

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 :

SALEM Dalila

Thème

L'effet d'interfaces électrodes couche active sur les performances de la cellule solaire organique à base de P3HT : PCBM

Devant le jury :

Mr. ZIANI Rezki	Maitre de Conférences A	UMMTO	Président
Mr. BELKAID M ^{ed} Said	Professeur	UMMTO	Rapporteur
Mr. BENSIDHOUM M ^{ed} Tahar	Maitre de Conférences B	UMMTO	Examinateur
Mr. LAHDIR Mourad	Maitre de Conférences A	UMMTO	Examinateur
Mme. NEMMAR Farida	Maitre de Conférences B	UMMTO	Examinatrice

Soutenu le : 03 / 10 / 2013

Remerciements

Je remercie ALLAH le Tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Je remercie tout particulièrement, Le Professeur **BELKAID Mohamed Saïd**, Doyen de la faculté de Génie Electrique et d'Informatique à Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, d'avoir dirigé mon mémoire de magister. Je le remercie pour son aide, son soutien et ses conseils. Pour ses fructueuses remarques, ses encouragements. Qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude.

Je remercie également, Monsieur **ZIANI Rezeki**, Maitre de Conférences classe A au département d'Electronique, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. Pour l'honneur qu'il a bien voulu me faire en présidant le jury de ce mémoire. J'exprime ma profonde gratitude à l'ensemble des membres de jury qui ont bien accepté d'en faire partie, Monsieur, **BENSIDHOUM Mohamed Tahar** Maitre de Conférences classe B au département d'Automatique, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou et Monsieur, **LAHDIR Mourad** Maitre de Conférences classe A au département d'Electronique, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. Ainsi que Madame, **NEMMAR BELHOUCINE Farida**, Maitre de conférences classe B au département d'Electronique, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. Je leurs adresse mes vifs remerciements.

Je remercie aussi chaleureusement, Madame **NEMMAR BELHOUCINE Farida** qui, indirectement, a été un soutien déterminant dans l'accomplissement, la correction et la mise en forme de ce modeste travail.

Je remercie toute personne ayant contribué de près ou de loin à la mise au point de ce travail. J'adresse mes reconnaissances à tous les membres de laboratoire (LATAGE), aux doctorants, aux étudiants de magister en particulier la promotion 2010.

Enfin, mes plus vifs remerciements vont également à ma famille qui m'a toujours aidée et soutenue, ainsi qu'à tous mes amis.

Dédicaces

A

Mes chers parents

Mon frère

Mes sœurs

Mes amis

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	1
------------------------------------	----------

Chapitre I : Le photovoltaïque organique

I. Matériaux organiques conjugués	4
I.1. Les polymères	5
I.1.1. Définition des polymères	5
I.1.2. La structure chimique des polymères conjugués	6
I.2. Les polymères semi conducteurs conjugués	6
I.2.1. Notion de bande dans les semi conducteur organiques	8
I.2.2. La longueur de conjugaison des polymers semi-conducteur	10
I.2.3. Dopage des polymères semi conducteurs	11
I.2.4. Porteurs de charges dans les matériaux organiques conjugués	12
I.2.4.1. Les solitons	12
I.2.4.2. Les polarons	13
I.2.4.3. Les bipolarons	13
I.2.5. Conduction dans les matériaux organiques conjugués	14
I.2.6. Transport dans les matériaux organiques conjugués	15
II. Les cellules photovoltaïques organiques (OPVs)	16
II.1. Le triptyque rendement/stabilité/procédés	16
II.2. Spectre Solaire	17
II.3. Le photovoltaïque organique	19
II.3.1. Architecture de la cellule photovoltaïque organique	19
II.3.2. Les étapes de la conversion photovoltaïque	20
II.3.2.1. Absorption des photons et création des excitons	20

II.3.2.2. Diffusion des excitons vers l'interface entre les deux matériaux organiques	21
II.3.2.3. Dissociation des excitons et transfert de charges	22
II.3.2.4. Transport et collection des charges vers les électrodes	23
II.3.3. Caractérisation physique des cellules photovoltaïques organiques.....	24
II.3.3.1. Caractéristiques électriques et paramètres des cellules photovoltaïques	24
II.3.3.2. Circuit électrique équivalent	30
II.4. Structures des cellules photovoltaïques organiques.....	31
II.4.1. Structure monocouche au de type schottky	31
II.4.2. Structure bicouche (ou structure hétérojonction ou PN)	32
II.4.3. Structure réseau interpénétré (ou hétérojonction en volume)	33
II.4.4. Structure Tandem	34
II.4.5. Structure hybride.....	34

Chapitre II : Matériaux et morphologie de la couche active P3HT : PCBM

I. Les matériaux	36
I.1. Fullerène (PCBM)	36
I. 1.1. Production des fullerènes	36
I.1.2. Structure des fullerènes	36
I.1.3. Propriétés Physicochimiques du C60.....	37
I.1.4. Les caractérisations optique.....	38
I.1.5. Les états électroniques de C60.....	38
I.1.6. Propriétés électrochimiques	39
I.1.7. Propriétés Chimiques du Buckminsterfullerène.....	40
I.2. Poly (3-hexylthiophène) (P3HT)	40
I.2.1. La régiorégularité.....	42
I.2.2. Propriétés optiques	44

I.2.3. Solubilité	45
I.2.4. Propriétés électrochimiques	45
I.2.5. Synthèse des polythiophènes :.....	46
I.2.5.1. Le rôle de la synthèse des des polymères conjugués (PC)	46
I.2.5.2. Synthèse chimique.....	47
I.2.5.3. Synthèse électrochimique	48
II. Morphologie et stabilité de la couche active d'une cellule photovoltaïque organique à base de P3HT :PCBM.....	49
II.1. Effet de la concentration	50
II.2. Rapport massique donneur : accepteur.....	51
II.3. Recuits thermiques	53
II.4. Le solvant	55
II.2.4.1. Absorption UV-vis	56
II.2.4.2. Microscopie à Force Atomique	57
II.2.4.3. Performances photovoltaïques	58
III. Problématique	60

Chapitre III : Interface électrodes/couche organique

I. L'interface métal/organique.....	61
I.1. Les modèles d'interfaces métal/organique.....	61
I.1.1. Le modèle de Mott-Schottky (M-S)	61
I.1.2. Le modèle transfert entier de charges (ICT)	63
I.1.3. Le modèle Densité induite des états d'interfaces (IDIS)	65
I.2. L'interface dipôle métal /organique	66
I.3. Redressement des bandes dans la couche organique	68
I.4. Obstacles d'injection de porteurs.....	69

I.5. Paramètre de pente d'interfaces	69
I.6. Théorie d'interface dipôle.....	71
I.7. Origines des dipôles d'interface.....	72
I.7.1. L'interface métal/organique	73
I.7.2. L'interface organique/métal.....	73
I.8. Évaluation des quantités associées au dipôle.....	76
I.8.1. Rôle de la zone de déplétion dans le dipôle interfacial.....	76
I.8.2. Fluctuations des dipôles d'interface.....	77
I.8.3. Les forces images.....	78
I.8.4. Les mécanismes à l'interfaces métal/organique	79
I.9. Calcule de dipole	80
I.10. Facteurs influant sur la pratique structure interfaciale électronique.....	82
I.10.1. Surfaces contaminées.....	82
I.10.2. Piège des excitons.....	83
II. L'interface organique/inorganique.....	84
II.1. Alignement niveau d'énergie métal/oxyde/interfaces organiques.....	85
II.2. Interfaces Organiques/organique	87

Chapitre IV : Effet des couches interfaciales sur les cellules organiques

I. Structures conventionnelle et inverse	89
I.1. Structure conventionnelle.....	89
I.2. Structure inverse	90
I.3. Étude de stabilité à l'air des cellules solaires organiques inversé par apport aux cellules conventionnelles	92
II. Apport des couches interfaciales	94
II.1. Approche d'interfaçage	94

II.2. Rôle des couches interfaciales	98
II.2.1. Ajustement de la barrière d'énergie pour l'injection et l'extraction de charges.....	95
II.2.2. Formation d'une barrière de charge	96
II.2.3. Détermination de la polarité du dispositif	97
II.2.4. Protection contre une réaction chimique ou physique	98
II.2.5. Rôle de l'espaceur optique « l'optical spacer »	99
II.2.6. Modification des propriétés de surface	100
II.3. Contrôle des morphologies aux interfaces organiques/inorganiques	100
II.3.1. Phénomène de ségrégation verticale	100
III. Les matériaux pour les électrodes et les couche interfaciales	101
III.1. Les matériaux pour l'électrode.....	102
III.1.1. Les métaux pour la cathode	102
III.1.2. Les TCO pour l'électrode anodique	103
III.2. Matériaux semi conducteurs pour les couches interfaciales	105
III.2.1. Les semi-conducteurs organiques	105
III.2.1.1. Semi-conducteurs organiques de type-p.....	105
III.2.1.2. Semi-conducteurs organiques de type-n	107
III.3.2. Les semi-conducteurs inorganiques	108
III.3.2.1. Les semi-conducteurs inorganiques de type-p	108
III.3.2.2. Les semi-conducteurs inorganiques de type-n	110
III.3. Les dipôles	112
III.3. 1. Les monocouches auto-assemblées (ou SAM)	112
III.3. 2. Les sels métalliques	114
III.4. Les matériaux émergents d'interface	115
IV. Intégration des couches interfaciales dans les cellules PVOs	116
VI.1. Structure conventionnelle	117

VI.1.1. Cas des couches interfaciales anodiques	117
VI.1.2. Cas des couches interfaciales cathodiques	117
VI.2. Structure inverse	118
VI.2.1. Cas des couches interfaciales cathodiques	118
VI.2.2. Cas des couches interfaciales anodiques	119
Conclusion générale	122

Bibliographie

Introduction

Introduction générale

Face à l'augmentation accrue des besoins énergétiques dans le monde, à l'épuisement prévisible des ressources d'énergies fossiles et à la dégradation globale de l'environnement, le développement de sources d'énergie respectueuses de ce dernier est nécessaire. La solution consiste à développer d'autres sources d'énergie dites renouvelables. Celle la plus prometteuses qui a fait l'objet d'intenses recherches, l'énergie photovoltaïque qui consiste à la conversion directe de l'énergie solaire en énergie électrique.

Depuis l'avènement de « l'électronique organique », ce domaine à l'interface entre la chimie et la physique n'a cessé de croître et de se diversifier. Jusqu'au milieu des années 1970, on considérait que les matières plastiques, à la différence des métaux, ne conduisaient pas le courant électrique. En 1977, A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid et H. Shirakawa, ont démontré qu'un plastique pouvait devenir conducteur d'électricité. Ils feront de ce thème un champ de recherche majeur pour les chimistes comme pour les physiciens, le Prix Nobel de chimie leur sera décerné en 2000 pour leurs travaux.

Les semi-conducteurs organiques sont en passe de s'imposer comme les matériaux clefs de l'électronique à faible coût. Ils présentent la possibilité d'être déposés en couches minces par des procédés de mise en forme peu onéreux et compatibles avec les procédés de fabrication de la microélectronique. Leurs applications dans les cellules solaires photovoltaïques organiques ont un potentiel de développement important dans la réalisation de modules à bas coût. Ces cellules présentent beaucoup d'avantages : faible coût prévisible en cas de fabrication à grande échelle, matière première illimitée, facilité de mise en œuvre, technologies à basse température, grandes surfaces et dispositifs souples.

L'amélioration de la durabilité et le rendement des cellules organiques est donc un axe de recherche important. Ces dernières années, les recherches sont principalement focalisées sur l'amélioration des rendements des cellules photovoltaïques organiques. Les progrès réalisés dans ce domaine ont été spectaculaires (9 à 10 %) et largement dus à la combinaison entre l'optimisation de la morphologie des matériaux organiques ainsi que l'amélioration constante de leurs propriétés électroniques. Cette évolution est également la conséquence d'étude plus approfondie sur la qualité des électrodes et de leurs interfaces avec les couches actives organiques.

Dans les cellules solaires organiques, le processus de transport de charge à travers les interfaces est important. Comme l'a prouvé plus de cinq décennies de recherche, la compréhension des interfaces de semi-conducteurs inorganiques avec les métaux, les semi-conducteurs et isolants a un impact énorme sur les performances technologiques de ces dispositifs. Une situation similaire se retrouve aussi dans les dispositifs semi-conducteurs organiques. Plusieurs mécanismes ont été cités afin de comprendre les processus critique d'interface électrodes/couche active (interface métal / organique). Des études analytiques ont généré un aperçu critique des processus fondamentaux au niveau des interfaces impliquant les semi-conducteurs organiques. Par exemple, il est établi maintenant à partir d'études d'analyse des surfaces que l'alignement des niveaux d'énergies à l'interface n'est pas à partir de l'alignement des niveaux de vide. Au lieu de cela, il dépend des états d'interfaces, des réactions chimiques et du transfert de charges à travers cette dernière. Comme il faut tenir compte des phénomènes qui se créent, tels que la formation d'interface dipôle mais aussi la barrière d'injection ou barrière d'extraction des porteurs de charges.

Plusieurs études ont ainsi mis en évidence l'importance des couches interfaciales dans l'exploitation des cellules photovoltaïques organiques. Ces travaux montrent que les performances électriques et la durée de vie de ces dispositifs sont fortement dépendantes de leurs propriétés intrinsèques, de l'interaction avec les électrodes et les couches actives organiques des cellules. Si à l'origine, les couches interfaciales étaient simplement appliquées pour sélectionner les charges extraites de la couche active et les collecter au niveau des électrodes selon leur polarité, ces couches additionnelles ne peuvent plus être aujourd'hui considérées comme optionnelles. Elles sont même incontournables vu les différentes fonctions qu'elles assurent aux interfaces.

Le premier chapitre on présente un rappel sur les propriétés générales des matériaux organiques conjugués et leur application aux cellules solaires organiques, puis le principe de fonctionnement de ces dispositifs. Nous exposons les données nécessaires à leur étude telle que les paramètres photovoltaïques et le circuit équivalent. Ensuite, nous présentons les différentes structures développées des cellules solaires.

Le deuxième chapitre portera sur l'étude détaillée sur les matériaux de la couche active, le méthanofullerène PCBM [6, 6]-phényl-C₆₁-butyrate de méthyle comme accepteur d'électrons et Poly (3-hexylthiophène) P3HT comme donneur d'électrons. La morphologie et

la stabilité de la couche active (réseau interpénétré) influence énormément les performances des cellules solaires organiques, nous l'étudierons en détail.

Le troisième chapitre sera consacré à l'interface électrode/couche active (interface métal/semi-conducteur organique), nous présentons l'état d'avancement de l'ingénierie d'interface dans les cellules solaires organiques. Nous discutons également l'alignement des niveaux d'énergie aux interfaces métal/organique et interface hétérojonction, dans le but de fournir un meilleur rendement et efficacité des cellules solaires organiques.

Le quatrième chapitre décrit les couches interfaciales appliquées aux cellules photovoltaïques organiques à structures conventionnelles et inverses, leurs fonctions permettant d'améliorer les performances des cellules solaires organiques.

Chapitre I :

Le photovoltaïque organique

Introduction

Dans ce chapitre, nous abordons la description des origines du phénomène de conduction rencontrée dans les matériaux polymères π -conjugués. Les semi-conducteurs organiques doivent satisfaire à des exigences bien précises, ce qui nécessite l'optimisation de certaines de leurs propriétés spécifiques comme la mobilité des porteurs de charges et l'adaptation de leur absorption au spectre solaire. Nous introduisons ensuite des notions sur les cellules solaires organiques. Les différentes étapes de la conversion photovoltaïque sont également décrites. Enfin, nous présentons les différentes architectures des cellules solaires organiques.

I. Matériaux organiques conjugués

L'année 1977 a été marquée par la naissance d'un nouveau secteur dans le domaine des semi-conducteurs, les semi-conducteurs organiques, par les professeurs A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid et H. Shirakawa, qui ont eu le prix noble de chimie en 2000 [1-2]. Ils ont découvert les propriétés semi-conductrices et conductrices d'un polymère π conjugué, le polyacétylène (PA) Celui-ci, tout comme le silicium présentait un caractère semi-conducteur. Cependant, lorsqu'on lui induit des défauts de charge comparables au dopage de silicium, il devient conducteur, sa conductivité est de 10^3 S/cm, s'approchant de celle des métaux. Le caractère conducteur ou semi-conducteur d'un matériau organique est dû à la présence d'un système conjugué, c'est à dire une alternance de liaisons simples et doubles dans les atomes de carbone le long de la chaîne. Au sein des matériaux organiques conducteurs, on distingue deux familles de systèmes conjugués : les polymères, les petites molécules.

Les polymères : constitués d'un long nombre (10^3 - 10^6) d'unités identiques macromolécules à forte masse molaire, liées entre elles par des liaisons covalentes. Ils sont déposés en films minces à partir de leurs solutions.

Les petites molécules : elles sont complémentaires des polymères et possèdent de faible masse molaire (inférieure à 1000 g/mole) ; elles sont généralement obtenues par évaporation sous vide.

Quelques exemples des matériaux organiques sont donnés dans la figure 1-1.

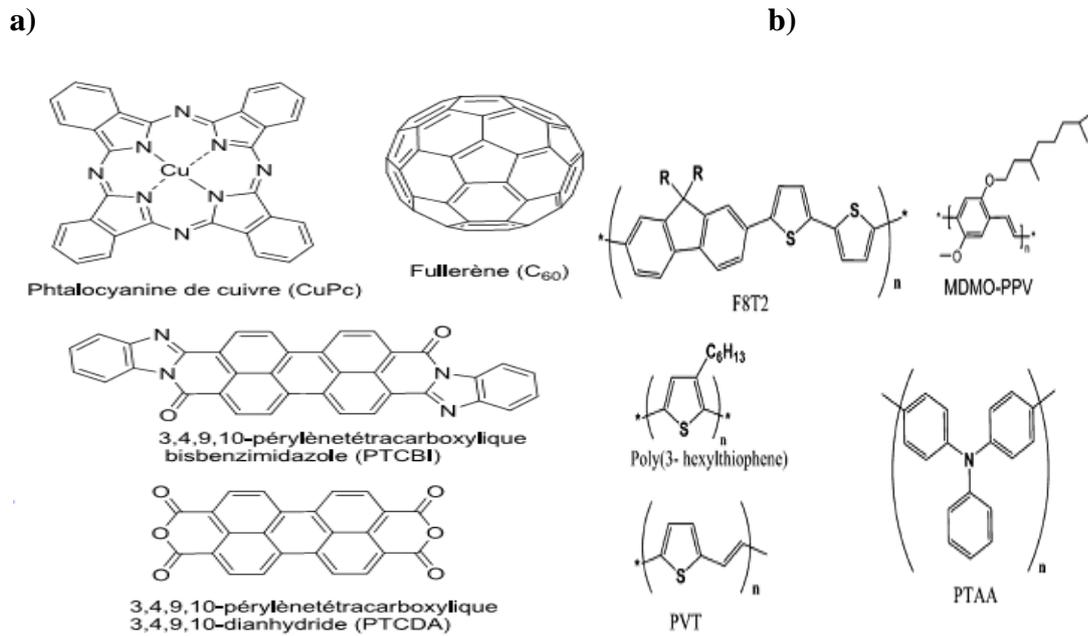


Figure 1-1: Exemples de matériaux organiques semi-conducteurs **a)** petites molécules, **b)** polymères.

I.1. Les polymères

I.1.1. Définition des polymères

Un polymère est une macromolécule formée de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités répétitives, qui dérivent d'un ou de plusieurs monomères (qui sont également appelés motifs) [3]. La combinaison la plus simple de monomères amène à une grande variété de macromolécules. Il existe plusieurs types de polymérisation, influençant le nombre d'unités, d'où les propriétés physiques et chimiques du polymère final. On distingue deux grandes familles de polymères :

- Des monomères éthyléniques (le squelette final étant uniquement carboné).
- Des hétéroatomes qui peuvent servir de jonctions.

Mais il existe également une autre façon de classer les polymères :

- Les homopolymères qui ne possèdent qu'un seul type d'unité ...MMMMMMM...
- Les copolymères qui possèdent plusieurs types d'unités
 - ✓ Copolymère statistique : ...MNNMMMMNNNMNMNMMNMMNMMN...
 - ✓ Copolymère séquencé : ...MMMMMMMMMMMMNNNNNNNNM...

✓ Copolymère alterné : ...MNMNMNMN...

I.1.2. La structure chimique des polymères conjugués

Les polymères conjugués non substitués peuvent être répertoriés en plusieurs familles :

- systèmes polyéniques, comme le polyacétylène
- systèmes aromatiques, comme le poly (p-phénylène)
- systèmes mixtes aromatiques-vinyléniques, comme le poly (p-phénylène-vinylène)
- systèmes hétérocycliques aromatiques, comme le polythiophène, le polypyrrole, le polyfurane
- systèmes avec hétéroatomes dans la chaîne principale, comme la polyaniline.

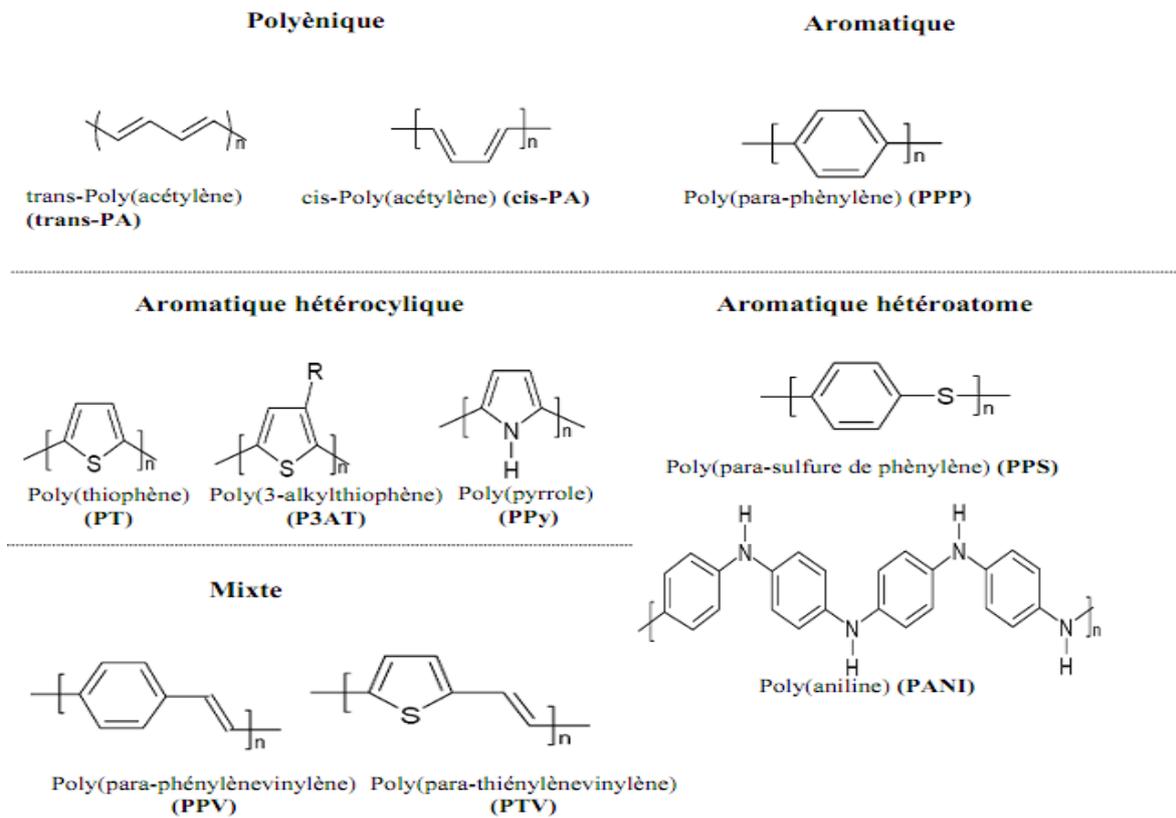


Figure 1-2 : Structures chimiques des polymères conjugués.

I.2. Les polymères semi-conducteurs conjugués

La notion de conjugaison dans les polymères est associée à l'existence de liaisons multiples. Pour comprendre cette notion, il est intéressant de raisonner à partir de l'atome de carbone et de la liaison carbone – carbone. La configuration électronique de la couche externe de l'atome de carbone est ($2s^2 2p^2$) avec 2 électrons non appariés dans les deux orbitales

atomiques $2p^2$, la troisième orbitale $2p$ étant non occupée, est très instable [4] (figure 1-3). Ainsi à l'état excité, un électron de la couche externe va passer de l'orbitale $2s$ à l'orbitale $2p$ (figure 1-3).

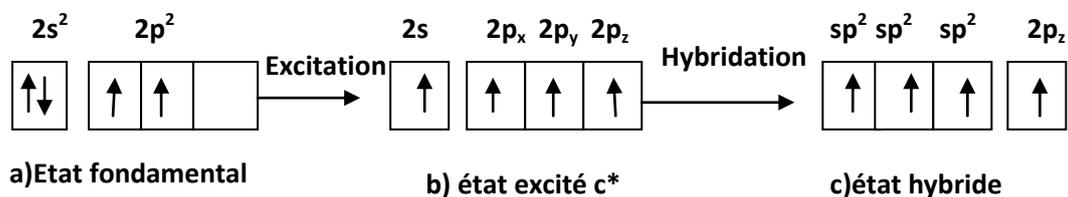


Figure 1-3 : Représentation en case quantique de la couche externe de l'atome de carbone lors de son passage de l'état fondamental à l'état excité.

La création de liaisons covalentes avec d'autres atomes, entraîne pour l'atome de carbone la fusion des orbitales atomiques $2s$ avec les orbitales atomiques $2p$ (hybridation) pour former de nouvelles orbitales hybrides. Quand un atome de carbone forme des liaisons chimiques avec 4 autres atomes, il est dans un état d'hybridation sp^3 . Les extrémités des 4 liaisons forment un tétraèdre centré sur l'atome de carbone formant chacune un angle de $109,5^\circ$. Quand l'atome de carbone forme des liaisons chimiques avec 3 autres atomes, il est dans un état d'hybridation sp^2 . Les 3 orbitales sont coplanaires et sont, chacune, séparées par un angle de 120° . Le quatrième électron ne participe pas aux 3 liaisons précédentes, se trouve alors dans une orbitale p_z qui est perpendiculaire au plan des liaisons sp^2 . Ainsi, lorsque deux atomes de carbone hybrides sp^2 sont liés par une liaison σ , les orbitales p_z des électrons non liés ont la possibilité de se recouvrir et former ce que l'on appelle une liaison π (figure 1-4)

En résumé l'hybridation donnant lieu à la double liaison entre atomes de carbone entraîne la formation de deux types d'orbitales :

- Les orbitales hybrides sp^2 , qui sont au nombre de trois et qui contiennent chacune un électron, forment par recouvrement axial les liaisons σ entre atomes de carbone.
- L'orbitale $2p_z$, perpendiculaire au plan des orbitales sp^2 qui contient un électron. Le recouvrement latéral de ces orbitales forment la liaison π .

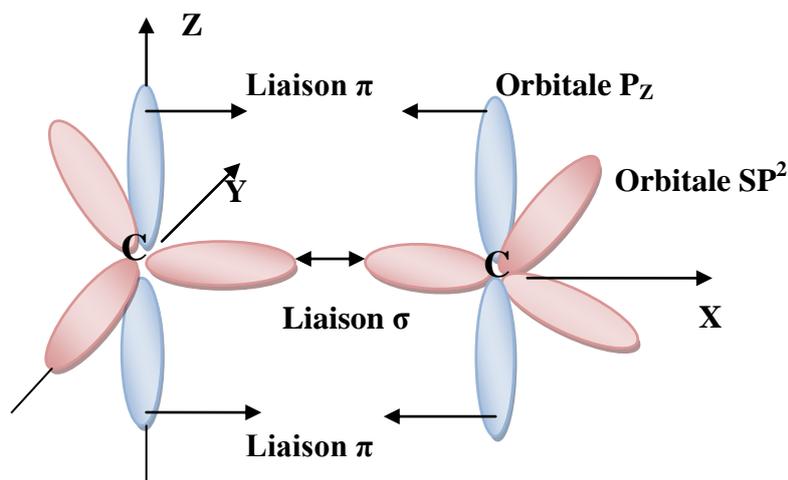


Figure 1-4 : Représentation du carbone hybridé sp^2 et de la double liaison (σ et π).

Les électrons σ sont peu mobiles et les liaisons qui en résultent sont rigides et constituent le squelette du plan saturé de la molécule. Par conséquent, les électrons formant cette liaison ne peuvent guère se déplacer et participer à la conduction. La double liaison est donc constituée d'une liaison σ et d'une liaison π . Si les atomes voisins possèdent eux aussi une orbitale p_z, comme dans le cas du benzène, de l'anthracène ou du thiophène, un système d'orbitales π délocalisées se crée le long de la chaîne. Ce système continu d'électrons π est à l'origine de la conduction dans les matériaux organiques. Les matériaux offrant un système d'orbitales π délocalisées sont constitués d'un ensemble alterné de liaisons simples et doubles, ce sont des matériaux conjugués [4].

I.2.1. Notion de bande dans les semi-conducteurs organiques

Les orbitales moléculaires, issues de l'association de deux orbitales atomiques, peuvent avoir deux niveaux d'énergie. L'interaction de n atomes produit 2n niveaux d'énergie très peu espacés entre eux, dont n liants et n anti-liants. A la limite de la chaîne infinie, **les orbitales moléculaires sont si proches en énergie qu'elles deviennent indiscernables et constituent une bande continue**. Dans le cas de la liaison π , la plus basse énergie π est dite liante, formant la bande de valence HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), alors que la plus haute π^* est dite anti-liante, formant la bande de conduction LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Les propriétés électroniques d'une molécule conjuguée dépendent de la longueur de son système conjugué. Au fur et à mesure de l'allongement de la molécule l'écart entre chacun des niveaux π - π^* diminue et la différence d'énergie entre les niveaux HOMO et LUMO diminue également [5]. Il apparaît déjà que ces matériaux conjugués, à l'état neutre, ne sont pas des métaux puisqu'ils n'ont pas de bandes partiellement

remplies (l'ordre de grandeur du gap étant entre 1,5 et 3 eV), ils se placent dans la catégorie des semi-conducteurs à large gap. Le potentiel d'ionisation (IP) et l'affinité électronique (EA) sont définis respectivement comme la différence entre le niveau HOMO, le niveau LUMO et le niveau du vide. Les niveaux HOMO et LUMO d'un polymère conjugué dépendent de son degré de conjugaison, c'est-à-dire du nombre d'unités monomères. Lorsque le nombre d'unités répétitives devient important, on passe d'une suite discrète de niveaux à une situation où les niveaux d'énergie sont regroupés en deux bandes, la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC), au sein desquelles ils forment un quasi-continuum. La BV regroupe les états HOMO, alors que la BC réunit les états LUMO et la zone énergétique comprise entre ces deux niveaux est appelée bande interdite. La valeur d' E_g détermine les propriétés optoélectroniques des polymères conjugués.

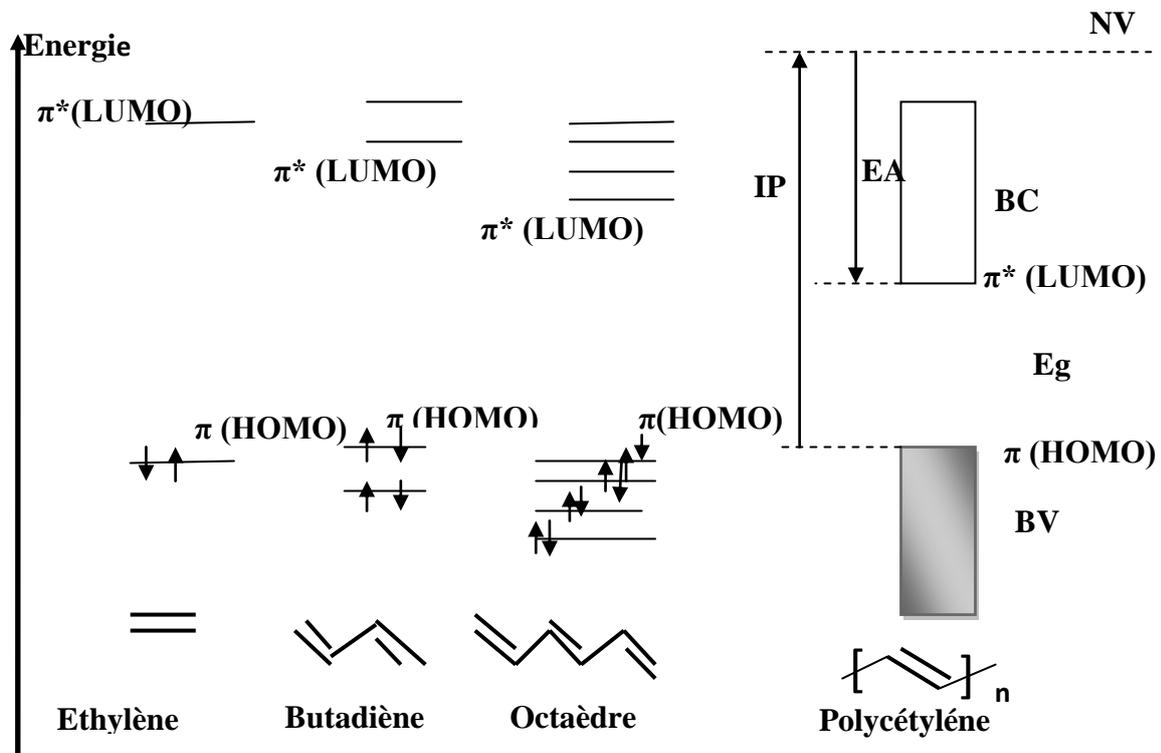


Figure 1-5 : Diagramme des orbitales moléculaires (niveaux π) en fonction du nombre d'unités monomères.

Pour permettre le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, la plupart des polymères conjugués se situent à la frontière entre les isolants et les semi-conducteurs (tableau 1-1) [6].

Polymères conjugués	Bande interdite (eV)
Trans-polyacétylène(PA)	1,4-1,5
Polythiophène (PT)	2,0-2,1
Poly (p-phénylène) (PPP)	2,7
Poly (p-phénylènevinylène) (PPV)	2,5
Polypyrrole (PPy)	3,2
Poly (3,4-éthylénedioxythiophène) (PEDOT)	1,6

Tableau 1-1 : Valeurs des bandes interdites de certains polymères conjugués [6].

I.2.2. La longueur de conjugaison des polymères semi-conducteurs

Les électrons de la liaison π peuvent se délocaliser le long de la chaîne macromoléculaire conjuguée. Cependant, cette délocalisation est limitée par des défauts chimiques (segments de la chaîne non conjugués) ou physiques (torsion de la chaîne, perte de coplanarité des groupements conjugués). Ces défauts empêchent le recouvrement des orbitales π , qui est en général maximal lorsque le squelette de la chaîne polymère est plat. On définit ainsi, une longueur de conjugaison par la longueur moyenne de délocalisation des électrons π le long de la chaîne polymère. En d'autres termes, on peut considérer qu'elle correspond à une longueur moyenne de segments conjugués parfaits et totalement découplés les uns des autres par l'existence des défauts de conjugaison. La longueur de conjugaison influence directement sur la position des niveaux HOMO, LUMO dans le polymère et donc sur le gap électronique et optique. En ce qui concerne les propriétés électroniques, la longueur de conjugaison joue un rôle important dans le transport de charges et la mobilité des polymères semi-conducteurs. La mobilité est la facilité avec laquelle les porteurs de charges peuvent se déplacer dans le matériau [7].

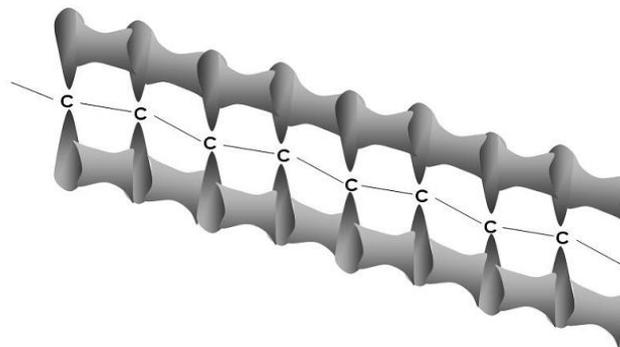


Figure 1-6 : Forme de l'orbitale moléculaire (π) sur une chaîne polyacétylénique.

I.2.3. Dopage des polymères semi-conducteurs

Les polymères conjugués sont des semi conducteurs à l'état neutre. Leur passage à l'état conducteur ne peut se faire qu'après introduction des porteurs de charges libres (électrons ou trous) par le dopage. Un polymère conjugué ne devient conducteur qu'après création d'un défaut ou excès de charges dans ses orbitale moléculaire. Suivant la nature chimique du monomère (thiophène, aniline, pyrrole,...) et le mode de synthèse choisi, il sera possible d'obtenir le polymère soit directement sous sa forme conductrice (dopé) soit sous sa forme neutre (non-dopé). Le dopage peut être de deux types :

- **le dopage de type n** : conduit à l'état Pol^- , correspondant à l'introduction d'un électron, voire plusieurs électrons par monomère, c'est-à-dire en terme de chimie à la forme réduite de la molécule. Les principaux éléments dopants sont en conséquence les alcalins, Li, Na, K et Cs.
- **le dopage de type p** : conduit à l'état Pol^+ , correspondant à la perte d'un électron, voire plusieurs, par monomère, soit à la forme oxydée de la molécule. Aussi, dans ce cas, les éléments dopants sont les halogènes, F, Cl, Br et I.

Il existe différentes méthodes de dopage :

- le dopage chimique
- le dopage électrochimique
- le dopage par implantation ionique
- le dopage photochimique
- le dopage par injection de charges à l'interface métal/semi-conducteur.

Le dopage peut ainsi permettre d'augmenter considérablement la conductivité pour atteindre des valeurs comparables à celles des métaux (figure 1-7). L'augmentation du taux de dopage aboutit à une transition métal isolant. Outre l'augmentation de la conductivité, le dopage peut avoir un rôle important dans la mise en solution du polymère et dans l'organisation structurale de celui-ci.

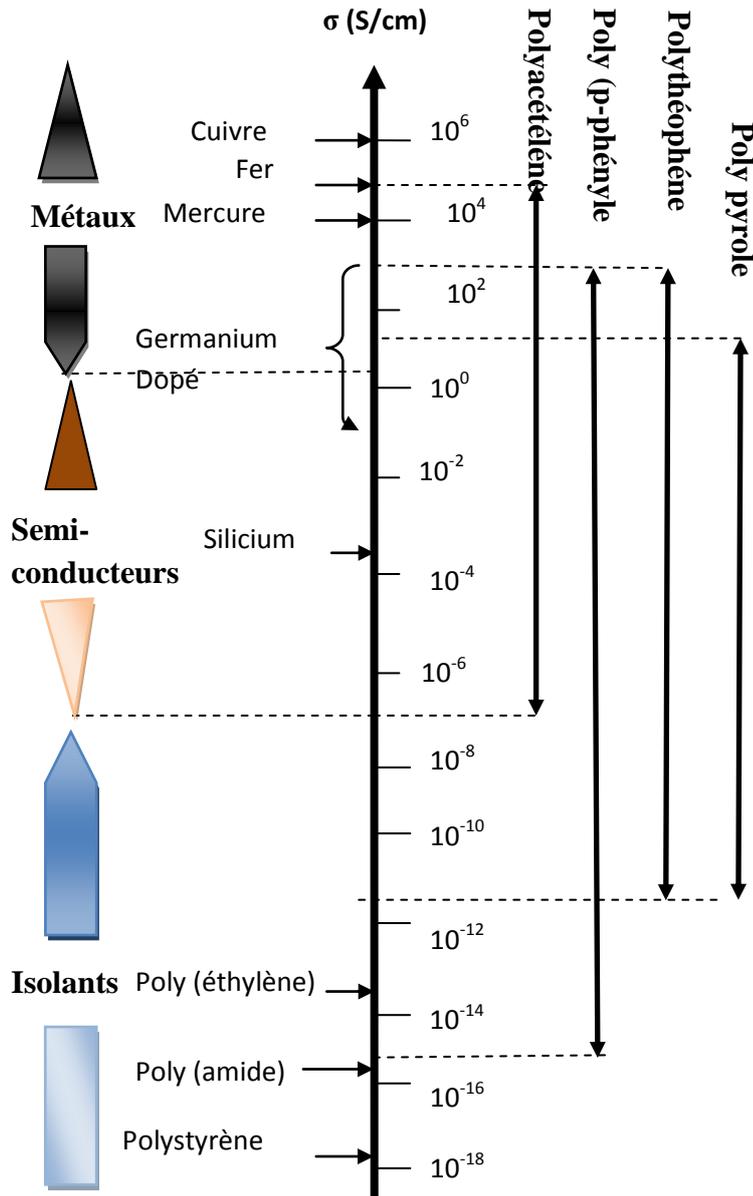


Figure 1-7 : Conductivités électroniques de polymères conjugués à des divers taux de dopage.

I.2.4. Porteurs de charges dans les matériaux organiques conjugués

L'introduction de charges lors du processus de dopage, modifie localement l'alternance des simples et doubles liaisons, positionnant ainsi les porteurs de charges sur la chaîne. Il apparaît dans la bande interdite de nouveaux états électroniques localisés avec des trous ou des électrons. Les quasi-particules ainsi formées peuvent se classer en deux catégories selon que l'état fondamental de la chaîne polymère soit dégénérés ou non.

I.2.4.1. Les solitons

Le **soliton** est caractéristique des systèmes dégénérés (polyacétylène) et peut être vu comme un défaut séparant deux formes de résonance énergétiquement équivalentes du

polymère conjugué. Un soliton chargé possède une charge $\pm e$ et un spin nul alors qu'un soliton neutre possède un spin $s = 1/2$. Pour un taux de dopage important, les solitons peuvent former une bande de solitons. Dans ces systèmes, ce sont les solitons chargés qui assurent le transport électronique.

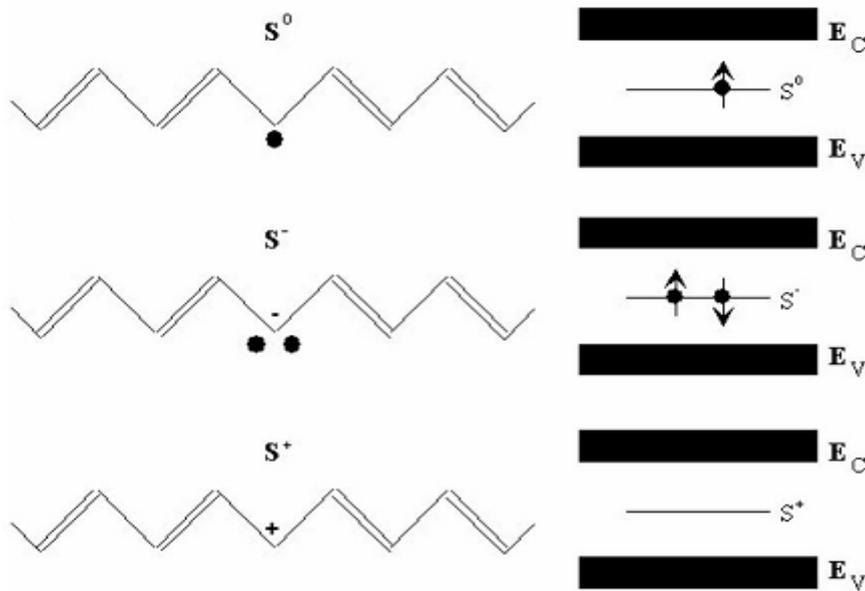


Figure 1-8 : Porteurs de charge dans du poly acétylène : solitons neutres, négatifs ou positifs.

I.2.4.2. Les polarons

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 $1/2$). 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.

I.2.4.3. Les bipolarons

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), il possède alors une charge double et un spin nul. En réalité, d'un point de vue énergétique, la formation de bipolarons est plus favorable [9] que celle de deux polarons mais les répulsions

coulombiennes peuvent favoriser la création de polarons à partir de la dissociation d'un bipolaron [10].

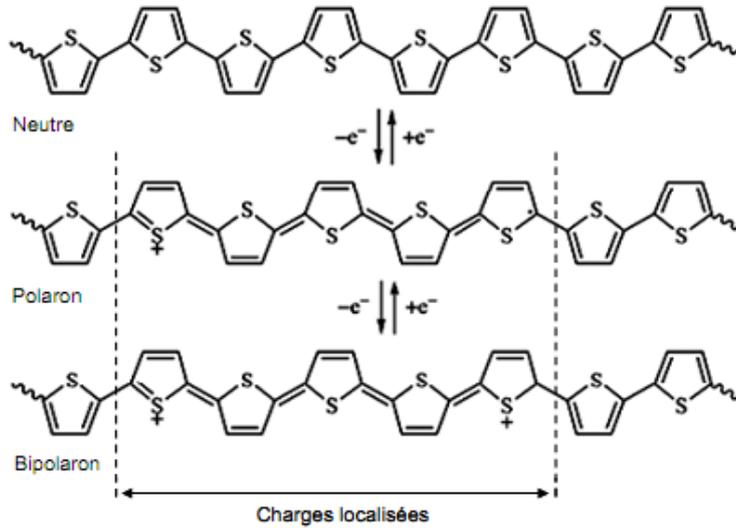


Figure 1-9 : Dopage de type p du poly (thiophène), création d'un polaron et d'un bipolaron.

