

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN BIOPHYSIQUE ET BIOLOGIE CELLULAIRES

PAR
LAURENT ADONIS BEKALE

ÉLABORATION DE CELLULES SOLAIRES ORGANIQUES À BASE DE
TÉTRA-TERT-BUTYL-PHTHALOCYANINE DE ZINC (TTB-ZnPc)

MAI 2012

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

Je dédie ce travail à ma sœur défunte Madeline.

AVANT-PROPOS

L'énergie solaire est la ressource énergétique la plus abondante sur terre. L'énergie solaire qui frappe la surface de terre en une heure est d'environ le même que la quantité consommée par l'ensemble des activités humaines dans une année. La conversion directe de lumière solaire en électricité dans les cellules photovoltaïques (PVs) est l'une des trois principales technologies solaires actives, les deux autres étant la concentration d'énergie solaire et les capteurs solaires thermiques pour le chauffage et le refroidissement. Aujourd'hui, les PVs offrent 0,1 % de la production totale d'électricité mondiale. Toutefois, le PV est en expansion très rapide en raison de politiques efficaces de soutien octroyées par plusieurs gouvernements et de récentes réductions de coûts spectaculaires. Le PV est une technologie commercialement disponible et fiable, avec un potentiel important de croissance à long terme dans presque toutes les régions du monde. En effet, l'agence internationale de l'énergie prévoit que le PV fournira en 2030, 5 % de l'énergie mondiale et 11 % en 2050. Ces objectifs ne seront atteints qu'avec le développement des nouvelles technologies. J'ai voulu par ce mémoire participer à ce développement.

REMERCIEMENTS

Je remercie mon directeur et mon codirecteur de mémoire, messieurs Robert Carpentier et Surat Hotchandani, de m'avoir accueilli au sein de leur groupe de recherche.

Le travail expérimental de ce mémoire a été fait au Département de génie électrique et génie biomoléculaire de l'Université Toin à Yokoyama (Japon) au sein des groupes de recherches des Professeurs Miyasaka Tsutomu et Takurou Murakami. Je les remercie sincèrement pour leurs conseils et leur aide indispensable.

Toute ma reconnaissance va à monsieur Surat Hotchandani avec qui j'ai eu la chance unique de travailler, d'être dirigé, d'être enseigné. Merci de m'avoir initié au photovoltaïque, de m'avoir appris à faire des cellules solaires organiques. Ce manuscrit n'aurait jamais vu le jour sans l'aide précieuse de sa part. Je tiens à le remercier sincèrement pour sa disponibilité, sa gentillesse et sa patience. Surat Hotchandani a été pour moi plus qu'un codirecteur, il est devenu un véritable père spirituel qui m'a enseigné les vertus d'un bon scientifique.

Je tiens aussi à remercier les Professeurs Camille Chapados et Jacques Goyette pour avoir accepté de participer comme jury pour l'évaluation de ce manuscrit.

Je terminerai en remerciant vivement ma petite amie Julie Goudreau, mes parents Joseph et Augustine Nteme Eyeghe, ma sœur Merryl et mes frères Dayriss et Aimerick Martial, pour leur soutien et leurs encouragements. Merci beaucoup.

