » Organic Electronics ,vol 8 ,pp 445–449(2007).
- [102] : C. M.Chen, M. H. Chung, T. E. Hsieh, M. O. Liu, J. L. Lin, W. P. Chu, R. M. Tang,Y. S. Tsai, F. S. Juang « Synthesis, thermal characterization, and gas barrier properties of UV curable organic/inorganic hybrid nanocomposites with metal alloys and their application for encapsulation of organic solar cells » Composites Science and Technology ,vol68, pp3041 3046(2008).
- [103] : J.M. NUNZI « Organic photovoltaic materials and devices» Comptes Rendus Physique, Vol3, pp. 523-542(2002).

Résumé

La recherche sur les cellules solaires organiques présente un engouement important, car elles présentent des propriétés très intéressantes notamment dans leur flexibilité et la possibilité d'être réalisées avec de grandes surfaces. Cependant leur stabilité et leur rendement doivent être considérablement améliorés par rapport à leur état actuel. Un rendement nominal voisin de 11 % sera l'objectif à atteindre pour les années qui viennent.

Les performances des cellules solaires organiques dépendent de nombreux paramètres, tels que l'absorption, le transport de charge, la longueur de diffusion excitonique, les états d'interfaces, etc... Le choix convenable des matériaux photo-actifs et des électrodes métalliques est nécessaire pour obtenir un bon rendement de conversion. Ce dernier peut être amélioré en utilisant des polymères conjugués ayant un coefficient d'absorption élevé, une bonne conductivité électrique et une structuration adéquate de la couche photo-active, ainsi que l'utilisation du concept de réseau interpénétré dans la formation de la cellule. La stabilité et la durée de vie des cellules solaires organiques à base de polymères conjugués sont aussi des paramètres à considérer pour qualifier ces cellules.

La pénétration de l'oxygène et de l'eau dans la couche active cause la dégradation de cette dernière, la formation des zones isolantes et la diffusion des atomes de la cathode sont des paramètres qui peuvent réduire la durée de vie et l'efficacité des cellules solaires organiques. Il est donc nécessaire aussi de penser à réduire ces effets néfastes pour améliorer simultanément le rendement de la conversion photovoltaïque et la stabilité des cellules.

Mots clés : cellules solaires, organiques, rendement, dégradation, amélioration, stabilité.

abstract

Research on organic solar cells presents an important enthusiasm because they present very interesting properties in their flexibility and the possibility to be realized on large surfaces. However, their stability and performance must be significantly improved compared to their current state. A neighbor nominal yield of 11% will be the goal for the coming years.

The performance of organic solar cells depend on many parameters, such as absorption, charge transport, exciton diffusion length, the interface states ...etc. The adequate choice of photoactive materials and metal electrodes is necessary to get a good conversion efficiency. The efficiency can be improved by using polymers having a high absorption coefficient, good electrical conductivity and adequate structure to the photo-active layer, and the use of the concept of interpenetrating network in the solar cell.

The stability and lifetime of organic solar cells based on conjugated polymers are also parameters to be considered to describe these cells. The penetration of oxygen and water in the active layer causes degradation of the stability, the formation of insulating areas and diffusion of atoms from the cathode are parameters that can reduce the lifetime and efficiency of organic solar cells. It is also necessary to consider reducing these adverse effects simultaneously improve the performance of photovoltaic solar cells and their stability.

Keywords: solar cells, organic, performance degradation, improvement, stability.