I.2.5. Conduction dans les matériaux organiques conjugués

La conductivité électrique est l'aptitude d'un matériau à laisser les charges électriques se déplacer librement, autrement dit à permettre le passage du courant électrique. C'est le rapport entre la densité du courant et l'intensité du champ électrique. La conductivité σ d'un matériau est donnée par la relation suivante :

$$\sigma = ne \mu$$

n étant nombre de porteurs de charges par unité de volume, e la charge élémentaire et μ la mobilité.

La mobilité est directement proportionnelle à la durée moyenne de l'intervalle de temps $\langle \tau \rangle$ qui sépare deux collisions successives sur le réseau ou sur une impureté. Dans les semi-conducteurs intrinsèques, la conductivité décroît de manière exponentielle quand la température diminue parce que les porteurs doivent être excités thermiquement pour sauter le gap et entrer dans la bande de conduction (n est thermiquement activé). Quand la température s'élève, n croît très rapidement, alors que $\langle \tau \rangle$ décroît nettement plus lentement. Il en résulte que σ est une fonction croissante de la température.

$$\sigma \propto \exp\left(\frac{-E_g}{2k_B T}\right)$$

où k_B est la constante de Boltzmann.

Les notions qui distinguent les propriétés de conduction des polymères de celles des métaux et des semi-conducteurs inorganiques sont les notions de désordre, de conjugaison et de dopage. Le comportement de la conductivité des polymères conducteurs dopés est intermédiaire entre le métal et le semi-conducteur extrinsèque. Le nombre de porteurs de charges est constant avec la température mais la conductivité diminue généralement avec celle-ci. Cette particularité est caractéristique des matériaux désordonnés où la conduction s'effectue par saut (hopping ou processus de saut assisté par les phonons) entre états localisés,

$$\sigma(T) \propto \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^\gamma\right]$$

où σ_0 est un facteur pré-exponentiel ayant la dimension d'une conductivité et T_0 la température caractéristique de Mott, $\gamma=1$ pour des semi-conducteurs inorganiques et $\gamma= 0,25$ à $0,5$ pour un polymère conducteur.

I.2.6. Transport dans les matériaux organiques conjugués

Le transport de charges dans les matériaux organiques est un phénomène très complexe. Leur comportement peut varier suivant de nombreux paramètres physiques comme la température, la densité de porteurs, l'intensité du champ électrique, la distribution en énergie des porteurs, la présence de sites pièges pour les porteurs,... Les bandes polaroniques devraient permettre un comportement métallique mais dans la grande majorité des cas, le désordre maintient la localisation ; la conduction est assurée par un processus de sauts thermiquement activés. On peut alors distinguer deux types de sauts :

- des sauts le long des chaînes polymères (sauts intra-chaînes)
- des sauts entre les chaînes (sauts inter-chaînes).

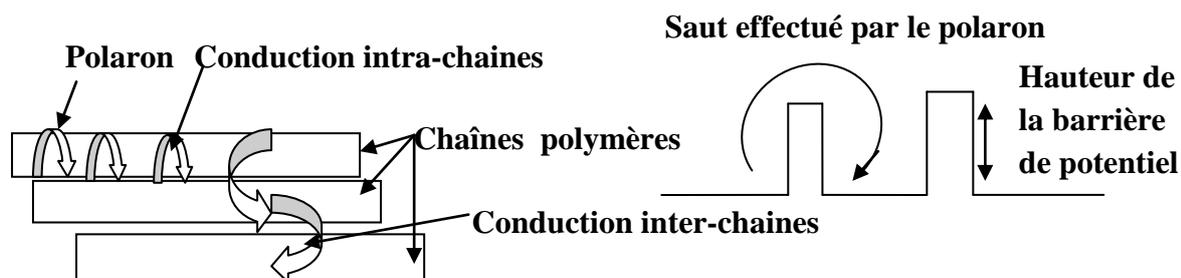


Figure 1-10 : Transport dans les polymères conjugués.

II. Les cellules photovoltaïques organiques (PVOs)

Les cellules à base de matériaux organiques apparaissent comme une alternative aux cellules inorganiques. Les matériaux organiques offrent l'avantage d'une élaboration facile et moins coûteuse à des températures proches de la température ambiante. De plus, il y a la possibilité de les réaliser sur de grandes surfaces flexibles. En 1978, Merritt [10] avait prévu que l'efficacité du dispositif solaire organique pourrait dépasser 1%. Mais cet objectif n'a été atteint qu'en 1986, lorsque Tang [11] a décrit les premières cellules solaires organiques bicouches avec un rendement de conversion de 0,95% à base des petites molécules (phthalocyanine de cuivre donneur d'électrons et un dérivé de pérylène tétracarboxylique accepteur d'électrons). En 2001, les cellules solaires organiques à base de phthalocyanine de cuivre (CuPc) et fullerène ont été décrites avec une efficacité de conversion de 3,6% [12]. Trois ans plus tard, les rendements ont atteint 4,2%. En 2007, un rendement 6,5% a été rapporté lors de la fabrication de cellules solaires tandem à base de polymères (2 cellules en tandem) [13]. En 2009, des chercheurs américains ont signalé des rendements approchant 7% (Heeger et al [14]). Solarmer Energy Inc a communiqué un rendement de 7,9 % pour les cellules à base de polymères avec une surface de 0,1 cm² fabriquée par la **technique d'impression**. Heliatek a annoncé le rendement de 7,7 % pour les cellules de plus grande surface (1,1 cm²) à base des petites molécules déposées par **évaporation sous vide**. Cependant, Mitsubishi Chemical bat le record en passant le cap des **11% de rendement énergétique**. Cependant ce record a été obtenu en laboratoire avec une cellule photovoltaïque organique de seulement **quelques millimètres carrés** [15].

II.1. Le triptyque rendement/stabilité/procédés

Outre l'efficacité de conversion des cellules photovoltaïques organiques, les critères de durée de vie et du coût de fabrication s'avèrent également essentiels à l'avenir commercial de ces composants. On parlera ainsi de triptyque technologique :

- le rendement
- les procédés
- la stabilité.

C'est en unifiant ces trois facteurs technologiques que l'on pourra répondre aux exigences industrielles du photovoltaïque organique comme l'illustre la figure 1-11.

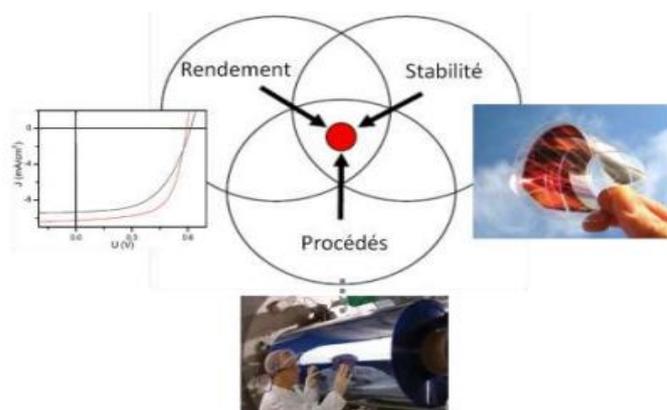


Figure 1-11 : Le triptyque technologique unifiant les performances en termes de rendement, de procédés et de stabilité des cellules photovoltaïques organiques.

Il est cependant peu probable d'arriver à une cellule parfaite où chacun de ces critères pourra être optimisé. Il est également inutile de se focaliser sur un seul de ces facteurs pour accélérer les progrès dans ce domaine d'application. En effet, même une percée scientifique dans l'un de ces critères ne devrait pas permettre automatiquement des solutions pour les deux autres. Par conséquent, il sera toujours nécessaire de chercher un compromis pour déterminer la meilleure cellule et c'est tout l'enjeu de la recherche actuelle. De manière générale, les objectifs de performances que les industriels ont établis prioritairement pour commercialiser les premières cellules photovoltaïques organiques sont d'atteindre des prototypes industriels avec :

- des rendements supérieurs à 10 %
- une durée de vie de l'ordre de 25 ans
- un coût de fabrication d'au moins 3 fois moins cher que les procédés appliqués aux couches minces à base de silicium.

II.2. Spectre Solaire

Le soleil libère continuellement une énorme quantité d'énergie rayonnante dans le système solaire, en moyenne 1367 watts/m^2 atteignent chaque mètre carré de la couche

atmosphérique externe. Il faut noter que la terre reçoit une fraction minuscule de cette énergie. En effet, en traversant les différentes couches de l'atmosphère, une partie de l'énergie solaire s'atténue, certaines longueurs d'onde du spectre solaire sont absorbées par des composants comme la couche d'ozone (absorption des rayons des UV jusqu'au visible) ou comme la vapeur d'eau qui possède plusieurs raies dans le visible et dans l'infrarouge. Pour tenir compte de la longueur effective parcourue à travers l'atmosphère terrestre traversée par le rayonnement solaire direct, on introduit la notion de masse d'air (**AM x**). Elle correspond à la perte de l'énergie solaire par l'absorption atmosphérique. La masse d'air est exprimée comme un multiple du parcours traversé en un point au niveau de la mer, le soleil étant directement au zénith.

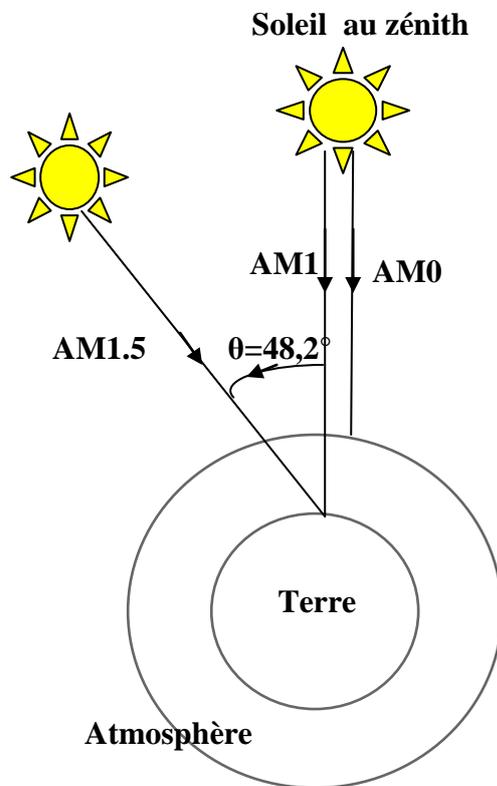


Figure 1-12: Schéma descriptif de l'incidence solaire sur la terre.

En chaque point, la valeur de la masse d'air est donnée par l'équation:

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

où l'angle θ est l'élévation solaire, c'est-à-dire l'angle (en radians) entre le rayonnement solaire et le plan horizontal. Le spectre solaire AM 0, correspond à une masse d'aire nulle

pour un éclairage solaire au delà de l'atmosphère à incidence normale. Pour un ciel clair avec le soleil au zénith, on a le rayonnement de la masse d'air AM1. L'éclairage solaire arrivant sur la terre avec un angle de 48° est de 1000 W/m^2 avec une masse d'air **AM1.5** [16].

Le spectre solaire AM1.5 est composé de 3~4 % de lumière ultraviolette ($< 390 \text{ nm}$), de 45 % de lumière visible ($390\text{-}750 \text{ nm}$) et de 52 % de lumière infrarouge proche IR ($750\text{-}1400 \text{ nm}$) = 38 % et IR Lointain ($> 1400 \text{ nm}$) = 14%. La Figure 1-13 montre que l'éclairage est maximal entre 450 et 700 nm. Parmi les facteurs majeurs qui sont impliqués dans une conversion photovoltaïque efficace, il y a l'absorption de la lumière blanche reçue sur terre. En effet, pour optimiser les performances des dispositifs photovoltaïques, le choix s'impose d'un matériau possédant un spectre d'absorption qui correspond au mieux au spectre d'émission du soleil. Il faut également considérer sa capacité à absorber une grande quantité de lumière sur une faible épaisseur afin d'éviter la recombinaison des charges libres. Les caractéristiques photovoltaïques (PV) délivrées pour les cellules sont obtenues à partir de leur illumination sous AM 1.5.

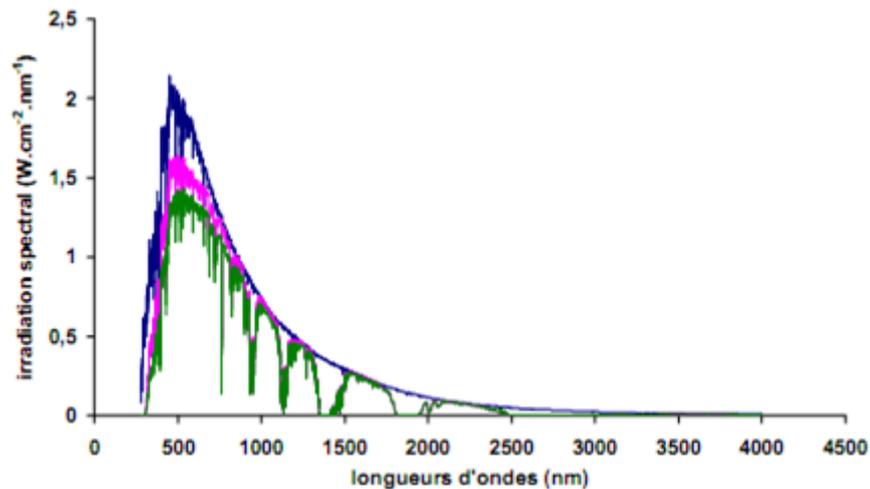


Figure 1-13 : Représentation du spectre solaire, hors atmosphère AM 0(bleu), au zénith AM 1 (rose) avec le soleil à 48° par rapport à l'équateur AM 1.5 (vert).

II.3. Le photovoltaïque organique

II.3.1. Architecture de la cellule photovoltaïque organique

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 centaine de nm, insérée entre deux électrodes. L'une d'entre elle doit être transparente afin de permettre

la pénétration de la lumière. La couche active est constituée de deux matériaux, l'un accepteur d'électrons et l'autre donneur d'électrons.

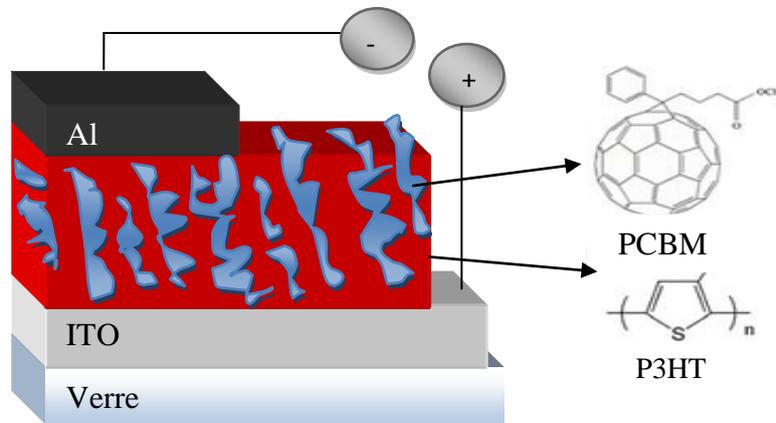


Figure 1-14 : Structure d'une cellule photovoltaïque organique type conventionnelle à base de P3HT : PCBM.

II.3.2. Les étapes de la conversion photovoltaïque

L'effet photovoltaïque consiste à convertir directement de l'énergie lumineuse en énergie électrique selon quatre étapes successives :

- l'absorption d'un photon conduisant à la formation d'un état excité du matériau organique avec la création de paire électron-trou localisée en forte interaction (exciton)
- la diffusion de l'exciton jusqu'à un site de dissociation
- la dissociation de l'exciton et la création de porteurs de charges libres
- le transport des charges (trous et électrons) dans chacun des matériaux organiques et la collection des charges aux électrodes.

II.3.2.1. Absorption des photons et création des excitons

La conversion photovoltaïque organique commence par l'absorption de la lumière (photons). D'après la loi de Beer-Lambert l'absorbance à une longueur d'onde donnée est proportionnelle au coefficient d'absorption du matériau multiplié par l'épaisseur du film. Elle doit être suffisamment importante pour que toute la lumière soit absorbée à travers la cellule, la bande interdite (gap) des semi-conducteurs est aussi un paramètre important à contrôler. Or, la plupart des matériaux organiques possèdent des gaps supérieurs à 2 eV, limitant ainsi l'absorption efficace des photons à 30%. Par contre, grâce à leur coefficient d'absorption

généralement élevé, des épaisseurs de films de l'ordre de 100 nm sont suffisantes pour absorber près de 60% de la lumière. L'absorption des photons par un matériau organique provoque la création des **excitons** (couple électron-trou électriquement neutre). Lorsque les deux charges sont localisées sur la même molécule ou sur la même unité monomérique, elles sont appelées exciton de Frenkel, qui est le plus rencontré dans les matériaux organiques. Au contraire si la distance entre l'électron et le trou correspond à plusieurs unités monomériques, c'est un exciton de type Wannier. Dans les matériaux inorganiques comme le silicium, la valeur de l'énergie de liaison (EL) est très faible et l'énergie associée à l'agitation thermique est suffisante, à température ambiante, pour séparer les deux charges liées. Dans les matériaux organiques, l'énergie de liaison est comprise entre 0,4 et 1,4 eV [17], et l'agitation thermique ne suffit pas à dissocier les excitons.

II.3.2.2. Diffusion des excitons vers l'interface entre les deux matériaux organiques

La durée de vie des excitons et la longueur de diffusion constituent des paramètres importants dans le fonctionnement des OPVs. Les excitons ont une durée de vie τ très courte. Si rien ne se produit pendant ce délai, l'électron et le trou se recombinent et l'énergie de l'exciton se transforme en un nouveau photon (désexcitation radiative) ou en chaleur. Tout est perdu pour le processus de conversion photovoltaïque. Il faut donc dissocier les charges liées avant leur recombinaison. Pendant leur durée de vie, les excitons diffusent sur une longueur L_D dont la valeur est généralement de quelques nanomètres [18].

Ces mécanismes de diffusion peuvent être du type Förster ou de type Dexter.

- **Le transfert de Förster** : ce mécanisme implique l'existence d'une molécule donatrice D et d'une molécule accepteuse A. Le processus est très rapide (<1 ns) et de longue portée (30 à 100 Å). Une fois que l'excitation est transmise à la molécule A, A* peut se désexciter de manière radiative ou opérer un transfert de charges. Le transfert de Förster efficace d'une façon non radiative ou radiative émettant dans le rouge.
- **Le transfert de Dexter** : c'est un échange direct d'excitons entre molécules donneuses et accepteuses qui peut s'opérer par saut (ou diffusion) de l'excitation entre les nuages électroniques des molécules voisines. Ce transfert est à faible portée (6 à 20 Å) ; l'exciton transféré doit garder sa configuration de façon que le spin total du système soit conservé (D*A puis DA*). Ce transfert d'énergie non radiatif existant entre molécules, la figure 1-14 montre les deux transferts.

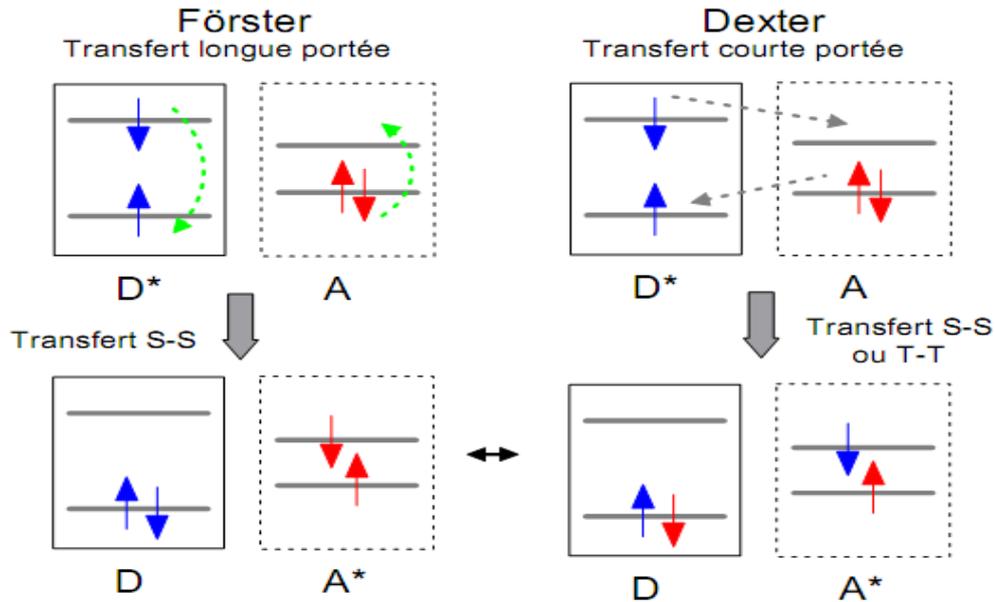


Figure 1-15: Transfert d'un exciton une molécule D^* vers une molécule A selon le mécanisme de Förster et Dexter.

II.3.2.3. Dissociation des excitons et transfert de charges

Dans la description classique, la dissociation des excitons en électrons et trous est induite par le champ électrique interne. Certains auteurs ont critiqué cette description considérant la faible valeur du champ électrique moyen dans un matériau organique (typiquement 10^{-5}V/cm). Un exciton d'énergie de liaison 0.5 eV ne peut y être dissocié. Ces auteurs proposent que la dissociation des excitons soit due aux transferts de charges entre les molécules D et A . Le schéma des niveaux d'énergie de la figure 1-16 donne les alignements nécessaires pour un tel transfert de charges.

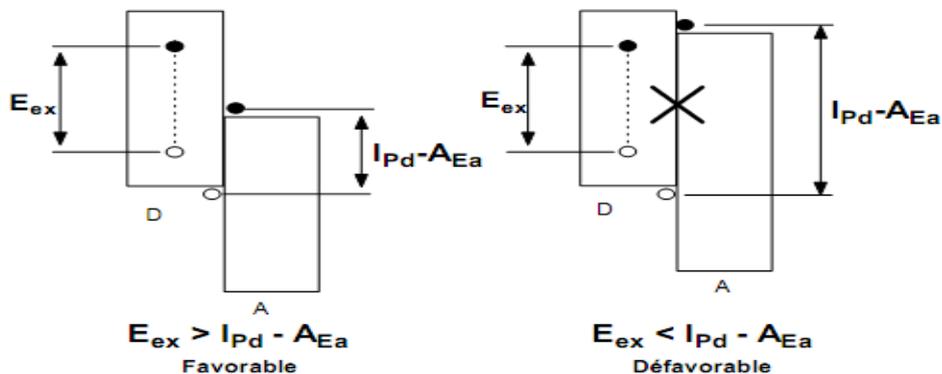
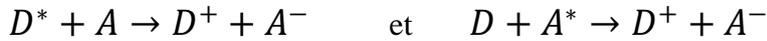


Figure 1-16: Schéma des niveaux d'énergie requis pour le transfert de charges.

L'exciton dans le matériau D a une énergie E_{ex} plus faible que la différence d'énergie HOMO-LUMO du fait de la forte énergie de liaison de l'exciton. L'état final du transfert de

charge est caractérisé par la présence d'un électron dans la BV du matériau A, et d'un trou dans la BC du matériau D. La différence d'énergie est égale à $I_{pD} - A_{Ea}$. Le transfert de charge est défavorable si $E_{ex} < I_{pD} - A_{Ea}$ (Figure 1-16 à droite). Si par contre, $E_{ex} > I_{pD} - A_{Ea}$ (Figure 1-16 à gauche) les réactions de transfert de charges ont lieu suivant le mécanisme :



où D et A sont les niveaux fondamentaux du donneur et de l'accepteur, D^* et A^* sont les niveaux excités du donneur et de l'accepteur et D^+ et A^- , sont les polarons positifs ou négatifs du donneur ou de l'accepteur.

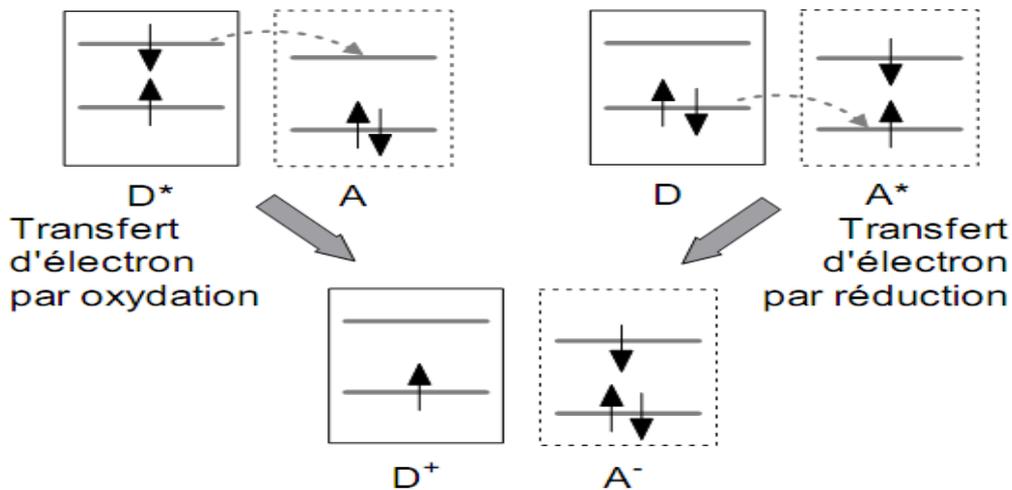


Figure1-17: Schéma du transfert de charges entre deux molécules donneur et accepteur.

Le transfert de charges montre l'importance jouée non pas par les gaps des matériaux mis en contact, mais par la position relative de la HOMO du D et la LUMO de A (la différence $I_{pD} - A_{Ea}$). Le processus de transfert de charges est le plus rapide de tous les processus en compétition (Transfert de Charges $\sim 10^{-15}$ s) ; on pourrait donc dire que l'efficacité de transfert de charge η_{TC} est de $\sim 100\%$. Pourtant l'efficacité de dissociation des excitons (η_D) reste souvent faible ($\eta_D = 10\%$). Les dissociations peuvent aussi avoir lieu aux interfaces semi-conducteur/métal (quenching métallique, transfert d'énergie) ou sur des impuretés comme l'oxygène.

II.3.2.2. Transport et collection des charges vers les électrodes

La dernière étape de la conversion photovoltaïque consiste à ramener les charges libres vers les électrodes. Les porteurs de charges ainsi créés doivent ensuite être transportés dans le matériau organique pour être collectés aux électrodes. Le transport des charges libres est affecté par les recombinaisons sur le trajet vers l'électrode. C'est particulièrement le cas des

cellules de type Schottky où le même matériau transporte aussi bien des électrons que des trous. Le choix des électrodes métalliques et des matériaux organiques influencera fortement les performances de conversion photovoltaïques des cellules. Pour les dispositifs organiques, le travail de sortie des électrodes métalliques doit permettre de former des contacts pour collecter les électrons et les trous dans les matériaux accepteurs et donneurs respectivement. Dans le cas des cellules de type donneur/accepteur à structure bicouche à réseau interpénétré, le matériau donneur devra être en contact avec l'électrode ayant le plus grand travail de sortie Φ_{M1} , comme l'ITO et le matériau accepteur avec l'électrode ayant le plus faible travail de sortie Φ_{M2} comme l'aluminium.

Deux mécanismes de perte peuvent se produire lors des séquences de conversion :

- Le premier, appelé recombinaison géminée est la recombinaison entre charges issues du même exciton, c'est à dire la recombinaison quasi instantanée des charges géminées dite de type monomoléculaire. C'est la conséquence de la recombinaison des paires électron/trou après dissociation à l'interface D/A, avec le transfert de l'électron du niveau LUMO au niveau HOMO. Ainsi, pour des matériaux organiques solubles, comme les polymères, la longueur de diffusion des excitons est relativement petite d'ordre de 10 à 20 nm. Par conséquent, si un exciton ne rencontre pas d'interface D/A de l'hétérojonction durant son temps de diffusion < 10 à 20 nm, il se recombine.
- Le second mécanisme de perte, appelé recombinaison non germinée, se présente selon deux cas :
 - La recombinaison des charges bimoléculaires à l'interface entre les phases de type n et de type p.
 - On trouve une autre sorte de recombinaison par pièges des charges lorsque les charges se recombinent sur des pièges ou défauts structuraux entre charges non géminées.

II.3.3. Caractérisation physique des cellules photovoltaïques organiques

II.3.3.1. Caractéristiques électriques et paramètres des cellules photovoltaïques

La caractéristique courant-tension (J-V) d'une cellule photovoltaïque placée sous la lumière est similaire à celle d'une diode classique décrite par la formule suivante :

$$J_d = \frac{R_p}{R_p + R_s} \left[J_{sat} \times \left[\exp \left(\frac{q}{nK_B T} (V + R_s \times J_d) \right) - 1 \right] - J_{ph} + \frac{V}{R_p} \right]$$

où J_d est la densité de courant traversant la diode, J_{sat} la densité de courant de saturation, sous polarisation inverse ($V < 0$ V), q la charge élémentaire, V la tension de polarisation, n le coefficient d'idéalité compris classiquement entre 1 et 2, K_B la constante de Boltzmann et T la température absolue, J_{ph} la densité du courant incident.

La résistance série de la diode (R_s) tient compte de la chute ohmique à travers le dispositif alors que la résistance parallèle (R_p) représente les courants de fuite. En considérant que R_s tend à être nulle et que R_p tend vers l'infini, l'équation J-V s'écrit alors :

$$J_d = J_{sat} \left[\exp \left(\frac{qV}{nKT} \right) - 1 \right] - J_{ph}$$

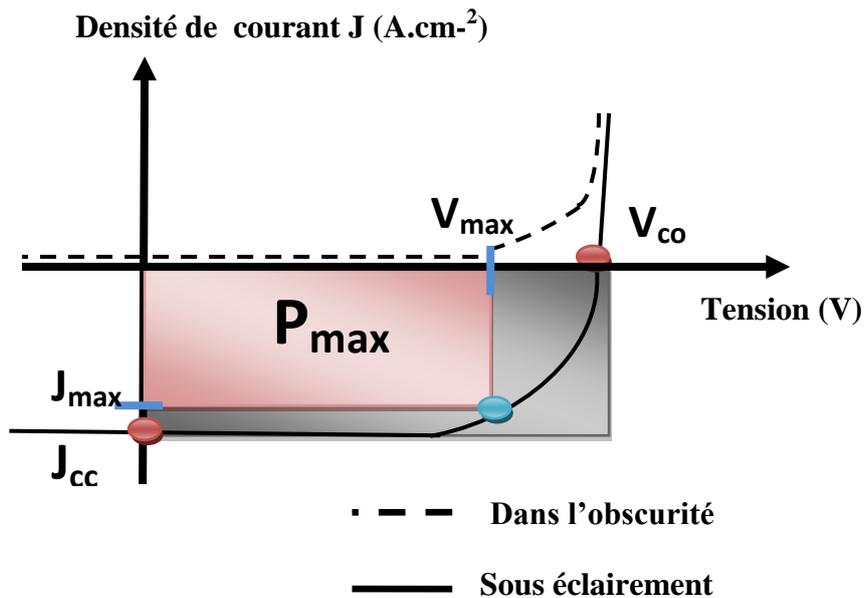


Figure 1-18 : Caractéristique J(V) d'une cellule photovoltaïque organique.

Les mesures sous lumière de la densité du courant en fonction de la tension appliquée sur les dispositifs photovoltaïques permettent de déterminer les principaux paramètres électriques d'une photopile. Ces paramètres sont :

1-La densité courant de court-circuit (J_{cc})

La densité de courant J_{cc} représente le courant I_{cc} délivré par la cellule divisée par sa surface. Elle est exprimée en mA/cm^2 . Cette densité de courant est fournie par le dispositif sans application de tension aux bornes de ce dernier. Ce paramètre dépend principalement de la densité de charges photos générées et de leur mobilité dans le matériau. La densité de courant est donnée par l'équation.

$$J_{cc} = ne\mu E$$

où : n la densité de porteurs de charges (positives et négatives) , e la charge élémentaire , μ la mobilité , E le champ électrique interne.

Il faut noter que la densité du courant J_{cc} dépend aussi de la mobilité des porteurs de charges libres dans la couche photo-active. Il en résulte que la densité de courant prend en compte l'ensemble des matériaux (donneur/accepteur) constituant la cellule solaire (ce qui limite l'épaisseur de la couche). Le faible gap énergétique et la mobilité élevée des matériaux représentent généralement les facteurs essentiels pour améliorer la densité de courant. Des études ont montré que la morphologie de la couche photo-active a un impact direct sur la densité du courant J_{cc} et sur le rendement de conversion η [19].

2-Tension à circuit ouvert (V_{CO})

La tension de circuit ouvert V_{CO} , exprimée en Volts est la tension mesurée lorsqu'aucun courant ne circule dans le dispositif photovoltaïque. Elle dépend essentiellement du type de cellule solaire (jonction pn, jonction Schottky), dans des dispositifs du type métal-isolant-métal, la V_{oc} est déterminée par la différence de travail de sortie de chacun des métaux. Dans le cas des cellules solaires de type jonction pn la V_{co} est linéairement dépendante du niveau HOMO du matériau semi-conducteur donneur d'électrons et du niveau d'énergie LUMO du matériau semi-conducteur accepteur d'électrons.

$$V_{CO} = LUMO_{(A)} - HOMO_{(D)} - 0.3$$

Des études de Brabec[20] et Scharber [21] ont clairement montré cette dépendance pour les matériaux accepteurs et les matériaux donneurs (Figure 1-20).

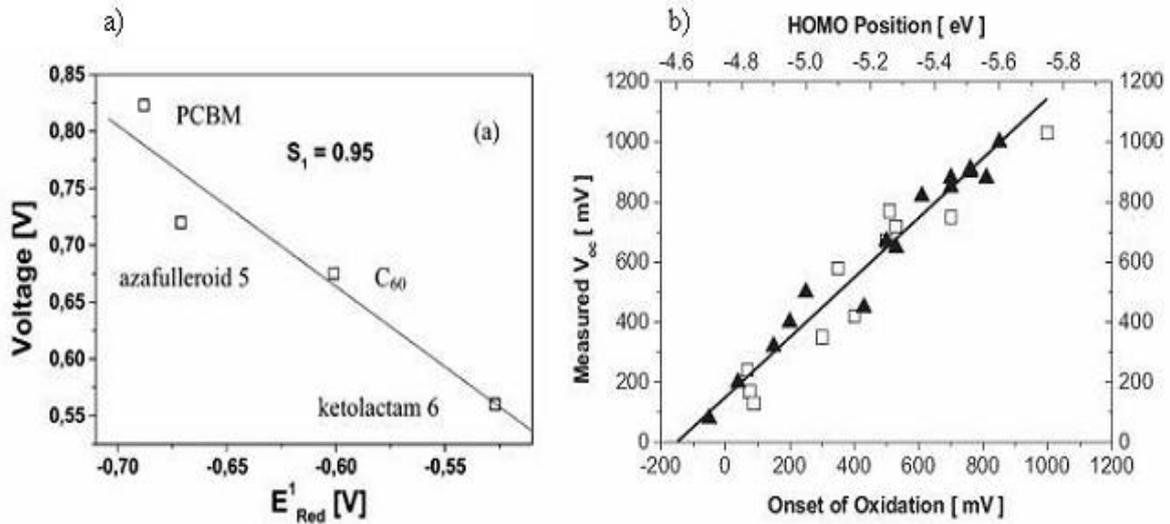


Figure 1-19 : Dépendance de la V_{co} en fonction (a) des potentiels de réduction des matériaux accepteurs et (b) des niveaux d'énergie de la HOMO des matériaux donneurs d'électrons[20-21].

La tension V_{co} dépend de plus de l'éclairement de la cellule. A partir de l'expression du courant total de la cellule sous illumination, équation dans le cas d'un courant nul, on obtient son expression :

$$V_{co} = \frac{KT}{q} \log \left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1 \right)$$

Deux régimes peuvent être observés suivant le degré d'éclairement (figure 1-21) :

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

$$V_{CO} = \frac{KT}{q} \frac{I_{ph}}{I_s}$$

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

$$V_{CO} = \frac{KT}{q} \log \frac{I_{ph}}{I_s}$$

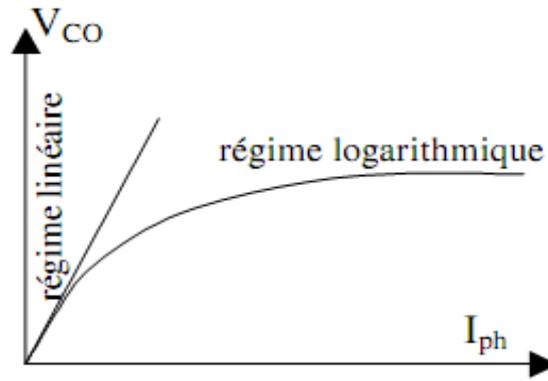


Figure 1-20: Différents régimes selon la puissance d'éclairement.

La tension \$V_{co}\$ dépend de la différence des travaux de sortie des électrodes, des niveaux énergétiques de l'ensemble D/A, l'ingénierie des interfaces, les contacts avec la couche active, les matériaux constituant les électrodes et la morphologie de la couche active. En effet les pertes de charges aux électrodes diminuent la valeur de \$V_{co}\$. Des traitements de surfaces des électrodes ou l'ajout de couches intermédiaires sont nécessaires pour améliorer l'adéquation entre le travail de sortie de l'électrode HOMO ou LUMO du matériau donneur ou accepteur.

3-Facteur de forme (FF)

La puissance fournie au circuit extérieur par une cellule photovoltaïque sous éclairement dépend de la résistance de charge (résistance externe placée aux bornes de la cellule). Cette puissance est maximale (notée \$P_M\$) pour un point de fonctionnement \$P_M\$ (\$I_M\$, \$V_M\$) de la courbe courant-tension (courant compris entre 0 et \$I_{CC}\$ et tension comprise entre 0 et \$V_{CO}\$). Le facteur de forme (fill factor) dérive de la représentation graphique. Il est défini par la relation suivante:

$$FF = \frac{P_M}{V_{CO} \times I_{CC}} = \frac{V_M \times I_M}{V_{CO} \times I_{CC}}$$

où \$I_M\$ et \$V_M\$ représente le couple intensité-tension pour lequel la puissance délivrée par la cellule est maximale.

Le facteur de forme peut aussi donner des informations sur la qualité des interfaces électrodes / matériau organique. Lorsque sa valeur descend en dessous de 25%, cela indique généralement la présence d'un contact non-ohmique ou d'une couche oxydée et/ou isolante à l'interface matériau-électrode. Il est égal au rapport de la surface du rectangle \$P_{max}\$, sur celle

du rectangle dont les cotés mesurent V_{CO} et I_{CC} . Plus ce paramètre est élevé, meilleure est l'efficacité de conversion.

4-Le rendement (η)

Le rendement η des PVOs désigne le rendement de conversion en puissance. Il est défini comme étant le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente. Ce rendement peut être amélioré en augmentant le facteur de forme, le courant de court circuit et la tension à circuit ouvert. La connaissance de sa valeur permet d'évaluer les performances de la cellule, son expression est donnée par :

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

5-Le rendement quantique externe (EQE)

Le rendement quantique est le rapport entre le nombre d'électrons dans le circuit externe et le nombre de photons incidents. Lorsque les photons perdus par réflexion et par transmission à travers toute l'épaisseur de la cellule (à cause de l'absorption incomplète) ne sont pas pris en compte, cette grandeur s'appelle alors le rendement quantique interne, IQE (internal quantum efficiency). Dans le cas contraire, ce paramètre s'appelle le rendement quantique externe, EQE (external quantum efficiency). Le rendement quantique externe est défini comme suit:

$$EQE(\lambda) = \frac{J_{cc}(\lambda)}{\varphi(\lambda)} \times \frac{E_{ph}(\lambda)}{e} = \frac{J_{cc}(\lambda)}{\varphi(\lambda)} \times \frac{hc}{e\lambda}$$

où $\varphi(\lambda)$ est le flux lumineux incident, e la charge de l'électron et E_{ph} l'énergie du photon (avec $E_{ph}(\lambda) = hc/\lambda$, h étant la constante de Planck, c la vitesse de la lumière et λ la longueur d'onde). En remplaçant les trois constantes par leur valeur numérique, on obtient :

$$EQE(\lambda) = 1,24 \times \frac{J_{cc}}{\varphi(\lambda) \times \lambda}$$

où J_{CC} est exprimé en $A.cm^{-2}$, $\varphi(\lambda)$ en $W.cm^{-2}$ et λ en μm .

La densité de courant J_{cc} est donnée pour chaque longueur d'onde. Pour obtenir la densité du courant J_{cc} totale de la cellule, il faut intégrer toutes les longueurs d'ondes d'où l'équation :

$$\int P_{inc} \lambda \left(\frac{EQE}{1240} [I] \right) d\lambda = J_{cc}$$

II.3.3.2. Circuit électrique équivalent

Le tracé du circuit électrique équivalent d'un système est fréquemment utilisé afin de décrire son comportement électrique à l'aide de composants électriques (source, résistance, diode). Dans l'obscurité, une cellule solaire suit le comportement d'une diode classique. Les schémas de la figure 1-21 présentent les circuits électriques équivalents d'une cellule solaire photovoltaïque idéale sous éclairage. Une source de courant a été mise en parallèle avec la jonction. Cette source de courant génère le photocourant I_{ph} sous illumination. R_c est la résistance de charge du circuit extérieur. On modélise sous éclairage le courant I du circuit extérieur comme étant la somme de I_d et de I_{ph} , ou I_s est le courant de saturation :

$$I = I_s \left(\exp \left(\frac{eV}{nKT} \right) - 1 \right) - I_{ph}$$

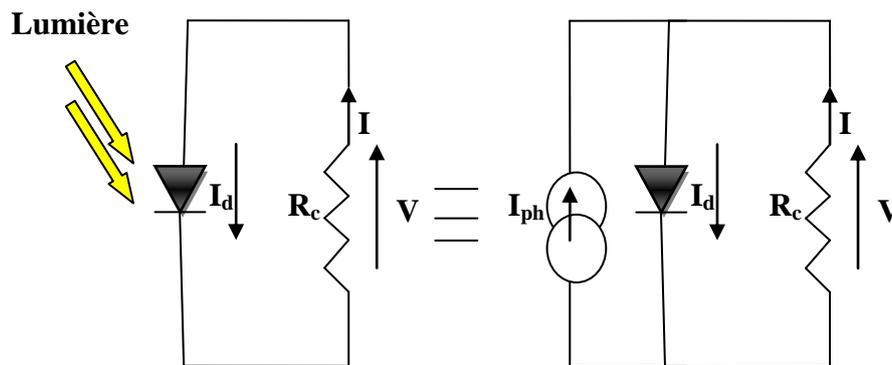


Figure 1-21 : Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque organique idéale sous éclairage.

Pour passer aux cas des cellules réelles, il faut modifier le schéma électrique en tenant compte des pertes dues aux résistances série et shunt (R_s et R_{sh}) de la cellule, comme le montre la figure 1-23.

La résistance série (R_s) (idéalement $< 50 \Omega$) dépend de la résistivité du matériau, de celle des électrodes et du contact semi-conducteur/métal. C'est l'inverse de la pente de la caractéristique pour une tension V supérieure à V_{co} .

La résistance shunt (R_{sh}) (idéalement $> M\Omega$) correspond à la présence de courant de fuite dans la diode. Une mesure de la résistance de shunt est la mesure de l'inverse de la pente de la caractéristique au point de court-circuit ($V = 0 \text{ V}$).

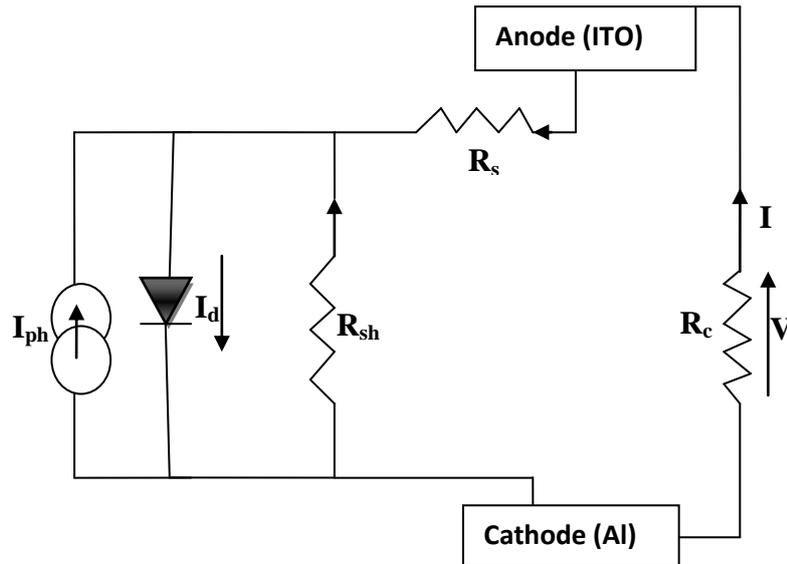


Figure 1-22 : Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque organique réelle sous éclairement.