RÉSUMÉ

Le travail présenté dans ce mémoire concerne l'élaboration des cellules solaires organiques à base de tétra-tert-butyl-phthalocyanine de zinc (TTB-ZnPc) et de [6,6]-phenyl-C60-acide butyrique méthyle ester (PCBM). Dans un premier temps, l'objectif a consisté à établir un protocole expérimental de fabrication des dispositifs. Nous avons donc choisi d'utiliser la structure classique hétérojonction en volume {Verre/ITO/PEDOT:PSS (60 nm)/TTB-ZnPc50:PCBM50 (50 nm)/Al (100 nm)} de façon à pouvoir comparer nos résultats à ceux de la littérature. Nous avons mené une étude sur la faisabilité de réaliser l'étape de mise en forme de la couche active de ce type de cellules solaires par voie humide à l'air libre. Nous avons montré que l'efficacité des cellules solaires assemblées à l'air libre est comparable à celle reportée dans la littérature pour le même type de cellule assemblée et caractérisée en milieu inerte. Dans un second temps, nous avons poursuivi notre étude sur cette cellule solaire en nous focalisant cette fois sur l'optimisation du rendement de conversion photovoltaïque de cette dernière. Nous avons étudié l'influence du contact couche active organique/cathode d'aluminium. Il ressort de cette expérience que le rendement s'améliore de façon sidérale par l'insertion d'une couche de dioxyde de titane amorphe (TiO_x). De même, l'étude sur l'optimisation de la morphologie de la couche active donneur (TTB-ZnPc)/accepteur (PCBM) par variation du ratio TTB-ZnPc/PCBM montre qu'une couche active composée de TTB-ZnPc (33 %) : PCBM (67 %) offre le meilleur compromis entre le nombre d'interfaces donneur/accepteur (essentiels pour assurer la dissociation des excitons) et l'étendu du réseau de voies de percolations (indispensable pour acheminer les charges libres aux électrodes). Cette couche active a permis de multiplier par un facteur deux le rendement des cellules solaires par comparaison à la cellule contrôle de couche active de TTB-ZnPc (50 %) : PCBM (50 %). Après avoir optimisé l'interface couche active organique/cathode d'aluminium et le ratio donneur/accepteur, nous avons étudié l'influence de recuit thermique sur les performances photovoltaïques des cellules solaires élaborées. Les conclusions de cette étude stipulent que l'efficacité de cette technique peut s'exploiter seulement dans une certaine limite de température : le recuit au-delà de 185°C pendant 15 min conduit à une trop grande séparation de phases qui a comme conséquence de diminuer le nombre d'interfaces donneur/accepteur ainsi que l'étendu du réseau des voies de percolations. Ces phénomènes sont à l'origine de la baisse de 92 % du rendement observé après recuit thermique 190°C/15 min.

Mots-clés : Semi-conducteur organique, phthalocyanine, cellules solaires organiques, assemblage par voie humide, hétérojonction en volume, dioxyde de titane amorphe (TiO_x)

TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS	iii
REMERCIEMENTS	iv
RÉSUMÉ	v
LISTE DES FIGURES	x
LISTE DES TABLEAUX	xv
LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS	xvi
CHAPITRE I	
INTRODUCTION	1
1.1 Contexte scientifique	1
1.2 Problématique de l'énergie solaire	3
1.3 L'effet photovoltaïque	3
1.4 Pourquoi seuls les semi-conducteurs permettent-ils la conversion photovoltaïque	4
1.5 Principales méthodes de mise en forme des films minces organiques	6
1.5.1 Évaporation thermique sous vide et de spin-coating	6
1.6 Les cellules solaires organiques	7
1.6.1 Le progrès des cellules solaires organiques	9
1.6.2 Challenge à surmonter dans la technologie solaire organique.....	11
1.7 Stratégies à envisager pour espérer surmonter les obstacles technologiques et économiques	11
1.7.1 Stratégies pour améliorer l'efficacité des cellules solaires organiques de type hétérojonction volumique (CSOs-BHJ)	11
1.7.2 Stratégies pour améliorer la stabilité et les coûts des cellules solaires organiques de type hétérojonction volumique	12
1.7.3 Stratégies générales pour l'amélioration des cellules solaires organiques	13
1.8 Les différentes architectures utilisées dans la technologie cellules solaires organiques.....	13
1.8.1 Architecture monocouche	13
1.8.2 Architecture à double couche	14
1.8.3 Architecture à hétérojonction volumique (BHJ pour Bulk heterojunction)	15

1.9	Les cellules solaires organiques de type à hétérojonction volumique à basse de phthalocyanine (Pc) et de fullerène : revue de littérature	16
1.9.1	Cellules solaires phthalocyanine : fullerène assemblé par évaporation..	17
1.9.2	Cellules solaires phthalocyanine : fullerène assemblé par voie humide.	17
1.10	Objectif du mémoire	19
1.11	Références	21