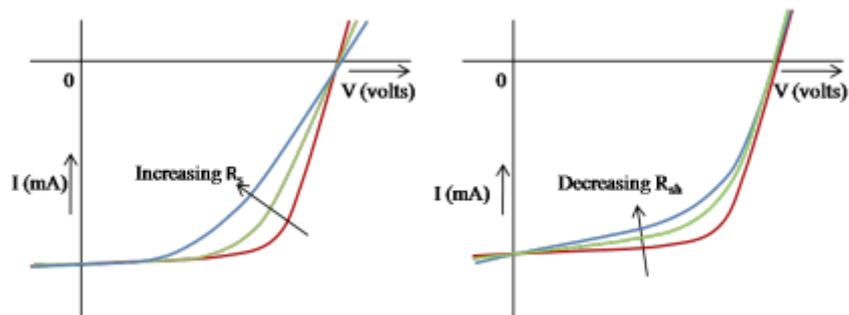


Figure 1-23 : Influence théorique de la résistance série (R_s) et parallèle (R_{sh}) d'une cellule photovoltaïque organique.

II.4. Structures des cellules photovoltaïques organiques

Afin d'améliorer le rendement de conversion des OPVs, plusieurs structures ont été développées [22].

II.4.1. Structure monocouche au de type Schottky

A l'origine, les cellules solaires organiques ont été tout simplement élaborées en mettant une couche photoactive en sandwich entre deux électrodes. C'est la structure la plus simple, elle est constituée d'un film de polymère mis en sandwich entre deux électrodes. L'électrode transparente est généralement de l'ITO et l'électrode réfléchive est un métal ayant un travail de sortie plus faible que l'ITO, par exemple Al. Le choix des deux électrodes influence fortement la séparation des charges photogénérées par le matériau organique. En

effet, le champ électrique créé à l'interface polymère/électrode est responsable de la dissociation des excitons. Or, la longueur de diffusion excitonique est faible, donc seuls les excitons créés à l'interface polymère/cathode seront dissociés. Les rendements de ces cellules monocouches est faible ; cela est dû à la faible énergie de liaison et à la longueur de diffusion des excitons ; en effet seuls les excitons générés près de la zone de déplétion peuvent participer à la conversion photovoltaïque.

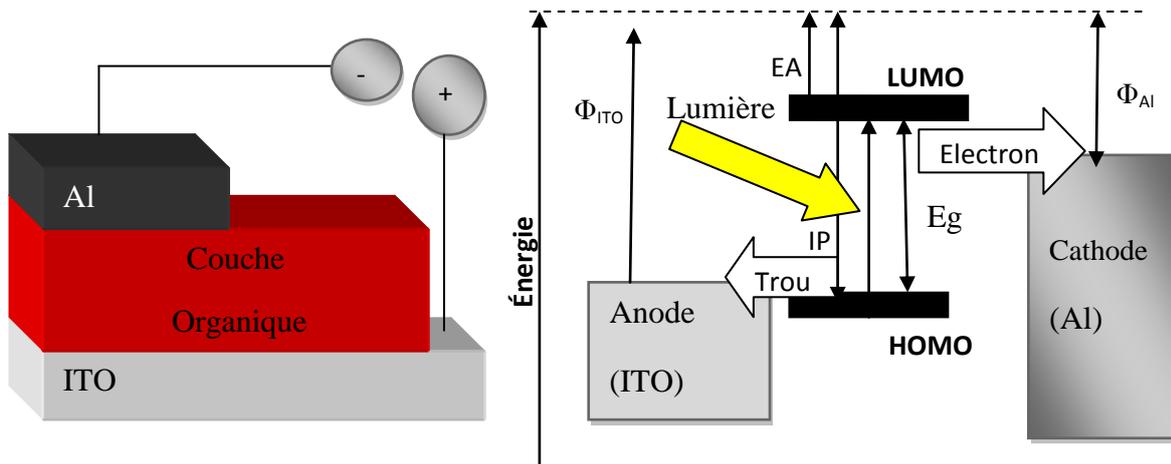


Figure 1-24 : Structure d'une cellule monocouche de structure ITO/matériau organique/Al (à gauche) et le diagramme d'énergie de ce dispositif (à droite).

II.4.2. Structure bicouche (ou structure à hétérojonction PN)

Elle est composée de deux matériaux semi-conducteurs de nature différente (donneur et accepteur d'électrons) mis en contact avec deux électrodes métalliques (ITO et Al, Ca ou Mg). Dans ce cas, la dissociation des excitons se fera à l'interface des deux matériaux donneur et accepteur, dissociation due à la présence d'un champ électrique à l'interface engendrée par la différence de potentiel d'ionisation du donneur et l'affinité électronique de l'accepteur, permettant ainsi l'acheminement des électrons vers la cathode à travers l'accepteur et les trous via le donneur vers l'anode. Ces cellules bicouches concernent principalement les petites molécules. Il est en effet aisé de déposer des couches successives par évaporation sous vide. Un des inconvénients de cette structure bicouche est que seule l'interface participe à la conversion photovoltaïque sur une longueur correspondante à la longueur de diffusion des excitons (de 5 à 30 nm dans la majorité des cas). Une grande partie des photons absorbés ne conduit pas à la création de porteurs libres à cause d'une distance de diffusion des excitons limitée.

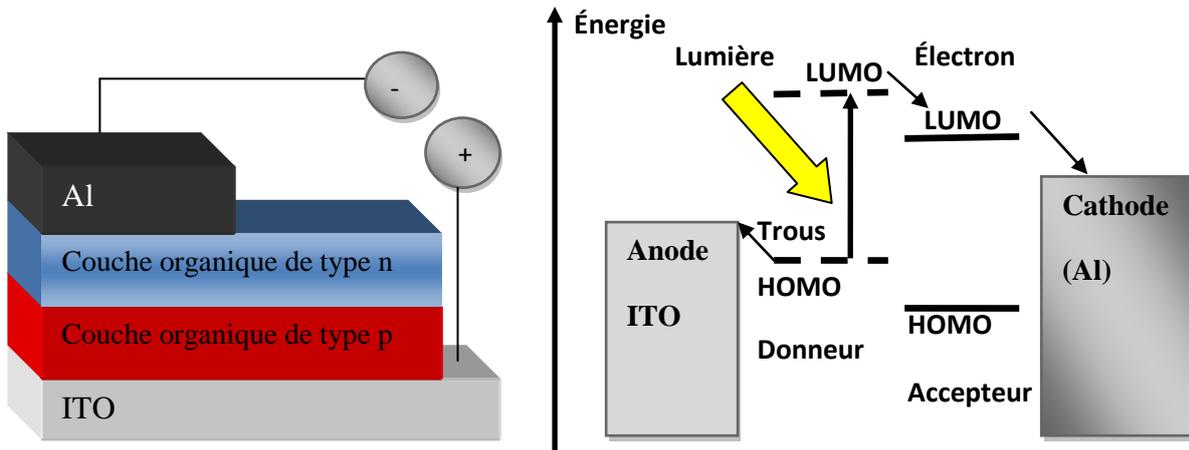


Figure 1-25 : Structure (à gauche) et représentation des niveaux d'énergie d'une cellule bicouche (à droite) ayant comme structure ITO/ donneur : accepteur/ Al.

II.4.3. Structure à réseau interpénétré (ou hétérojonction en volume)

Elle est constituée d'une couche composée d'un mélange de donneur D et d'accepteur A mis en sandwich entre deux électrodes. Les structures à hétérojonctions en volume ont l'avantage d'être élaborées facilement en mélangeant deux produits dans une même solution. Cependant, le contrôle de la séparation de phase et de sa stabilité dans le temps demeure des facteurs limitant. Ce mélange des matériaux D et A, permet d'augmenter les zones interfaciales entre les deux, et par conséquent, de réduire les problèmes de recombinaison des excitons photogénérés loin de l'interface. Actuellement cette architecture est majoritairement adoptée dans les cellules à base de polymères. Des rendements importants ont été marqués par cette architecture.

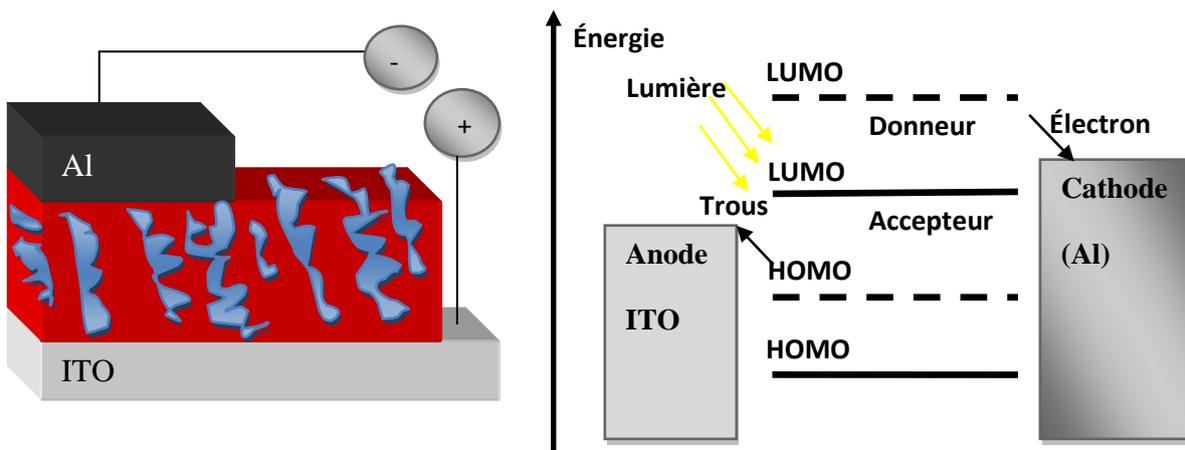


Figure 1-26 : Structure d'une cellule à réseau interpénétré (à gauche) et des niveaux d'énergie de ce dispositif (à droite).

II.4.4. Structure Tandem

Des améliorations peuvent encore être apportées en empilant les cellules les unes sur les autres. L'objectif étant d'absorber la plus grande partie du spectre solaire tout en limitant les pertes par thermalisation pour dépasser la limite de Shockley-Queisser. Ce concept, largement employé, a permis d'atteindre des rendements de plus de 40 % dans le domaine du photovoltaïque inorganique et 6,7 % pour les cellules solaires organiques. Dans ce dernier cas la marge de progression est encore importante et l'on peut espérer raisonnablement des rendements proches de 15 % [23]. Rappelons que les cellules solaires sont des diodes fonctionnant en inverse. De fait, d'un point de vue électrique, le courant global de la cellule Tandem sera déterminé par la sous-cellule délivrant le photo-courant le plus faible. Pour la réalisation de cellule Tandem, il faudra donc impérativement tenir compte de ce point crucial. Par ailleurs, la mise en série de deux sous-cellules nécessite une zone interfaciale de recombinaison électrons-trous pour assurer la continuité du circuit électrique, le plus simple consistant à déposer une fine couche métallique à l'interface des deux sous-cellules.

En 2007, Kim et al[13] ont obtenu la structure Tandem, avec une structure composée d'une cellule P3HT : PCBM et d'une cellule PCPDTBT : PCBM séparées par une couche d'oxyde de Titane sol-gel (TiO_x), une cellule présentant le rendement de 6,5 % sous éclairement de 100 mW/cm², la structure réalisée par ce groupe est présentée sur la figure 1-27.

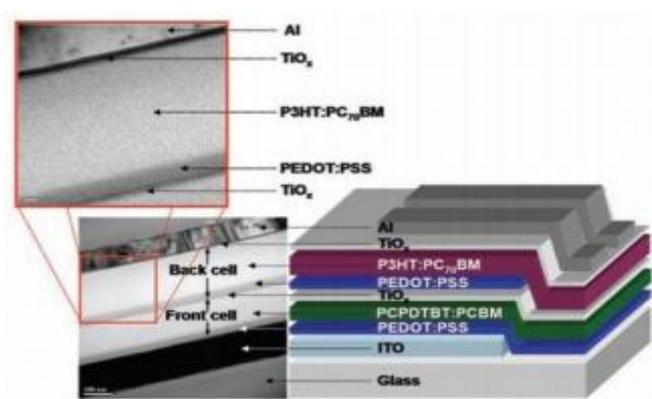


Figure 1-27: Structure Tandem [13].

II.4.5. Structure hybride

Les cellules photovoltaïques hybrides ont une hétérojonction constituée de deux matériaux organiques et inorganiques, ce qui permet de combiner ainsi les avantages de chacun des deux. Comme nous le rappelons, les polymères conducteurs ont généralement une

forte mobilité des trous mais une faible mobilité des électrons. Ce déséquilibre intrinsèque de la mobilité des charges dans le polymère est contrebalancé par l'incorporation d'un matériau inorganique de type n agissant comme un accepteur d'électron et créant un chemin pour le transport des électrons. Les propriétés photovoltaïques des cellules photovoltaïques hybrides ont été examinées en utilisant différents matériaux inorganiques avec des résultats très prometteurs, comme TiO_2 , ZnO , CdSe , CdS , PbS , PbSe , SnO_2 et Si . L'ensemble de ces résultats est repris et référencé par Helgesen et al [24]. Le choix du polymère utilisé dans les cellules photovoltaïques hybrides est habituellement le P3HT ou différents polymères comme le M3H-PPV (poly [2-methoxy, 5-(2'-ethyl-hexyloxy)-p-phenylenevinylene]), le PPV ayant montré de bonnes propriétés de conduction des trous. La représentation schématique de la figure 1-28 illustre une architecture nano-structurée d'une cellule photovoltaïque hybride. La croissance de nano-tiges à l'extrémité d'une couche de ZnO est recouverte par un mélange polymère/fullerène de type P3HT:PCBM permettant d'améliorer les interfaces entre D/A.

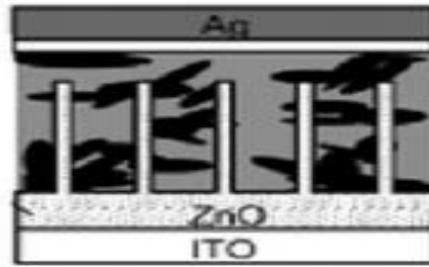


Figure 1-28 : La structure de cellule photovoltaïque organique hybride [24].

Conclusion

L'ensemble des différentes technologies permettant de produire de l'électricité d'origine photovoltaïque organique a été présentée, ainsi que le principe physique de cette production. Les grandeurs physiques associées aux cellules photovoltaïques, ainsi que les différentes structures de cellules photovoltaïques organiques ont été détaillées dans ce chapitre.

Chapitre II :

Matériaux et morphologie de la couche active

P3HT : PCBM

Introduction

Les cellules photovoltaïques dont la couche active est à base d'un polymère conjugué soluble donneur d'électrons, le poly-(3-hexylthiophène) (P3HT) et d'un dérivé soluble du Buckminsterfullérène (PCBM) accepteur d'électrons ont des rendements de conversion importants. Leur efficacité est non seulement due aux propriétés intrinsèques des matériaux mais également à l'ordre moléculaire et à l'organisation spatiale de la couche active. Dans ce chapitre, nous abordons les propriétés principales des matériaux P3HT et PCBM en soulignant l'importance de la morphologie de la couche active P3HT : PCBM ainsi que ses conséquences sur les performances photovoltaïques.

I. Les matériaux

I.1. Fullerène (PCBM)

Depuis la découverte en 1985 de la troisième forme allotropique du carbone par Kroto, Curl et Smalley [25]. L'essor des recherches sur les fullerènes n'a cessé de croître dans cette famille; le C₆₀ est plus étudié pour deux raisons : il est à la fois le plus abondant (85%) au regard des méthodes actuelles de production et aussi le plus stable. Le fullerène et ces dérivés sont actuellement considérés comme des accepteurs idéaux dans les cellules solaires organiques, sur le plan des niveaux énergétiques et du transport de charges.

I.1.1. Production des fullerènes

La technique permettant la production de fullerènes est mise au point en 1990 par Krätschmer et Huffman [26]. Cette méthode est fondée sur la vaporisation de carbone sous une atmosphère d'hélium, pour former une suie. Cette matière première est constituée d'un mélange de fullerènes solubles (C_n, n<100), de fullerènes dits géants (C_n, n>100), de nanotubes et de carbone amorphe. Ensuite Par des techniques d'extraction et des méthodes chromatographiques, il est alors possible d'isoler les fullerènes solubles de la suie, et de séparer les différents fullerènes.

I.1.2. Structure des fullerènes

Le buckminsterfullérène (C₆₀) est le plus petit fullerène stable. Il est sous forme d'un icosaèdre tronqué, c'est en fait la réplique exacte d'un ballon de football (Figure 2-1), formé de 12 pentagones et 20 hexagones, chaque pentagone étant entouré de 5 hexagones. Le C₆₀ est une molécule très symétrique et obéit à la règle des pentagones isolés. Cette dernière prédit que les structures de type fullerène dont tous les pentagones sont isolés par des

hexagones sont plus stables que celles possédant deux pentagones adjacents. Il existe deux types de liaisons carbone-carbone dans cette molécule : les liaisons situées à la jonction de deux hexagones (liaisons 6-6) et celles situées à la jonction d'un hexagone et d'un pentagone (liaisons 5-6). Les liaisons 6-6 sont des liaisons doubles plus courtes que les liaisons 5-6 qui sont des liaisons simples. La localisation des électrons π résulte de la pyramidalisation des atomes de carbone sp^2 .

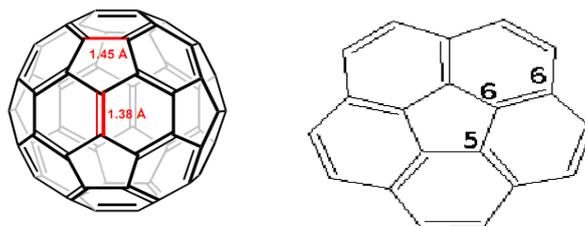


Figure 2-1 : Structure chimique du C60. Les liaisons hexagones (6-6) et celles des pentagones (5-6).

I.1.3. Propriétés Physicochimiques du C60

I.1.3.1. Solubilité

Les solvants les plus adéquats à la solubilisation du C60 sont les solvants aromatiques. Quelques valeurs de solubilités sont indiquées dans le tableau 2-1. La solubilité du C60 dans les solvants organiques, bien que suffisante pour permettre sa manipulation, a vite été jugée trop faible pour envisager de réaliser des dispositifs incorporant du C60 pur. Un autre problème réside dans la tendance des molécules de fullerène à s'agréger les unes aux autres, ce qui modifie leurs propriétés. Pour ces raisons, la chimie du fullerène s'est ingénierée à trouver des dérivés plus solubles.

solvants	[C60] en mg/ml
Benzène (B)	1,7
Toluène	2,8
1-chloronaphthalène	51
Chlorobenzène (CB)	7
1,2 diclorobenzene	27
Tétraline	16
1 méthynafphtaléne	33

Tableau 2-1 : Solubilité de C60 dans divers solvants.

I.1.4. Les caractéristiques optiques

I.1.4.1. Spectroscopies UV-Vis

La spectroscopie UV-Vis de C60 réalisée dans l'hexane présente une absorption dans l'UV, de 205 à 400 nm, avec des bandes caractéristiques à 211 nm, 256 nm et 328 nm (les valeurs varient avec le solvant), une très faible absorption dans le visible (bandes d'intensité et de largeur variables de 440 à 635 nm attribuées à des transitions interdites) [27].

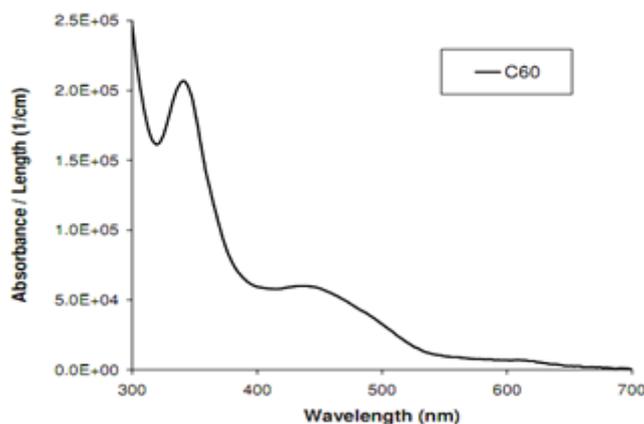


Figure 2-2 : Le spectre d'absorption de C60 [27].

I.1.5. Les états électroniques de C60

Les états électroniques de C60 peuvent être présentés selon un modèle à cinq niveaux où chaque niveau électronique est associé un grand nombre d'états vibrationnels de la molécule. La transition $S_0 \rightarrow S_1$ est interdite par symétrie, cependant les vibrations de la molécule sont responsables d'un abaissement de la symétrie et lève partiellement cette interdiction, l'absorption résultante est donc faible. Les autres états singlets excités de plus haute énergie sont regroupés en niveau S_n . Le C60 possède un état triplet bas en énergie et inférieur au premier état singlet S_1 ainsi que des niveaux de plus hautes énergies T_n .

Les états excités sont générés par irradiation lumineuse, l'absorption de photons de l'état fondamental S_0 vers l'état excité S_1 crée des excitons. La molécule se désexcite dans un temps de l'ordre de la picoseconde vers l'état S_0 de manière radiative ou non radiative. La molécule peut aussi se désexciter via le croisement inter systèmes vers l'état triplet T_1 selon un processus non radiatif, le temps de vie de premier état triplet est plus élevé que celui de l'état singlet, les valeurs sont de l'ordre de la nanoseconde pour S_1 pourra atteindre la centaine de microseconde pour T_1 . Il est à noter que l'agrégation des molécules de fullerènes par

interactions $\pi - \pi$ écourtées la durées de vie des états excités, favorisant la relaxation $S_1 \rightarrow S_0$ au déterminent du croisement inter-systèmes [28].

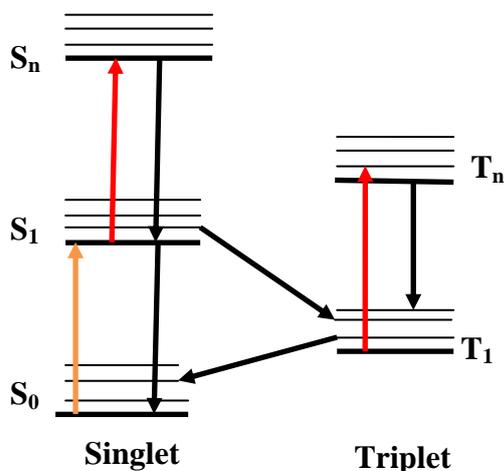


Figure 2-3: Représentation schématique du modèle de cinq niveaux pour C60.

I.1.6. Propriétés électrochimiques

La molécule C60 possède une orbitale moléculaire inoccupée, triplement dégénérée, assez basse en énergie. Cette molécule a un caractère accepteur d'électrons et pourrait accepter jusqu'à 6 électrons, par six réductions monoélectroniques successives (Tableau 2-2) [29]. Il est à noter, que toutes ces réductions demeurent des processus réversibles et d'autre part que les anions obtenus sont stables à basse température. Soulignons également que si le C60 est relativement facile à réduire (du moins pour la première réduction conduisant à l'anion C₆₀⁻), il est plutôt difficile de l'oxyder. En effet, l'électronégativité du C60 laisse supposer que cette molécule est de type n (accepteur d'électron).

Couple monoélectronique	Réduction[a]
C ₆₀ /C ₆₀ ⁻	-0.98
C ₆₀ ⁻ /C ₆₀ ²⁻	-1.37
C ₆₀ ²⁻ /C ₆₀ ³⁻	-1.87
C ₆₀ ³⁻ /C ₆₀ ⁴⁻	-2.35
C ₆₀ ⁴⁻ /C ₆₀ ⁵⁻	-2.85
C ₆₀ ⁵⁻ /C ₆₀ ⁶⁻	-3.26
[a] valeur de potentiel enV (vs.Fc ⁻ /Fc) obtenue pour une vitesse de balayage de 100mV.s ⁻¹	

Tableau 2-2 : Potentiels de réduction obtenus à -10°C dans un mélange CH₃CN/Toluène.

I.1.7. Propriétés Chimiques du Buckminsterfullerène

Depuis la mise au point en 1990 du processus de synthèse de quantité macroscopique du C₆₀, sa réactivité chimique a fait l'objet de nombreuses études. Des réactions permettant de greffer des groupements à la surface du C₆₀ ont été découvertes, à ce jour, de nombreux dérivés du C₆₀ ont été produits. La modification chimique du C₆₀ présente un intérêt, d'augmenter sa solubilité. Les dérivés sont ainsi nettement plus faciles à manipuler. D'autre part, de nombreux groupes possédant une fonction spécifique ont pu être greffés sur le C₆₀ pour l'obtention de molécules à propriétés originales. Le dérivé de C₆₀ le plus connu est la molécule de méthanofullerène **PCBM [6, 6]-phényl-C₆₁-butyrate de méthyle**, un semi-conducteur organique de type n (accepteur d'électrons) constitué d'une unité fullerène C₆₁ (un C₆₀ classique portant un méthylène –CH₂– latéral) substitué avec un groupe phényle –C₆H₅ d'un côté ainsi qu'avec un ester d'acide butyrique –(CH₂)₃–COOH et de méthanol HOCH₃, formant, de l'autre côté, un groupe butyrate de méthyle –(CH₂)₃–COO–CH₃. Cette molécule est aujourd'hui la plus largement utilisée pour la réalisation de cellules solaires organiques. Sa solubilité dans les solvants communs comme ODCB, TCB, THN et CB, est supérieure à 50 mg/ml.

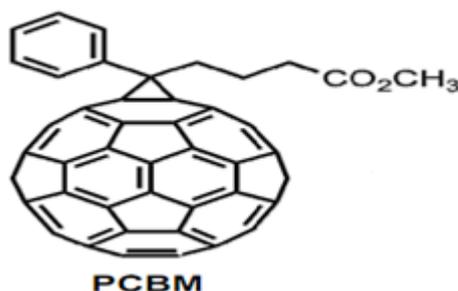


Figure 2-4 : La structure chimique PCBM.

I.2. Poly (3-hexylthiophène) (P3HT)

Parmi les nombreux polymères π -conjugués, la famille des polythiophènes est largement étudiée en raison de son utilisation dans la conception des dispositifs électroniques et optoélectroniques. Les polythiophènes résultent de la réaction chimique de polymérisation de thiophène qui est un hétérocycle sulfuré qui comprend une chaîne fermée de cinq atomes dont un atome de soufre. La figure 2-5 montre l'unité de répétition monomère de polythiophène non substitué.

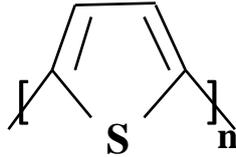


Figure 2-5: Unité de répétition monomère de polythiophène non substitué.

Les poly (3-alkyl thiophènes) ou P3ATs, sont obtenus par greffage de chaînes alkyl C_nH_{2n+1} sur le squelette de polythiophène. R: $(CH_2)_{11}CH_3 \rightarrow$ P3DDT

R: $(CH_2)_7CH_3 \rightarrow$ P3OT

R: $(CH_2)_5CH_3 \rightarrow$ P3HT

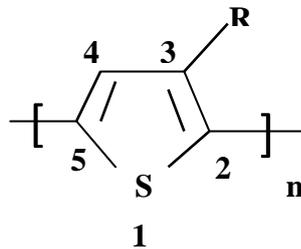


Figure 2-6 : Unité de répétition monomère d'un poly (3- alkylthiophène).

Le poly (3-hexylthiophène), noté P3HT est chimiquement stable, possède une bande interdite assez faible d'ordre de 1,9 à 2 eV et la mobilité des trous dans ce matériau ($0,1 \text{ cm}^2/\text{v.s}$) est relativement élevée. Lors de la polymérisation du P3HT, le couplage de deux hexylthiophènes adjacents se produit entre les positions 2 et 5 [30]. On observe trois sortes de couplages donnant lieu à trois triades différentes. L'assemblage de 3 monomères donne lieu à la formation de quatre triades régio-isomères (Figure 2-7)

- 2,5 têtes à queue (Head to Tail)
- 2,2 tête à tête (Head to Head)
- 5,5'queue à queue (Tail to Tail).

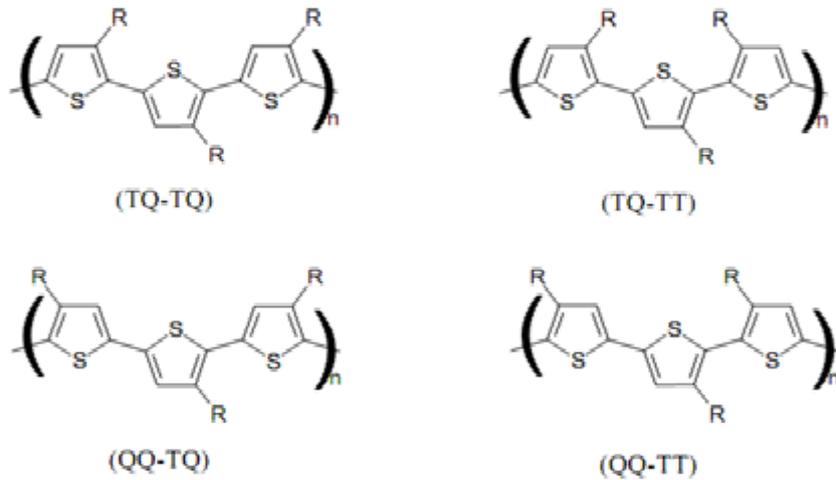


Figure 2-7 : Conformation des triades à base de P3HT.

I.2.1. La régiorégularité

La régiorégularité peut être définie comme le pourcentage d'enchaînement tête– queue (T-Q) des unités 3-alkylthiophène entre elles, elle traduit un certain arrangement des chaînes polymères par un bon recouvrement des orbitales π (π -stacking). Les P3HTs fortement régioréguliers ont une conformation très plane, ce qui augmente leurs longueurs de conjugaison [31]. Les P3HT ayant peu d'enchaînements 2-5 sont qualifiés de faiblement régioréguliers (régiorandom), ils présentent des distorsions des noyaux aromatiques entre eux, ce qui provoque une diminution de la longueur de conjugaison. Des études très récentes ont montré l'existence des zones cristallines de structure lamellaire du P3HT favorisant le transport de charges. Cette caractéristique morphologique est en fait due à la bonne interdigitation des chaînes latérales alkyles. D'autres paramètres ont été extraits comme la distance interchaînes $a = 16 \text{ \AA}$ ou dans la distance de répétition le long de la chaîne $c = 3,9 \text{ \AA}$. En changeant la longueur de la chaîne alkyl, seule la distance inter-chaîne change.

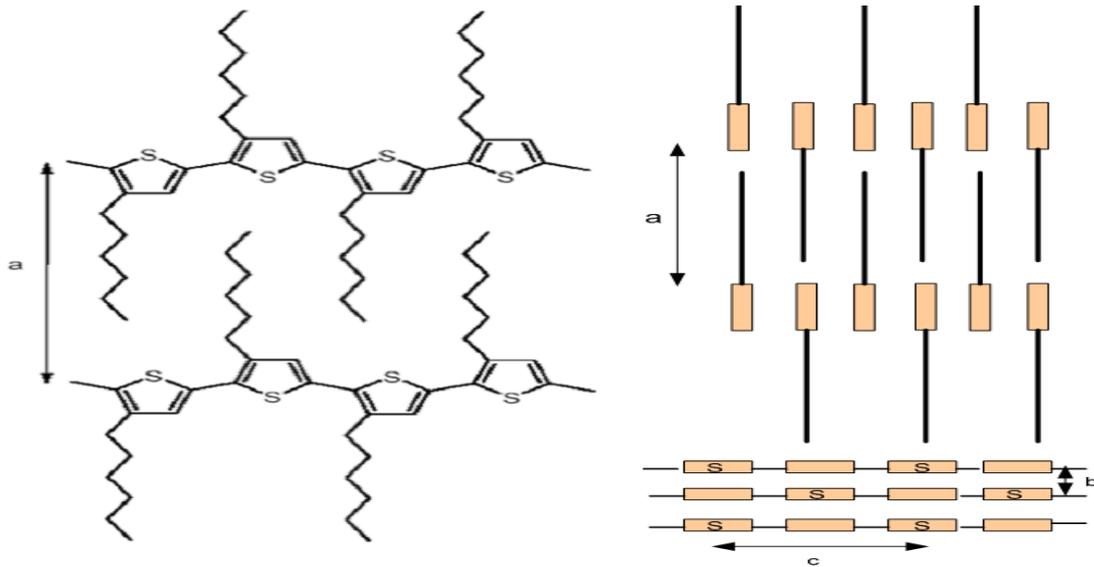


Figure 2-8 : Structure cristallographique du poly (3-héxylthiophène) régio-régulier.

De nouvelles textures du P3HT sont démontrées par diffraction des rayons X, il s'agit de deux différentes orientations des domaines microcristallins du P3HT par rapport à la surface du substrat (Figure 2-9). Le polymère de haute régiorégularité (96%) mais de faible masse moléculaire ($M_w = 28 \text{ kg/mol}$), déposé à la tournette à partir d'une solution de chloroforme, adopte la texture **edge-on** dans laquelle les chaînes latérales sont perpendiculaires à la surface du substrat qui est obtenue à une vitesse de dépôt et d'évaporation du solvant plus lente dans le cas des films avec plus des domaines cristallins. A l'opposé, un P3HT de plus faibles taux de régiorégularité (81%) mais de masse moléculaire plus élevée ($M_w = 175 \text{ kg/mol}$) possède la texture **plan-on** dans laquelle les chaînes latérales sont parallèles au substrat. Les trous ont une mobilité plus élevée (supérieure à $0,1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) [31].

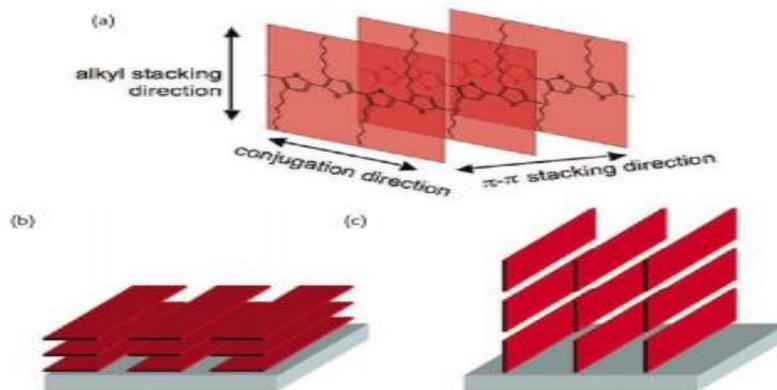


Figure 2-9 : (a) Structure cristalline de Poly thiophène. (b) Texture Plane-on (à gauche) et Edge-on (c) (à droite).

I.2.2. Propriétés optiques

Les systèmes π étendus de P3HT conjugués sont à l'origine de l'une des propriétés les plus intéressantes qui est la propriété optique. La conjugaison repose sur la superposition des orbitales π des cycles aromatiques qui à son tour nécessite que les cycles thiophènes soient coplanaires (figure 2-11).

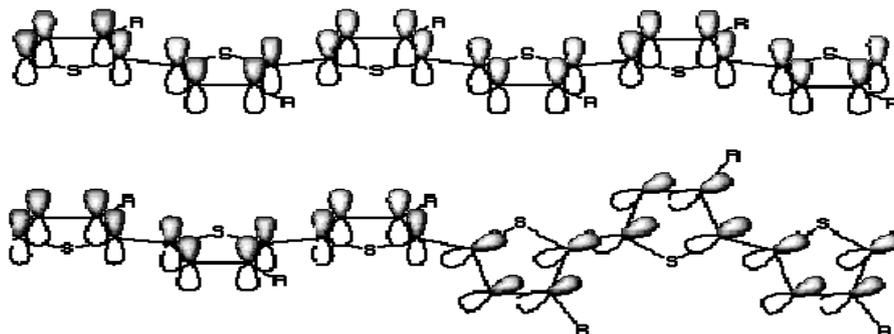


Figure 2-10 : Orbitales π conjuguées d'un Polythiophène coplanaire et substitué.

Le nombre de cycle détermine la longueur de conjugaison ; plus la longueur de conjugaison est grande, plus la séparation entre niveaux d'énergie sera faible et plus la longueur d'onde d'absorption sera importante, la bande d'absorption est décalée vers le rouge (du spectre de la lumière) lorsque la longueur de conjugaison augmente. La figure 2-11 illustre une forte absorbance de la couche mince de P3HT -RR, entre 380 et 650 nm.

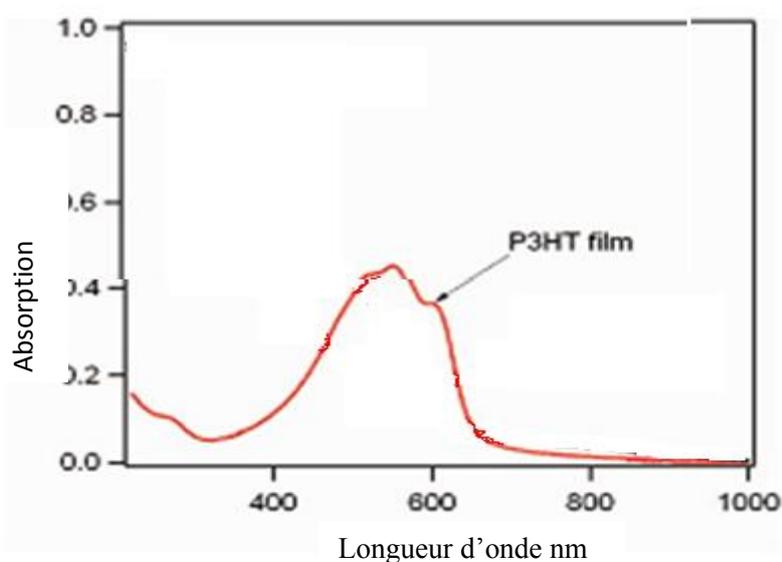


Figure 2-11 : Coefficient d'absorption de P3HT en fonction de l'énergie des photons absorbés.

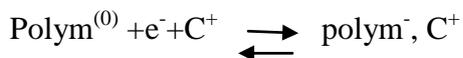
I.2.3. Solubilité

Les (poly thiophènes) ou PTS non substitués sont caractérisés par une excellente stabilité expérimentale. Cependant, ils sont peu solubles dans des solutions comme le trifluorure et le pentafluorure d'arsenic. Le greffage de la chaîne alkyl conduit à l'amélioration de la solubilité des PTS. Le poly (3-hexylthiophène) est le poly (alkylthiophène) soluble à chaîne alkyle R= C₆H₁₃. Il se dissout à température ambiante dans certains solvants organiques classiques comme le Chloroforme (CF), le Tétrahydrofurane (THF), le Toluène et l'Ortho-xylène. Le film de P3HT peut donc être réalisé à la tournette.

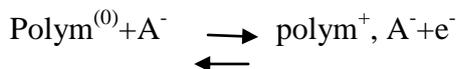
I.2.4. Propriétés électrochimiques

La principale caractéristique des polythiophènes est de posséder différents états électroniques selon le potentiel auquel ils sont soumis. A l'état neutre, ils possèdent des propriétés isolantes (conductivité $\sigma \sim 10^{-11}$ S.cm⁻¹). Une fois dopés, ils changent de structure et deviennent d'excellents conducteurs électroniques (jusqu'à 10³ S.cm⁻¹). Le dopage des polythiophènes s'effectue soit en injectant, soit en arrachant des électrons de la chaîne polymère. Il s'ensuit une délocalisation de charges négatives (électrons) ou de charges positives (trous). Plus la longueur de conjugaison est grande, plus la délocalisation est importante et meilleure est la conductivité. En revanche, la planéité de la chaîne est également très importante pour obtenir une parfaite hybridation des orbitales π et donc une délocalisation optimale des charges sur toute la longueur de la chaîne.

Le dopage négatif du polymère est dû à l'injection d'électrons dans les chaînes polymères. Pour maintenir l'électroneutralité, des cations de l'électrolyte s'insèrent dans l'électrode. Le polymère devient alors conducteur. On dit qu'il est dopé n.



Le dopage de type p correspond à l'extraction d'électrons des chaînes polymères et à l'insertion d'anions le long de celles-ci pour préserver l'électroneutralité. Le polymère change de structure, une conduction se crée alors par la délocalisation de charges positives le long des chaînes.



Le taux dopage maximum théorique est d'une charge pour une unité monomère. Cependant, ce taux n'est jamais atteint, on observe généralement une limite de dopage d'une charge pour environ trois unités monomères (taux de 0,3). En revanche, le dopage négatif est

beaucoup plus difficile à obtenir. Il est également moins réversible, moins stable que le dopage positif.

I.2.5. Synthèse des polythiophènes

I.2.5.1. Le rôle de la synthèse des polymères conjugués (PC)

Dans le cas des polymères conjugués, la méthode de synthèse influe sur les propriétés du matériau, par le fait de pouvoir contrôler leur conductivité et la taille des séquences conjuguées, ainsi que la régularité de l'enchaînement des unités constitutives. De nombreuses voies de synthèse ont été utilisées afin d'obtenir la très grande diversité de polymères π -conjugués. Dans tous les cas il s'agit de former des liaisons simples et doubles carbone-carbone. Parmi ces voies de synthèse on trouve principalement **les méthodes directes** consistant en la polymérisation par couplage oxydant du monomère (voie électrochimique ou chimique) ou la polymérisation par réaction de couplage (organométallique) catalysée ou non par un métal de transition.

En termes d'ingénierie moléculaire des polymères conjugués, le choix du monomère et du dopant est présidé par différents critères tels que la nature chimique, la structure du dopant (organique ou inorganique), le contrôle des propriétés d'oxydo-réduction et optiques du polymère (longueur d'onde absorbée par exemple). Parmi les paramètres clefs on peut citer :

- la nature chimique du monomère
- la planéarité du polymère
- la substitution éventuelle par des groupements latéraux (donneurs et/ou attracteurs).

Notons aussi que le choix de la structure du monomère peut être guidé par des calculs théoriques qui permettent de déterminer en première approximation les grandeurs caractéristiques. Du point de vue électronique du polymère conducteur, son potentiel d'ionisation, son affinité électronique donc la largeur de sa bande interdite peut être contrôlée par la nature du monomère et du dopant.

Pour l'amélioration de la solubilité du polymère qui conditionne sa mise en œuvre, cela est réalisable par l'introduction de groupements latéraux, alkyles et pour la stabilité des propriétés des polymères neutres ou dopés vis-à-vis de l'atmosphère, de la température et du temps. La nature chimique du monomère est l'un des paramètres les plus importants dans l'élaboration, l'état et la qualité du polymère.

I.2.5.2. Synthèse chimique

Le principe de cette synthèse est une polycondensation par couplage organométallique de 2,5-dihalogénothiophène (principalement diiodé ou dibromé) en présence de magnésium catalysé par un métal de transition. La réaction se passe sous atmosphère inerte dans un solvant anhydre. Les rendements peuvent atteindre 90% lorsque les conditions sont bien contrôlées. Les polymères obtenus atteignent des conductivités de l'ordre de 1 à 10 S.cm⁻¹ lorsqu'ils sont dopés. De plus, cette méthode permet d'obtenir des polymères uniquement couplés en 2,5. Cependant, l'étape d'insertion du magnésium est non contrôlable

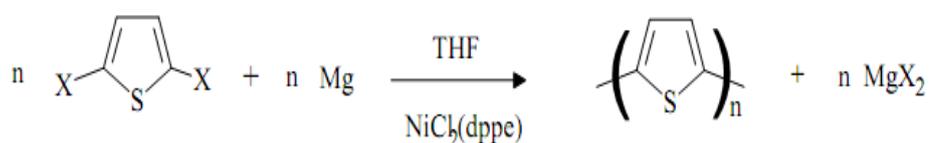


Figure 2-12 : Synthèse de poly (3-alkylthiophène) par étapes d'insertion du magnésium.

Pour éviter les couplages défectueux, I. McCullough et al[32] ont mis au point un protocole de synthèse permettant d'obtenir sélectivement un unique organomagnésien. Ce protocole conduit à des polythiophènes possédant 100 % de couplages TQ-TQ, ce qui permet d'obtenir des conductivités de l'ordre de 100 à 1000 S.cm⁻¹. L'inconvénient de cette méthode est le nombre d'étapes de synthèses qui limite les rendements (de l'ordre de 10% en masse) mais aussi augmente le coût des produits.

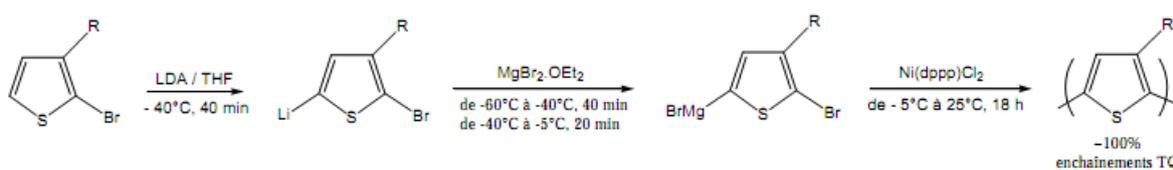


Figure 2-13 : Synthèse de poly (3-alkylthiophène)s par la méthode de McCullough[32].

Rieke et Chen[33] ont développé une méthode similaire à celle décrite par McCullough en ajoutant du zinc activé (Zn*) à du 2,5-dibromo-3-hexylthiophène. Zn* est préparé par addition d'une solution de chlorure de zinc (ZnCl₂/THF) sur un mélange de lithium et d'une quantité catalytique de naphthalène. Ce métal réagit avec du 2,5-dibromo-3-hexylthiophène de façon quantitative pour conduire au 2-bromo-5-(bromozincio)-3-hexylthiophène avec une régiosélectivité comprise entre 90% et 98%. Par ailleurs, contrairement à son homologue bromé, le 2-bromo-5-iodo-3-alkylthiophène en présence de zinc ne forme que du 2-bromo-5-(iodozincio) 3-hexylthiophène.

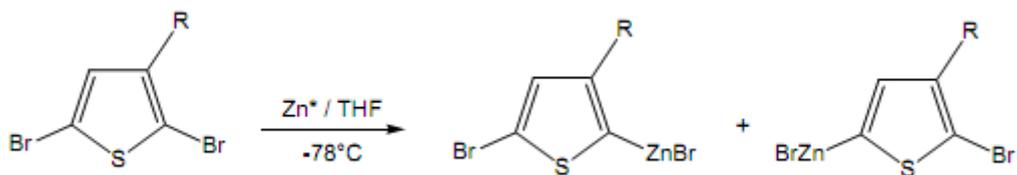


Figure 2-14 : Synthèse du dérivé zincique (3-alkylthiophène).

Une autre méthode très utilisée dans la synthèse des polythiophènes pour sa simplicité et son efficacité est l'oxydation directe du monomère par le chlorure ferrique (FeCl_3). Les rendements massiques de polymérisation atteignent souvent plus de 80%. La réaction doit être effectuée sous atmosphère inerte (argon ou azote) et dans un solvant anhydre. En effet, le chlorure ferrique est un oxydant très puissant et donc très sensible. Les principaux solvants utilisés sont le tétrachlorométhane, le chloroforme et le dichlorométhane. Cette réaction conduit donc à des polymères de haute masse moléculaire : les masses moyennes en nombre (M_n) se situent typiquement entre 10000 et 100000 et les masses moyennes en poids (M_p) entre 50000 et 300000. Les indices de polydispersité ($I_p = M_p/M_n$) sont relativement élevés, indiquant une dispersité de longueur de chaîne.

Les polymères synthétisés par cette voie sont obtenus à l'état dopé, le potentiel d'oxydation du monomère étant supérieur à celui de dopage du polymère. Les anions dopants sont principalement sous forme FeCl_4^- ou Cl^- . Il faut donc procéder à un nettoyage avec différents solvants comme le méthanol ou l'acétonitrile pour extraire les ions dopants et obtenir le polymère à l'état neutre.

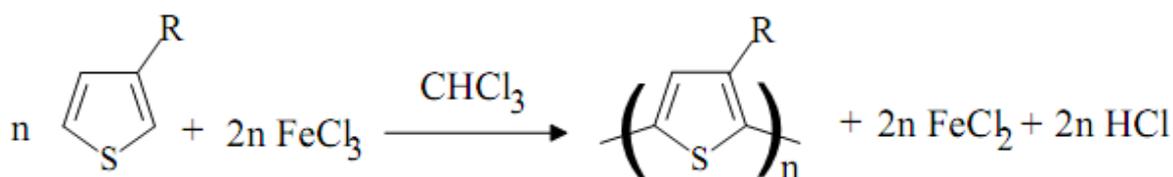


Figure 2-15 : Synthèse de poly (3-alkylthiophène) par oxydation directe.

I.2.5.3. Synthèse électrochimique

La méthode électrochimique de synthèse des polythiophènes est très utilisée, elle permet une grande précision de contrôle de la réaction donc des propriétés des polymères obtenus. Les synthèses électrochimiques sont effectuées dans des solvants aqueux ou organiques, en utilisant des montages à trois électrodes : une électrode de travail (ET) qui sert à oxyder le polymère, une électrode de référence (Ref) pour contrôler le potentiel de

l'électrode de travail et une contre-électrode (CE) qui permet le passage du courant (figure 2-17). Le mécanisme de polymérisation est initialisé par l'oxydation électrochimique de monomères à la surface de l'électrode de travail, ce qui crée autour de l'électrode une couche de monomères sous forme de radicaux-cations. L'étape suivante est le couplage chimique de deux radicaux-cations, qui conduit à un dimère après la perte de deux protons. Le dimère est ensuite réoxydé au contact de l'électrode, formant de nouveau un radical cation susceptible de se coupler avec un autre radical cation et ainsi de suite ... Les chaînes ainsi formées deviennent insolubles, elles précipitent à la surface de l'électrode et forment un film. La réaction s'achève lorsque la chute ohmique abaisse le potentiel en dessous du potentiel de polymérisation. Cette limitation est assez importante car les épaisseurs maximales sont généralement de l'ordre de quelques dizaines de microns [34]. Le mécanisme des synthèses électrochimiques n'est pas sélectif au niveau des couplages structuraux, les polythiophènes synthétisés par électro-oxydation présentent 20% à 30% de couplages défectueux avec une proportion importante de couplages 2,4. Ils possèdent des degrés de cristallinité inférieurs aux polythiophènes synthétisés chimiquement.

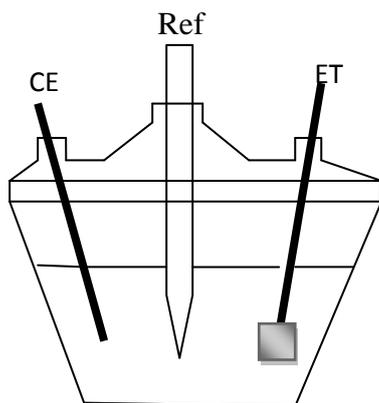


Figure 2-16 : Représentation schématique d'une cellule électrochimique pour la synthèse de polythiophènes.

II. Morphologie et stabilité de la couche active d'une cellule photovoltaïque organique à base de P3HT : PCBM

La morphologie de la couche active des cellules en réseaux interpénétrés est primordiale pour obtenir de bons transferts et transports de charges qui conduisent à de hauts rendements de conversion. Différents paramètres influencent la morphologie des mélanges P3HT : PCBM généralement obtenus à partir de solutions (dépôt à la tournette ou par écoulement à la raclette) :

- le ratio entre les deux composés

- le solvant utilisé pour réaliser les dépôts
- la concentration des solutions
- les traitements thermiques.

Tous ces paramètres doivent être contrôlés afin d'obtenir une morphologie optimale du mélange, où la séparation de phases est de l'ordre de 10-20 nm (longueur de diffusion des excitons) mais aussi un réseau continu très ordonné de chacun des matériaux pour faciliter le transport de charges. Néanmoins aujourd'hui les morphologies optimisées des couches actives des réseaux interpénétrés ressemblent plus au schéma de la figure 2-17 [35].

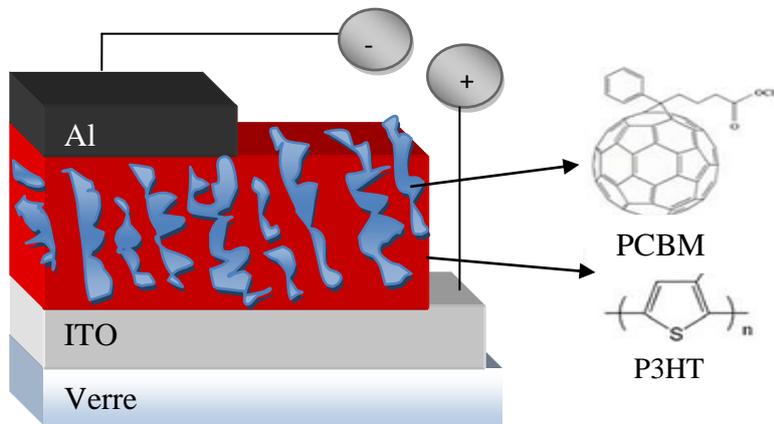


Figure 2-17 : Réseau interpénétré à base de P3HT : PCBM.

II.1. Effet de concentration

L'effet des concentrations du mélange P3HT : PCBM revient aux taux de concentration de chacun des matériaux P3HT, PCBM dans la solution préparée. L'influence de la concentration massique du mélange P3HT : PCBM, puisque les références bibliographiques ne font état que de concentrations massiques de 10 à 20 mg/ml de polymère dans le chlorobenzène. Si la concentration du P3HT se varie de 10 à 40 mg/ml dans le chlorobenzène, pour le même rapport massique P3HT: PCBM de (1 :0,8). Les caractéristiques $J(V)$ sous illumination (figure 2-18) de cellules pour lesquelles nous pouvons observer une augmentation de rendement des cellules lorsque la concentration en P3HT est augmentée de 10 à 30 mg/ml et le rendement obtenu est autour de 5,2 %, avec des concentrations massiques de 30 mg/ml et de 24 mg/ml respectivement pour le P3HT et le PCBM dans les conditions d'illumination de 100 mW/cm² sous un simulateur. Pour des concentrations encore plus élevées, 35 et 40 mg/ml de P3HT en solution, les rendements chutent, notamment pour la plus forte concentration une baisse notable du facteur de remplissage de la caractéristique

$J(V)$, attribuable à l'épaisseur très importante. On constate une forte augmentation du courant de court circuit des cellules lorsque la concentration passe de 10 à 30 mg/ml de P3HT dans le chlorobenzène. Cette densité de courant est certainement accrue par l'épaisseur de l'échantillon, qui augmente le nombre de paires électron-trou photo-générées dans la couche active, mais aussi probablement par une meilleure morphologie de la nanostructure de la couche active, qui peut causer un accroissement de la mobilité des porteurs drainés dans les domaines donneurs et accepteurs jusqu'aux électrodes [35].

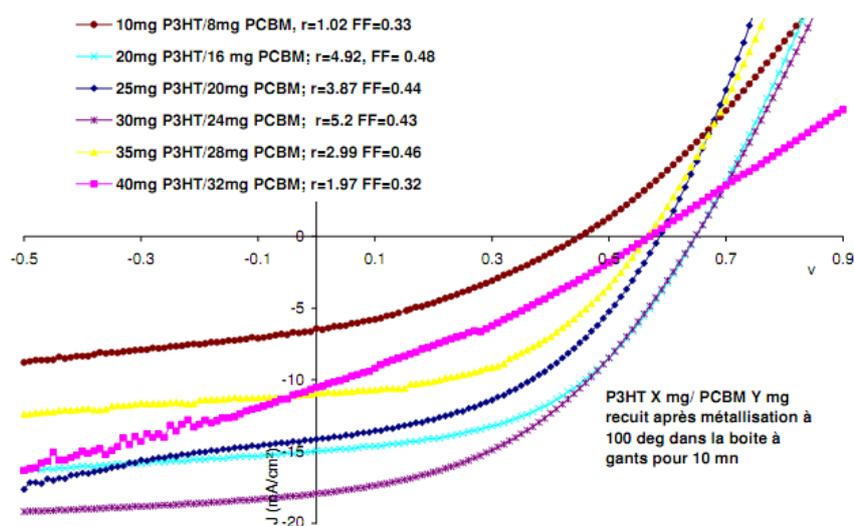


Figure 2-18 : Courbes J-V pour des cellules avec différentes concentrations du mélange P3HT : PCBM (1: 0.8) [35].

II.2. Rapport massique donneur : accepteur

Un rapport massique P3HT : PCBM est le pourcentage en masse de chaque constituant (substituant) par rapport à l'autre dans le solvant, une faible concentration de mélange P3HT : PCBM 20 mg/ml (1 :0,8 soit 11 mg P3HT et 8 mg PCBM). Le but d'optimiser l'absorption du composite pour différents rapports massiques P3HT : PCBM est présenté (figure 2-19). Les spectres d'absorption Pour chaque rapport massique, les paramètres de tournette ont été ajustés pour obtenir une épaisseur des films constante de 100 nm. La figure 2-19 montre la variation des spectres d'absorption pour les rapports massiques P3HT : PCBM égal à: 1:0,6 ; 1:0,8 et 1:1.

On peut constater que le meilleur rapport massique semble être celui qui comporte la plus faible concentration massique en PCBM. La première constatation est que l'absorption du film, diminue au fur et à mesure que la concentration en PCBM augmente. Un autre phénomène remarquable vient du décalage en longueur d'onde du maximum d'absorption

(λ_{\max}) du P3HT. En effet, nous observons un fort décalage vers le bleu quand la concentration en PCBM augmente jusqu'à rejoindre le λ_{\max} du P3HT en solution. Cette variation est attribuée à la réduction de l'interaction inter-chaîne causée par la présence du PCBM. En d'autres termes, le PCBM se positionne autour des chaînes de P3HT et les isole les unes des autres [36].

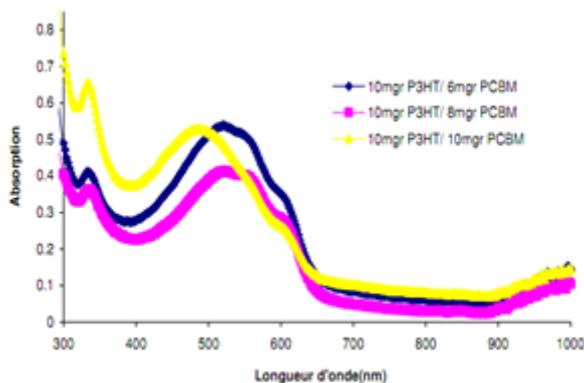


Figure 2-19 : Spectres d'absorption des films P3HT:PCBM avec différents ratios [36].

L'effet de rapport massique sur la morphologie de la couche active, la présence du PCBM perturbe la cristallisation de P3HT. C'est pourquoi la cristallinité du mélange P3HT : PCBM en fonction de la concentration du PCBM. L'augmentation de la teneur en PCBM diminue la cristallinité du P3HT, elle affecte également la morphologie du mélange par les ségrégations de PCBM, observées par AFM et microscopie optique.

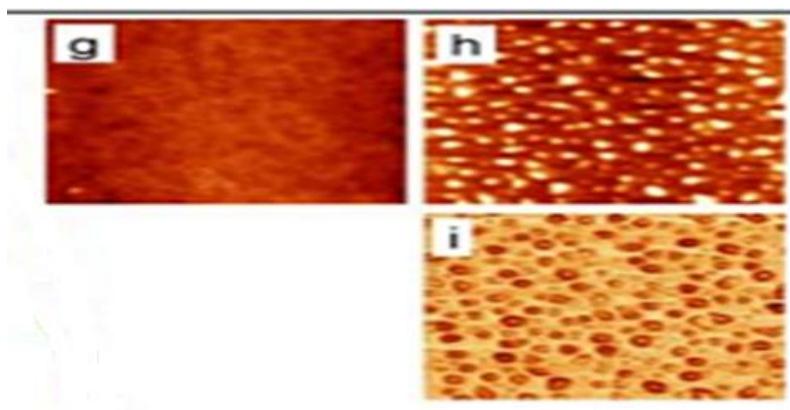


Figure 2-20 : Les images AFM de film P3HT:PCBM, rapport de masse 1:1 (g), 1:4 (h), et cosinus images filtrés de la couche 1:4 (i).

La valeur du ratio donneur/accepteur a un impact sur le comportement électrique du mélange. La relation entre le transport de charge et la composition a déjà été étudiée par plusieurs groupes. Malgré tout, le P3HT est principalement caractérisé comme transporteur de trous. Le mélange P3HT:PCBM est quand à lui véritablement ambipolaire. Plus la proportion

de PCBM augmente, plus la mobilité des trous diminue à cause de difficulté d'orientation des chaînes. Un comportement opposé est observé pour les électrons et leur mobilité qui augmente avec la quantité de PCBM.

II.2.3. Recuit thermique

Le recuit thermique permet de contrôler la séparation de phase des deux matériaux, il a un effet bénéfique sur la morphologie, en jouant à la fois sur la température et la durée du recuit. Le traitement thermique permet la cristallisation en partie des domaines. Ce dernier point apporte des effets sur le transport de charges et sur le spectre d'absorption. Avant le traitement thermique, les couches sont généralement amorphes. Cependant, en fonction de la nature du solvant utilisé, qui ont un point d'ébullition élevé, le taux de cristallisation augmente après un recuit thermique, des études par Microscopie Electronique à Transmission (TEM), montre une amélioration de la morphologie après recuit avec une meilleure cristallisation des deux constituants et la formation d'un réseau de fibrilles de P3HT. Cette nano-structuration a pour effet une augmentation significative du courant de court-circuit et donc du rendement des cellules. Cette augmentation du courant de court-circuit est due à la fois à une mobilité des porteurs de charges accrue quand les matériaux sont cristallisés, mais aussi à une diminution du taux de recombinaisons des excitons par l'optimisation de la taille des domaines cristallins.

Le recuit de la couche active, montre un effet positif sur le rendement des cellules, jusqu'à une certaine limite. Cette limite est en fonction de la masse molaire, de la régiorégularité, du solvant mais n'est que très peu dépendante de l'épaisseur de la couche active. Les molécules de PCBM perturbent la structure cristalline du P3HT. Au cours de recuit, les molécules de PCBM diffusent pour former des cristallites [37].

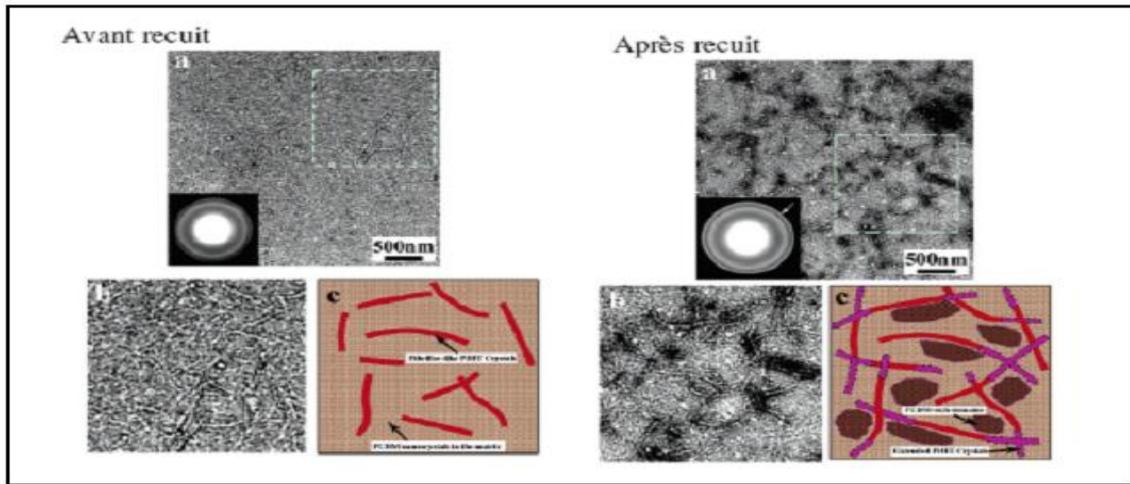


Figure 2-21 : Images TEM de couches actives P3HT-RR : PCBM : (a) vue d'ensemble, (b) position localisée (zoom) et (c) schéma représentatif de la morphologie de la couche active d'une cellule photovoltaïque avant et après recuit 120°C - 60 min [37].

Après le recuit thermique, la cristallinité du P3HT est améliorée et dans le cas d'une couche de P3HT seule la mobilité des trous sont augmentée. En mélange avec du PCBM, une diminution de la mobilité des trous est observée. Cette dernière peut cependant être améliorée par un recuit sans toutefois atteindre les valeurs obtenues avec du P3HT [38].

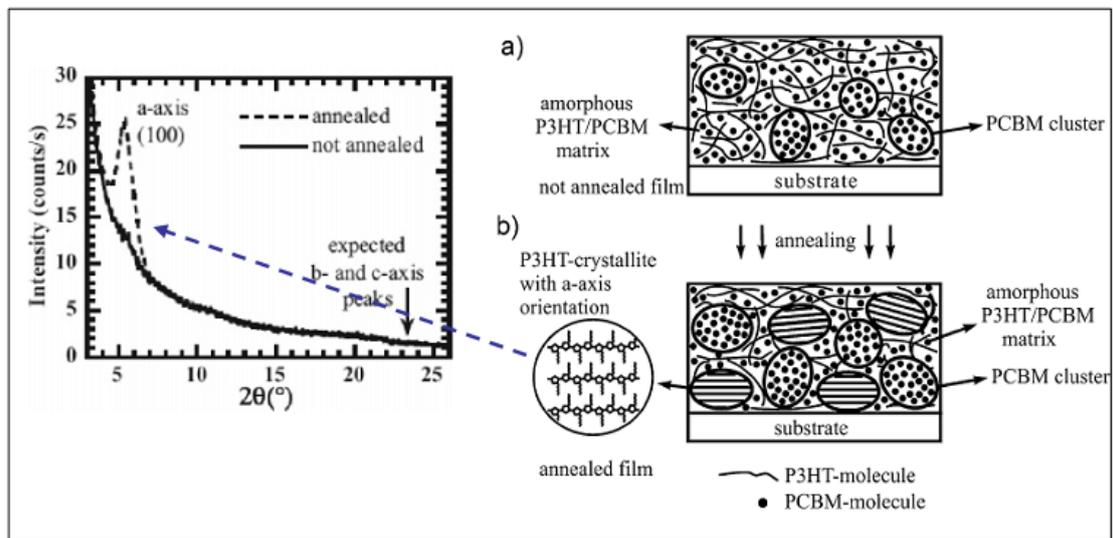


Figure 2-22 : Spectre de diffraction des rayons X de la couche active P3HT : PCBM (1:2) d'une cellule PV avant et après recuit 150°C - 3 min [38].

Le traitement thermique de la couche agissait sur la cristallisation du P3HT. Or cet effet se manifeste sur les spectres d'absorption UV-visible. Cette technique s'avère ici être un moyen simple et efficace de suivre l'effet du recuit de la couche active des cellules solaires

comme le montre la figure 2-23. Le recuit induit à la fois un décalage vers le rouge et une structuration du spectre [39].

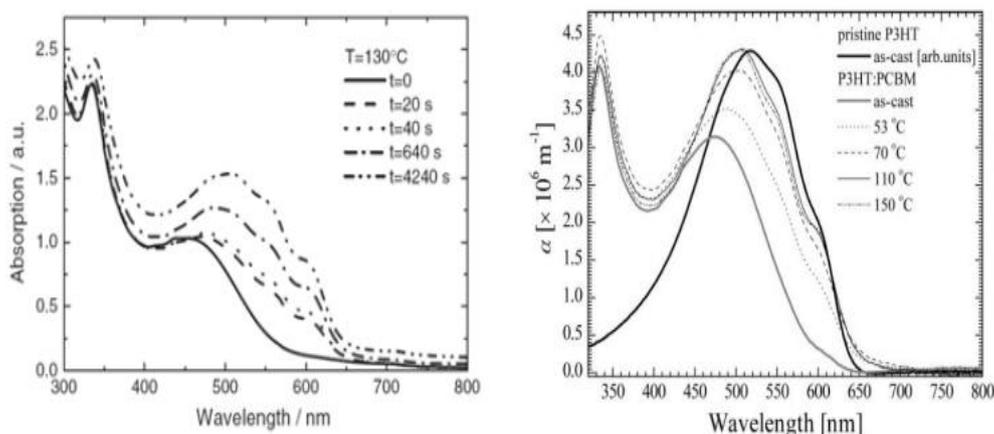


Figure 2-23 : Absorption UV-visible du film P3HT:PCBM (a) recuit à 130°C pendant les durées différentes (b) recuit à différentes températures [39].

L'influence du moment de recuit, en d'autres termes, si le recuit de la couche active est fait avant le dépôt de la cathode métallique c'est ce qu'on appelle le près-recuit. Si par contre le recuit est fait après le dépôt de la cathode métallique on parlera de post-recuit. Il n'y a pas de différence entre les performances des dispositifs avec le moment de recuit [22].

II.2.4. Le Solvant

Parmi les différents facteurs qui influent sur la morphologie de la couche active est le solvant ou en dissolvant les substituons P3HT : PCBM. Discutons comment le solvant affecte la morphologie de la couche active. La solubilité du PCBM est moins adoucie mais le rapport massique faible de 1:1 de P3HT : PCBM ou les solutions sont moins saturées en PCBM et sa solubilité est moins critique.

Le mélange a été solubilisé dans 6 solvants différents : Chloroforme (CHCl_3), Toluène (T), Chlorobenzène (CB), Orthodichlorobenzène (ODCB), Tétrahydronaphthalène (THN) et Trichlorobenzène (TCB). Ces solvants se caractérisent principalement par leur température d'ébullition (figure 2-24), ils ont été choisis de sorte à étudier l'effet de la vitesse d'évaporation du solvant lors du dépôt des films à la tournette. Par conséquent, la vitesse de séchage des couches dépendra principalement de la température d'ébullition des solvants. L'épaisseur est de 100 ± 5 nm, pour des cellules n'ayant subies aucun traitement thermique et des cellules identiques ayant été recuites à $175 \pm 1^\circ\text{C}$, pendant 5 minutes [40].

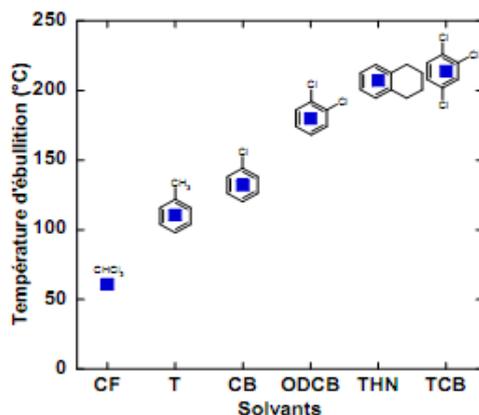


Figure 2-24 : Différents solvants et leurs températures d'ébullition [40].

II.2.4.1. Absorption UV-vis

Les spectres d'absorption UV-visible des couches P3HT : PCBM, déposées à partir des solutions préparées avec différents solvants sont représentés par la figure 2-25. Ces spectres ont été mesurés sur les films avant et après recuit thermique à 175 °C, pour une durée de 5 minutes. Sur ces spectres, pour les films non-traités thermiquement, le pic d'absorption en dessous de 400 nm est dû au PCBM. L'intensité et la position ne dépendent pas du solvant utilisé. A l'opposé, l'absorption du P3HT, dans la gamme 400 - 650 nm, présente des différences, aussi bien au niveau de la forme des spectres que de la densité optique. Tout d'abord, le film déposé à partir de THN et TCB montre une absorbance plus intense, ceci indique la plus grande capacité à capter la lumière émise par le soleil.

Ensuite, les spectres du film préparé à partir de THN et TCB sont beaucoup mieux définis avec des contributions à 520, 554, 602 nm pour THN, à 522, 555, 607 nm pour TCB. En revanche, le spectre du film déposé à partir d'ODCB est un peu moins structuré. En plus, les spectres des films déposés à partir de CB, T, CHCl₃ sont beaucoup moins résolus. Ces épaulements témoignent une meilleure cristallisation du P3HT. Les maxima d'absorption sont décalés vers le bleu par rapport à ceux du TCB, THN, ODCB. Ceci est dû à une longueur de conjugaison plus courte et à une plus grande localisation d'exciton ce qui augmente la bande interdite. Ce phénomène se traduit par une absorption plus faible vers les plus fortes longueurs d'onde. En outre, le pic vers 600 nm, très résolu dans le cas de TCB et THN, moins structuré pour ODCB, CB et T, se comporte indépendamment des autres pics, il est présent sur le spectre sans subir de décalage de longueur d'onde. Le pic de 600 nm permet donc de quantifier l'empilement (packing) entre les chaînes polymères. Concernant ce pic, la contribution à 600 nm est plus intense et mieux définie dans l'ordre suivant :

$\text{CHCl}_3 < \text{T} < \text{CB} < \text{ODCB} < \text{THN} \sim \text{TCB}$. Ceci signifie une meilleure organisation des chaînes de polymère entre elles donc un meilleur « π -stacking » lorsqu'un solvant à température d'ébullition élevée est utilisé. Dans ce cas, favorise l'auto-organisation de P3HT, grâce à l'évaporation plus lente au cours de dépôt par spin-coating.

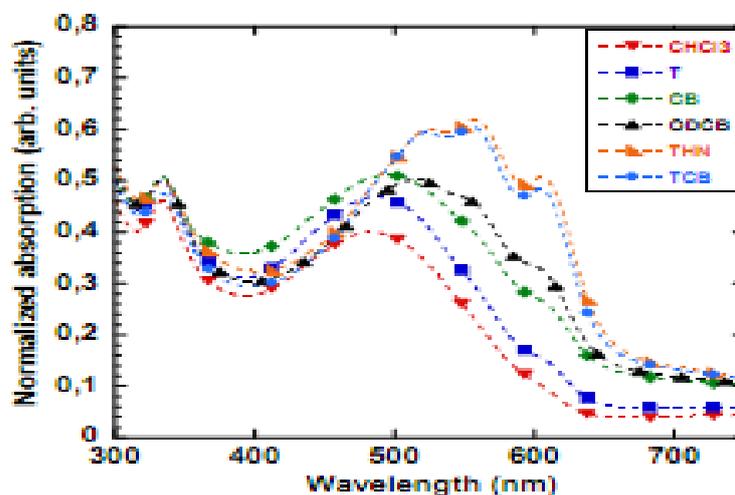


Figure 2-25 : Spectres d'absorption des films P3HT : PCBM, déposés à partir de différents solvants [40].

II.2.4.2. Microscopie à Force Atomique

La morphologie de la surface des films composites P3HT : PCBM a été caractérisée en utilisant la microscopie à force atomique (AFM). La figure 2-26 présente la comparaison des images AFM (images de phase) obtenues avec les films, déposés à partir des solutions faites avec du CB (solvant à faible température d'ébullition) et du THN (solvant à température d'ébullition plus élevée). L'effet du recuit thermique est aussi présenté [40]. Ces images renseignent sur l'organisation des chaînes de P3HT, quand le film est déposé à partir d'une solution de CB, la structure obtenue est amorphe. Les domaines de P3HT et de PCBM sont de tailles très petites sans organisation particulière. A l'opposé l'image obtenue avec THN montre une morphologie organisée. Ceci est dû à la différence de vitesse d'évaporation lors du dépôt à la tournette. Après le recuit thermique, la morphologie de la couche déposée à partir de CB change, passe de l'état amorphe à la caractéristique organisée cristalline. Le recuit thermique n'affecte pas significativement la morphologie de la couche préparée avec THN.

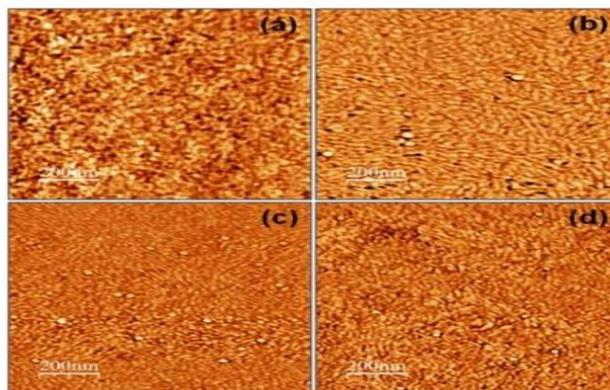


Figure 2-26 : Les images AFM (phase) des films déposés à partir des solutions préparées avec CB (en haut) et THN (en bas), les films non traités (à gauche) et recuit à 175°C (à droite) [40].

II.2.4.3. Performances photovoltaïques

Afin d'observer les performances photovoltaïques, des cellules solaires ITO/PEDOT : PSS/P3HT : PCBM/Al, l'épaisseur de la couche active est de l'ordre de 100 nm, pour tous les solvants. Les traitements thermiques ont été réalisés après dépôt d'aluminium. Ils sont effectués pendant 5 minutes à la température de $175 \pm 1^\circ\text{C}$. Il est établi que le solvant utilisé peut avoir une influence importante sur la morphologie de la couche active donc sur les performances des dispositifs. La figure 2-27 présente les caractéristiques photovoltaïques des dispositifs élaborés à partir de solutions préparées avec les différents solvants. Pour les cellules non-traitées thermiquement, ces graphes montrent tout d'abord que les meilleurs rendements photovoltaïques (η) sont obtenus avec THN et TCB. Le rendement est 8 fois plus élevé que celui obtenu avec du Chloroforme. Cela est dû à la haute température d'ébullition de THN et TCB qui favorise la cristallisation du P3HT.

L'amélioration des performances est plus prononcée dans le cas de CHCl_3 et T, moins important dans le cas de THN et TCB. Cette tendance confirme l'état initial désordonné des constituants sans subir un traitement thermique dans le cas de T, CF et l'état cristallin des films déposés avec THN et TCB. Les films fabriqués avec CB et ODCB montrent aussi une nette amélioration des performances avec le recuit. C'est d'ailleurs avec ces solvants que sont obtenus les meilleurs rendements [40].

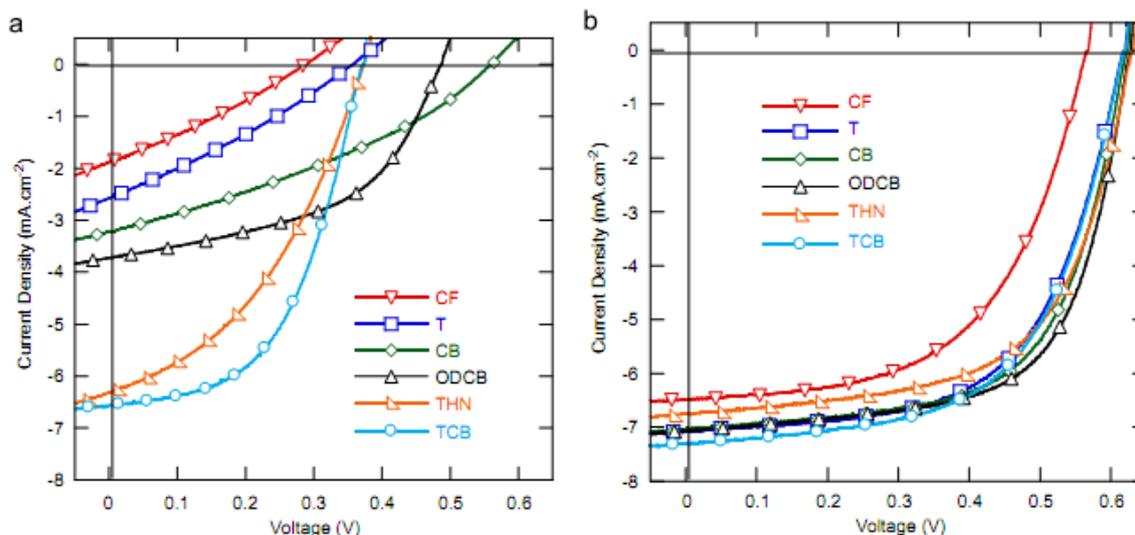


Figure 2-27 : Influences des différents solvants des caractéristiques $J(v)$ des cellules solaires sous illumination 100 mW/cm^2 AM1.5 a) sans recuit b) avec recuit [40].

Le choix de solvant agit fortement sur la morphologie de la couche active P3HT : PCBM lorsque celle-ci est déposée par spin-coating. On a présenté des études sur 6 solvants avec des températures d'ébullition différentes, ce facteur influe sur la vitesse d'évaporation du solvant lors du dépôt de la solution à la tournette. Par conséquent, la morphologie initiale (avant recuit thermique) des couches après dépôt sera différente. En effet, les couches fabriquées avec les solvants de plus haute température d'ébullition montrent une phase plus cristalline de P3HT. Cet état est confirmé par spectroscopie d'absorption UV-visible et microscopie à force atomique. Surtout, les meilleurs rendements sont obtenus par THN et TCB. Le recuit thermique augmente les performances photovoltaïques, néanmoins, le degré d'amélioration dépend du solvant utilisé, Il est plus prononcé dans le cas de CHCl_3 et T. Après recuit thermique, mis à part le cas du Chloroforme, tous les solvants permettent d'atteindre des performances honorables et comparables.

Conclusion

Pour le bon fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique, de nombreux paramètres doivent être pris en compte, l'étude approfondie sur les matériaux de la couche active. Leurs niveaux d'énergie doivent être adaptés pour générer un maximum de porteurs de charges pour qu'il y ait un bon transfert électronique entre les deux composés. La morphologie de la couche active (réseau interpénétré) influence énormément les performances

des cellules solaires organiques. La morphologie de cette couche est affectée par les conditions de fabrication utilisées, en occurrence la composition du donneur-accepteur, le solvant, le recuit thermique et la concentration des matériaux ce se qui a été présenté dans se chapitre.

III. Problématique

Dans tous les dispositifs à semi-conducteurs organiques le processus de transport de charge à travers les interfaces est important pour le fonctionnement optimal du dispositif. La dernière étape de la conversion photovoltaïque consiste à collection des porteurs de charges. En effet, l'obtention d'un bon rendement passe par une bonne collecte équilibrée des deux types de porteurs. Pour collecter efficacement ces derniers, il faut minimiser la barrière énergétique aux interfaces électrodes/couche organique. En particulier, le travail de sortie de l'anode et de la cathode doivent respectivement être proches des niveaux HOMO et LUMO des matériaux organiques. Par ailleurs, lors de l'évaporation des couches organiques sur le métal il y a création d'une couche dipolaire à l'interface métal/organique. Plusieurs mécanismes ont été cités : transfert de charges à travers l'interface, réactions chimiques, ainsi que d'autres types de réarrangement de charges.

Pour comprendre les processus d'interface dans les dispositifs organiques afin de donner des meilleures performances, des études analytiques ont généré un aperçu critique des processus fondamentaux aux niveaux des interfaces impliquant les semi-conducteurs organiques. Par exemple, il est établi maintenant à partir d'études d'analyse des surfaces que l'alignement des niveaux de l'énergie de l'interface n'est pas à partir d'un niveau de vide commun. Au lieu de cela, elle dépend de l'interface avec transfert de charges, interactions et réactions chimiques. Pour comprendre les phénomènes aux interfaces organiques, tels que la formation de l'interface dipôle, la barrière d'injection, la diffusion à l'interface et origine des espèces ionisées. Les travaux sur les interfaces métal/organique commence à prendre forme dans les travaux de recherche de plusieurs laboratoires par l'utilisation des techniques d'analyse comme spectroscopie de photoélectron induit par les Ultraviolet (UPS) et spectroscopie de photoélectron induit par les rayons X (XPS).

Chapitre III :

Interface électrodes /couche organique

Introduction

La structure électronique d'une interface entre deux matériaux peut être extrêmement complexe à définir surtout lorsque les deux matériaux que l'on accole ont des propriétés physiques et chimiques très différentes. On décrit généralement l'interface entre un métal et un semi-conducteur par une barrière de potentiel appelée « barrière Schottky » : dépendante du travail de sortie du métal, de l'affinité électronique du semi-conducteur et de la réactivité chimique entre les deux matériaux. Cette description devient difficile lorsqu'il s'agit d'un semi-conducteur organique qui ne peut pas être décrit par des bandes d'énergie, donnant un caractère non conventionnel aux interfaces métal/organique. L'interface entre l'électrode métallique et la couche active en matériau organique (métal/organique) est l'une des interfaces les plus importantes dans les cellules solaires organiques. Dans ce chapitre, nous présentons l'état d'avancement de l'ingénierie d'interface dans les cellules solaires organiques. Nous discutons également l'alignement des niveaux d'énergie à l'interface électrodes/couche active (métal/organique) et l'interface à l'hétérojonction accepteur/donneurs (organique /organique), dans le but de fournir un meilleur rendement et une efficacité accrue des cellules solaires organiques.

I. L'interface métal/organique

L'interface métal/organique est un point important de l'ingénierie du dispositif, car elle est un facteur clef pour les performances des périphériques, y compris les tensions de fonctionnement, la dégradation et l'efficacité. L'alignement du niveau d'énergie, l'injection et la collecte de charges à l'interface sont parmi les questions les plus fondamentales à étudier. Nous allons tout d'abord rappeler les caractéristiques du modèle « Mott-Schottky (M-S) », validé pour l'interface métal/semi-conducteur inorganique et qui a été le premier modèle utilisé dans les années 90 pour étudier le contact métal/semi-conducteur organique. Ensuite, nous aborderons les théories les plus récentes qui ont démontré que les hypothèses de Mott-Schottky étaient invalides, mettant en évidence de nouveaux modèles et la présence d'une interface dipôle [41].

I.1. Les modèles d'interfaces métal/organique

I.1.1. Le modèle de Mott-Schottky (M-S)

Les règles de M-S [42] utilisées pour les contacts métal/inorganique ont été pendant longtemps le modèle de référence pour les contacts métal/organique. Lorsqu'un semi-

conducteur organique et un métal sont isolés, les diagrammes énergétiques sont alignés avec le niveau du vide. Lors de la mise en contact, le modèle M-S suppose :

- l'alignement du niveau du vide à l'interface
- une courbure de bande dans la zone de charge d'espace afin d'aligner les niveaux de Fermi (E_F) [42].

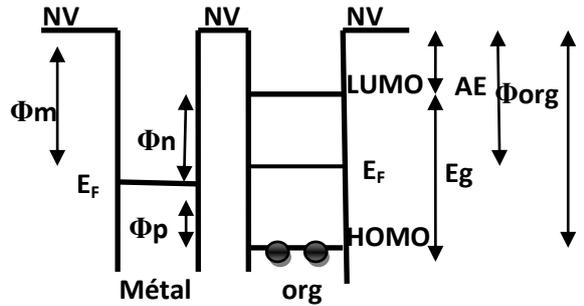


Figure 3-1 : L'alignement des niveaux du vide (NV). Φ_n , Φ_p sont les barrières d'injection pour les électrons et les trous ; Φ_m est le travail de sortie du métal ; I est l'énergie d'ionisation ; AE est l'affinité électronique et Φ_{org} est le travail de sortie de l'organique.

Le diagramme énergétique du contact métal/semi-conducteur à l'équilibre thermodynamique est représenté à la figure 3-2. Les niveaux énergétiques sont courbés par la redistribution de charges dans la couche organique afin d'atteindre l'équilibre avec l'alignement des niveaux de Fermi. Il en résulte la création d'un potentiel de diffusion (V_{bi}) dans la couche de diffusion de longueur W . Dans le cas idéal absence d'états d'interfaces, aucune charge n'est transférée à travers l'interface donc, les bandes d'énergie de semi-conducteur sont forcées de se plier à tenir compte de la différence de potentiel. Ce contact crée une discontinuité de potentiel en surface appelée barrière de potentiel $q\Phi_p$ ou $q\Phi_n$, barrière d'extraction des porteurs dans les OPVs [43], qui est donnée par la différence du travail de sortie du métal et de l'affinité électronique du semi-conducteur :

$$q\phi_b = q(\phi_M - \chi_S)$$

La zone de charge d'espace W où la courbure des bandes d'énergie se produit dans une zone d'énergie variante, le potentiel de diffusion qV_{bi} tel que représentée à la figure 3-2 correspond au potentiel interne à l'équilibre thermodynamique. C'est cette barrière que doivent vaincre les électrons de la bande de conduction du semi-conducteur pour passer dans le métal.

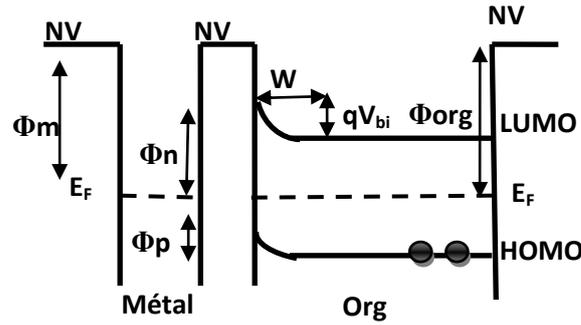


Figure 3-2 : Diagramme énergétique de l'interface métal/organique avec courbure de bande à l'équilibre thermodynamique.

I. 1.2. Le modèle transfert entier de charges (ICT)

Le modèle de transfert entier de charges (Integer Charge Transfer) a été développé pour les dispositifs photovoltaïques organiques. Cette théorie prévoit l'alignement des niveaux de Fermi à l'équilibre thermodynamique par suite d'un échange de charges. Celles-ci s'accumulent à l'interface et induisent une courbure de bande, ce qui conduit dans le cas idéal à un contact ohmique entre la couche active et les électrodes, favorisant de la sorte le passage du courant, ce qui n'est possible que si le transfert spontané de charges l'est aussi au niveau de l'interface.

Ce modèle est mis en œuvre dans les cas où le métal a une surface passivée où les réactions chimiques sont limitées uniquement à celle de type van der Waals entre le semi-conducteur organique et la surface du métal. Les hybridations sont négligeables entre les systèmes- π conjugués (molécules ou polymères) avec les fonctions d'ondes du substrat métallique. Si la couche métallique est assez mince, le transfert de charges peut se faire par effet tunnel, le niveau de Fermi du métal sera aligné avec les niveaux E_{ICT+} et E_{ICT-} . Les états de transfert entier de charges sont formés dans la bande interdite de semi-conducteur organique, qui dictent les caractéristiques de transfert de charges. Deux types d'états de transferts de charges existent: E_{ICT+} et E_{ICT-} qui sont des bandes platoniques. L'état de transfert entiers de charges positif se trouve juste au-dessus de HOMO, considéré pour matériaux de type p, E_{ICT-} est situé juste en dessous du niveau LUMO, est considéré pour les matériaux de type n.