CHAPITRE II

BASE THÉORIQUE.....	26	
2.1.1	Les matériaux organiques conjugués	26
2.1.2	Origine de la conduction des molécules organiques conjuguées.....	27
2.1.3	Origine de la formation des bandes	29
2.1.4	Mécanisme de conduction	31
2.1.4.1	Le déplacement des charges : Sauts entre états localisés	31
2.1.5	La mobilité.....	33
2.2	Vocabulaire utilisé dans la technologie des piles organiques.....	34
2.3	Principe de fonctionnement d'une cellule solaire organique de type BHJs	34
2.3.1	Étape (i) : Absorption de photons et création d'excitons.....	36
2.3.2	Étape (ii) : Migration des excitons photogénérés vers l'interface donneur/accepteur	38
2.3.3	Étape (iii) : Dissociation des excitons au niveau de la jonction donneur/accepteur	39
2.3.4	Étape (iv) : Transport des charges	40
2.3.5	Étape (v) : Collection des charges aux électrodes	42
2.4	Paramètres pour la caractérisation des cellules solaires	42
2.4.1	Le gisement solaire	42
2.5	Les paramètres photovoltaïques	44
2.5.1	Le rendement quantique.....	44
2.5.2	Le rendement quantique externe (EQE, pour external quantum efficiency)	45
2.5.3	Le rendement quantique interne (IQE, pour Internal Quantum Efficiency)	46
2.5.4	La courbe courant-tension (courbe I-V)	47
2.5.5	Le paramètre I_{sc} ou le courant de court-circuit	48
2.5.6	Le paramètre V_{OC} ou la tension en circuit ouvert.....	49

2.5.7	Le paramètre FF ou le facteur de forme	49
2.5.8	Le circuit électrique équivalent des cellules solaires organiques	50
2.6	Références	52
CHAPITRE III		
MÉTHODE EXPÉRIMENTALE		55
3.1	Les matériaux utilisés	55
3.1.1	Produits utilisés.....	55
3.1.2	Les semi-conducteurs organiques utilisés.....	56
3.2	Mise en forme des cellules solaires organiques.....	57
3.2.1	Préparation de la cathode base d'oxyde d'indium-étain (ITO, pour Indium tin oxide)	57
3.2.2	Gravure de l'anode d'ITO.....	57
3.2.3	Nettoyage des lamelles d'ITO	58
3.2.4	Dépôt de la couche de PEDOT : PSS	59
3.2.5	Caractérisation de l'anode	60
3.2.6	Mise en forme de la couche active organique.....	61
3.3	Mise en forme de la couche de blocage de trous (HBL, pour Hole Blocking Layer).....	63
3.4	Caractérisations optiques et photoélectriques des cellules solaires réalisées	65
3.4.1	Appareillages	65
3.4.1.1	Spectres électroniques d'absorption	65
3.4.1.2	Mesure de la courbe courant-tension (J-V)	65
3.4.1.3	Mesure du rendement quantique externe (EQE ou IPCE).....	66
3.5	Études de la morphologie des cellules solaires réalisées.....	67
3.5.1	Appareillages	67
3.5.2	Diffraction des rayons X (XRD).....	67
3.5.2.1	Principe de la méthode	68
3.5.2.2	Protocole expérimental	69
3.5.3	La microscopie à force atomique (AFM)	71
3.5.3.1	Principe de fonctionnement.....	71
3.5.3.2	Analyse de la topographie	73
3.5.3.3	Analyse de mode phase	73

CHAPITRE IV	
RÉSULTATS & DISCUSSION	74
4.1 Évaluation des cellules solaires organiques.....	74
4.2 Optimisation du contact couche active organique/cathode d'aluminium.....	76
4.2.1 Influence du TiOx sur les paramètres photovoltaïques	76
4.2.2 Discussion sur l'influence du TiOx	78
4.3 Optimisation de la morphologie de la couche active.....	81
4.3.1 Optimisation de la morphologie de la couche active par variation du rapport donneur/accepteur	82
4.3.1.1 Effet du rapport massique donneur : accepteur (TTB-ZnPc : PCBM) sur les paramètres photovoltaïques	83
4.3.1.2 Discussion sur l'effet du rapport massique donneur : accepteur	85
4.3.2 Optimisation de la morphologie la couche active par recuit thermique .	87
4.3.2.1 Influence du recuit thermique sur la morphologie des cellules solaires.....	87
4.3.2.2 Discussion sur l'influence du recuit thermique	94
4.3.2.2.1 Analyse du spectre d'absorbance avant et après recuit thermique	94
4.3.2.2.2 Analyse morphologique des couches actives.....	95
4.3.2.2.3 Analyse de l'efficacité de génération du photocourant (IPCE)	98
4.4 Références	99
CHAPITRE V	
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	103
5.1 Conclusions	103
5.2 Perspectives de la recherche	107