Dans ce modèle, trois régimes différents sont identifiés pour commander le comportement d'interface et l'alignement des niveaux d'énergie. Dans la figure 3-3, les

caractéristiques des trois régimes sont montrées avec une courte description du processus de transfert de charges qui se produit. Le régime Schottky-Mott, caractérisé par l'alignement du niveau de vide « pas de transfert de charges » a été décrit ci-dessous (le cas 2 de la figure 3-3). Un transfert de charges et création de dipôle positive (ou négative) à l'interface selon le travail d'extraction de substrat. Les cas 1 et 3, si $\Phi_{sub} < E_{ICT-}$ le transfert d'électrons de l'organique vers le substrat et création d'un dipôle positif et si par contre $\Phi_{sub} > E_{ICT+}$ le transfert d'électrons de substrat vers le matériau organique et création d'un dipôle négatif [44].

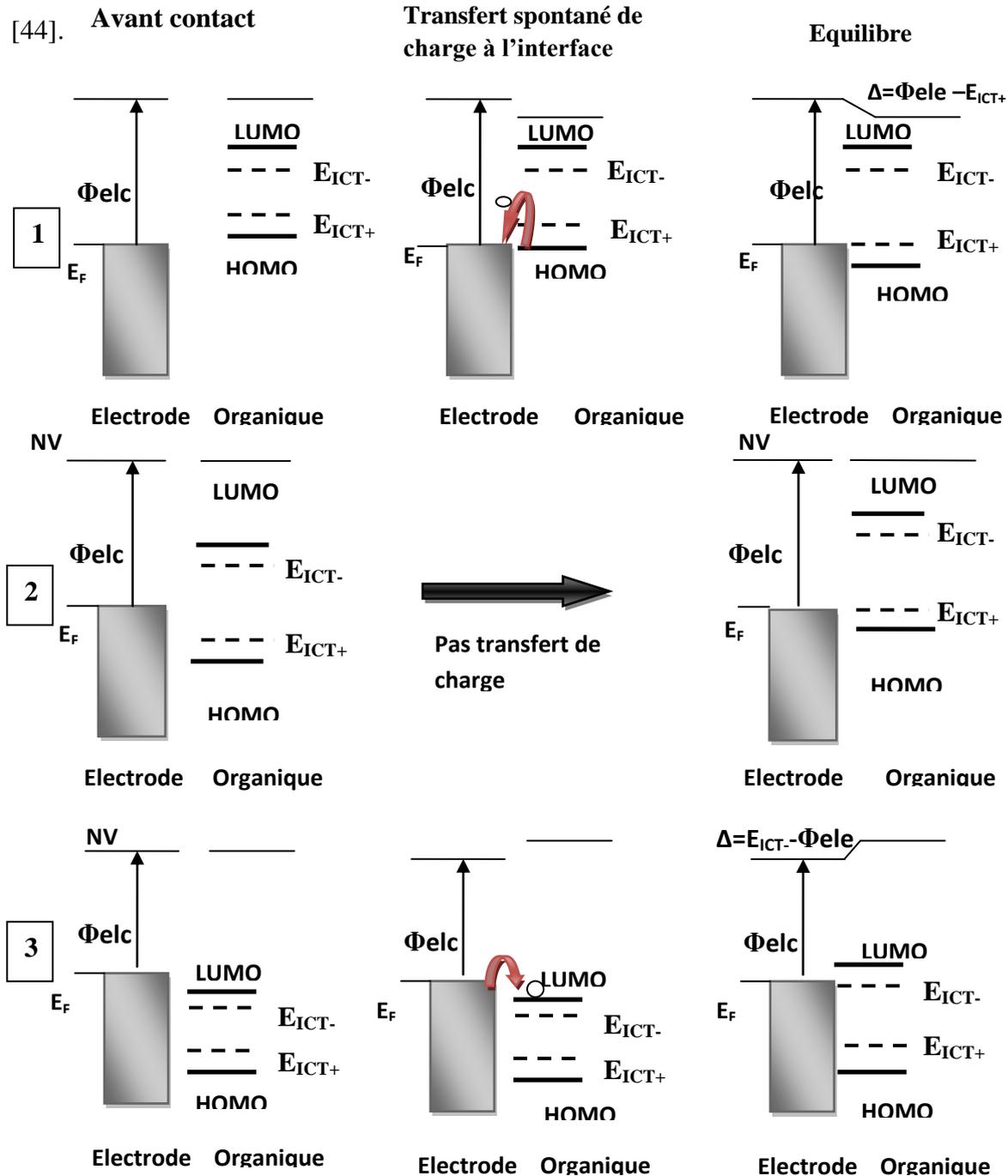


Figure 3-3: Les différents régimes d'alignement des niveaux d'énergie à l'interface

électrode/organique, les caractéristiques des trois régimes de modèle de transfert entier de charges et formation de dipôle à l'interface.

I.1. 3. Le Modèle Densité induite des états d'interfaces (IDIS)

L'autre modèle défini récemment pour expliquer l'interface métal/organique est le modèle de densité induite par des états d'interface (IDIS), qui s'applique aux systèmes dans lesquels les interactions chimiques sont modérées, mais non négligeables, comme c'est souvent le cas des interfaces formées par dépôt en phase vapeur des molécules p-conjugués sur des métaux propres, ou non réactifs tels que l'or. Le modèle de IDIS propose du transfert de charges et présence d'états d'interfaces pour aligner le niveau de Fermi du métal avec le niveau de neutralité charge (E_{CNL}) de semi-conducteurs qui s'étalent pour modifier l'interface par le paramètre de pente S , qui définit la force de l'interaction à l'interface. Lors de la mise en contact du métal et le matériau organique l'effet "push-back" joue un rôle, et il est inclus dans certaines variantes de ce modèle. Il existe un chevauchement des fonctions d'onde des queues de métal dans le semi-conducteur, générant des états d'interface dans la bande interdite du semi-conducteur. Avec semi-conducteurs inorganiques, ce concept a été examinée de manière approfondie, et les états ont été appelés métal induite des états de gap MIGS (metal induced gap states), bien que pour les interfaces avec le semi-conducteurs organique, ils sont appelés densité induit des états d'interface (IDIS) [45].

Pour les semi-conducteurs de type p, le transfert de charges se fait du semi-conducteur vers le métal jusqu'à alignement du niveau de fermi du métal E_F avec le niveau de neutralité de charges du semi-conducteur E_{CNL} et formation d'un dipôle négatif à l'interface. Par contre, pour les semi-conducteurs de type n le transfert de charges se fais du métal vers le semi-conducteur jusqu'à alignement du niveau de fermi du métal E_F avec le niveau de neutralité de charges du semi-conducteur E_{CNL} et formation de dipôle positif à l'interface.

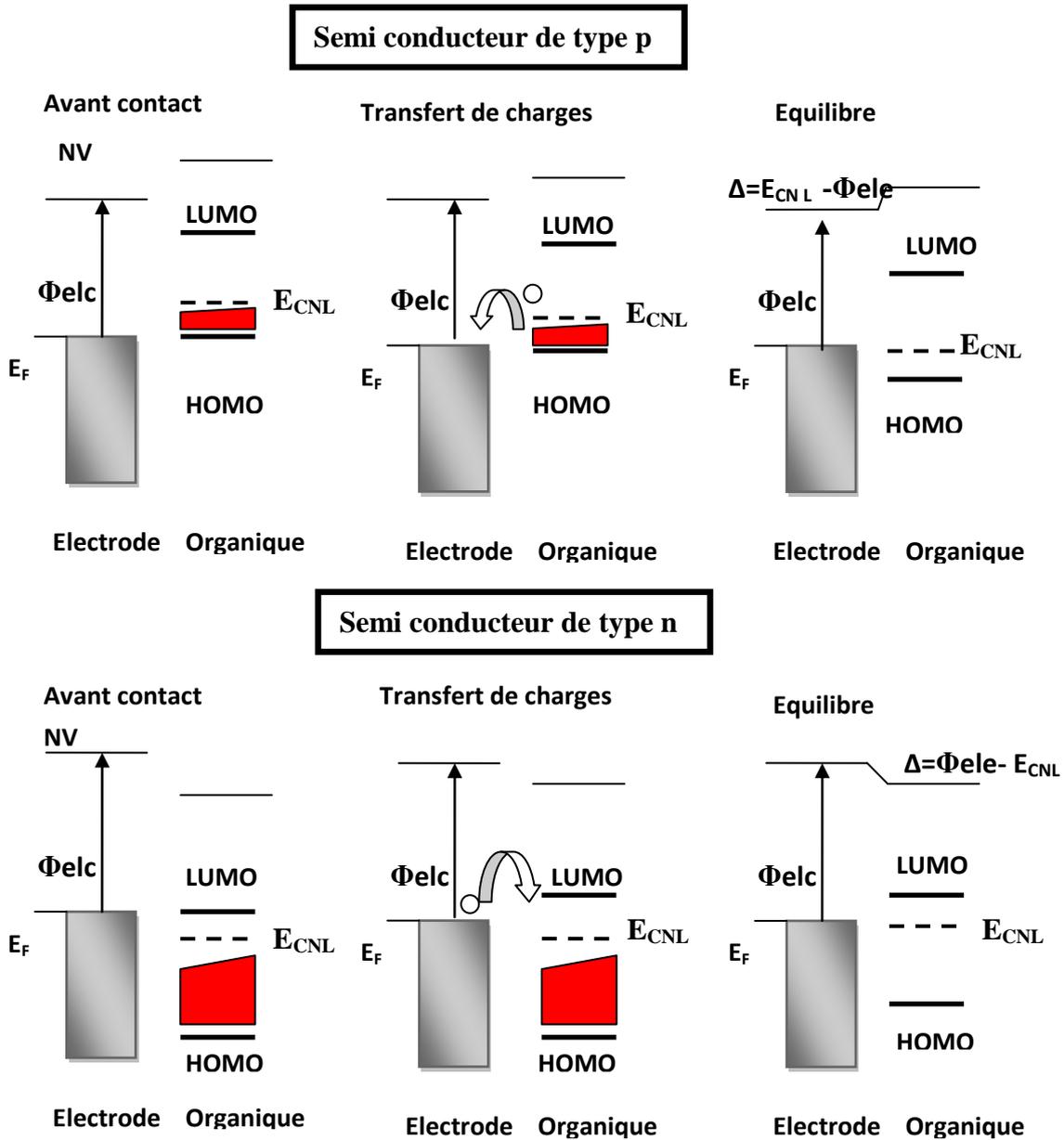


Figure 3-4 : Les différents régimes d'alignement des niveaux d'énergie à l'interface électrodes/matériaux organiques de type n et type p de modèle densité induite des états d'interfaces.

I.2. L'interface dipôle métal/organique

Le modèle M-S a été utilisé pendant très longtemps pour discuter des interfaces métal/organique. Concernant l'alignement des niveaux de vide du métal et le semi-conducteur, des études de spectroscopie de photoémission ont montré que l'alignement du niveau du vide n'existe pas dans la plupart des interfaces métal/organique, à cause du transfert de charges et des réactions chimiques résultant de la diffusion des molécules de métal dans le matériau organique, lors de dépôts de métal sur les matériaux organiques à travers l'interface (un dipôle interfaciale). Par conséquent, le niveau de Fermi ne peut pas se déplacer librement dans la bande interdite du matériau organique et a donc tendance à être piégé par la

couche de dipôle. La formation d'un dipôle interfacial induit un décalage Δ du niveau du vide [42].

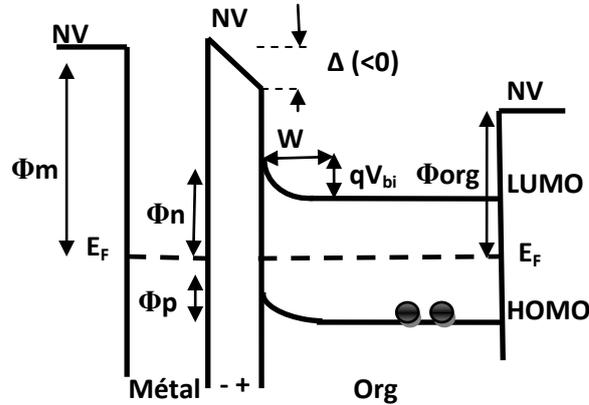


Figure 3-5: Diagramme énergétique de l'interface avec courbure de bande et présence d'un dipôle interfacial.

Le paramètre de pente d'interface est un paramètre qui quantifie pratiquement ce phénomène d'interface ; il est généralement défini en fonction de la hauteur de barrière de Schottky pour un électron ou un trou :

$$S_{\phi} = \frac{d\phi_n}{d\phi_m} = -\frac{d\phi_p}{d\phi_n}$$

où S_{ϕ} est la pente interface, Φ_n et Φ_p sont les hauteurs de barrière pour les électrons et les trous respectivement, Dans la limite de Schottky-Mott $S_{\phi} = 1$ (alignement du niveau de vide), et courbure de bande. $S_{\phi} = 0$ (dipôle interfacial).

Dans le cas des semi-conducteurs organiques, de nombreuses études ont démontré expérimentalement une forte corrélation entre le travail de sortie du métal et la hauteur de barrière des trous ou d'électrons. Par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques, dans la limite de Schottky-Mott, le niveau de vide du métal et du matériau organique sont alignés, formation d'une région de charge d'espace à l'interface. La hauteur de la barrière de trous est donnée par le décalage entre HOMO du matériau organique et le travail de sortie du métal.

$$e\phi_p = E_{HOMO} - e\phi_m$$

Toutefois, étant donné que les semi-conducteurs organiques ne contiennent presque pas de porteurs de charges libres, la bande de flexion dans le matériau organique ne peut pas accueillir la différence de potentiel. Par conséquent, la limite de Schottky-Mott est rarement observée à l'interface métal/organique, à cause de la formation d'un dipôle interfacial entre la surface métallique et les molécules organiques. La barrière d'injection de trous en présence d'un dipôle est donnée par :

$$e\phi_p = E_{HOMO} - e(\phi_m - \Delta)$$

De l'équation ci-dessus, il est clair qu'un dipôle négatif augmente la barrière d'injection de trous, tandis qu'un dipôle positif diminue la barrière d'injection de trous. Le travail effectif de métal peut être défini comme la différence entre le travail de sortie du métal et le dipôle.

$$\phi_{m,eff} = \phi_m - \Delta$$

I.3. Redressement des bandes dans la couche organique

Pour la courbure de bande dans la zone de charges d'espace afin d'aligner les niveaux de Fermi (E_F) tel qu'il est représentée par les figures 3-2 et 3-5, est seulement possible s'il existe un nombre suffisant de porteurs de charges libres, condition remplie si seulement la couche organique est suffisamment épaisse ou possède de bonnes propriétés semi-conductrices.

Ishii et al [46] Ont démontré que certaines interfaces métal/organique ne pouvaient atteindre l'équilibre thermodynamique que lors de l'alignement des niveaux de Fermi et de la courbure de bande. Si un grand nombre des porteurs mobiles sont disponibles dans la couche organique, il y aura une redistribution de charges autour de l'interface. Par exemple, si le travail de sortie du métal est supérieur à celui de la couche organique, des électrons peuvent passer du matériau organique vers le métal, conduisant à une charge négative dans le métal et une charge positive dans la couche organique. Ce flux et la distribution de charges se poursuivent jusqu'à l'alignement du niveau de fermi du métal et le niveau de neutralité de charge du semi conducteur organique modèle (IDIS), et le décalage des niveaux de vide des matériaux suite à la formation d'un dipôle à l'interface.

La couche de diffusion W où les courbures des bandes d'énergie se produit dans une zone d'énergie variant et le potentiel de diffusion qV_{bi} à l'interface. Pour les cas avec et sans couche interface dipôle, l'épaisseur de la couche de diffusion W dépend de facteurs tels que le

potentiel V_{bi} , les constants diélectriques de la couche organique ϵ_{sc} et l'espace distribution des niveaux de donneur ou accepteur, ces supports peuvent être disponibles d'origine extrinsèque dans les polymères ou de matériaux à l'air. La largeur de la région W est donnée par :

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon_{SM}}{eN_D} \left(V_B - \frac{K_B T}{e} \right)}$$

où ϵ_{SM} est la constante diélectrique du semi-conducteur, k_B la constante de Boltzmann et T la température, N_D densité de dopage du semi-conducteur. Pour les semi-conducteurs non dopés W tend vers l'infini. D'autre part, si le semi-conducteur est dopé la largeur de W s'étend à quelques nm.

I.4. Obstacles d'injection de porteurs

Dans les cas de la Figure 3-2 sans formation de la couche interface dipôle, le niveau de vide (NV) à l'interface est en hauteurs communes, et la barrière de l'injection de porteur à l'interface Φ_p barrière d'injection des trous et Φ_n barrière d'injection des électrons sont donnés par les équations suivantes, respectivement, où Φ_m est le travail de sortie du métal et E_g est la bande interdite de couche organique. Ces équations comprennent la règle générale de Schottky Mott et correspondent au cas de contact simple. Quand cette règle s'applique, on peut déduire la hauteur de la barrière et la valeur de Φ_m , I (énergie d'ionisation), AE affinité électronique.

$$\phi_p = I - \phi_m$$

$$\phi_n = \phi_m - AE = E_g - \phi_p$$

Les barrières d'injection pour le cas de l'interface dipôle (figure 3-5) sont données par :

$$\phi_p = I - \phi_m - \Delta$$

$$\phi_n = \phi_m - AE + \Delta = E_g - \phi_p$$

I.5. Paramètre de pente d'interface

Dans leur analyse, Cowley et Sze[47] ont mis en place un modèle dépendant de différents paramètres physiques pour évaluer la barrière d'énergie du métal vers le semi-

conducteur. Cette étude suppose un continuum d'états d'interface constant à travers l'espace semi-conducteurs. Sur la base de cette hypothèse, le paramètre de pente d'interface, qui dans ce contexte représente la force diélectrique du semi-conducteur, est donnée par :

$$S_{\phi} = \frac{\epsilon_i}{\epsilon_i + e\delta D_s}$$

où ϵ_i est la permittivité d'interface, l'épaisseur δ est caractéristique de l'interface (longueur atomique) et D_s est la densité d'états d'interface.

Toutefois, étant donné que ces paramètres ne peuvent être mesurés indirectement, la détermination précise du paramètre de pente d'interface peut s'obtenir en utilisant l'équation précédente. Alors Mönch [48] complète le modèle du niveau de neutralité de charges en s'appuyant sur l'idée des MIGS (metal induced gap states). Il introduit ainsi une formule empirique qui permet d'estimer le paramètre de pente S grâce à la permittivité diélectrique optique du matériau organique (pour de faible interaction à l'interface). Bien qu'encore utilisé et appliqué aux oxydes (interface oxyde/métal ou oxyde/semi-conducteur).

$$S_{\phi} = \frac{1}{1 + 0.1(\epsilon_{\infty} - 1)^2}$$

où ϵ_{∞} permittivité diélectrique optique du matériau.

Ce modèle décrit avec précision le paramètre de pente d'interface pour les contacts Schottky à faibles interactions. Si des réactions chimiques se produisent à l'interface, S_{ϕ} souvent s'écarte de la valeur diélectrique idéale théorique. Cependant, il y a des réactions chimiques où des molécules organiques interagissent assez fortement avec les surfaces métalliques. La valeur déterminée expérimentalement de S_{ϕ} pour les surfaces métalliques propres, est souvent différente de la valeur théorique idéale décrite.

Par exemple, la valeur expérimentale de S_{ϕ} pour C60 est proche de 0 alors que la valeur théorique est de 0,53, en supposant $\epsilon_{\infty} = 4$. Dans ce cas, il est bien connu que C60 interagit fortement avec les surfaces métalliques, ce qui entraîne la courbure du niveau de Fermi ($S_{\phi} = 0$). Pour la surface du métal oxydé (par exemple, Al/Al₂O₃), l'interaction entre le métal et le matériau organique est analysé par la couche de recouvrement de surface Al₂O₃. Dans ce cas, S_{ϕ} se rapproche de la valeur théorique idéale pour une interface à faible interaction [49].

I.6. Théorie d'interface dipôle

L'écart par rapport à la limite de Schottky-Mott a d'abord été décrit par Bardeen [50] comme le résultat d'une grande densité d'états de surface, le transfert de charges entre le métal et ces états de surface agit au niveau de Fermi. Heine [51] a remis à jour la théorie sur les états évanescents dans le semi-conducteur afin d'expliquer la hauteur de barrière entre un métal et un semi-conducteur. Son analyse réfute l'hypothèse d'états dus aux imperfections de surface du semi-conducteur lors de dépôt sous vide et précise la nature des états évanescents dans le gap du semi-conducteur. Ces états sont occupés par les pans des fonctions d'onde du métal dans le semi-conducteur et sont plus connus sous le nom de MIGS (metal induced gap states). Cependant, à la différence du modèle de Bardeen, d'après Heine, les états MIGS dans le semi-conducteur ne sont occupés qu'une fois que le semi-conducteur et le métal sont mis en contact, les ondes du métal pénètrent dans le semi-conducteur. Que ce soit dans le modèle de Bardeen ou dans le modèle de Heine, le mécanisme d'alignement revient au même. C'est pour cela que l'on fait rarement la distinction entre les deux.

En 1984 Tersoff [52], en exploitant cette idée et en s'inspirant des travaux de Kohn et Rehr [53,54], établit d'une façon empirique le calcul de niveau de neutralité de charge du semi-conducteur ; Tersoff explique l'effet de charges à l'interface qui agit comme un dipôle qui tend à aligner les niveaux de neutralité de charges entre eux (pour deux semi-conducteurs). Lorsque les états en dessous du Φ_{CNL} dans le semi-conducteur ne sont pas remplis, ils entraînent un déficit de charges, cette déviation de la répartition de charges donne naissance à un dipôle qui tend à faire revenir le système vers l'équilibre (remplissage des niveaux jusqu'au CNL), les niveaux se remplissent alors et annulent le dipôle.

Cowley et Sze [47] ont appliqué une notion pour tirer la dépendance de la hauteur de barrière Schottky et le travail de sortie du métal. Ils ont fait valoir que, à l'interface semi-conducteurs/métal, le niveau de neutralité de charges du semi-conducteur aura tendance à s'aligner sur le niveau de Fermi du métal à la suite du transfert de charges entre le métal et les états d'interfaces, formant un dipôle interfacial. En d'autres termes, la redistribution de la charge à l'interface (dipôle) compense le niveau de vide du métal et du semi-conducteur, donnant résultat à un travail de sortie du métal efficace donné par l'équation.

$$\phi_{m,eff} = \phi_{CNL} + S_{\phi}(\phi_m - \phi_{CNL})$$

Le dipôle interfacial est alors la différence entre $\phi_{m,eff}$ et de ϕ_m

$$\Delta = (1 - S_{\phi})(\phi_m - \phi_{CNL})$$

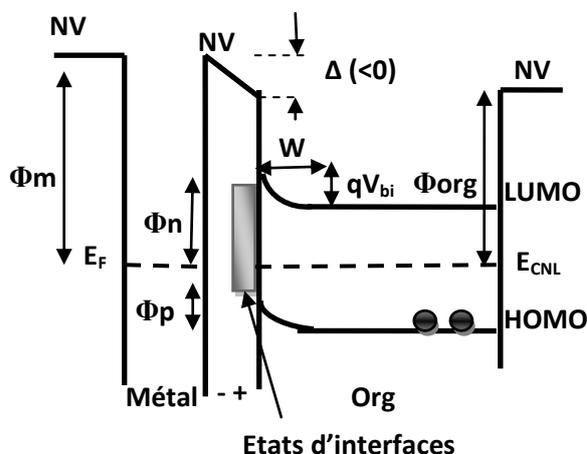


Figure 3-6 : Courbure de bande par les d'état d'interfaces et présence du dipôle interfacial et alignement de E_{CNL} avec E_F .

I.7. Origines des dipôles d'interface

Les processus physiques exacts à l'origine de la formation des dipôles d'interface sont encore mal compris, mais il semble que plusieurs phénomènes soient à l'action simultanément. Les phénomènes identifiés jusqu'à maintenant sont :

- les états d'interfaces créent à l'hétérojonction au milieu de gap de semi conducteur
- le changement rapide du potentiel électrostatique dans une région étroite, en général dans la première interface de monocouche allons de 1 à 10 Å
- les dipôles permanents portés par les molécules lorsqu'elles sont polaires
- un transfert de charges entre les molécules et le métal
- une réaction chimique entre les molécules et le métal donnant lieu à la formation de liaisons covalentes (on parlera dans ce cas de chemisorption, sinon il s'agira de physisorption pour décrire des interactions plus faibles)
- ainsi qu'un effet nommé le « pillow effect » qui vient de la compression des orbitales atomiques pendantes du métal lorsque les molécules sont déposées au dessus et qui modifie le travail de sortie du métal.

La prédominance d'un processus sur les autres ne dépend que du couple métal/organique, l'ensemble des phénomènes physiques et la présence d'états d'interface dans le gap du matériau organique. De plus, elle dépend des conditions de croissance mais aussi de l'ordre de dépôt organique sur métal ou métal sur organique. Les interfaces (organique sur métal) sont bien définies du point de vue structural, par contre les interfaces (métal sur organique) soulèvent beaucoup plus de questions. En effet, les matériaux

organiques étant assez poreux, une forte diffusion du métal sur plusieurs dizaines de nanomètres peut avoir lieu à cette interface [55].

I.7.1. L'interface métal/organique

Les dispositifs utilisant des matériaux organiques sont formés par dépôt de couches minces en utilisant des techniques comme le dépôt sous vide de la couche active par centrifugation. Lorsque le métal est déposé sur une couche organique par évaporation, la grande réactivité de l'atome de métal chaud vaporisé conduit souvent à une réaction chimique à l'interface. En outre, il est connu que les atomes métalliques peuvent se diffuser dans la couche organique. Dans ces cas, l'interface ne peut pas être considérée comme un simple contact entre le métal et la couche organique.

L'interface métal/organique est obtenue par l'évaporation d'une électrode métallique sur la couche organique. La formation de ces interfaces métal/organiques a été activement étudiée dans le contexte des diodes électroluminescentes organiques. Les électrodes en aluminium ainsi que d'autres types de métaux peuvent réagir avec les matériaux conjugués, par exemple polythiophènes, le poly (p-phénylènevinylène, polyfluorène). Lors de la formation de liaisons covalentes entre l'aluminium et les atomes de carbone (ou d'autres atomes impliqués dans le système conjugué), l'hybridation des atomes de carbone ce change de SP^2 à SP^3 et la conjugaison du matériau organique est rompu à ces sites. Les liaisons Al-C conduit à une redistribution de la densité charges à l'interface. Souvent, des atomes d'Aluminium deviennent chargés positivement et la densité d'électrons est transférée à la partie organique. Par conséquent, une interface dipôle se forme lorsque l'aluminium est déposé sur les matériaux conjugués, accompagnée d'une chute de potentiel brutale à travers la couche dipolaire, menant à un décalage Δ du niveau de vide à l'interface. Cette valeur de Δ est déterminée par la forme de ce dipôle [56].

I.7.2. L'interface organique/métal

La situation est généralement plus douce dans le cas de dépôt sous vide d'une couche organique sur le substrat métallique, les interfaces peuvent être souvent préparées sans trop de diffusion ou réaction chimique importante. La présence de l'interface dipôle créée lors de dépôt du matériau organique sur une surface métallique, modifie l'énergie des niveaux électroniques dans le matériau organique et le travail de sortie de la surface métallique. Une interface dipôle avec son pôle négatif qui se pointe vers la couche organique et son pôle positif vers le métal, augmente le travail de sortie du métal (diminue l'énergie de Fermi) et

augmente plus l'orbitale moléculaire occupée (HOMO) de l'énergie de la couche organique en ajoutant une énergie électrostatique [41].

Aussi, l'atmosphère de fabrication de l'échantillon et la caractérisation affecte également la structure interfaciale électronique observée. Lorsque le système est exposé à l'air ou sous vide, la surface métallique est généralement oxydée, l'absorption de molécules comme l'oxygène, l'eau peut se produire à la fois pour le métal et le matériau organique. Dans le cas de la préparation du film humide, tels que par centrifugation, des solvants peuvent rester dans le film organique. Les dispositifs réels sont habituellement fabriqués dans de telles conditions, et des effets significatifs de l'atmosphère sur les différentes propriétés électriques sont connus.

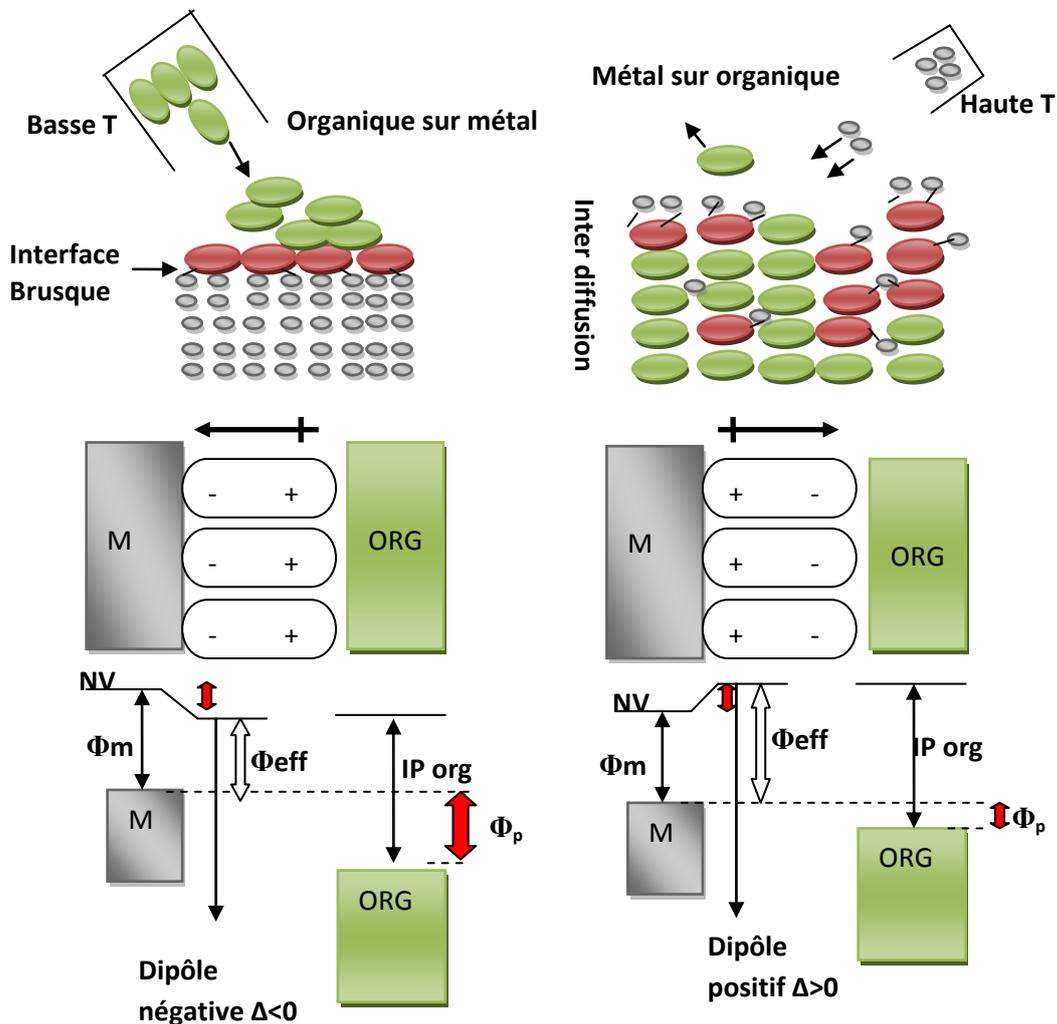


Figure 3-7: Schéma de dépôt d'organique sur métal et dépôt de métal sur organique ; présentation de dipôle positif et dipôle négatif ; le changement de travail de sortie effective du métal et changement de barrière d'injection dans le semi conducteur organique.

La modélisation des interfaces organique/métal a été résumée. Certains modèles en une approche semi-empirique, qui détermine expérimentalement ces valeurs avec combinaison de la théorie, et d'autres reposants complètement sur des calculs. Les modèles ont été classés selon les types d'interfaces et la force de l'interaction à l'interface, gamme d'interface et forces d'interaction (faible physisorption à forte chimisorption) [57].

	Exemple d'interfaces	Type d'interactions	Modèles utilisés	
			Métal sur organique	Organique sur métal
<p align="center">Force d'interaction</p>	Gaz rare ou hydrocarbure sur une surface métallique propre	Physisorption, absence de transfert de charges.	Modèle transfert entier de charges (ICT)	Modèle transfert entier de charges (ICT)
	Molécules π -conjugués ou polymères sur matériaux organique ou surfaces métalliques passivés	Physisorption, possibilité de transfert entier de charges par effet tunnels.		
	Molécules π -conjugués sur une surface métalliques propre (non réactive)	Faible chimisorption, transfert Partiel de charges.	Modèle la densité induite par des états d'interface (IDIS) partiel transfert de charges	
	Molécules π -conjugués sur une surface métalliques propre réactive	Forte chimisorption, liaison covalente entre la molécule et le métal, transfert partiel de charges.	Réaction chimique, dipôle à l'interface	
	Molécules π -conjugués avec dipôle intrinsèque et groupe mouillage sur une surface métal propre	Forte chimisorption, liaison covalentes et des sites spécifiques dans la molécule et le métal, transfert de charges, interfaces dipôles.		

Tableau 3-1 : Classification de l'application de différents modèles selon la force d'interaction, type d'interactions et l'ordre de dépôts [57].

I.8. Évaluation des quantités associées au dipôle

I.8.1. Rôle de la zone de déplétion dans le dipôle interfacial

Il est important d'expliquer le mécanisme global d'équilibrage des charges lors de la mise en contact de deux matériaux. A l'interface entre ces deux matériaux, il y a un transfert de charges qui conduit au dipôle interfacial. Il est indispensable de vérifier que la déplétion des niveaux d'énergies dans le volume des matériaux ne le perturbe pas et qu'il peut être calculé indépendamment de la charge de déplétion. C'est à dire de vérifier que la charge incluse dans la zone de déplétion est très faible par rapport à la charge d'interface du semi-conducteur.

L'explication communément admise dans les manuels de microélectronique [58] pour expliquer la courbure de bande est le déplacement dynamique des charges (de déplétion) pour équilibrer le niveau de Fermi. Cette charge de déplétion est à l'origine de la courbure du potentiel, le potentiel lentement variable est localement considéré constant $V(z) = V$. Cette charge de déplétion est évaluée à partir de considérations d'équilibre thermodynamique et d'électrostatique. Après l'équilibre thermodynamique, lorsque deux matériaux sont en contact, le niveau de Fermi est constant. Si aucune tension n'est appliquée et si la neutralité est respectée par définition la charge totale est nulle $\sum Q = 0$. Ce qui s'écrit pour un contact métal/semiconducteur (ou métal/isolant) : $\Delta Q = -Q_{sc}$, Où ΔQ est le transfert de charges à l'interface, et Q_{sc} la charge de déplétion dans le semi-conducteur (ou isolant). Le transfert de charges peut se décomposer en une charge côté métal q_m et une charge q_s côté semi-conducteur ($\Delta Q = q_m + q_s$). La chute de potentiel à l'interface métal-semi-conducteur est indépendante de la charge de déplétion si $Q_{sc} \ll q_s$.

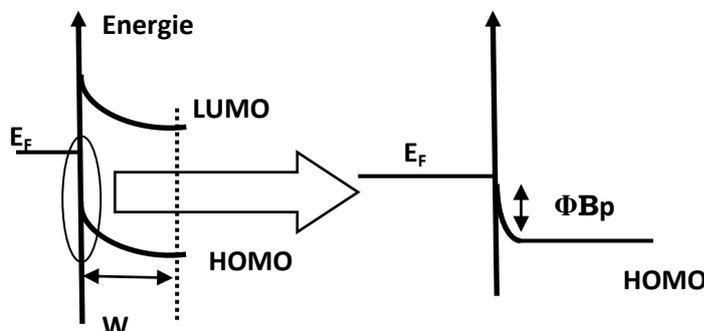


Figure 3-8: Diagramme de bandes à l'interface métal/semi-conducteur (ou -isolant), la charge de déplétion s'étend sur une longueur W , à l'échelle atomique la déplétion serait à peine visible.

I.8.2. Fluctuations des dipôles d'interface

Un effet associé aux dipôles d'interface est les fluctuations au sein même d'un champ dipolaire à l'interface métal/organique peuvent exister et conduire à une dispersion gaussienne des états moléculaires d'interface en abaissant certains en face du niveau de Fermi de l'électrode [59]. La figure 3-9 présente la répartition des états moléculaires à une interface métal/Alq₃ pour les premières monocouches moléculaires (de 1 à 4). Une observation intéressante est que des états moléculaires sont abaissés jusqu'au niveau de Fermi de l'électrode (énergie 0) pour la première monocouche. La distribution se resserre ensuite sur les monocouches suivantes et s'écartent du niveau de Fermi.

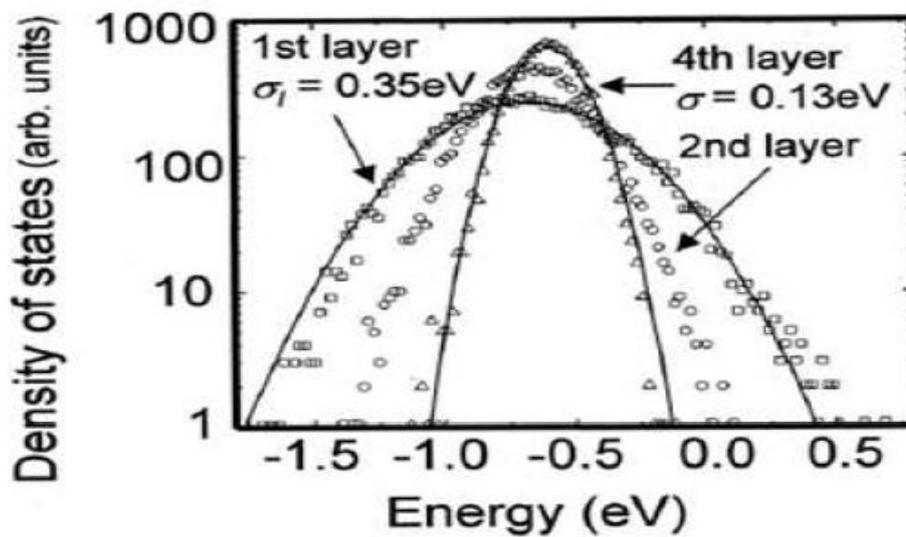


Figure 3-9 : Répartition des états moléculaires à une interface métal/Alq₃[59].

Alors que, pour une interface métal/semi-conducteur inorganique de bonne qualité, la hauteur de barrière ne varie pas ou très peu sur la surface de la jonction, cette dernière particularité des matériaux organiques peut rendre **les interfaces fluctuantes** du point de vue de la structure électronique ayant pour origine le désordre structural de certaines molécules sur une surface. Par exemple, sur la figure 3-10 nous pouvons voir le positionnement des niveaux HOMO et LUMO pour une interface Au/Alq₃ obtenus par trois groupes de recherche différents par photoémission et photoémission inverse. Des valeurs de dipôles légèrement supérieures à 1eV étaient à chaque fois rapportées. Sur la figure 3-10(d), nous pouvons voir aussi le positionnement de ces mêmes niveaux mais obtenu par microscopie à effet tunnel. Une dispersion assez importante dans les valeurs de hauteurs de barrières à l'injection d'électrons était rapportée, comprises entre 0.7 et 1.8 eV.

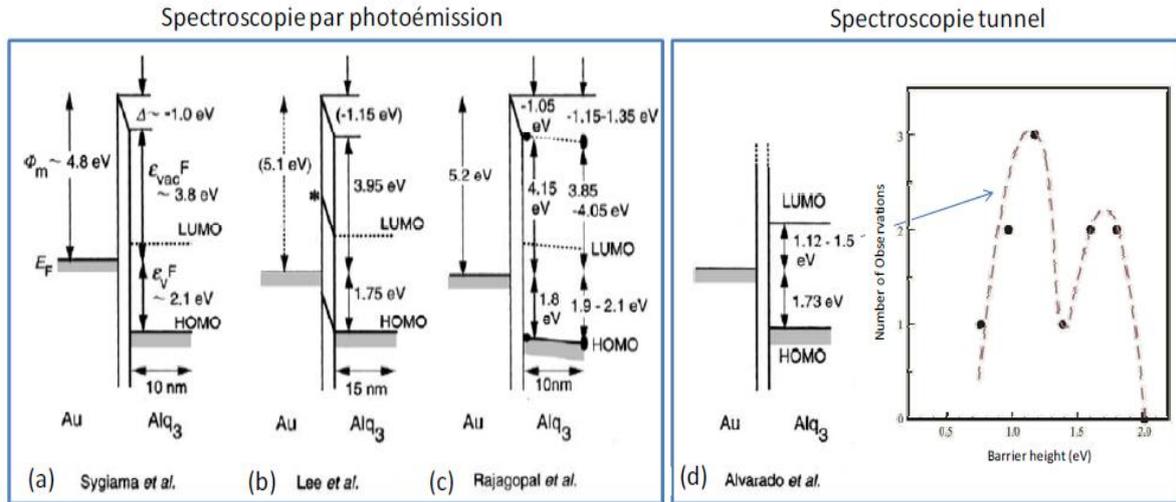


Figure 3-10 : (a), (b) et (c) Positionnement des niveaux HOMO et LUMO à l'interface Au/Alq₃ obtenus expérimentalement par spectroscopie à photoémission pour différentes épaisseurs d'Alq₃ allant de 1 à 15 nm sur des surfaces larges. Un dipôle de 1 eV environ est observé dans chaque cas. (d) Mesures locales de hauteur de barrière par STM. Dans ce dernier cas, une dispersion assez importante des points expérimentaux traduit la nature fluctuante des propriétés électroniques de l'interface métal/molécule [59].

I.8.3. Les forces images

Un autre effet électrostatique combiné aux dipôles d'interface et qui peut venir modifier la structure électronique des interfaces métal/organique est celui des forces images. En effet, il faut ainsi prendre en compte la faible valeur du coefficient diélectrique ϵ_r associée aux matériaux organiques (par exemple, $\epsilon_r=1.6$ pour l'Alq₃ alors que pour l'alumine $\epsilon_r=10$). La principale conséquence de ce phénomène de forces images aux interfaces est une forte diminution de la hauteur de barrière pour l'injection de charges depuis une électrode métallique due à leur très faible écrantage dans le matériau organique. En effet, l'interaction coulombienne est décrite par une loi en $1/4\pi\epsilon_r\epsilon_0$. Cet effet est d'autant plus important que la couche organique est fine. Un exemple de calcul des effets des forces images sur une barrière tunnel de dodécanedithiol est donné sur la figure 3-11 où une réduction de barrière de 0.8 eV est attribuée uniquement aux effets des forces images. La hauteur de barrière initiale de 2 eV est réduite à 1.2 eV en considérant par exemple $\epsilon_r=1.6$ [60].

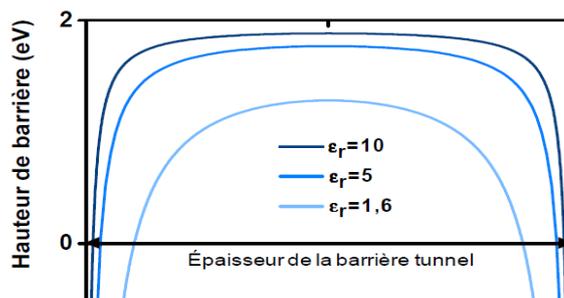


Figure 3-11: Effet de potentiel image sur le profil de potentiel d'une barrière tunnel rectangulaire.

I.8.4. Les mécanismes à l'interfaces métal/organique

Plusieurs mécanismes possibles peuvent se présenter à l'interface couche active électrode. Dans leur article Ishii et al [46] énumèrent six causes possibles, schématisées dans la figure 3-12, y compris (a) transfert de charges à l'interface, (b) l'image de potentiel polarisation induit du matériau organique, (c) le nuage d'électrons repoussé sur la surface métallique par le matériau organique (des réactions chimiques) (d), (e) formation d'un état d'interface et (f) alignement du dipôle permanent de matériau organique. Parmi ces facteurs, (a) - (c) sont plus généraux à interfaces organiques/métal, tandis que (d)-(f) sont spécifiques pour interfaces métal/organique. Ces facteurs constituent un fondement possible pour expliquer qualitativement la formation d'interface dipôle.

L'analyse XPS montre l'évolution du niveau d'énergie indique que (b) il est peu probable d'être un facteur majeur contribuant à la formation d'interface dipôle. Si la polarisation intérieure de la molécule organique est importante, on pourrait s'attendre à ce que les pics du carbone, seraient élargis en raison de la polarisation intramoléculaire. Ce qui n'est pas observé pour les interfaces organique/métal. En fait, l'absence de changement de largeur de pic indique que le dipôle est essentiellement confiné à l'interface entre la surface métallique et les molécules organiques.