LISTE DES FIGURES

Figure		Page
1.1	Structure de bande pour les trois grandes familles de matériaux. Dans cette structure, les électrons sont contenus dans la bande de valence.....	5
1.2	Principales méthodes de mise en forme des films minces organiques	7
1.3	(a) Schéma de principe d'une cellule Grätzel et (b) schéma d'une cellule solaire organique à hétérojonction volumique.....	9
1.4	Évolution de l'efficacité des cellules solaires (21b).....	10
1.5	Le triangle de contrainte des cellules solaires organiques. Les CSOs doivent remplir toutes les exigences simultanément, la durée de vie, l'efficacité et les coûts, sinon ils seront limités à un marché de niche (22)	11
1.6	Les différentes architectures communément utilisées pour les cellules solaires organiques : a) Architecture monocouche; b) Architecture double couche et c) Architecture à hétérojonction volumique	16
1.7	L'efficacité théorique maximale sous un éclairage AM 1,5G. Pour notre CSO, $LUMO_{\text{Donneur}} - LUMO_{\text{Accepteur}} = 0,3 \text{ eV}$ et le band (electrial)-gap du matériel donneur est de 1,7 eV. Image prise dans la référence (16).....	19
2.1	Semi-conducteurs organiques communément utilisés en électronique organique; a) petites molécules et b) matériaux polymères.....	27
2.2	Représentation en case quantique de la couche externe de l'atome de carbone dans son état fondamental (figure de gauche) et dans son l'état excité (figure de droite)	28
2.3	Disposition spatiale des trois orbitales hybridées sp^2 selon une géométrie planaire trigonale, avec des angles de 120° entre eux. L'orbitale non hybridée $2p_z$ est perpendiculaire à ce plan.....	29

2.4	Diagramme schématique de l'évolution des orbitales moléculaire (niveaux π) avec l'accroissement de la taille du polyène. Les abréviations AE et PI correspondent respectivement à affinité électronique et au potentiel d'ionisation.....	31
2.5	Schéma du transport d'un électron d'un site à un autre dans un semi-conducteur organique par saut d'électron (hopping)	32
2.6	Échelle des mobilités des films minces organiques et des différentes couches de silicium.....	34
2.7	Étapes de la conversion et les mécanismes de pertes de l'énergie lumineuse en énergie électrique. La lumière qui n'est pas convertie en électricité est convertie en chaleur et représente une contribution néfaste pour les CSOs.....	36
2.8	Coefficients d'absorption de quelques différents matériaux semi-conducteurs utilisés pour la fabrication des cellules solaires. Où c-Si est le silicium cristallin, a-Si le silicium amorphe, MDMO-PPV le Poly [2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene], P3HT le poly (3-hexylthiophène) et ZnPc la phtalocyanine de zinc (8b).....	38
2.9	Schéma des niveaux d'énergie requis pour le transfert de charges d'après Peumans (24) où E_{ex} , I_{Pd} et A_{Ea} sont respectivement l'énergie de l'exciton, le potentiel ionique du matériau donneur et l'affinité électronique du matériau accepteur	40
2.10	Illustration des voies de percolation des électrons et des trous dans la couche active (Donneur/Accepteur).....	41
2.11	Définition de la norme AM.....	43
2.12	Spectres d'émission du rayonnement solaire relevé dans plusieurs conditions selon la nomenclature AM. (9b)	44
2.13	EQE (%) ou IPCE d'une cellule solaire à base de P3HT-PCBM : cellules solaires avant (Δ), après recuits thermiques (\square) cellule traitée simultanément par recuit thermique et en appliquant une tension externe (\bullet). (23).....	46
2.14	Caractéristique courant-tension et grandeurs physiques associées.....	48