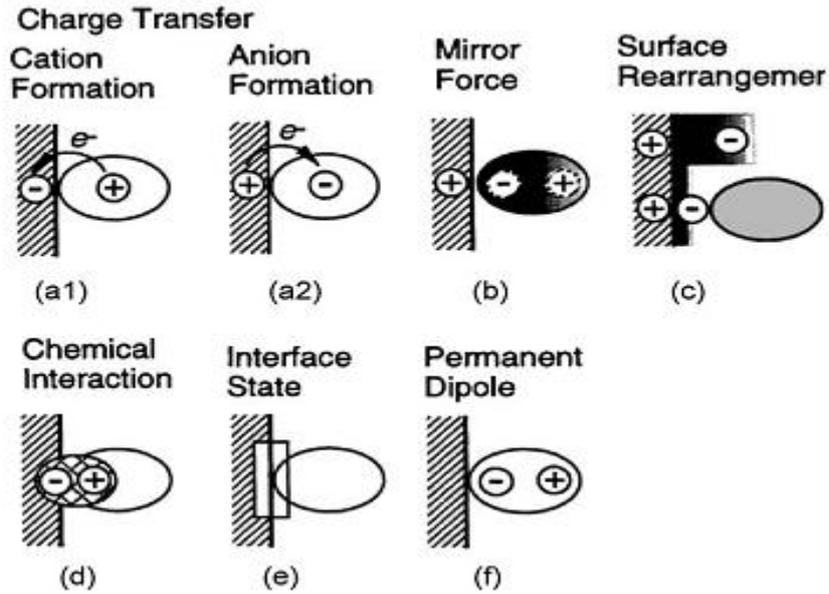


Figure 3-12 : Modèles de formation de couche dipôle à l'interface métal/organique.

I.9. Calcul de dipôle

Des précautions supplémentaires devraient être prises dans le calcul du dipôle pour le cas de métal déposé sur organique. Pour que l'interface ne subisse pas de réactions chimiques destructrices, tous les niveaux d'énergie de matériau organique devraient passer de la même quantité au premier ordre d'approximation, correspondant à la variation du niveau de Fermi dans le matériau organique. Comme résultat, l'interface de dipôle n'est pas seulement le décalage des niveaux de vide observé par la technique UPS, mais la différence entre le niveau de vide et la base de décalage des niveaux approfondis. La compréhension quantitative de la formation d'interface dipôle peut être obtenue lorsque le métal et le matériau organique atteignent l'équilibre thermodynamique au contact.

Partant du constat que les modèles d'alignement de bandes ne prennent pas en compte la chimie de l'interface, Tung [61] a développé un modèle basé sur la polarisation des liaisons à l'interface. Celui-ci repose sur l'équilibre du potentiel électrochimique (ECPE electrochemical potential equilibrium). L'idée est toujours d'évaluer la chute du potentiel due au dipôle d'interface, mais dans son modèle l'origine de ce dipôle est différente du modèle de neutralité de charges. Ainsi, il développe une relation permettant d'exprimer la barrière énergétique en fonction de la courbure du niveau de Fermi de métal sur le milieu du gap du semi-conducteur, la courbure dépend de la polarisation des liaisons d'interfaces. Selon son modèle, l'interface dipôle est donnée par :

$$\Delta = \frac{-ed_{MS}N_B}{\epsilon_{it}} \frac{\phi_M - \left(I_p - \frac{E_g}{2}\right)}{E_g + K}$$

où d_{MS} est la distance entre le métal et les atomes de semi-conducteur à l'interface, N_B la densité de liaisons à travers lequel un transfert de charge a lieu, ϵ_{it} la constante diélectrique dans la région d'interface, et k la somme de toutes les interactions Coulombienne des charges à différents sites.

Le modèle de Tung prend en compte la chimie de l'interface. On se rend compte qu'une possibilité pour affiner un modèle d'alignement est de commencer à inclure la description atomistique de l'interface. Cependant, ces approches restent des modèles, or aujourd'hui il est possible de calculer directement la polarisation de l'interface à l'échelle atomique sans passer par un modèle. En plus de la chimie de l'interface, la simulation à l'échelle atomique nous permet de prendre en compte la cristallinité des matériaux. Le modèle de l'équilibre thermodynamique, facilité par les liens de l'interface. Il ne dépend pas des réactions d'interface, à condition que les propriétés physiques du semi-conducteur, comme I_p restent intactes à l'interface. Le modèle ne tient pas à s'appliquer aux interfaces où les réactions chimiques dominent l'interface par de nouvelles espèces qui vont réagir.

Un exemple de calcul de dipôle à l'interface à partir des données dans la figure 3-13, un changement se produit à $\Phi_M=3,2$ eV, 1.1 eV inférieure de l'énergie de gap de $Alq_3=4,3$ eV. En fait, une interface de dipôle -0,9 eV est observée dans le milieu de gap indiquée par la flèche verticale (Figure 3-13). Cet écart résulte de l'équation précédente, est attribué à la combinaison de nuage d'électrons qui est repoussée par le matériau organique et par son moment dipôle permanent. Sur une surface métallique, le nuage d'électrons s'étend hors de la surface définie par les noyaux d'ions positifs du métal. Le rapport déplacement de la distribution de charge produit une couche dipolaire pointant vers l'extérieur de surface forme un dipôle à potentiel négatif vue par les électrons. Les valeurs théoriques de V_{bi} varie pour les différents métaux et leur surface, habituellement d'environ une vingtième d'eV, le même ordre de grandeur est observé, lorsque le pic d'électron est repoussé par la matière organique, sa contribution au travail de sorti de métal est également éliminée. En conséquence, le changement de signe dans l'interface métal/organique modifie l'énergie de gap du matériau organique vers une énergie plus faible [43].

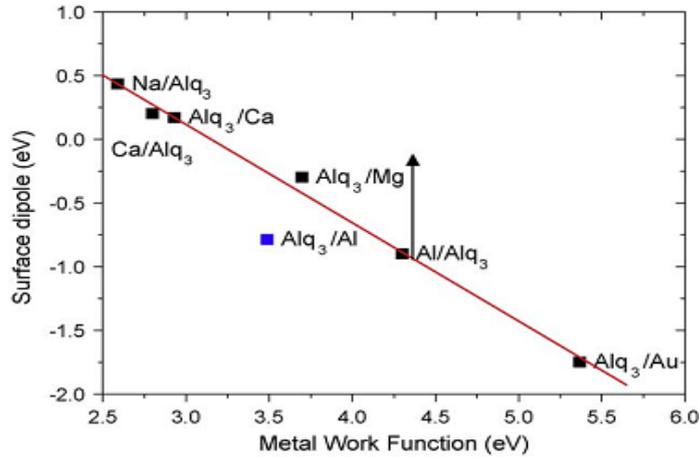


Figure 3-13 : Interface dipôle dans l'interface métal /Alq₃ en fonction du travail de sortie du métal. La flèche montre le dipôle où le travail de sortie du métal est égal au gap du semi-conducteur [43].

I.10. Facteurs influant sur la pratique structure interfaciale électronique

I.10.1. Surface contaminée

Au cours de la fabrication de dispositifs, il est possible que la surface puisse être contaminée et la structure d'interface peut être différente de celle obtenue avec des outils d'analyse des surfaces dans des conditions UHV. Certains travaux d'analyse de surface ont été réalisés pour étudier l'effet de contamination de surface qui existe souvent au cours de la fabrication de dispositifs. Pour les films de polymères déposés par spin coating, plusieurs groupes ont observé que les espèces de contamination de surface tel que l'oxygène et l'eau peuvent provoquer une réaction chimique avec les atomes de métal, une couche d'oxyde est formée par l'interaction à l'interface et la formation d'états d'interface entre le métal et le matériau organique.

Wan et al[62] ont abordé les effets de l'exposition à l'atmosphère ambiante d'un électrode au polycristallin avant mise en contact avec une (NPD). Des études d'analyse UPS et courant-tension (I-V) sont utilisées pour étudier la valeur de la barrière d'injection des trous Φ_p résultante. Des mesures UPS montrent que la barrière de trous de la surface contaminée de l'électrode à faible travail de sortie est réduite par 0,4 eV avec la barrière de l'électrode propre à travail de sortie élevée en Au. Les dipôles d'interface correspondants sont de 0,3 eV pour le substrat contaminé et 1, 3 eV pour le substrat non contaminé. Les caractéristiques I(V) confirment ce changement inattendu dans la barrière. Ces résultats

illustrent le rôle de la couche de contamination dans la réduction de l'interaction directe entre la surface métallique et les molécules organiques.

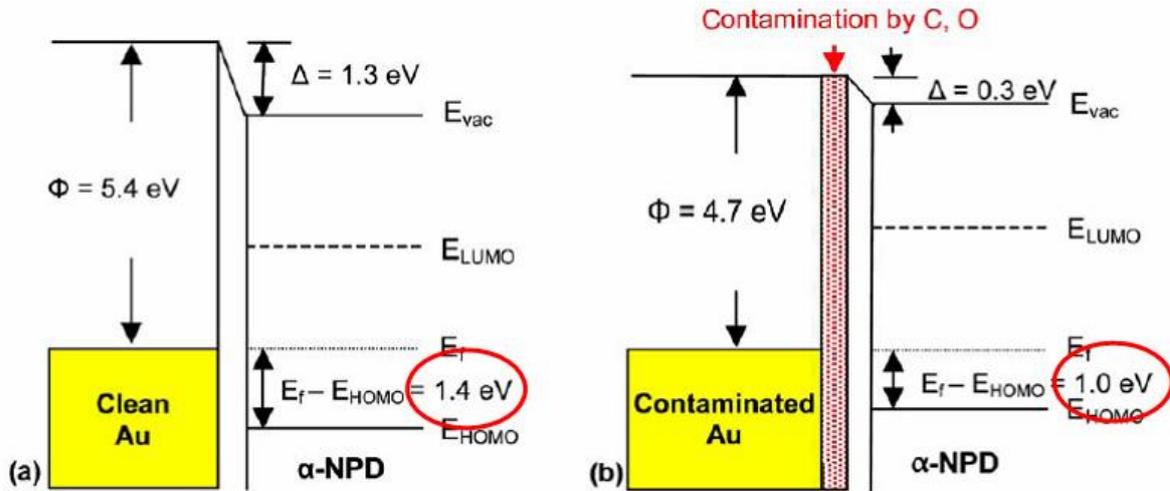


Figure 3-14 : Effet de contamination de substrat sur l'interface Au/ α -NPD [62].

I.10.2. Piège des excitons

Quand un exciton est proche d'une surface métallique, l'interaction avec son image à l'intérieur du métal provoque le transfert d'énergie dans le métal et piège l'exciton. Chance et al [63] ont établi un modèle où ils ont décrit comment **la fluorescence moléculaire** K_{ET} a été liée à l'énergie de taux de transfert.

$$K_{ET} = \beta d^{-3}$$

où β est le taux de transfert d'énergie constante et d est la distance entre l'émetteur dipolaire et le miroir métallique. En plus de ce mécanisme mis en place, le groupe a observé que le piégeage des excitons pourrait se produire bien avant qu'une surcouche métallique ne se produise, comme les atomes de métal formés centres de piège Θ à luminescence de matériaux organiques.

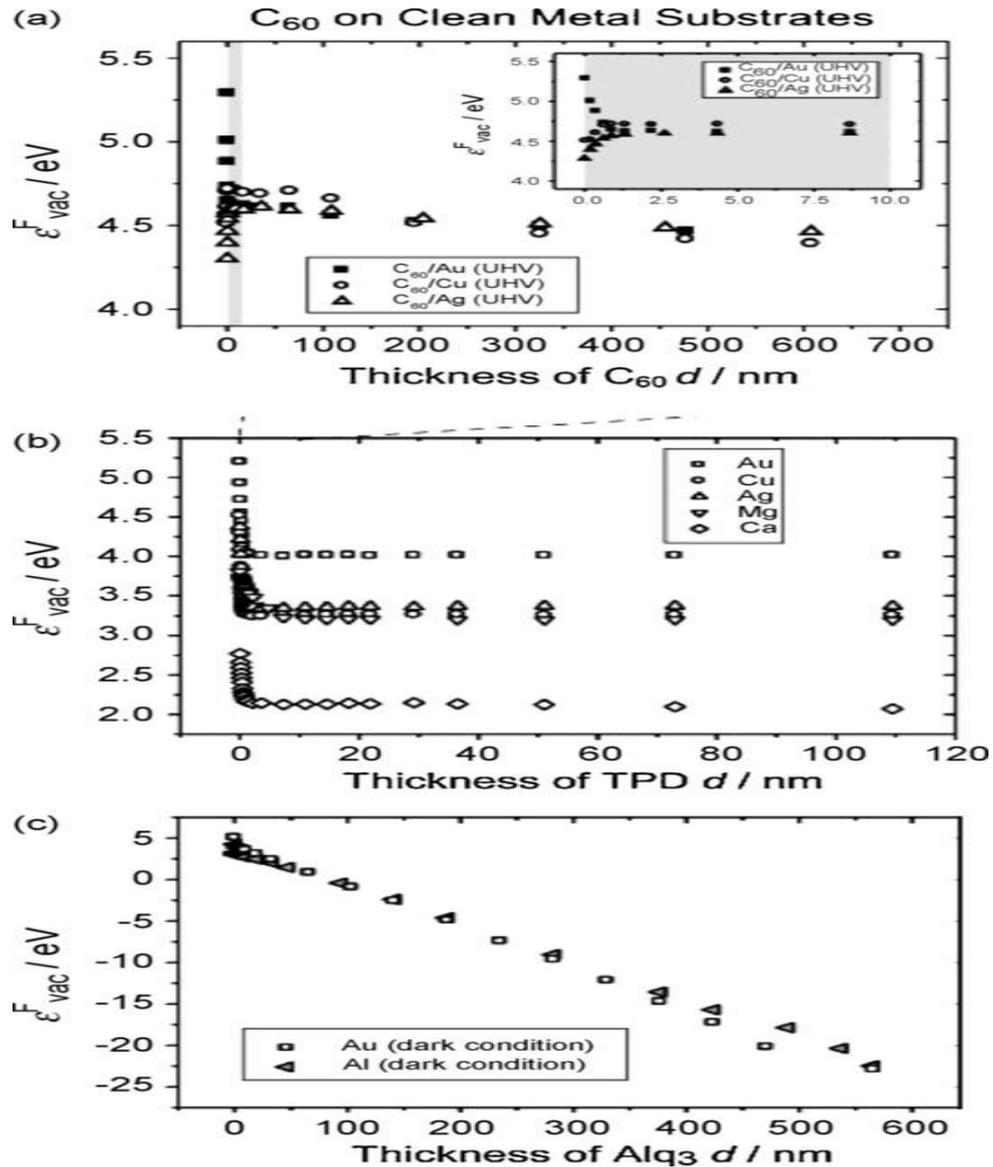


Figure 3-15 : Variation de niveau d'énergie de vide E_{vac}^F affichant (a) la bande de flexion C₆₀ sur Au, Cu, et, Ag, (b) la bande plate de TPD sur Au, Cu, Ag, Mg, et Ca, (c) diminution linéaire de Alq₃ sur Au et Al déposé dans l'obscurité [63].

II. L'interface organique /inorganique

En comparaison avec l'interface métal/organique, l'échelle des études d'analyse des surfaces et d'interfaces matériau organique/diélectrique est beaucoup plus modérée. Comme les interactions entre les matériaux diélectriques et organiques sont relativement faibles et que les matériaux diélectriques n'ont pas de porteurs de charges pour créer l'interface dipôle, les interfaces organique/diélectrique sont généralement caractérisées par l'alignement des niveaux de vide.

II.1. Interface métal/oxyde/organique

Pour l'interface métal/oxyde/organique, Mönch complète le modèle du niveau de neutralité de charges en s'appuyant sur l'idée des MIGS (metal induced gap states). Ces états sont occupés par les fonctions d'onde du métal dans le semi-conducteur. Il introduit ainsi une formule empirique qui permet d'estimer le paramètre de pente S_ϕ grâce à la permittivité diélectrique optique du matériau organique ϵ_∞ .

$$S_\phi = \frac{1}{1 + 0.1(\epsilon_\infty - 1)^2}$$

Bien qu'encore utilisé et appliqué aux oxydes (interface oxyde/métal ou oxyde/semi-conducteur), il est démontré que les barrières d'injection de trous prédites par la théorie d'interface dipôle sont en accord avec les hauteurs de barrière extraites à partir des mesures effectuées sur les interfaces métal/organique et métal/oxyde/organiques.

Afin de calculer l'effet de la couche d'oxyde sur la barrière d'injection de trou, la couche mince d'oxyde modifie la surface du métal. L'interaction entre l'oxyde et le métal crée une couche interfaciale dipôle qui modifie le travail de sortie de la surface métallique. Cela se traduit par des molécules organiques déposées en dessus du métal, l'oxyde modifié connaît un travail de sortie efficace. Dans ce cas, la morphologie de la couche d'oxyde joue un rôle moins important sur la surface du métal par rapport aux états d'interface qui ont tendance à dicter l'alignement des bandes. La structure de bande à l'interface métal/oxyde/organique est donnée par la figure 3-16 et le travail d'extraction efficace de métal par les équations suivantes :

$$\phi_{m,eff} = \phi_{CNL} + S_\phi (\phi_m - \phi_{CNL})$$

$$\phi_{m,eff} = (1 - S_\phi^{org}) \phi_\phi^{org} + S_\phi^{org} [\phi_{CNL}^{ox} + S_\phi^{ox} (\phi_m - \phi_{CNL}^{ox})]$$

où, S_ϕ^{org} , S_ϕ^{ox} , et ϕ_{CNL}^{org} , ϕ_{CNL}^{ox} sont les paramètres de pente de l'interface et des niveaux de neutralité de charge respectivement organique et d'oxyde.

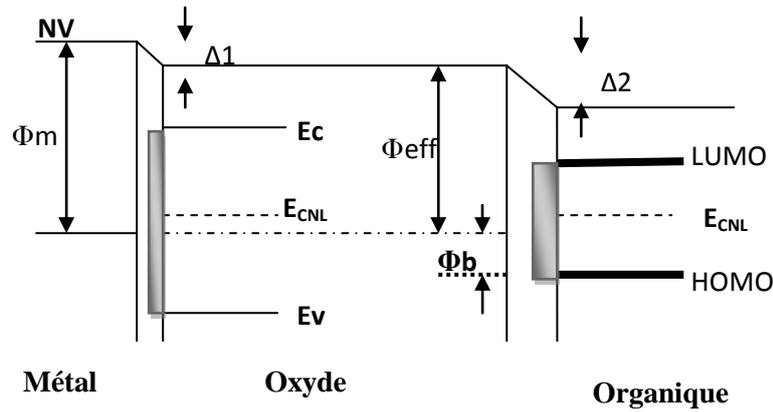


Figure 3-16 : Schéma d'alignement des niveaux d'énergie aux interfaces métal/oxyde/couche organique.

La barrière d'injection de trous est alors considérée comme la différence entre le travail de sortie effective et la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) de matériau organique. L'HOMO du α -NPD et de m-MTDATA est 5,4 eV et 5,1 eV respectivement. Les paramètres nécessaires pour extraire la hauteur de la barrière théorique, comme le niveau de neutralité de charge, constante diélectrique et la pente interface, sont résumés dans le tableau 3-2. Les interfaces ainsi que les valeurs extraites expérimentales pour les différent interfaces métal/organique et interfaces métal/oxyde/organique sont résumées dans le tableau 3-3, les travaux de sorties efficaces calculés pour les diverses structures métalliques sont également indiqués. Pour l'ensemble des interfaces métaux/organiques, l'insertion d'une couche mince d'oxyde réduit considérablement la barrière d'injection de trous en raison de la courbure du niveau de Fermi. Les barrières d'injection de trous prédites par la théorie interface dipôle sont en excellent accord avec les valeurs déterminées expérimentalement [64].

Matériaux	E_{CNL} (eV)	ϵ_{∞} (eV)	S_{Φ} (eV)
Al_2O_3	5.2	3.4	0.69
HfO_2	4.8	4.0	0.52
α -NPD	4.2	3.0	0.33
m-MTDATA	4.1	3.0	0.10

Tableau 3-2: Propriétés des oxydes et les matériaux organiques, le niveau de neutralité de charge (E_{CNL}), constante diélectrique (ϵ_{∞}) paramètre de pente et de l'interface (S_{Φ}) [64].

Anode	$\Phi_{m,eff}(eV)$	organique	Φ_{Bp} théorie	Φ_{Bp} expérimental
Au	5.1	m-MTDATA	0.90	0.86
Au/HfO ₂	4.96	m-MTDATA	0.41	0.46
Au/Al ₂ O ₃	5.13	m-MTDATA	0.29	0.44
Ag/ Al ₂ O ₃	4.79	m-MTDATA	0.53	0.47
Au	5.1	α -NPD	0.90	0.95
Au/HfO ₂	4.96	α -NPD	0.68	0.60
Au/Al ₂ O ₃	5.13	α -NPD	0.56	0.55
Ag/Al ₂ O ₃	4.97	α -NPD	0.80	0.77

Tableau 3-3: Comparaison des valeurs de barrières d'injection de trous théoriques et expérimentales (Φ_p) aux interfaces métal/organique et métal/oxyde/organiques [64].

La théorie d'interface dipôle explique non seulement pourquoi les oxydes métalliques agissent comme couches d'injection de trous, mais peut aussi être utilisée pour prédire avec précision les barrières d'injection.

III. Interface Organique/Organique

Les semi-conducteurs organiques ne sont pas efficaces comme les semi-conducteurs inorganiques pour dissocier un exciton et produire des charges libres. Pour les cellules solaires organiques en hétérojonctions (donneur/accepteur), la dissociation des excitons se fait aux niveaux des interfaces entre le matériau de type p et matériau de type n, les excitons se dissocient par transfert de charges.

Il est toujours favorable aux électrons de se déplacer aux orbitales d'énergie plus bas et vice-versa pour les trous. Si l'exciton est dans le semi-conducteur de type n, comme sur la figure 3-17 a, il est énergétiquement favorable pour le trou de HOMO de semi-conducteur de type n pour passer à HOMO de semi-conducteur type p, alternativement pour un électron de HOMO de semi-conducteur de type p de passer à HOMO de semi-conducteur de type n. La différence entre les niveaux d'énergie des orbitales HOMO pour les deux semi-conducteurs organiques, $\Delta HOMO$ est important pour ce type de dissociation d'exciton. Si l'exciton est dans le semi-conducteur de type p, comme dans figure 3-17 b, il est énergétiquement favorable pour l'électron dans LUMO du semi-conducteur de type p pour passer à LUMO du

semi-conducteur de type n. La différence d'énergie $\Delta LUMO$, est importante pour ce type de dissociation des excitons [65].

La différence d'énergie $HOMO_{(p)}-LUMO_{(n)}$ est un paramètre-cléf pour les dispositifs organiques, elle donne l'énergie de transfert de charges entre le semi-conducteur de type p et le semi-conducteur de type n. Ce paramètre a de plus en plus remplacé $\Delta HOMO$ ou $\Delta LUMO$. Cette différence d'énergie a également été favorable pour la dissociation des excitons en charge libres dans les cellules photovoltaïques organiques.

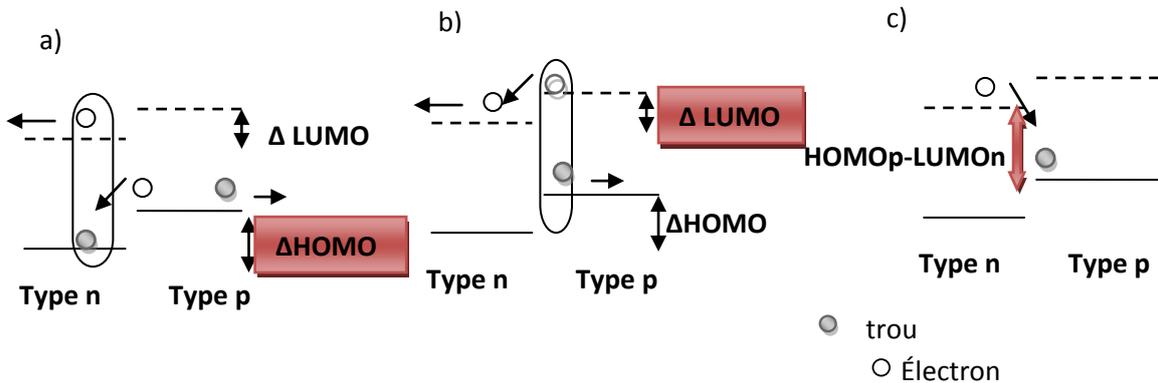


Figure 3-17: Interface organique/organique. a) Si l'exciton est dans le matériau de type p les différences dans les orbitales HOMO gouvernent la dissociation des excitons, b) dans les matériaux de type n, les différences dans les orbitales LUMO gouvernent la dissociation des excitons. c) La différence d'énergie entre $HOMO_{(p)}$ et $LUMO_{(n)}$ [65].

Conclusion

Nous venons de voir que la description des interfaces électrode/couche active (métal/organique) et a priori, les mécanismes d'injection et de collecte de charges aux électrodes sont des phénomènes complexes à comprendre vu l'instabilité des couches active organiques, à cause notamment des réactions chimiques au niveau des interfaces. Cette complexité a fortement orienté les recherches sur les interfaces des cellules solaires organiques, les conduisant à insérer des couches interfaciales anodiques et cathodiques pour améliorer ses interfaces et augmenter les performances de ces dispositifs.

Chapitre IV:

*Effet des couches interfaciales sur les
cellules solaires organiques*

Introduction

Les performances dans le domaine du photovoltaïque organique sont étroitement liées aux progrès réalisés dans l'élaboration des matériaux des couches actives. Elles sont également la conséquence de la qualité des contacts entre les matériaux organiques et les électrodes des dispositifs solaires. En effet, le rôle des électrodes est essentiel à la collecte et à l'extraction de charges due au bon fonctionnement des cellules photovoltaïques. Récemment, plusieurs études ont mis en évidence l'importance des interfaces entre les couches actives et les électrodes anodiques et cathodiques, dans l'exploitation de ces dispositifs, l'effet des couches interfaciales sera développé dans ce chapitre pour les cellules solaires organiques à structures conventionnelles et inverses.

I. Structures conventionnelle et inverse

La structure proposée à l'origine par Tang [11], qui est une structure bicouche pour les cellules photovoltaïques organiques, a longtemps été la référence. Cette structure est appelée structure conventionnelle. Cependant, depuis quelques années, en vue d'une amélioration dans la stabilité des dispositifs, une nouvelle structure, dite structure inverse, tend à s'imposer dans le domaine du photovoltaïque organique.

I.1. Structure conventionnelle

Dans la structure conventionnelle, les cellules photovoltaïques organiques sont illuminées à travers l'anode, laquelle collecte et extrait les charges positives (+) comme le montre la figure (4-1 a). Dans la plupart des cas, l'anode est composée d'un oxyde transparent conducteur (transparent conductive oxide TCO) déposé sur un substrat transparent. L'ITO est encore le matériau le plus utilisé pour cette fonction. La cathode, qui se trouve à l'opposé de la structure, est souvent réalisée à partir d'un métal opaque, tel que l'aluminium (Al) dont le travail d'extraction est relativement faible.

Dans les cellules solaires organiques conventionnelles, la couche active est prise en sandwich entre l'anode ITO et la cathode métallique Al. Cependant, la structure conventionnelle a des inconvénients comme la stabilité et la durée de vie. Neugebauer et al [66] ont démontré que la cellule se dégrade rapidement à l'air après 8-12 h. Schuller et al [67] ont montré l'augmentation de la stabilité à l'air par encapsulation. Ils ont montré que la performance de la cellule à structure ITO/PEDOT: PSS/MDMO-PPV: PCBM/Ca/Ag se

dégrade moins de 20% après plus de 1000 h de fonctionnement sous le soleil à 85°C. Cependant, au moins 25000 heures de fonctionnement est nécessaire pour un produit viable.

Un paramètre limitant la stabilité de périphérique est associé à la cathode métallique à faible travail d'extraction, tels que Ca et Al, ces matériaux sont sensibles à l'air et peuvent être facilement oxydés, ce qui augmente la résistance série à l'interface électrode/couche organique et dégrade le dispositif. En plus, la diffusion d'oxygène dans la couche active à travers l'interface électrode/couche organique et les joints de grains dans la cathode provoquent la dégradation de la couche active, conduisant à une instabilité du dispositif à l'air. En outre, l'interface entre ITO et PEDOT: PSS n'est pas stable, en raison d'une pénétration d'indium dans la couche de polymère et la nature acide de PEDOT: PSS qui grave ITO. La dégradation de l'interface ITO/PEDOT: PSS est rapide lors de l'exposition à l'air par l'eau absorbée par la couche PEDOT: PSS et en formation d'un milieu aqueux acide en raison de la réaction entre l'eau et PSS.

Pour contourner le problème lié à électrode métallique à faible travail d'extraction, une couche de TiO_x a été insérée entre la couche active organique et l'électrode en Al, servant de couche de blindage, empêchant la pénétration de l'oxygène et l'humidité dans la couche active. Pour améliorer la stabilité de la cellule à base de cette structure, il ne faut pas ignorer la dégradation de l'interface ITO/PEDOT: PSS. Shrotriya et al [68] ont surmonté le problème d'interface ITO/PEDOT: PSS, ont remplacé le PEDOT: PSS avec un oxyde de métal (MoO₃ et V₂O₅) comme une couche sélective de trou, ce qui augmente les PCE de 3,1 à 3,33% pour les cellules avec 3 nm et 5 nm épaisseurs de film V₂O₅, MoO₃, respectivement, comparable à celui du dispositif à 25 nm PEDOT: PSS (3,18%).

Cependant, ces approches ne peuvent pas éliminer l'utilisation de la cathode à faible travail d'extraction. Une façon intelligente pour répondre aux problèmes à la fois d'électrode supérieure et d'interface ITO/PEDOT: PSS est de réaliser une structure inverse, où la collection de charges aux électrodes est opposée à celle de la structure conventionnelle. La polarité inversée de charges collectées permet l'utilisation d'un métal à travail d'extraction élevé pour l'électrode supérieure et la suppression d'interface ITO/PEDOT: PSS.

I.2. Structure inverse

La structure inverse des cellules photovoltaïques organiques est apparue ces dernières années. Dans cette structure, les cellules sont illuminées par la cathode, qui est un substrat/

électrode transparent, d'où sont collectés et extraits les électrons (-) comme le montre la figure (4-1 b). L'ITO reste également le principal matériau utilisé pour la cathode dans la structure inverse. L'anode se trouve à l'opposé de la structure et est définie par un métal opaque, tel que l'argent (Ag) et l'or (Au) dont le travail d'extraction est relativement important. Elles présentent aujourd'hui des performances photovoltaïques très proches de celles exposées par les cellules conventionnelles. Elles restent cependant encore en-dessous des meilleurs résultats de rendement enregistrés par les structures conventionnelles. L'intérêt de ces cellules ne se limite pas au rendement, qui peut être rapidement amélioré avec un retour à l'expérience. La structure inverse présente deux avantages par rapport à celle conventionnelle :

- elles exposent souvent des performances de stabilité beaucoup plus élevées dans un environnement naturel
- elles fournissent une plus forte flexibilité dans les conceptions des cellules et plus particulièrement pour des structures à jonctions multiples ou Tandem.

Les métaux à travail de sortie important tels que Ag et Au qui sont utilisés comme anode dans la structure inverse, sont moins sensibles à l'air, ce qui donne une stabilité prolongée de l'interface entre la couche active et l'électrode métallique. De plus, ils offrent la possibilité d'être déposés par des techniques de non-vides tels que les techniques d'impression. Cela contribue à une diminution des coûts de production et rapproche le but ultime de roll-to-roll dans la fabrication des modules photovoltaïques organiques. Par ailleurs, il a été rapporté que la collection de charges est également renforcée par la séparation des phases verticales avec un donneur enrichi en surface supérieure et un accepteur enrichi en surface inférieure de mélange de polymères. Une telle distribution de la concentration verticale du donneur et du transport de charges dans l'accepteur défavorise la géométrie conventionnelle. Un autre avantage de la structure inverse, est qu'un oxyde métallique de type n est utilisé. À l'interface entre le oxyde de métal et le polymère, des sites de dissociation des excitons sont ajoutés courant supplémentaire. Ainsi, la géométrie inversée contient les avantages de la stabilité périphérique, une souplesse de conception, et une robustesse accrue.

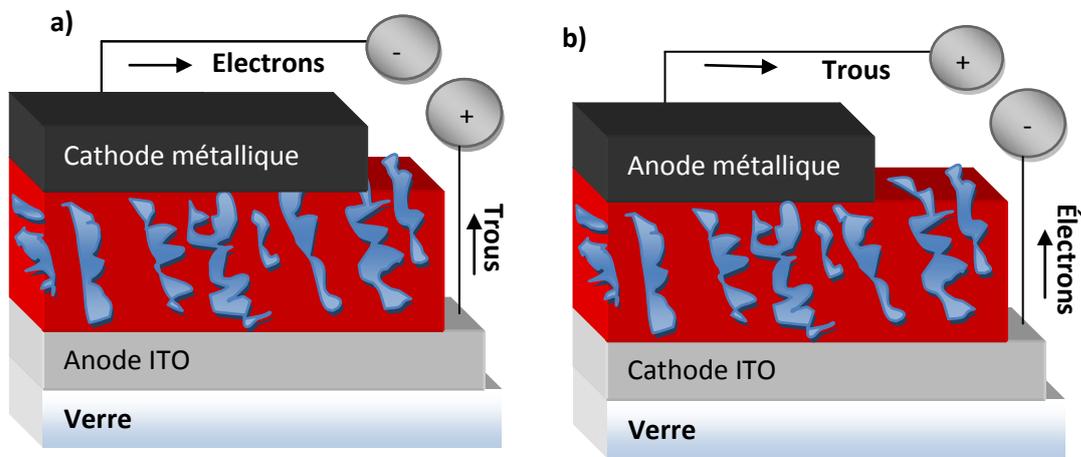


Figure 4-1 : Section de structures a) conventionnelle b) inverse de cellules photovoltaïques organiques.

I.3. Étude de la stabilité à l'air des cellules solaires organiques inverses par apport aux cellules conventionnelles

Principalement, la structure inverse permet une meilleure stabilité à l'air qu'une structure conventionnelle, en raison d'une faible sensibilité à l'air de l'électrode métallique supérieure. Cependant, il est nécessaire d'enquêter sur l'étendue de stabilité à l'air qui fournit une cellule inverse par rapport à une cellule conventionnelle, sans l'aide de l'encapsulation.

Kuwabara et al [69] ont étudié la stabilité des cellules inverses (ITO/TiO_x/P3HT:PCBM/PEDOT: PSS/Au) en la comparant avec une cellule conventionnelle (ITO/PEDOT: PSS/P3HT: PCBM/Al), la réalisation du test dans une atmosphère ambiante sous illumination de 100 mW/cm². Le PCE de la cellule conventionnelle diminue à 50% de sa valeur maximale après l'illumination pendant 10 h, alors que la cellule inverse, sans encapsulation, maintient son efficacité sous éclairage continu pendant 20 h, la démonstration de sa stabilité, non seulement dans l'environnement ambiant, mais aussi sous illumination continue (figure 4-2).



Figure 4-2 : La variation de PCE du dispositif inverse (les carreaux) et dispositif conventionnel (les cercles) exposés à l'air [69].

Hau et al [70] ont également mené l'étude de la stabilité à l'air des cellules inverses en employant des nanoparticules de ZnO comme une couche sélective d'électrons et le PEDOT:PSS avec Ag comme un contact supérieur. La cellule conventionnelle (ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/AI) est dégradée après une journée (Figure 4-3 a). Après 4 jours, une diminution importante de la densité, courant d'obscurité a été observée par rapport à sa valeur initiale (la Figure 4-3 a), suggérant une augmentation de la résistance série de la cellule dégradée. En revanche, le dispositif inverse (ITO/NP ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag) sans encapsulation est relativement stable à l'air sur une longue période, ce qui conduit à une diminution de 20% de PCE après 40 jours (Figure 4-3 b). Une diminution de la densité de courant d'obscurité à cause du stockage à l'air n'était pas observer (la figure 4-3 b).

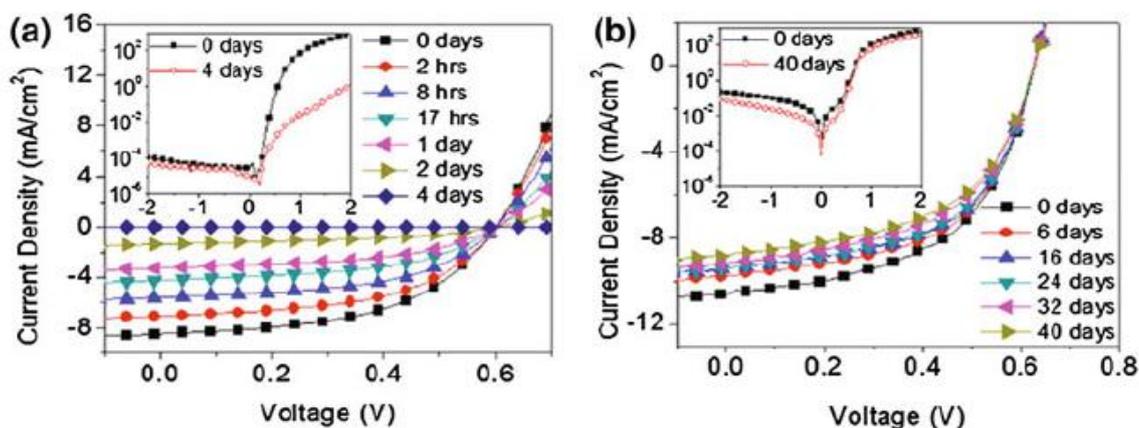


Figure 4-3 : Caractéristiques J(V) des cellules non encapsulées (a) la cellule conventionnelle sur une période d'une journée, (b) la cellule inverse sur une période de 40 jours à l'air dans les conditions ambiantes [70].

II. Apport des couches interfaciales

II.1. Approche d'interfaçage

A l'origine, les couches d'interfaces ont été intégrées dans les dispositifs organiques dans le but de sélectionner les charges extraites de la couche active et pour les collecter au niveau des électrodes selon leur polarité. Ces premières couches d'interface ont ainsi été nommées couches sélectives d'électrons si elles se situaient à l'interface avec la cathode et couches sélective de trous si elles se situaient à l'interface avec l'anode.

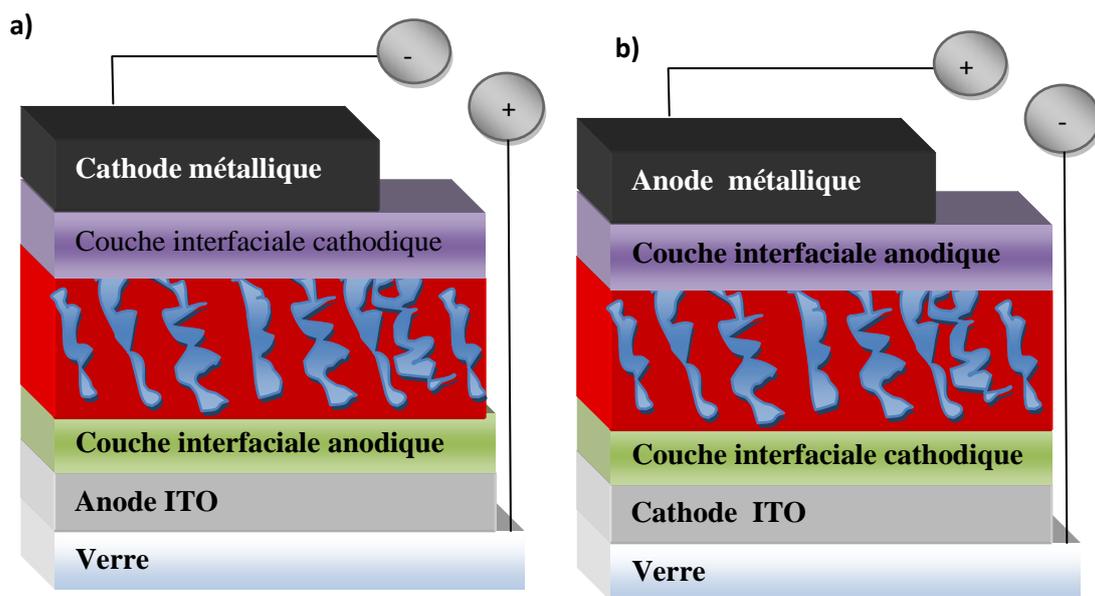


Figure 4-4 : Des cellules photovoltaïques organiques avec intégration de leurs couches interfaciales anodique et cathodique : a) structure conventionnelle, b) structure inverse.

Cependant, avec l'évolution des dispositifs organiques, ces couches d'interface ne peuvent plus être considérées comme de simples barrières ou collecteurs de charges. Leurs rôles se sont considérablement élargis et elles remplissent aujourd'hui plusieurs fonctions qui répondent parfaitement aux exigences du triptyque rendement, stabilité et procédés. On notera que le photovoltaïque n'est pas le premier domaine de l'électronique organique qui a étudié ces fonctions d'interface. Le domaine des OLED, par exemple est à l'initiative de ces développements.

II.2. Rôle des couches interfaciales

Nous détaillerons, les principales fonctions identifiées des couches interfaciales, comme défini brièvement ci-dessous:

- ajuster la barrière d'énergie pour l'injection et l'extraction de charges entre la couche active et les électrodes
- former une barrière de charge entre la couche photoactive et les électrodes
- déterminer la polarité du dispositif photovoltaïque organique
- protéger contre une réaction chimique ou physique entre la couche photoactive et les électrodes
- agir comme un espaceur optique (optical spacer)
- modifier les propriétés de surface de la couche active ou des électrodes.

Ensuite, nous illustrerons, à l'aide d'exemples, le rôle de ces fonctions dans l'amélioration des performances des dispositifs photovoltaïques organiques.

II.2.1. Ajustement de la barrière d'énergie pour l'injection et l'extraction de charges

Dans le domaine des LEDs organiques (OLEDs), l'efficacité d'injection des charges dépend principalement de la barrière d'énergie à l'interface métal/organique où le courant à effet tunnel est inversement proportionnel à la hauteur de la barrière d'énergie. Dans ce sens, il semble naturel d'abaisser cette grandeur énergétique en modifiant le contact d'interface. Dans le cas des cellules photovoltaïques organiques, il est plus important de comprendre si la tension de circuit ouvert (V_{co}), laquelle est relative au champ électrique créé pour l'extraction des charges, est déterminée par les propriétés intrinsèques du système à hétérojonction (V_{co1}) ou par le choix des électrodes métalliques (V_{oc2}), comme l'illustre la figure 4-5 [71].

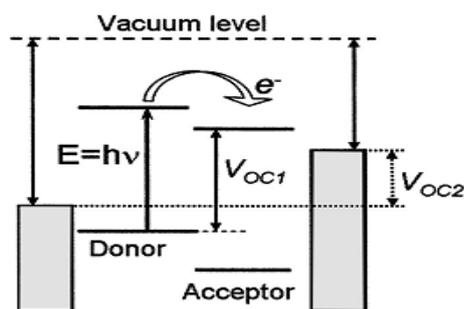


Figure 4-5 : Les variations de la tension de circuit ouvert (V_{co}) déterminées à partir des propriétés intrinsèques du système à hétérojonction (V_{co1}) ou par le choix des électrodes métalliques (V_{oc2}) [71].

Pour les contacts non-ohmiques, le V_{co} suit le modèle métal-isolant-métal (MIM) et équivaut à la différence de travail d'extraction des électrodes. Inversement, le transfert de charges mène à l'alignement des niveaux de Fermi pour les contacts ohmiques et le travail d'extraction de la cathode et de l'anode est ajusté respectivement au LUMO de l'accepteur et à

HOMO du donneur, établissant ainsi le V_{co} . Dans ce cas, la courbure des bandes du contact ohmique réduit le V_{co} , alors que la recombinaison de charges à l'interface D/A détermine la tension de circuit ouvert V_{co} du dispositif à hétérojonction. La figure 4-6 illustre les diagrammes de bandes d'énergie d'un dispositif de type métal-isolant-métal dans les cas d'un contact (a) non-ohmique et (b) ohmique pour les électrons et les trous. Plus récemment, la formation d'excitons de transfert de charges (charge transfer excitons CTE) entre le polymère et le fullerène a montré une forte corrélation avec le V_{co} , fournissant des informations sur ses origines, de même que les pistes pour approcher la valeur théorique de V_{co} .

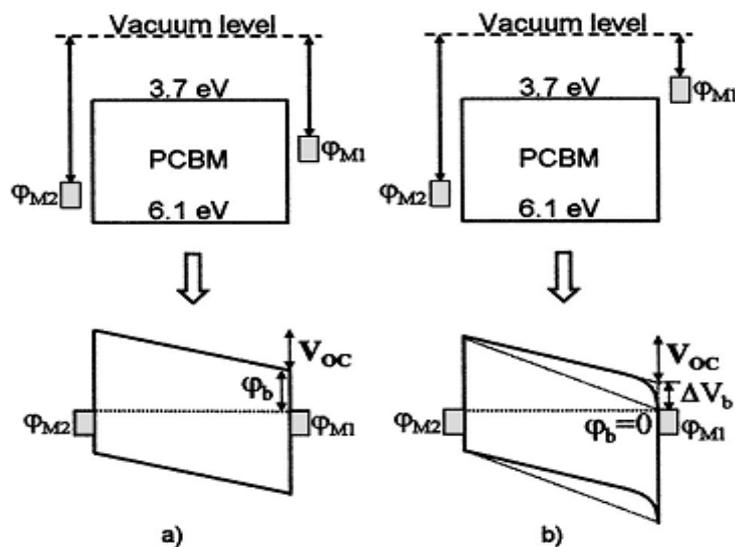
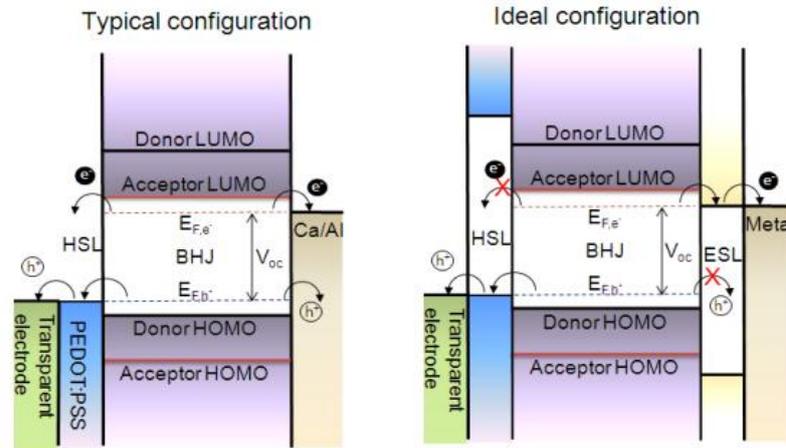


Figure 4-6 : Les diagrammes de bandes d'énergie d'un dispositif de type métal-isolant-métal dans les cas d'un contact (a) non-ohmique et (b) ohmique pour électrons et trous [71].

II.2.2. Formation d'une barrière de charges

La sélectivité des charges aux interfaces des électrodes est une fonction cruciale pour assurer une extraction efficace de celles-ci. Elle peut être réalisée par une barrière d'énergie qui bloque le flot de charges allant dans la direction opposée à leur polarité (les électrons allant vers l'anode ou les trous allant vers la cathode). Les couches interfaciales ayant des bandes d'énergie interdites (ou gap) supposées assez grandes, elles peuvent ainsi servir comme couche de blocage d'exciton ou barrière d'exciton pour éliminer l'extinction des excitons parasites « quenching » à l'interface métal/organique. La figure 4-7 illustre la fonction de barrière et transport de charges de ces couches interfaciales [72]. En outre, certaines couches interfaciales permettent également le transport sélectif aussi bien des électrons que des trous, tels que les couches transport d'électrons avec des propriétés de blocage de trous. Inversement, on parlera de couches transport de trous avec des propriétés de

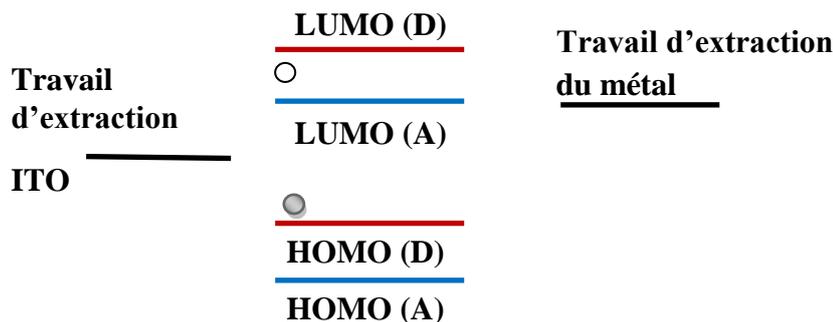
bloqueur d'électrons. Ces couches interfaciales peuvent significativement améliorer la sélectivité des charges au niveau de l'électrode. Elles sont déjà largement implémentées dans les dispositifs de type LEDs organiques (OLEDs).



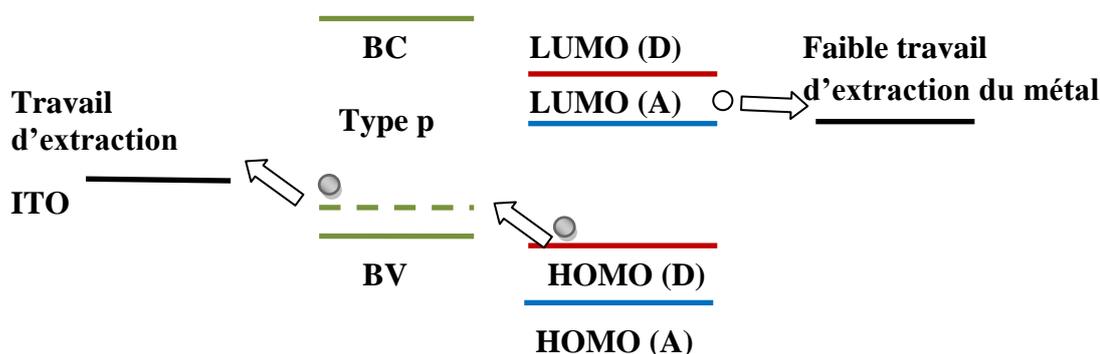
II.2.3. Détermination de la polarité du dispositif

Si on prend le cas d'une électrode transparente en ITO, on notera que cette dernière est en principe capable de collecter aussi bien les électrons que les trous puisque son travail d'extraction (entre 4.5 et 4.7 eV) se situe entre le niveau HOMO et LUMO des matériaux communément employés dans le photovoltaïque organique. En conséquence, la polarité de l'ITO peut être modifiée pour collecter de manière efficace aussi bien les électrons que les trous en appliquant des couches fonctionnelles d'interface ayant différents types de travail d'extraction [73]. La polarité du dispositif est ainsi contrôlée par les positions relatives des couches fonctionnelles d'interface avec divers types de travaux d'extraction, sans tenir compte des électrodes conductrices, comme le montre la figure 4-8. Les métaux de différents travaux d'extraction peuvent être employés aussi bien comme cathode que comme anode via des couches appropriées d'interfaces sélectives. L'adaptabilité de l'ITO établit le fondement de la structure inverse de la cellule photovoltaïque organique, laquelle montre l'avantage d'améliorer la durée de vie.

a) sans couche interfaciale



b) Avec couche interfaciale de type p



c) Avec couche interfaciale de type n

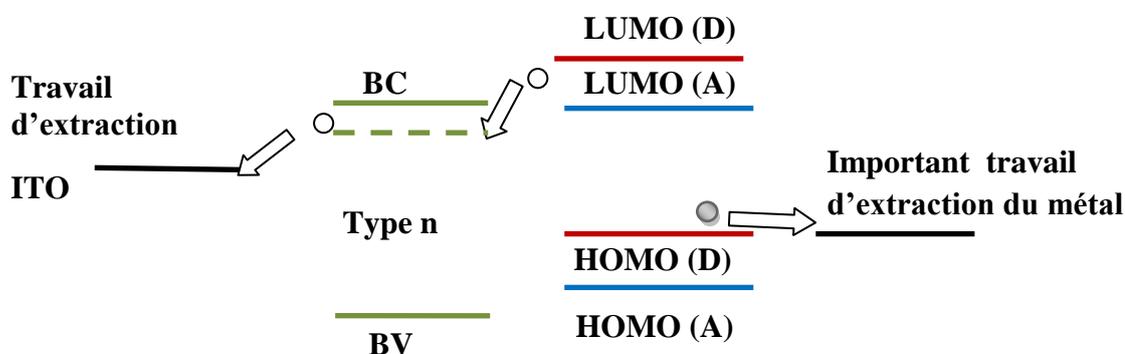


Figure 4-8 : La polarité de dispositif en utilisant les couches interfaciales.

II.2.4. Protection contre une réaction chimique ou physique

Un effet néfaste de la diffusion des ions du métal à l'intérieur de la couche active, se traduit par le courant de fuite qui peut en résulter. La réaction chimique à l'interface métal/organique peut aussi faire rapidement varier les propriétés de ce contact en formant des barrières énergétiques sous forme de dipôle et des états de défaut qui fixent le niveau de Fermi. Le « kink/hump » ou la forme en S (S-shape) observé dans certaines courbes de densité de courant-tension (J-V) est supposé se produire à partir des barrières de charges

inhérentes aux couches interfaciales intégrées [74]. Par conséquent, une couche tampon inerte qui prévient contre la diffusion et la réaction à cette interface est souhaitable, pour améliorer d'une part, le facteur de forme et d'autre part, le rendement de la cellule. C'est le rôle des couches interfaciales de prévenir de telles réactions chimiques ou physiques qui peuvent se produire entre la couche active et le métal des électrodes.

II.2.5. Rôle de l'espaceur optique « l'optical spacer »

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 diminue 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 4-9 [75]. Les espaceurs optiques s'avèrent plus efficaces avec des couches actives de faible épaisseur car limitées par la faible mobilité de charges et peu utiles pour des films plus épais. Les couches interfaciales peuvent donc avoir une action directe sur les photocourants générés dans les cellules photovoltaïques organiques. La figure 4-9 montre l'effet de la couche de TiO_x sur la caractéristique $J(v)$ de la cellule verre/ITO/PEDOT/couche active/espaceur optique/Al, le J_{cc} passe de 7.5 mA/cm^2 sans couche de TiO_x à 11 mA/cm^2 et la V_{co} de 0.48 à 0.6 eV .

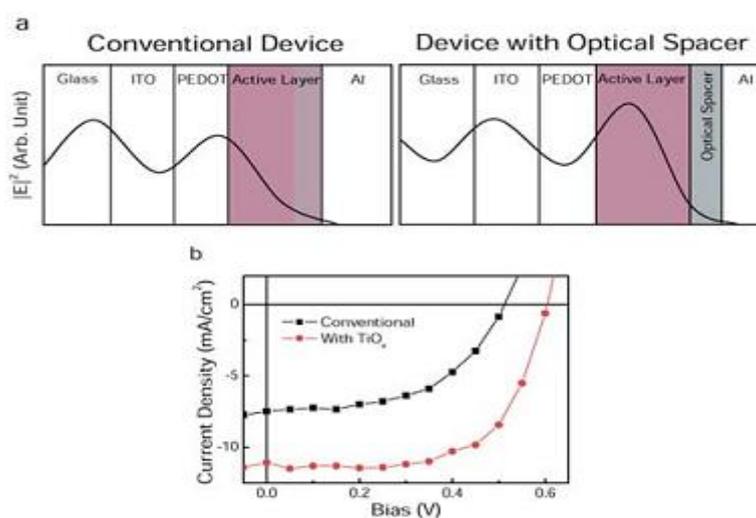


Figure 4-9 : Effet de l'espaceur optique dans les performances J-V de cellules photovoltaïques organiques à structure conventionnelle. (a) Représentation schématique de la distribution spatiale du

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 [75].

II.2.6. Modification des propriétés de surface

Selon les conditions de fabrication, les couches interfaciales peuvent avoir un rôle important dans la morphologie des couches actives des cellules photovoltaïques organiques. On observe par exemple, les effets de décomposition spinodale à la surface durant le dépôt par spin-coating des matériaux photoactifs des cellules. En modifiant la propriété de surface du substrat avec des matériaux tels que les mono-couches auto-assemblées (SAMs), on peut ainsi modifier la préférence moléculaire et l'organisation à l'interface organique/substrat et affecter ses propriétés de contact. Ces modifications vont avoir des conséquences sur la hauteur des barrières d'énergie, sur la disponibilité des sites de transfert de charges (available charge Transfer sites), de même que sur la morphologie des phases de ségrégation verticale des cellules organiques [76]. La ségrégation verticale et le rôle des couches interfaciales dans ces effets sont d'ailleurs de plus en plus étudiés dans le domaine du photovoltaïque organique. Ils font maintenant partie intégrante de toutes les études dans ce domaine.

II.3. Contrôle des morphologies aux interfaces organiques/inorganiques

II.3.1. Phénomène de ségrégation verticale

Le P3HT a une tendance naturelle à s'auto-organiser, phénomène qui peut être stimulé en augmentant sa mobilité moléculaire. De plus, le P3HT tout comme le PCBM, a tendance à se cristalliser ce qui signifie que la morphologie finale de la couche active peut être contrôlée en faisant varier les conditions de procédés et/ou en utilisant des traitements conséquents. De nombreux moyens de contrôle des morphologies des couches actives ont été développés, ceux-ci incluant à la fois les procédures de dépôt et de post-dépôt. Par exemple, on peut utiliser un solvant approprié, sécher lentement le film déposé par spin-coating, fusionner les bicouches, effectuer des recuits par traitement thermique des couches actives des cellules photovoltaïques organiques. Ces différents protocoles de fabrication tendent à favoriser la formation d'une phase de ségrégation verticale des domaines cristallins de P3HT et de PCBM, ce qui mène dans tous les cas à l'amélioration des performances du dispositif photovoltaïque.

Comme le suggère de récentes études, la distribution du P3HT et du PCBM dans la couche active peut être influencée par la différence d'énergie de surface entre les nombreux éléments de la cellule [77]. Le PCBM, par exemple, possède une énergie de surface supérieure à celle du P3HT et il est, par conséquent, favorablement compatible avec la couche hydrophile du PEDOT:PSS en absence de tout traitement extérieur, comme les recuits thermiques ou chimiques. Ceci suggère que la distribution des composants du mélange P3HT:PCBM, fabriqué sans recuit, ne favorise pas la sélection des charges transportées dans les cellules PVOs. En effet, si la surface à l'interface avec l'anode (PEDOT:PSS) est relativement riche en PCBM, ce ne sera pas le cas à l'interface avec la cathode (Al) qui à l'inverse s'avère être une région pauvre en PCBM, comme le montre la figure 4-10.

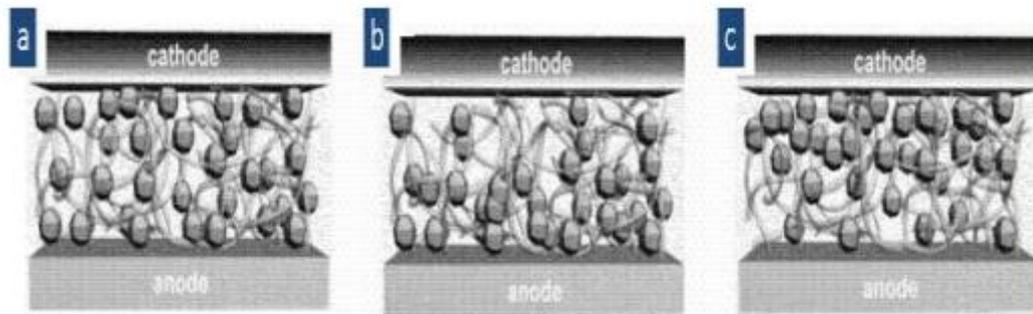


Figure 4-10 : La ségrégation de phase verticale des éléments P3HT:PCBM vus en coupe transverse (a) distribution homogène, (b) distribution riche en PCBM près de l'anode de la cellule PVO, (c) distribution riche en PCBM près de la cathode de la cellule OPV [77].

III. Les matériaux pour les électrodes et les couches interfaciales

Les matériaux que nous allons introduire dans cette section peuvent être utilisés soit comme matériaux pour électrodes, soit comme matériaux pour couches interfaciales. Les autres matériaux, dont par exemple la conductivité n'est pas suffisante, sont uniquement des matériaux pour couches interfaciales. Nous étudierons les matériaux les plus en vue, que nous classerons ainsi :

- les métaux ou couches conductrices
- les semi-conducteurs ou couches semi-conductrices
- les couches dipôles d'interface
- les matériaux cathodiques (type n) et anodique (type p).

III.1. Les matériaux pour les électrodes

III.1.1. Les métaux pour la cathode

L'efficacité et le meilleur rendement des cellules solaires sont liés aux choix des métaux pour l'électrode négative à faible travail d'extraction, qui sont les plus utilisées comme cathodes pour les dispositifs organiques. Les métaux peuvent être thermiquement évaporés pour former des couches optiques qui seront utilisées comme électrodes et couches interfaciales. Les métaux les plus employés pour constituer les électrodes appliquées aux cellules photovoltaïques organiques sont l'aluminium (Al), l'argent (Ag) et l'or (Au). Ces matériaux sont généralement interfacés avec d'autres métaux pour créer des dipôles à l'interface électrode/couche organique, tels que le calcium (Al/Ca et Ag/Ca), le magnésium (Al/Mg) et le titane (Au/Ti). Une combinaison d'un métal ayant un travail d'extraction faible avec des métaux tels que Ag et Al est une façon assez commune de diminuer le travail d'extraction de l'électrode et de prévenir la diffusion des atomes Ag et Al dans la couche photoactive des dispositifs. Dans une étude récente, les électrodes bicouches à bas travail de sortie tels que Ba/Al et Ca/Al montrent des meilleures performances du dispositif comparant aux dispositifs avec des électrodes à haut travail de sortie (Tableau 4-1) [78].

électrode	Travail de sortie (eV)	V_{co} (meV)	J_{cc} (mA/cm²)	FF (%)	PCE (%)
Ag	4.26	403	9.04	36.6	0.36
Al	4.28	420	10.02	38.2	0.41
Mg :Ag/Ag	3.66	565	10.30	50.5	0.75
LiF/Al	2.9	580	10.42	57.3	0.89
Ca/Al	2.87	601	10.42	60.6	0.96
Ba/Al	2.7	600	10.47	62.2	1

Tableau 4-1 : Caractéristiques détaillées courant-tension densité (J-V) pour divers électrodes supérieures [78].

Le travail d'extraction des métaux s'étale de 5.1 eV pour Au à 2.7 eV pour Ba. La figure 4-11 illustre les caractéristiques photovoltaïques (V_{co}, FF, PCE) obtenues dans le cas de structure conventionnelle de cellule photovoltaïque organique à partir de différentes électrodes métalliques et de leur interface employée comme cathode. On note que les métaux

Al et Ag, employés seuls, ont les performances des cellules photovoltaïques organiques les plus basses. En interfaçant ces matériaux avec les métaux Mg, Ca, Ba et LiF, les performances des dispositifs sont nettement améliorées en diminuant le travail d'extraction de la cathode, protégeant la couche active de la diffusion de Al et Ag et en servant de bloqueur de charges. Ces métaux d'interface ont aussi la propriété de doper la couche active par des charges de type n. Ceci est possible quand le travail d'extraction du métal est plus petit que le niveau d'énergie LUMO de la couche active [79].

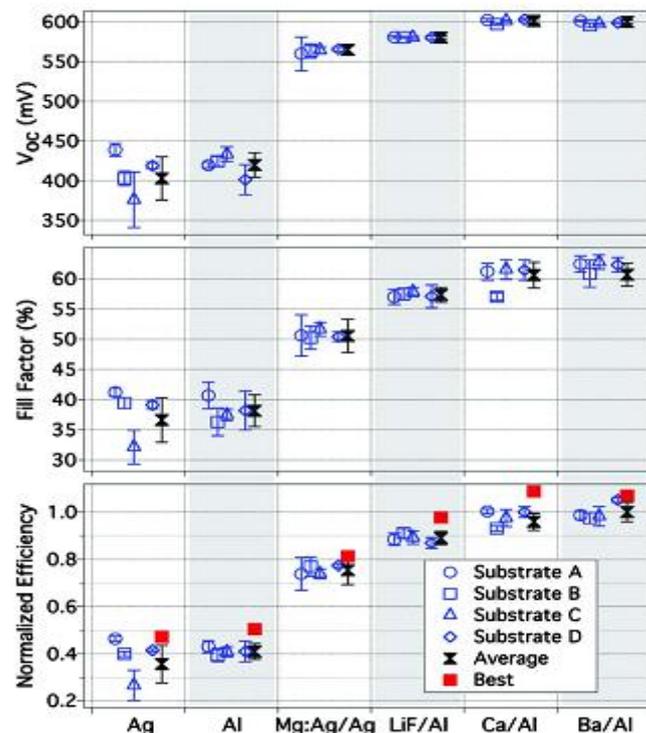


Figure 4-11 : Les caractéristiques photovoltaïques (V_{oc} , FF, PCE) obtenues dans le cas de structure conventionnelle de cellules photovoltaïques organiques à partir de différents métaux d'électrode et/ou de leur interface employés comme cathode [79].

III.1.2. Les oxydes conducteurs transparents TCOs pour l'anode

L'efficacité des cellules solaires organiques est liée respectivement aux choix de l'anode transparente, les matériaux d'anode les plus utilisées dans ces dispositifs, sont l'oxyde d'indium dopé d'étain (ITO), l'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO). Pour une application en photovoltaïque, ces TCOs (Transparent Conducting Oxyde) doivent présenter une conductivité électrique élevée et une faible absorption optique. Cependant, l'augmentation de la transparence est corrélée avec une augmentation de la résistivité des oxydes métalliques, et un compromis satisfaisant doit être trouvé entre ces deux

Chapitre IV : Effet des couches interfaciales sur les cellules solaires organiques

paramètres [80]. Les caractéristiques physiques de ces oxydes, sont données dans le tableau 4-2. Les TCOs choisis doivent pouvoir résister à des traitements thermiques pour faire des bonnes gravures et du nettoyage, cela sans changement notable de ses propriétés physiques et électriques. L'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO), couramment utilisé en optoélectronique organique, ne satisfait pas à ces différentes contraintes, en raison d'une faible stabilité thermique de sa conductivité. Par contre l'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) est beaucoup plus stable jusqu'à des températures légèrement supérieures (450°C).

TCO	Transmission (%)	Conductivité (Ωcm) ⁻¹	Mobilité carrés ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$)	Densité carré (cm) ⁻³	La surface (nm)
ITO	93.5	2.5×10^3	16.2	1.3×10^{21}	0.8
FTO	84	2.3×10^3	10.7	1.35×10^{21}	5.15

Tableau 4-2 : Caractéristiques physiques des deux types de cathodes utilisées [81].

Ziyang Hu et al[82] ont élaborés deux dispositifs à base des deux oxyde ITO et FTO et une comparaison des dispositifs est illustrée, pour des cellules solaires à base de P3HT:PCBM, le meilleur rendement est observé avec les cellule en FTO comme anode qui est de 4.41%, comparé à 4,25% pour la cellule a base d'anode ITO, leur résultats montre que l'anode en FTO permet les meilleurs performances pour les cellules solaires organiques. Les paramètres photovoltaïques de la cellule (A) FTO/PEDOT:PSS /P3HT:PCB/LiF/Al et la cellule (B) ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al sous illumination 100 mW/cm² sont illustrés dans le tableau 4-3 et leurs caractéristiques J(V) sont montrées à la figure 4-12.

Cellule	Anode	PCE (%)	V _{co} (v)	FF (%)	J _{cc} (mA cm ⁻²)	R _s (Ωcm^2)
A	FTO	4.41	0.59	0.69	10.80	1.65
B	ITO	4.25	0.59	0.69	10.49	1.45

Tableau 4-3 : Paramètres photovoltaïques des OPVs fabriquées avec anode en FTO et ITO [82].

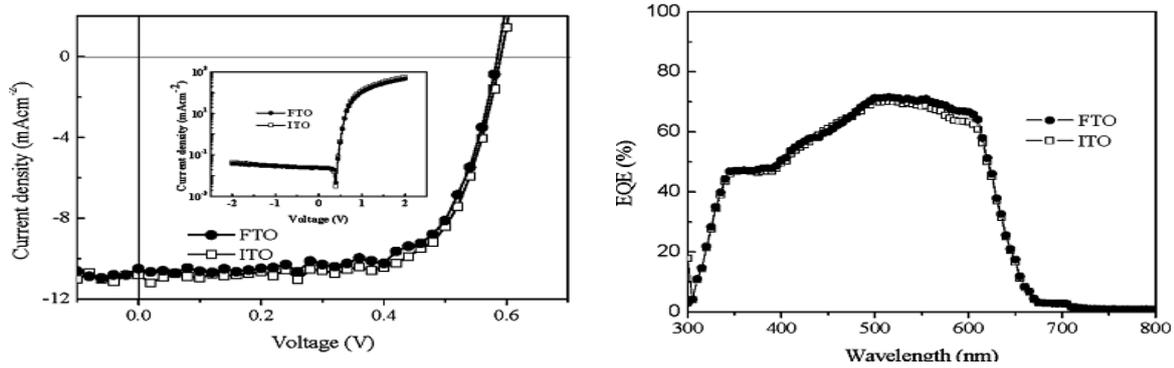


Figure 4-12 : Les caractéristiques $J(v)$ des cellules FTO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al et ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al dans les conditions AM 1.5 et les caractéristiques EQE des OPVs à FTO et ITO[82].

III.2. Matériaux semi-conducteur pour couche interfaciales

De nombreux matériaux semi-conducteurs ont déjà prouvé leur efficacité comme matériaux d'interface dans le domaine du photovoltaïque organique. Nous distinguerons deux types de semi-conducteurs :

- les semi-conducteurs organiques dont le plus connu est le PEDOT: PSS
- les semi-conducteurs inorganiques de types oxyde métallique, les plus employés sont (WO_3 , MoO_3 , ZnO et $TiOx$).

III.2.1. Les semi-conducteurs organiques

Les matériaux de couches interfaciales de type p sont des matériaux pour le transport des trous, lesquels peuvent être dopés p. Les matériaux de couches interfaciales de type-n sont les matériaux de transports d'électrons, lesquels peuvent être dopés n. Les petites molécules ont l'avantage que les matériaux polymères et les dopants peuvent être co-évaporés. On pourra se référer à l'article de Walzer et al [83] sur les matériaux organiques dopés appliqués dans le domaine des OLEDs et ceux des petites molécules dans celui du photovoltaïque organique.

III.2.1.1. Semi-conducteurs organiques de type p

Le polymère poly (3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) dopé par le poly (styrene sulfonate) (PSS) est l'un des matériaux organiques les plus utilisés, dans le domaine de l'électronique organique, pour les couches interfaciales de type p ou encore comme matériau d'électrode transparente. L'utilisation du PEDOT:PSS comme couche interfaciale de type p dans les cellules photovoltaïques organiques va permettre de modifier ces dispositifs en :

- améliorant la sélectivité de l'anode
- réduisant la rugosité du substrat où s'applique la solution (lissage de la morphologie de surface de l'électrode anodique, généralement à base d'ITO)
- modifiant le travail d'extraction de l'électrode anodique.

On notera que si le PEDOT:PSS est devenu le semi-conducteur organique de référence pour les couches interfaciales de type p appliquées au photovoltaïque organique, d'autres matériaux de ce type ont également permis d'obtenir des performances comparables, tels que le polyaniline (PANI) et plus récemment le sulfoné poly(diphénylamine) et le polyaniline-poly(styrene sulfonate) (PANI-PSS).

La figure 4-13 résume les paramètres (J_{cc} , V_{co} , FF et PCE) obtenus pour une structure conventionnelle de cellule photovoltaïque organique de structure ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al selon plusieurs épaisseurs de PEDOT:PSS appliqué comme couche interfaciale de type p [84]. Tous les paramètres de ces dispositifs montrent une nette amélioration quand le PEDOT:PSS est utilisé. On note également que du fait des bonnes propriétés de transparence et de conductivité, le PEDOT:PSS peut jouer le rôle d'espaceur optique et influencer les performances des cellules.

Un des désavantages majeurs du PEDOT:PSS est son acidité intrinsèque, laquelle peut causer la dégradation de l'intérieur d'une cellule photovoltaïque organique. L'interface ITO/PEDOT:PSS étudiée par spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (Rutherford Backscattering Spectroscopy) RBS montre que le PEDOT:PSS grave l'ITO. Le recuit et la conservation dans l'air des échantillons augmentaient la concentration d'indium à l'intérieur du PEDOT:PSS. Ces résultats tendent à limiter l'expansion du PEDOT:PSS comme matériau de couches interfaciales anodiques pour les cellules photovoltaïques organiques.

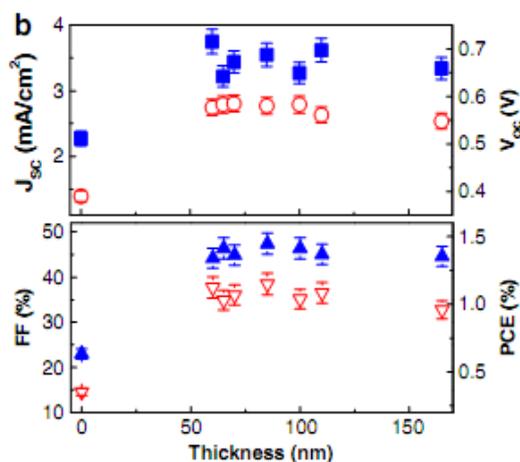


Figure 4-13 : Les performance J_{sc} (carré), V_{oc} (cercle), FF (triangle) et PCE (triangle inverse) en fonction de l'épaisseur de la couche de PEDOT:PSS [84].

III.2.1.2. Semi-conducteurs organiques de type n

Pourtant, très utilisés dans le domaine de l'électronique organique et plus spécifiquement des dispositifs OLEDs, les semi-conducteurs organiques de type n sont encore que très faiblement employés dans l'élaboration de cellules photovoltaïques organiques. Nous assistons cependant à un intérêt croissant pour ce type de matériaux avec l'expansion des matériaux photoactifs à petites molécules dans le domaine solaire. Les matériaux organiques de type n comme Bathophenanthroline (BPhen), bathocuproine (BCP) et les fullerènes C60 sont de bons matériaux transporteurs d'électrons et bloqueurs de trous utilisés dans les cellules solaire organiques comme couches interfaciales de type n.

Dans leurs travaux K. Kawano et C. Adachi [85] ont démontré l'efficacité d'insertion d'une couche interfaciale cathodique organique de type n C60 à différentes épaisseurs avec la couche LiF dans la cellule à structure ITO/PEDOT:PSS/P3HT: PCBM/X avec X est Al, LiF/Al, C60 (1nm)/LiF/Al, C60 (3nm)/LiF/Al et C60 (5nm)/LiF/Al sous illumination 100 mW cm⁻² Avec un simulateur AM1.5. La durée de vie des cellules solaires organiques est améliorée avec l'insertion de la couche C60/LiF entre la couche active et la cathode en Al, l'insertion d'une épaisseur de 3 nm de C60 avec 0.5 nm de LiF forme un contact ohmique entre la couche active et la cathode et réduit la dégradation de la cellule. Les paramètres photovoltaïques de ces cellules sont illustrés dans tableau 4-4.

cathode	V_{co} (v)	J_{cc} (mA/cm²)	FF (%)	PCE (%)
Al	0.59	8.1	56	2.7
LiF/Al	0.57	7.7	61	2.7
C60(1nm)LiF/Al	0.59	7.3	57	2.4
C60(3nm)LiF/Al	0.59	7.4	60	2.6
C60(5nm)LiF/Al	0.59	7.4	63	2.7

Tableau 4-4 : Les performances des cellules à différentes couches interfaciales cathodiques [85].

III.3.2. Les semi-conducteurs inorganiques

Dans le cas des semi-conducteurs inorganiques, on étudiera les métaux oxydés. Le type du matériau oxydé dépend de la position de sa bande de valence et de sa bande de conduction. Comme ces matériaux doivent être interfacés avec la couche organique des cellules, nous devons appliquer deux principes selon le type n ou type p du semi-conducteur :

- pour un métal oxydé de type n, les électrons se déplacent du niveau LUMO de l'accepteur de la couche photoactive (PCBM) à la bande de conduction du semi-conducteur
- pour un métal oxydé de type p, la bande de valence du semi-conducteur doit correspondre au niveau HOMO du donneur de la couche photoactive (P3HT).

III.3.2.1. Les semi-conducteurs inorganiques de type p

L'exploitation des matériaux semi-conducteurs inorganiques de type p comme couches interfaciales pour le remplacement du PEDOT: PSS dans les structures conventionnelles de cellules photovoltaïques organiques. Les matériaux inorganiques peuvent être la solution pour atteindre une bonne stabilité des cellules. Quatre oxydes métalliques de type p, ayant une bonne transparence et une bande de valence correspondante au niveau HOMO du P3HT se sont imposés comme les principaux matériaux d'interface anodique appliqués aux cellules photovoltaïques organiques. Il s'agit de l'oxyde de tungstène (WO₃), l'oxyde de nickel (NiO), l'oxyde de vanadium (V₂O₅) et l'oxyde de molybdène (MoO₃). Le travail d'extraction de chacun de ces matériaux est repris dans la figure 4-14, et comparé au niveau d'énergie des éléments P3HT et PCBM de la couche active des cellules.

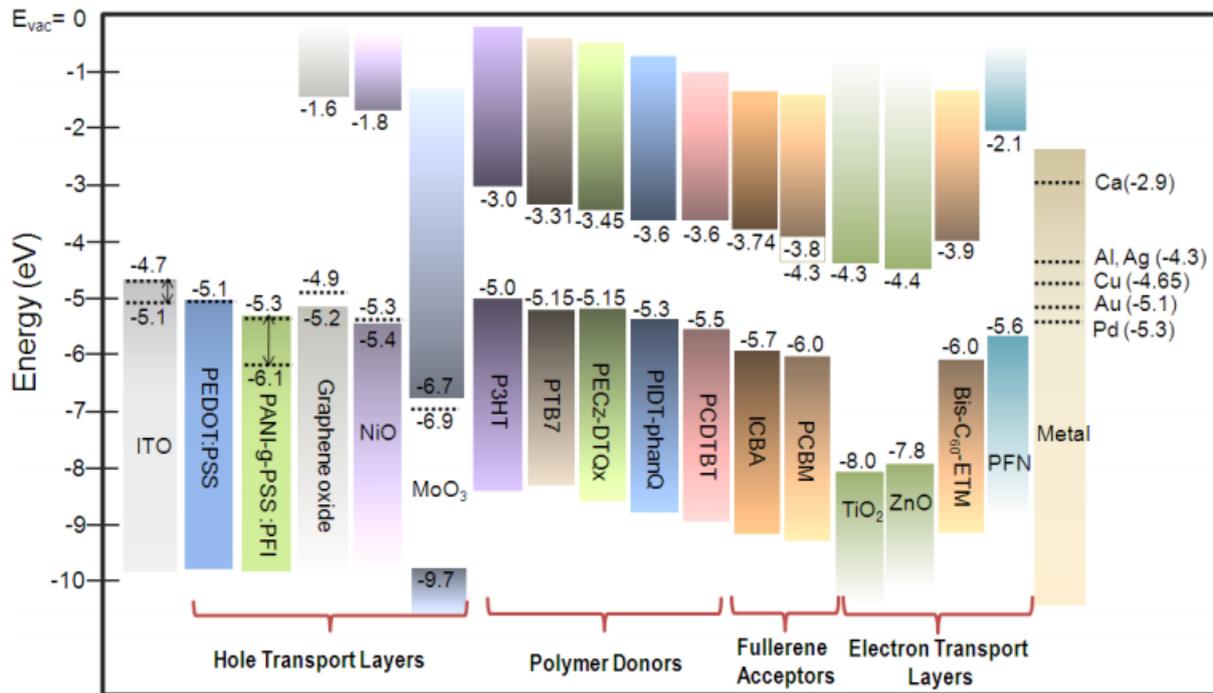


Figure 4-14: Les gaps et niveaux d'énergie de quelques uns des principaux dispositifs photovoltaïques récemment développés, incluant les électrodes transparentes, les matériaux sélectifs au passage des trous ou électrons, les polymères donneurs, fullerènes accepteurs et les électrodes métalliques. Les lignes en pointillées correspondent aux travaux de sortie de ces matériaux [86].

Une synthèse des résultats d'exploitation de V_2O_5 et MoO_3 dans le photovoltaïque organique est effectuée par Shrotriya et al [67]. Plusieurs cellules intégrant des couches minces de différentes épaisseurs de ces matériaux ont été étudiées et comparées avec des cellules de référence à base de couches classique de PEDOT:PSS. Ces résultats sont présentés dans le tableau 4-5 pour les cellules à structure ITO/X/P3HT : PCBM/Ca, où X présente les différentes couches interfaciales anodiques. On observe ainsi une nette amélioration des caractéristiques photovoltaïques (J_{cc} , V_{co} , FF et PCE) dans toutes les cellules contenant des oxydes métalliques d'épaisseurs choisies par rapport à une cellule élaborée à partir de l'électrode ITO seule. En comparaison avec la couche d'interface de PEDOT:PSS sur ITO, les auteurs ont dépassé les performances de ces cellules en optimisant l'épaisseur des couches interfaciales à base d'oxydes métalliques, soit 3 nm pour le V_2O_5 et 5 nm pour le MoO_3 . Ces résultats ont été confirmés dans le cas de structures conventionnelles en exploitant également le WO_3 et le NiO comme matériaux d'interface anodique des cellules photovoltaïques organiques. Plus récemment, on retrouve ces matériaux dans l'exploitation de structures inverses des cellules photovoltaïques. Parmi ces matériaux, le MoO_3 semble s'imposer aujourd'hui comme le semi-conducteur de type p permettant d'atteindre les meilleures

performances de ce type de dispositifs. On observe cette tendance également dans la synthèse présentée dans le tableau 4-5.

Anode	Jcc (mA/cm²)	Vco(V)	FF (%)	PCE(%)
ITO	7.82	0.49	51.1	1.96
ITO/PEDOT :PSS	8.95	0.59	59.6	3.18
ITO/V ₂ O ₅ (1nm)	8.86	0.59	47.5	2.48
ITO/V₂O₅(3nm)	8.83	0.59	59.1	3.10
ITO/V ₂ O ₅ (5nm)	8.54	0.59	57.2	2.88
ITO/V ₂ O ₅ (10nm)	8.16	0.59	57.9	2.79
ITO/MoO ₃ (1nm)	8.75	0.53	42.3	1.98
ITO/MoO ₃ (3nm)	8.86	0.59	58.3	3.06
ITO/MoO₃(5nm)	8.94	0.60	61.9	3.33
ITO/MoO ₃ (10nm)	8.73	0.60	59.8	3.13
ITO/MoO ₃ (20nm)	8.19	0.58	59.9	2.86

Tableau 4-5 : Exemples de couches interfaciales anodiques à base de semi-conducteurs inorganiques de type p [67].

III.3.2.2. Les semi-conducteurs inorganiques de type n

Les semi-conducteurs inorganiques de type n ont d'abord été exploités comme couches interfaciales cathodiques supérieures pour les structures conventionnelles de cellules photovoltaïques organiques où leurs rôles étaient multiples. Plus récemment, avec la prépondérance des structures inverses, ces matériaux se sont imposés avec succès comme couches interfaciales cathodiques. Deux métaux oxydés sont généralement choisis comme semi-conducteurs inorganiques de type n pour leurs propriétés de transparence dans le spectre de la lumière visible et pour la bonne adéquation de leur bande de conduction avec le niveau LUMO du PCBM, il s'agit du dioxyde de titane (TiO₂) et de l'oxyde de zinc (ZnO). Le travail d'extraction de chacun de ces matériaux est repris dans la figure 4-14, en les comparant au niveau d'énergie des éléments P3HT et PCBM de la couche actives des cellules.

Les caractéristiques comparatives des cellules photovoltaïques organiques à structure inverse basées sur deux couches interfaciales cathodiques : oxydes de titane amorphe (TiOx) et anatase (TiO₂) sont présentées sur la figure 4-15 [87]. Sous illumination, le rendement (PCE) de la cellule employant le TiO₂ (2.48 %) est supérieur à celui avec le TiOx (2.13 %), ce qui peut être interprété par la différence de densité de charges entre les deux matériaux.

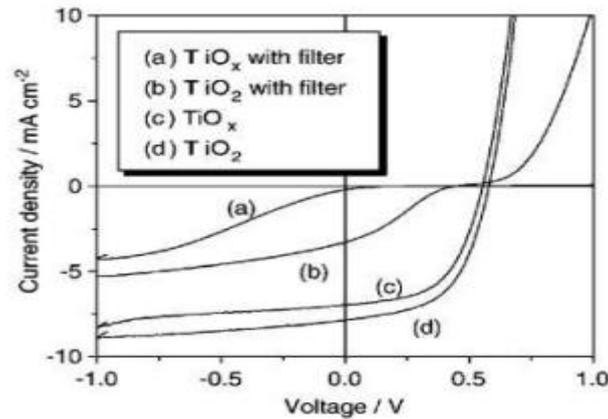


Figure 4-15 : Caractéristiques comparatives de cellules photovoltaïques organiques à structure inverse basées sur deux couches interfaciales cathodiques : oxydes de Titane amorphe (TiO_x) et anatase (TiO_2) [87].

Des résultats comparables ont été obtenus avec l'exploitation du ZnO dans des conditions similaires. Y. Ka et al [88] ont élaborés des cellules solaires organiques inverses à base de P3HT : PCBM avec une couche sélective d'électrons ZnO déposé par spin coating dans une solution aqueuse de complexe ammine-hydroxo zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_x$ et ont démonté l'effet des traitements thermiques à différentes températures. Les caractéristiques comparatives des cellules photovoltaïques organiques à structure inverse sont illustrées par la figure 4-16. Le rendement (PCE) de la cellule employant avec une couche sélective d'électrons ZnO est (3.6 %) à traitement thermique de 80 à 150 °C.

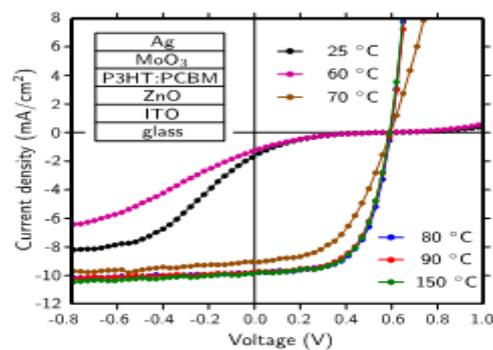


Figure 4-16 : Caractéristiques $J(v)$ des cellules solaires inverses avec une couche sélective d'électrons ZnO sous simulation AM1.5. La couche ZnO, avec traitement thermique à différentes températures [88].

III.3. Les dipôles

La modification du travail d'extraction de l'électrode par une couche de dipôle est une voie alternative pour générer l'interface requise et pour former un contact ohmique. Le traitement de surface du matériau de l'électrode par une couche de dipôle peut entraîner la modification du travail d'extraction de l'électrode à travers la formation d'un dipôle en surface. L'arrangement des molécules et des charges résulte d'un changement du travail d'extraction. Un traitement acide entraîne la protonation (ajout d'un proton à un atome ou à une molécule) de la surface d'ITO et un dipôle interfacial s'écartant de l'électrode est formée avec les anions (ion ayant gagné un ou plusieurs électrons) portant une ou plusieurs charges électriques négatives ce qui mène à l'augmentation du travail d'extraction de l'électrode. A la différence, un traitement à l'aide d'une base forme un dipôle interfacial se rapprochant de l'électrode ce qui entraîne la réduction du travail d'extraction de cette dernière. Un grand nombre de contre-ion résulte dans une plus grande surface de dipôle et ainsi change le travail d'extraction plus efficacement. La figure 4-17 illustre le simple cas d'un traitement acide et basique du matériau d'une électrode.

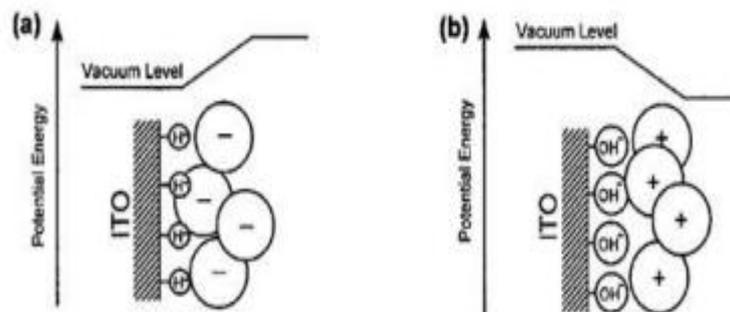


Figure 4-17 : Illustration schématique de l'absorption monocouche d'acide (a) et de bases (b) sur la surface d'une électrode d'ITO.

III.3. 1. Les monocouches auto-assemblées (ou SAM)

Dans l'élaboration de cellules photovoltaïques organiques, l'ajustement de la hauteur de la barrière d'énergie peut être obtenu par la modification du travail d'extraction de l'électrode, en utilisant des monocouches auto-assemblées (self-assembly monolayers ou SAM) en appliquant l'empilement suivant : électrode/SAM/couche photoactive. L'intensité et la direction du dipôle détermine le travail d'extraction résultant du substrat modifié par la SAM à l'interface. En ajustant la barrière d'énergie, il en résulte des améliorations dans les performances du dispositif. De nombreux groupes de chercheurs se sont penchés sur l'impact des différentes variétés de SAMs sur le travail d'extraction des électrodes, aussi bien aux

interfaces électrode/SAM et SAM/couche active, sur les performances des dispositifs solaires organiques [89]. Nous prendrons comme exemple les travaux de Yip et al [90] qui ont étudié la modification de l'interface supérieure d'une structure conventionnelle type ZnO/électrode (Al) à partir d'une série de SAMs de type BA-X (para-substituted benzoic acid) avec des dipôles négatifs ($-\text{OCH}_3$, $-\text{CH}_3$, $-\text{H}$) et positifs ($-\text{SH}$, $-\text{CF}_3$, $-\text{CN}$). Le tableau 4-6 résume l'ensemble des résultats obtenus sur un dispositif photovoltaïque organique de type : ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/ZnO/BA-X(SAM)/Al.

Les SAMs avec un dipôle négatif augmentent le niveau de la barrière d'énergie entre ZnO et l'électrode d'Al, ce qui entraîne une diminution des performances des dispositifs. Les SAMs avec un dipôle positif montrent un effet positif sur les performances photovoltaïques avec un PCE passant de 3.16 % pour une structure sans SAMs (ZnO/Al) à 4.21 % pour une interface SAMs de type BA- OCH_3 /Al [90]. Ces résultats confirment les niveaux d'intensité du dipôle, puisque le dipôle ayant l'intensité la plus élevée permet d'atteindre des meilleures performances photovoltaïques. Ainsi, les auteurs de cette étude ont montré que l'emploi des SAMs permettait de faire varier les propriétés des électrodes métalliques de façon appropriée pour l'élaboration de cellules photovoltaïques organiques.

Configuration de la cathode	V _{co} (v)	J _{cc} (mA cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)	R _p (Ω cm ²)	R _s (Ω cm ²)
ZnO/BA- OCH_3 /Al	0.65	11.61	0.55	4.21	648.8	1.5
ZnO/BA- CH_3 /Al	0.64	11.63	0.49	3.63	438.0	2.1
ZnO/BA-H/Al	0.64	11.46	0.48	3.48	583.3	2.2
ZnO/Al	0.6	11.29	0.47	3.16	392.5	3.1
ZnO/BA-SH/Al	0.45	10.44	0.42	1.95	184.7	13.3
ZnO/BA- CF_3 /Al	0.3	8.97	0.31	0.84	64.1	24.2
ZnO/BA-CN/Al	0.27	8.15	28	0.62	47.2	14.4

Tableau 4-6 : Résumé des performances photovoltaïques d'un dispositif ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/ZnO/BA-X(SAM)/Al élaboré à partir de différentes variétés de SAMs à base de BA-X [90].

III.3. 2. Les sels métalliques

L'utilisation de sels métalliques comme couches interfaciales métal/organique a longtemps été l'une des approches vue dans l'élaboration de cellules photovoltaïques organiques avec des matériaux comme le fluorure de lithium (LiF) et le Cesium Carbonate (Cs_2CO_3). Autres sels métalliques les plus utilisées le Cesium de Fer (CsF), Calcium Fluoride (CaF_2), Magnesium Fluoride (MgF_2), Sodium Fluoride (NaF) et Potassium Fluoride (KF), ont également été signalés à présenter des phénomènes analogues. Une étude comparative entre LiF, NaF, KF a montré que la variation de la densité du courant inverse est causée non seulement par la modification d'interface, mais aussi par la diffusion et le dopage de toute la couche organique, qui dépend de l'épaisseur [91]. La couche NaF a été suggérée comme un alternatif choix en raison de l'épaisseur minimale exigée.

Le Fluorure de Lithium LiF est très utilisé comme couche interfaciale dans les cellules à structures conventionnelles. Cette intégration permet d'améliorer de manière très significative les performances photovoltaïques des dispositifs solaires organiques. Les effets positifs de cette interface sont principalement dus aux propriétés du dopage du matériau donneur par les ions de Li et la modification du travail d'extraction de l'électrode à travers la formation d'un dipôle. Il est suggéré que, si ces effets sont favorables aux performances des dispositifs organiques, ils en limitent également la durée de vie.

C'est ainsi qu'a été introduit un autre matériau de type sel, le Césium (Cs). Ce dernier est connu pour avoir un plus faible taux de diffusion du dopant que le Lithium ce qui augmente la durée de vie des dispositifs organiques. Le Cs est également utilisé pour le matériau Césium carbonate (Cs_2CO_3) qui est une autre couche injection électron son rôle est plutôt polyvalent et insensible à la matière de la cathode (évaporation thermique ou de revêtement par centrifugation de la couche Cs_2CO_3), ainsi que l'utilisation soit Al ou Ag comme électrode, offre des performances comparables. Le produit réel de l'évaporation thermique de Cs_2CO_3 , soit de l'oxyde de césium dopé ou molécules du carbonate de césium, la formation d'un faible travail de sortie de complexe Al-O-Cs lors le dépôt de Al facilite l'extraction d'électrons dans des cellules solaires organiques, insertion d'une couche de 1 nm Cs_2CO_3 entre la couche active et la cathode augmente à la fois les valeurs de V_{CO} et FF. De plus pour ses propriétés de transparence, il est exploité à l'interface avec l'ITO ($\text{ITO}/\text{Cs}_2\text{CO}_3$) pour l'élaboration de cellules photovoltaïques organiques à structure inverse. Outre la transparence, on exploitera avec ce matériau ses propriétés de modification du travail

d'extraction de l'ITO à travers la formation d'un dipôle. La figure 4-18 illustre cette approche [92].

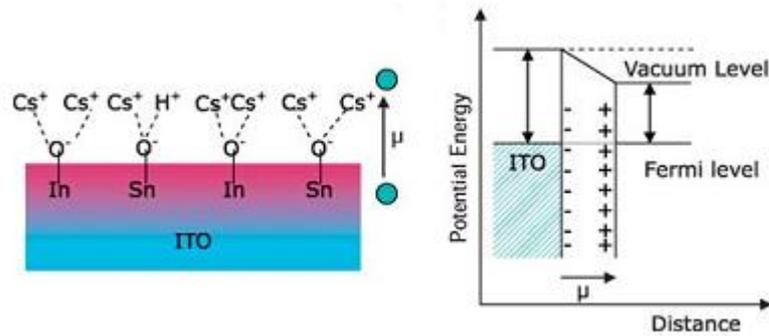


Figure 4-18 : L'interface ITO/Cs₂CO₃ dans l'exploitation d'une cellule photovoltaïque organique : (a) formation du dipôle à l'interface, (b) barrières d'énergie des matériaux [92].

III.4. Les matériaux émergents d'interface

L'oxyde de Graphène (GO) est un autre matériau intéressant qui a montré des résultats prometteurs en tant que couche efficace sélective des trous pour les PVOs. L'oxyde de graphène est un dérivé oxydé de graphène, qui peut être préparé par oxydation chimique du graphite naturellement abondant en grande quantité et à faible coût. La processabilité en solution et ses propriétés électroniques et optiques uniques le rend comme un nanomatériau prometteur pour diverses applications. La largeur de la bande interdite de GO a été mesurée à 3.6 eV, tandis que ses HOMO et LUMO ont été mesurés à 5.2 eV et 1.6 eV respectivement. Le travail d'extraction de GO compris entre 4.9 et 5.1 eV. Les niveaux d'énergie du GO suggèrent qu'il peut transporter des trous et bloquer les électrons. Li et al [93] ont d'abord exploré l'utilisation de GO comme couche sélectives des trous, pour la cellule photovoltaïque organique à base de P3HT:PCBM et ont démontré que les cellules basées sur une fine couche de nanofeuillets de GO (2 nm) pourraient avoir des performances comparables à ceux utilisant une couche de PEDOT:PSS avec les rendements de 3.5% et 3.6% respectivement. Toutefois, les dispositifs avec des films plus épais de GO ont montré des faibles performances en raison de la nature isolante du GO.

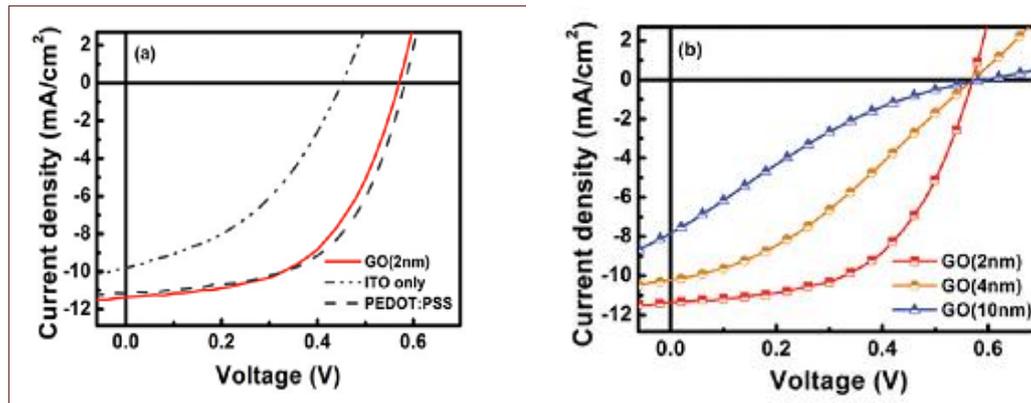


Figure 4-19: La caractéristique J(V) courant tension des cellules solaires sans couche interfaciale anodique, avec la couche PEDOT:PSS de 30 nm, avec la couche GO de 2 nm (a). Les caractéristiques de la cellule ITO/GO/P3HT:PCBM/Al avec différentes épaisseurs de GO(b) [93].

IV. Intégration des couches interfaciales dans les cellules PVOs

L'intégration des couches interfaciales dans les cellules photovoltaïques organiques reste un point très délicat dans leurs élaborations. Pour réaliser la meilleure configuration de ces dispositifs, il s'agit de trouver la bonne combinaison entre : (i) les matériaux (interfaces avec la cathode et l'anode), les structures du dispositif (conventionnelle ou inverse) et les procédés de fabrication (dépôts par voies humides ou sèches).

Il est très difficile d'identifier un seul matériau qui peut simultanément satisfaire à tous les besoins requis. Plusieurs classes de matériaux ont été explorées, ce qui inclut les polymères conducteurs, les métaux oxydes, les matériaux réticulables, les polymères à électrolytes conjugués, les molécules fonctionnelles auto-assemblées et les matériaux à base de graphène. Les concepts et les propriétés interfaciales de ces matériaux à la fois dans le cas de structures conventionnelles et inverses de cellules photovoltaïques organiques seront discutés. Aussi, il sera mis en évidence l'intégration de ces matériaux d'interface avec les hautes performances des polymères à faible gap de conduction et les dérivés fullerènes comme matériaux actifs pour produire des dispositifs photovoltaïques stables et efficaces. Les niveaux d'énergie de ces matériaux actifs et interfaciaux sont présentés sur la figure 4-14.

La synthèse de l'ensemble des matériaux appliqués pour les couches interfaciales est effectuée selon les structures des cellules photovoltaïques organiques. Nous nous aiderons pour ce faire, du travail de synthèse réalisé par Yip et al [90]. Cette étude est basée sur l'élaboration de cellules photovoltaïques organiques à partir d'électrodes transparentes de

type ITO déposées sur des substrats en verre, ce qui reste aujourd'hui encore la configuration la plus employée pour ces dispositifs.

VI.1. Structure conventionnelle

Le tableau 4-7 représente une synthèse des principales caractéristiques connues des cellules photovoltaïques organiques à structure conventionnelle pour différentes configurations de couches interfaciales (anode et cathode).

VI.1.1. Cas des couches interfaciales anodiques

L'un des premiers matériaux appliqués comme couche interfaciale anodique pour les structures conventionnelles est PEDOT:PSS. On notera également que de plus en plus de solutions sont proposées pour remplacer le PEDOT:PSS. Dans les matériaux organiques, le choix s'est porté sur des solutions telles que le PSSA-g-PANI (self-doped, grafted copolymer) et le SPDPA (self-doped conducting polymer, sulfonated poly-(diphenylamine)) dont la conductivité et l'acidité peuvent être mieux contrôlées. Les matériaux transporteur de charges réticulables.

Les matériaux inorganiques à base de métaux oxydés apparaissent comme remplaçant le PEDOT:PSS. Les propriétés optique, électrique et mécanique de ces matériaux les rendent très efficaces dans l'emploi de couches interfaciales anodiques. On les retrouve par exemple dans les semi-conducteurs de type p comme le NiO, V₂O₅, MoO₃ et WO₃. Cependant, leur emploi reste encore à l'état de premières études. Ils pourraient pourtant se déployer avec l'amélioration des techniques de dépôt. A noter l'emploi récent d'oxyde de graphène (GO) comme couche interfaciale anodique pour donner des bonnes performances des cellules photovoltaïques.

VI.1.2. Cas des couches interfaciales cathodiques

Les matériaux Ca et LiF restent les principaux matériaux utilisés dans des couches interfaciales cathodiques entre l'électrode Al et la couche photoactive à base de polymères donneurs. On observe cependant que ces matériaux commencent à être remplacés par des solutions à base d'oxydes métalliques ou semi-conducteur de type n, tels que le TiO_x et le ZnO dont les procédés de dépôt s'améliorent constamment, étant même compatibles avec les techniques de type roll-to-roll.

Configuration anodique	Couche active	Configuration cathodique	V_{co} (V)	J_{cc} (mA/cm²)	FF (%)	PCE (%)	Réf
ITO/PEDOT : PSS	P3HT : PCBM	Ca/Al	0.58	9.68	86	3.83	[94]
ITO/PEDOT : PSS	P3HT : PCBM	Cs ₂ CO ₃ /Al	0.6	10.23	50.7	3.11	[95]
ITO/PEDOT : PSS	P3HT : PCBM	TiO _x /Al	0.6	10.34	52	3.19	[96]
ITO/PEDOT : PSS	P3HT : PCBM	C60/LiF/Al	0.69	7.4	63	2.7	[88]
ITO/PANIgPSS	P3HT : PCBM	Ca/Al	0.59	10.9	62	4	[97]
ITO/V ₂ O ₅	P3HT : PCBM	Al	0.6	9.35	51.9	2.72	[98]
ITO/MoO ₃	P3HT : PCBM	Al	0.57	7.67	66.7	2.92	[99]
ITO/WO ₃	P3HT : PCBM	Ca/Al	0.6	6.5	70	3.1	[100]
ITO/GO	P3HT : PCBM	Al	0.57	11.40	54.3	3.5	[93]
ITO/NiO	P3HT : PCBM	LiF/Al	0.64	11.3	69	5.2	[101]

Tableau 4-7 : Synthèse des principales caractéristiques connues des cellules photovoltaïques organiques à structure conventionnelle dans différentes configurations de couches interfaciales anodiques et cathodique.

VI.2. Structure inverse

Le tableau 4-8 représente une synthèse des principales caractéristiques connues des cellules photovoltaïques organiques à structures inverses pour différentes configurations de couches interfaciales (anode et cathode).

VI.2. 1. Cas des couches interfaciales cathodiques

L'un des premiers matériaux appliqué comme couche interfaciale cathodique dans les cellules photovoltaïques organiques inverses a été le carbonate de césium Cs₂CO₃. Ce matériau s'aligne sur le travail d'extraction d'ITO en réduisant ce dernier de 4,66 eV à 3,06 eV, facilitant ainsi la collecte des électrons au niveau de la cathode. Cependant, les propriétés d'isolant du Cs₂CO limitent sa généralisation comme matériau interfacial cathodique appliqué aux dispositifs photovoltaïques organiques inverses.

Comme observé dans le cas des cellules conventionnelles, le TiO_x et le ZnO prennent de plus en plus l'ascendant sur les autres matériaux dans l'élaboration des couches

interfaciales destinées aux cellules photovoltaïques organiques. Ceci est encore beaucoup plus marqué dans le cas des structures inverses de ces dispositifs. Ces oxydes métalliques ou semi-conducteurs de type n peuvent modifier les électrodes à base d'ITO et ainsi faciliter la collecte des électrons pour une meilleure efficacité des dispositifs photovoltaïques. Cependant, les propriétés de transport de charges des films à base d'oxydes métalliques restent encore fortement dépendantes de la morphologie et de la cristallinité de ces matériaux, ce qui nécessite d'importants efforts de recherche pour développer de nouvelles méthodes de dépôt de couches minces et améliorer ces propriétés propres aux TiOx et ZnO. Le rôle du polymère utilisé comme couche interfaciales cathodiques des cellules solaires organiques était dans ce cas d'introduire un dipôle d'interface qui abaisse la barrière d'énergie entre l'ITO et la couche photoactive à base de P3HT:PCBM, entraînant la réduction de la résistance de contact interfacial. Les électrolytes de polymères conjugués, telle que le WPF-6 oxy-F, peuvent également être directement employées sur l'ITO pour réduire le travail d'extraction de cette dernière de 4,66 à 4,22 eV.

L'utilisation du ZnO comme matériau pour la réalisation de couches interfaciales cathodiques se rapproche des performances obtenues avec le TiOx. En effet, le ZnO et le TiOx (ou TiO₂) ont des structures de bande très similaires. Cependant, la mobilité des électrons est beaucoup plus importante dans le cas des films de ZnO, ce qui donne à ce matériau un avantage indéniable sur le TiOx. Dans les premières cellules photovoltaïques inverses à base de P3HT:PCBM, le ZnO fut élaboré à partir de solution sol-gel appliqué sur l'ITO. Par la suite, l'utilisation du ZnO à partir de nanoparticules (NPs) s'est imposée car ne nécessitant pas de traitements thermiques élevés ou incompatibles avec les substrats flexibles. A noter également l'ajout de self-assembly monolayers (SAM) pour modifier les caractéristiques des films de ZnO ou de métaux oxydés. Cette approche permet d'améliorer les propriétés des couches interfaciales en agissant essentiellement sur les énergies de surfaces de ces dernières pour un meilleur contact avec les couches à hétérojonction en volume des cellules photovoltaïques.

VI.2. 2. Cas des couches interfaciales anodiques

Les électrodes anodiques employées dans les cellules photovoltaïques organiques inverses sont aujourd'hui clairement basées sur les matériaux métalliques, notamment l'argent (Ag). Ce choix s'est imposé face à l'or (Au) qui, malgré un travail d'extraction plus favorable aux cellules inverses (travail d'extraction supérieur à l'Ag), pose des problèmes de diffusion

dans les couches inférieures lors des procédés de dépôt par évaporation, ce qui a pour conséquence de dégrader les performances des cellules. L'aluminium (Al) n'est pas non plus un choix compatible avec les structures inverses pour son trop faible travail d'extraction, entraînant un risque d'oxydation de l'électrode et l'instabilité des cellules dans le temps. La prédétermination de l'électrode anodique va bien entendu largement orienter le choix des matériaux dans les couches interfaciales anodiques. Ainsi, en étudiant dans la littérature l'ensemble des solutions proposées, on montrera que deux types de matériaux s'imposent aujourd'hui dans le domaine :

Matériau inorganique : le trioxyde de molybdène (MoO_3) pour ses propriétés ohmiques et énergétiques en meilleure adéquation avec l'électrode Ag que d'autres oxydes métalliques comme le V_2O_5 , WO_3 et CuO ou Cu_2O .

Matériau organique : le PEDOT:PSS dont les niveaux d'énergie s'alignent favorablement avec ceux de l'Ag et qui présente aussi l'avantage de la souplesse et la facilité de dépôt des matériaux organiques. Cependant, le PEDOT:PSS reste un matériau très sensible à l'humidité et à l'oxygène ce qui le rend moins intéressant en termes de stabilité. De plus, du fait de sa forte énergie de surface, supérieure à celle de la couche active à base de P3HT:PCBM, ce matériau ne présente pas une bonne mouillabilité lors de son dépôt, ce qui entraîne une moins bonne homogénéité de cette couche interfaciale. Comme avancé précédemment, le MoO_3 s'impose aujourd'hui comme le matériau des couches interfaciales anodiques dans le cas de structure inverse de cellules photovoltaïques organiques.

Configuration cathodique	Couche active	Configuration anodique	V _{co} (V)	J _{cc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	Réf
ITO/Cs ₂ CO ₃	P3HT : PCBM	V ₂ O ₅ /Al	0.59	11.13	64	4.19	[102]
ITO/Cs ₂ CO ₃	P3HT : PC ₇₁ BM	MoO ₃ /Al	0.60	10.1	65.37	4.01	[103]
ITO/CsI	P3HT : PCBM	MoO ₃ /Al	0.56	10.8	55.6	3.37	[104]
ITO/TiO ₂ nc	P3HT : PCBM	MoO ₃ /Ag	0.628	6.57	62.3	2.57	[105]
ITO/TiO _x sol gel	P3HT : PCBM	PEDOT : PSS/Au	0.56	9	62	3.1	[106]
ITO/ZnO	P3HT : PCBM	MoO ₃ /Al	0.53	16	39.3	3.32	[107]
ITO/ZnO	P3HT : PCBM	MoO ₃ /Ag	0.53	9.91	58.86	3.108	[108]
ITO/ZnO	P3HT : PCBM	V ₂ O ₅ /Al	0.61	10.65	61.62	3.98	[109]
ITO/ZnO	P3HT : PCBM	MoO ₃ /Ag	0.59	10	62	3.6	[87]
ITO/ZnO nr	P3HT : PCBM	Au	0.6	9.66	55	3.15	[110]
ITO/ZnO	P3HT : PCBM	PEDOT : PSS/Ag	0.57	4.15	53.8	1.27	[111]

Tableau 4-8 : Une synthèse des principales caractéristiques connues des cellules photovoltaïques organiques à structure inverse pour différentes configurations de couches interfaciales (anode et cathode).

Conclusion

Nous avons discuté de l'impact des couches interfaciales sur les performances des cellules solaires organiques et passé en revue un large choix de matériaux appliqués pour les PVOs. Nous avons distingué entre les matériaux métalliques, organiques, inorganiques et semi-conducteurs de type n et p qui peuvent jouer le rôle de couches interfaciales et examiné les plus importants. Pour le développement futur de structures photovoltaïque organiques avec l'augmentation des rendements et la durée de vie, le bon choix des matériaux d'interface sera essentiel. De nombreux groupes ont démontré que les interfaces améliorées sont essentielles pour un PCE optimisé.

Conclusion

Conclusion générale

Compte tenu des faibles performances des cellules solaires organiques étudiées aux cours des vingt dernières années. Dans notre travail on a étudié les matériaux et morphologie de la couche active à base de P3HT :PCBM, cette étude a été approfondie sur la compréhension des effets des interfaces électrodes couche active afin de donner les meilleures performances de ces dispositifs.

La structure électronique d'une interface entre deux matériaux peut être extrêmement complexe à définir surtout lorsque les deux matériaux que l'on accole ont des propriétés physiques et chimiques très différentes. Des études sur l'interface électrode couche active (métal/organique) ont montré un décalage non symétrique dans le niveau de vide, des réactions chimiques entre les deux matériaux, des charges piégées aux interfaces et la diffusion du métal dans la couche organique. L'origine de ce décalage s'est attribué à la formation d'une couche interfaciale dipôle. De plus les effets d'oxydation ou de contamination sur la surface métallique conduit à la formation d'une couche isolante entre les deux matériaux. Les changements concernant le travail de sortie du métal, la direction, l'intensité de l'interface dipôle et la formation des états d'interfaces dans le gap du semi conducteur ne sont pas pris en considération. Il n'y a pratiquement pas d'enquêtes systématiques expérimentales de ces interrogations et bien d'autres effets, de nombreuses zones restent un sujet de recherche actuelle pour les dispositifs organiques.

De cette étude approfondie, des problèmes liés aux interfaces couche active/électrodes permettrait d'obtenir une vision d'ensemble de la problématique d'interface électrodes/couche active dans les cellules photovoltaïques organiques, le développement ainsi que l'exploitation des couches interfaciales sont devenus aujourd'hui des thèmes de recherche incontournables face aux défis de l'industrialisation et de la commercialisation de ces dispositifs. Depuis plus d'une dizaine d'années, de nombreux travaux ont été menés pour étudier mais aussi évaluer l'influence des matériaux d'interface et leurs techniques de dépôt sur les performances des cellules organiques. Le rôle des couches interfaciales est le principal challenge que les chercheurs ont pu faire face, le défi n'est plus seulement d'optimiser les performances d'efficacité mais de maîtriser l'adéquation du fameux triptyque : rendement, procédés et stabilité de ces composants organiques.

Nous avons présenté les différents matériaux utilisés comme couches interfaciales à base des oxydes métalliques qui ouvre des perspectives nouvelles dans le domaine des

cellules photovoltaïques organiques (PVOs). Il est apparu que l'émergence d'oxydes métalliques de type n comme TiO_2 , ZnO et des d'oxydes métalliques de type p comme le NiO , V_2O_5 , MoO_3 et WO_3 déposés par voie sèche, permet aujourd'hui d'envisager une nouvelle approche de fabrication de ces dispositifs. Ces études doivent s'étaler afin d'aborder la problématique des couches interfaciales pour des nouveaux matériaux de type graphène, les nanotubes de carbone et matériaux organiques appliqués au photovoltaïque organique, sachant que ce domaine est en pleine évolution.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, *J. Chem. Soc, Chem, Comm*, 579, **1977**.
- [2] C. K. Chiang, C. R. Fischer, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid, *Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene*, *Physical Review Letters*, 39, 1098, **1977**.
- [3] <http://perso.orange.fr/chimie.sup/polymeres/GENERALITESPOLYMERES.html>
- [4] J. Ballet, *Contribution à la réalisation de composants électroniques organiques a base de poly(3-octylthiophene)*, thèse de doctorat, université Paul Sabatier, **2006**.
- [5] A. Moliton, « *Optoélectronique moléculaire et polymère : des concepts aux composants* », Springer, **2003**.
- [6] A. Cuendias, *Copolymères à blocs constitués d'un bloc rigide conjugué: synthèse et auto-assemblage en solution*, thèse de doctorat, université Bordeaux-I, **2007**.
- [7] M. Queste, *Synthèse de semi-conducteurs de type pérylène pour application en électronique organique*, thèse de doctorat, Université de Reims-Champagne-Ardenne, **2010**.
- [8] J. L. Brédas, G. B. Street, *Polarons, Bipolarons, and Solitons in conducting polymers*. *Acc. Che, Res*, 18, 309, **1985**.
- [9] D. Betho, A. Laghdir et C. Jouanin, *Energetic study of polarons and bipolarons in polythiophene: Importance of Coulomb effects* *Phys. Rev B*, 12531 - 12539, **1988**.
- [10] V.Y. Merritt, *Organic photovoltaic materials: Squarylium and cyanine TCNQ dyes*. *IBM J. Res. Develop.* 22, 353-371, **1978**.
- [11] C. W. Tang, *Two-layer organic photovoltaic cell*, *Applied Physics Letters*, 48, 183, **1986**.
- [12] P. Peumans, S. R. Forrest, *Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C60 photovoltaic cells*. *Appl. Lett.* 79 (1), 126-128, **2001**.
- [13] J. Y. Kim, et al. *Efficient Tandem Polymer Solar Cells Fabricated by All-Solution Processing*, *Science*, doi:10.1126/science.1141711, 317, 222-225, **2007**.

[14] W. Ma; C. Yang; X. Gong; K. Lee; A.J. Heeger, Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology[†] *Advanced Functional Materials*, 15, 1617-1622, **2005**.

[15]http://www.entreprendre.ma/Nouveau-record-de-11-de-rendement-pour-le-photovoltaïque-organique_a5850.html

[16] American Society for Testing and Materials (ASTM), G173-03, ISO 9845-1, **1992**.

[17] I.G. Hill, A. Kahn, Z.G. Soos and R.A. Pascal, Chem. Charge-separation energy in films of π -conjugated organic molecules. *Phys. Lett*, 327, 181, **2000**.

[18] M. McGehee, S. Scully, M. Summers, Exciton Transport in Organic Photovoltaic Cells. The American Institute of Chemical Engineers (AIChE) 2006 Annual Meeting San Francisco, CA, 12, November **2006**.

[19] J. M. Nunzi, Organic photovoltaic materials and devices. *C. R. Physique*, 3, 523, **2002**.

[20] C. J. Brabec, Cravino, A. Meissner, D. Sariciftci, N. S. Fromherz, T. Rispens, M. T. Sanchez, L. Hummelen, J. C. Origin of the Open Circuit Voltage of Plastic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater*, 11, (5), 374-380, **2001**.

[21] M. C. Scharber, Mühlbacher, D. Koppe, M. Denk, P. Waldauf, C. Heeger, A. J. Brabec, C. J., Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells Towards 10% Energy-Conversion Efficiency. *Adv. Mater*, 18, 789-794, **2006**.

[22] H. Bejbouji, Optimisation des matériaux d'électrodes dans les diodes électroluminescentes organiques et les cellules solaires organiques, thèse de doctorat, université Hassan Premier, **2009**.

[23] T. Ameri, G. Dennler, C. Lungenschmied, & C. J. Brabec, Organic Tandem solar cells. A review. *Energy and Environmental Sciences* 2, 347-363, **2009**.

[24] M. Helgesen, R. Sondergaard, and F. Krebs, Advanced materials and processes for polymer solar cell devices *Journal of Materials Chemistry*, 20, 36-60, **2009**.

[25] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, C₆₀—The Third Man *Nature*, 318, 162, **1985**.

[26] W. Kratschmer, L.D Lamb, K. Fostropoulos, D.R Huffman, *Nature* 347, 354-358, **1990**.

- [27] S. Chopin, Chimie du dianion C_{60}^{2-} : accès de nouveaux dérivés fonctionnels du fullerène C_{60} . application à la synthèse de dyades et triades, et études de leurs propriétés, thèse de doctorat, université d'Anger, **2004**.
- [28] F. Ajamaa, Etudes conformationnelles de phényl-fulleropyrrolidines et préparation d'édifices supramoléculaires photoactifs incorporant du C_{60} , thèse de doctorat, université Paul Sabatier de Toulouse, **2007**.
- [29] F. Negri, G. Orlandi, F. Zerbetto, J. Amer. *Low lying electronic excited states of Buckminsterfullerene anions.* Chem. Soc, 114, 8, **1992**.
- [30] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers. Nature 685-688, octobre **1999**.
- [31] Dj. Hatem, Etude de structures électroniques à base de matériaux organiques pour cellules solaires à conversion photovoltaïque, université M. Mammeri, Tizi-Ouzou, **2008**.
- [32] R. D. McCullough, R. D. Lowe, Synthesis of Regioregular Head-to-Tail Poly[3-(alkylthio)thiophenes]. A Highly Electroconductive Polymer J. Chem. Soc, Chem. Commun, **1992**.
- [33] T. A. Chen, X. Wu, R.D. Rieke, J. Am. Regiocontrolled Synthesis of poly(3-alkylthiophenes) mediated by Rieke Zinc: Their Characterization and Solid State properties Chem. Soc. 117, 233, **1995**.
- [34] A. Laforgue, Synthèse et caractérisation de polymères conducteurs application au stockage de l'énergie, thèse de doctorat, **2001**.
- [35] M. T. Dang, Elaboration de cellules solaires photovoltaïques à base de polymères conjugués, études des systèmes restituables, thèse de doctorat, université Bordeaux I, **2009**.
- [36] R. Radbeh, Réalisation et caractérisation de cellules solaires organiques couches composites polymères incluant des nanotubes de carbones, thèse de doctorat, université de Limoges, **2008**.

- [37] 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 polymers solar cells. *Nano Lett*, 5, 579, **2005**.
- [38] T. Erb, U. Zhokhavets, H. Hoppe, G. Gobsch, M. Al-Ibrahim, O. Ambacher, Absorption and crystallinity of poly(3-hexylthiophene)/fullerene blends in dependence on annealing temperature. *Thin Solid Films*, 511, 483, **2006**.
- [39] J. h. Lee et al. Morphological and topographical characterizations in spray coated organic solar cells using an additional solvent spray deposition. *Organic Electronics* 12, 2165–2173, 2011.
- [40] M.T. Dang et al, Polymeric solar cells based on P3HT:PCBM: Role of the casting solvent. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95, 3408–3418, **2011**.
- [41] C. Pinot, Modélisation électrique des diodes électroluminescentes organiques multicouches dopées. Application à de nouvelles architectures, thèse de doctorat, l'École Polytechnique, **2008**.
- [42] W. Schottky, Halbleitertheorie der sperrschicht. *Naturwissenschaften*, 26, 843, Jun, **1938**.
- [43] Y. Gao, Surface analytical studies of interfaces in organic semiconductor devices, *Materials Science and Engineering R* 68, 39–87, **2010**.
- [44] L. Lindell, interface engineering in organic electronics, Linköping University, **2011**.
- [45] H. Vazquez et al, Induced Density of States model for weakly-interacting organic semiconductor interfaces, *Organic Electronics* 8 241–248, **2007**.
- [46] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito et al, Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces. *Adv. Mater*, 11,8, 605–625, **1999**.
- [47] A. M. Cowley and S. M. Sze, Surface states and barrier height of metal-semiconductor systems. *J. of Appl. Phys.*, 36, 3212, Oct **1965**.
- [48] W. Mönch, Role of virtual gap states and defects in metal-semiconductor contacts *Phys Rev. Lett.*, 58,1260–1263, Mar **1987**.

- [49] M. G. Helander, Electrode/Organic Interfaces in Organic Optoelectronics, these de doctorat, University of Toronto, **2012**.
- [50] J. Bardeen. Surface states and rectification at a metal semi-conductor contact. Phys. Rev, 71, 717–727, May **1947**.
- [51] V. Heine, Theory of surface states Phys, Rev, 138, 1689– 1696, Jun **1965**.
- [52] J. Tersoff, Schottky barrier heights and the continuum of gap states Phys. Rev. Lett, 52 , 465–468, Feb **1984**.
- [53] J. J. Rehr and W. Kohn. Impurity states between two bands. Phys. Rev. B, 9(4), 1981–1983, Feb **1974**.
- [54] J. J. Rehr and W. Kohn, Wannier functions in crystals with surfaces. Phys. Rev. B, 10, 448–455, Jul **1974**.
- [55] X. Crispin, Interface dipole at organic/metal interfaces and organic solar cells Solar Energy Materials & Solar Cells 83, 147–168, **2004**.
- [56] M. Ben Khalifa, Etude du transport et ingénierie de bandes dans les diodes organiques électroluminescentes à hétéro structures, thèse de doctorat, école centrale de Lyon, **2004**.
- [57] S. Braun, W. R. Salaneck, and Mats Fahlman* WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim Energy-Level Alignment at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces, Adv. Mater. 21, 1450–1472, **2009**.
- [58] H. Matthieu, Physique des Semi-conducteurs et des composants de l'électronique. Dunod, **2004**.
- [59] M. A. Baldo & S. Forrest, "Interface-limited injection in amorphous organic semiconductors. Physical Review 64, 085-201, **2001**.
- [60] M. Clément BARRAUD, Spintronique moléculaire : rôle des interfaces dans le transport du spin, thèse de doctorat, 2011
- [61] R. T. Tung, Phys. Rev. B, 64, 205-310, Nov **2001**.
- [62] A. Wan, J. Hwang, F. Amy, A. Kahn, Impact of electrode contamination on the a-NPD/Au hole injection barrier. Org. Electron. 6, 47–54, **2005**.

- [63] R. R. Chance, A. Prock, A.R. Silbey, *Adv. Chem. Phys* 37, **1978**.
- [64] M. G. Helander et al. Band alignment at metal/organic and metal/oxide/organic interfaces *Appl. Phys. Lett.* 93, 193310, **2008**.
- [65] D. Alloway, Characterization of organic/organic' heterojunctions: electronic and optical measurement of ordered interfaces and ultrathin film heterojunctions, thèse de doctorat, University Orisona, **2007**.
- [66] H .Neugebauer, C .Brabec, JC .Hummelen et al. *Sol Energy Mater Sol Cells* 61, 35–42, **2000**.
- [67] S. Schuller, P. Schilinsky, J. Hauch et al , Determination of the degradation constant of bulk heterojunction solar cells by accelerated lifetime measurements *Appl Phys A MaterSci Process* 79, 37–40, **2004**.
- [68] V. Shrotriya, G .Li, Y. Yao et al, Transition metal oxides as the buffer layer for polymer photovoltaic cells, *Appl Phys Lett* , 88, 073508, **2006**.
- [69] T. Kuwabara, T. Nakayama, K. Uozumi et al, Highly durable inverted type organic solar cell using amorphous titanium oxide as electron collection electrode inserted between ITO and organic layer. *Sol Energy Mater Sol Cells* 92, 1476–1482, **2008**.
- [70] S.K. Hau, H.L. Yip, N.S Baek et al, Interfacial modification to improve inverted polymer solar cells, *Appl Phys Lett* 92:253-301, **2008**.
- [71] V. D. Mihailetchi et al. Cathode dependence of the open-circuit voltage of polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells. *Appl. Phys*, No. 10, 15 November **2003**.
- [72] Y. Jouane, Apport des couches interfaciales à base d'oxyde de Zinc déposé par pulvérisation dans les performances des cellules photovoltaïques organiques compatibles avec des substrats flexible, thèse de doctorat, Université de Strasbourg, **2012**.
- [73] G. Li, C.W. Chu, V. Shrotriya, J. Huang, and Y. Yang, Efficient inverted polymer solar cells, *Applied Physics Letters*, 88, 253503, **2006**.
- [74] R. Steim, The impact of interfaces on the performance of organic photovoltaic cells, these de doctorat, **2010**.

- [75] 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*, 18, 572-576, **2006**.
- [76] M. Campoy-Quiles, T. Ferenczi, T. Agostinelli, P. G. Etchegoin, Y. Kim, T. D. Anthopoulos, P. N. Stavrinou, D. D. C. Bradley, and J. Nelson, Morphology evolution via self-organization and lateral and vertical diffusion in polymer:fullerene solar cell blends, *Nature Materials*, 7, **2008**.
- [77] J. Jo, S. I. Na, S. S. Kim, T. W. Lee, Y. Chung, S. J. Kang, D. Vak, and D.Y. Kim, Three-dimensional bulk heterojunction morphology for achieving high internal quantum efficiency in polymer solar cells, *Advanced Functional Materials*, 19, 2398-2406, **2009**.
- [78] M. O. Reese et al, Optimal negative electrode for poly(3-hexylthiophene):[6,6]-phenyl C61-butyric acid methyl ester bulk heterojunction photovoltaic devices, *Applied Physics Letters*, *Appl Phys, Lett.* 92, 53307, **2008**.
- [79] M. Chikamatsu, T. Taima, Y. Yoshida, K. Saito, and K. Yase, Mg-doped C-60 thin film as improved n-type organic semiconductor for a solar cell. *Applied Physics Letters*, 84, 127, **2004**.
- [80] M. Boucharef, Réalisation et caractérisation optoélectronique de cellules solaire hybrides colorants à base de Zno, thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine, **2010**.
- [81] *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 92, 1508–1515, **2008**.
- [82] Hu et al. *Appl. Phys. Lett.*, 98, 123-302, **2011**.
- [82] K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, and K. Leo, Highly Efficient Organic Devices Based on Electrically Doped Transport Layers. *Chemistry Reviews*, 107, 1233-1271, **2007**.
- [84] Y. Kim, A. M. Ballantyne, J. Nelson, and D. D. C. Bradley, Effects of thickness and thermal annealing of the PEDOT:PSS layer on the performance of polymer solar cells. *Organic Electronics*, 10, 205-209, **2009**.
- [85] K. Kawano and C. Adachi. Reduced initial degradation of bulk heterojunction organic solar cells by incorporation of stacked fullerene and lithium fluoride interlayers. *Appl, Phys, Lett*, 96, 053, 307, **2010**.

- [86] H. L. Yip and Y. Yang, Recent advances in solution-processed interfacial materials for efficient and stable polymer solar cells, *Energy & Environmental Science*, 5, 5994, **2012**.
- [87] T. Kuwabara, H. Sugiyama, T. Yamaguchi, K. Takahashi, Inverted type bulk heterojunction organic solar cell using electrodeposited titanium oxide thin film as electron collector electrode, *Thin Solid Films*, 517, 3766-3769, **2009**.
- [88] Y. Ka et al, Effects of annealing temperature of aqueous solution-processed ZnO electron-selective layers on inverted polymer solar cells *Organic Electronics*, 14, 100–104, **2013**.
- [89] S. K. Hau et al, Interfacial modification to improve inverted polymer solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, 18, 5113-4119, **2008**.
- [90] H. L. Yip, S. K. Hau, H. Ma, and A. K.-Y. Jen, Polymer Solar Cells using Self-Assembled Monolayers Modified ZnO/Metals as Cathodes, *Advanced Materials*, 20, 2376, **2008**.
- [91] F. Nüesch, L. J. Rothberg, E.W. Forsythe, Quoc Toan Le, Yongli Gao, A photoelectron spectroscopy study on the indium tin oxide treatment by acids and bases. *Appl. Phys. Lett*, 74, 880-882, **1999**.
- [92] J. Huang, G. Li, and Y. Yang, A semi-transparent plastic solar cell fabricated by a lamination process, *Advanced Materials*, 20, 415-419, **2008**.
- [93] Shao-Sian Li et al, Solution processable grapheme oxide as an efficient hole transport layer in polymers solar cells. *American Chemical Society*, 6, **2010**.
- [94] W. H. Tseng et al. Investigations of efficiency improvements in poly(3-hexylthiophene) based organic solar cells using calcium cathodes. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95, 3424–3427, **2011**.
- [95] L. Yang et al. Effect of cathode buffer layer on the stability of polymer bulk heterojunction solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94, 1831–1834, **2010**.
- [96] D. H. Wang et al, Active layer transfer by stamping technique for polymer solar cells: Synergistic effect of TiOx Interlayer. *Organic Electronics* 11, 599–603, **2010**.
- [97] J. W. Jung, J. U. Lee and W. H. Jo, *J. Phys. Chem. C*, 114, 633–637, **2010**.

- [98] C. Gong et al. Nanostructure effect of V_2O_5 buffer layer on performance of polymer-fullerene devices. *Organic Electronics* 13, 7–12, **2012**.
- [99] T. Stubhan et al. High shunt resistance in polymer solar cells comprising a MoO_3 hole extraction layer processed from nanoparticle suspension. *Appl Phys. Lett.* 98, 253308, **2011**.
- [100] S. Han et al, Improving performance of organic solar cells using amorphous tungsten oxides as an interfacial buffer layer on transparent anodes. *Organic Electronics* 10, 791–797, **2009**.
- [101] C. Waldauf, M. Morana, P. Denk, P. Schilinsky, K. Coakley, S. A. Choulis, and C. J. Brabec, Highly efficient inverted organic photovoltaics using solution based titanium oxide as electron selective contact, *Applied Physics Letters*, 89, 233-517, **2006**.
- [102] Liao et al. Appl. Highly efficient inverted polymer solar cell by low temperature annealing of Cs_2CO_3 interlayer. *Phys. Lett.* 92, 173-303, **2008**.
- [103] Y. I. Lee et al, Highly efficient inverted poly(3-hexylthiophene): Methano-fullerene [6,6]-phenyl C71-butyric acid methyl ester bulk heterojunction solar cell with Cs_2CO_3 and MoO_3 . *Organic Electronics* 12, 353–357, **2011**.
- [104] T. Xiao et al, Inverted polymer solar cells with a solution-processed cesium halide interlayer. *Organic Electronics* 14, 267–272, **2013**.
- [105] Tao et al. Performance improvement of inverted polymer solar cells with different top electrodes by introducing a MoO_3 buffer layer. *Appl Phys. Lett* 93, 193-307, **2008**.
- [106] M. D. Irwin, D. B. Buchholz, A. W. Hains, R. P. H. Chang, T. J. Marks, p-Type semiconducting nickel oxide as an efficiency-enhancing anode interfacial layer in polymer bulk-heterojunction solar cells *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 105, 2783-2787, **2008**.
- [107] B. Zhang et al. Optimization of inverted bulk heterojunction polymer solar cells., *Korean J. Chem. Eng* 3, May, **2010**.
- [108] J. Mater. Robust superhydrophobic surfaces with mechanical durability and easy repairability. *Chem. This journal is The Royal Society of Chemistry*, **21**, 15793-15797. **2011**.

[109] M. A. Ibrahim et al, Solution-processed zinc oxide nanoparticles as interlayer materials for inverted organic solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 108, 156–163, **2013**.

[110] D. C. Lim et al, Spontaneous formation of nanoripples on the surface of ZnO thin films as hole-blocking layer of inverted organic solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95, 3036–3040, **2011**.

[111] Y. M. Chang et al, Top-illuminated organic solar cells fabricated by vacuum-free and all-solution processes. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 109, 91–96, **2013**.

Résumé

Les semi-conducteurs organiques sont en passe de s'imposer comme les matériaux clef de l'électronique à faible coût. Leurs applications dans les cellules solaires photovoltaïques organiques ont un potentiel de développement important dans la réalisation de modules à bas coût. Dans les cellules solaires organiques le processus de transport de charges à travers les interfaces électrodes / couche active (métal / organique) est important. Les mécanismes d'injection et de collecte de charges aux électrodes est complexe à comprendre vu l'instabilité de la couche active organique dû aux réactions chimiques aux interfaces. C'est pour cela que les recherches sur les interfaces des cellules solaires organiques se sont penchées à l'insertion des couches interfaciales anodiques et cathodiques pour les cellules solaires à base P3HT : PCBM à architectures conventionnelles et inverses, pour améliorer ces interfaces et augmenter les performances de ces dispositifs.

MOTS-CLES: cellule solaire organique, P3HT : PCBM, interface électrode / couche active, couche interfaciale.

Abstract

Organic semiconductors are poised as the key materials to emerge in low cost organic electronics devices. Their applications in organic photovoltaic solar cells have a significant potential for the production of modules with low cost. In organic solar cells the process of charge transport through the electrode/active layer interfaces (metal/organic) is important. The injection mechanisms and charge collection at the electrodes is complicated to understand for instability of organic active layer due to chemical reactions at the interface. Which is why the interfaces of organic solar cells focused on the integration of anode and cathode interfacial layers for solar cells conventional and inverted architectures based on P3HT: PCBM materials for active layer, to improve interfaces and increased performance of these devices.

KEYS-WORDS: organic solar cell, P3HT: PCBM, electrode/active layer interface, interfacial layer.