2.15	Schéma d'un circuit équivalent d'une cellule solaire. Avec I_{Ph} (le photocourant), R_S (la résistance série), R_{Sh} (la résistance parallèle), I_d (le courant de saturation inverse) et U (la tension aux bornes du circuit)	50
3.1	Structure moléculaire des semi-conducteurs organiques utilisés. a) PCBM et b) TTB-ZnPc.....	56
3.2	Schéma d'une lamelle verre/ITO avant et après gravure.....	58
3.3	Dépôt de 60 nm de PEDOT : PSS par spin coating et image de l'appareil utilisé pour la mise en forme des films minces en solution.....	60
3.4	Spectre en transmission de la cathode, Verre/ITO/PEDOT : PSS (60 nm).....	61
3.5	Protocole de préparation de notre encre solaire (image du haut); photo d'une lamelle juste après le dépôt d'une couche ultrafine (50 nm) d'encre solaire sur le substrat Verre/ITO/PEDOT : PSS (60 nm)/ (image du bas).....	62
3.6	Schéma de la structure complète des cellules solaires organiques fabriqué Verre/ITO/PEDOT : PSS (60 nm)/TTB-ZnPc : PCBM (50 nm)/Al (100 nm), et image d'une lamelle comportant quatre cellules solaires de surface active 30 mm ²	63
3.7	a) Évaporateur utilisé pour la mise en forme de la couche mince de TiO _x . b) Réaction de formation du TiO _x dans l'évaporateur.....	64
3.8	Banc de mesure pour la caractérisation courant-tension (courbe I-V)	66
3.9	Banc de mesure pour les mesures du rendement quantique externe EQE ou IPCE.....	67
3.10	a) Condition pour que la diffraction se produise; b) image de notre diffractomètre à compteur (modèle Rigaku).....	70
3.11	Principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique (AFM) et image du AFM utilisé pour l'analyse morphologique de nos cellules solaires organiques.....	72
4.1	Spectre d'absorption du [6,6]-phenyl-C ₆₀ -acide butyrique méthyle ester (PCBM), du tétra-tert-butyl-phthalocyanine de zinc (TTB-ZnPc) et de leur mélange (TTB-ZnPc : PCBM) (1 : 1).....	75

4.2	Courbe de densité de courant en fonction de la tension de la cellule solaire Verre/ITO/PEDOT:PSS (60 nm)/TTB-ZnPc ₅₀ :PCBM ₅₀ (50 nm)/Al (100 nm) dans l'obscurité et sous l'éclairement à AM 1,5G (100 mW/cm ²)....	76
4.3	Courbe de densité de courant en fonction de la tension des cellules solaires Verre/ITO/PEDOT:PSS (60 nm)/TTB-ZnPc ₅₀ :PCBM ₅₀ (50 nm)/Al (100 nm) et Verre/ITO/PEDOT:PSS (60 nm)/TTB-ZnPc ₅ :PCBM ₅₀ (50 nm)/TiO _x (7 nm)/Al (100 nm) sous l'éclairement à AM 1,5G (100 mW/cm ²)	77
4.4	Diagramme énergétique de la cellule solaire ITO/PEDOT:PSS (60 nm)/TTBZnPc ₅₀ :PCBM ₅₀ (50 nm)/TiO _x (7 nm)/Al (100 nm). La couche mince de TiO _x impose une barrière énergétique d'environ 2eV aux trous. (La figure ci-dessus illustre un exemple de suppression de recombinaison entre un électron rendu à la cathode d'aluminium et un trou situé dans la couche active Donneur-Accepteur).....	80
4.5	Solutions utilisées pour optimiser la morphologie de la couche active organique. La concentration en TTB-ZnPc dans chacune des solutions a été gardée constante à 10 mg/ml	82
4.6	Spectres d'absorption des couches actives ayant différents pourcentages de concentrations massiques de TTB-ZnPc dans le mélange.....	83
4.7	Courbe de densité de courant en fonction de la tension des cellules solaires Verre/ITO/PEDOT:PSS (60 nm)/TTB-ZnPc _x :PCBM _{1-x} (50 nm)/TiO _x (7 nm)/Al (100 nm) sous l'éclairement à AM 1,5G (100 mW/cm ²). Avec x = 11; 33; 50 et 80 %.....	84
4.8	Spectre d'absorption de la couche active des cellules solaires Verre/ITO/PEDOT:PSS (60 nm)/TTB-ZnPc ₃₃ :PCBM ₆₇ (50 nm), avant (RT) et après recuit thermique à 150°C/15 min et 190°C/15 min.....	88
4.9	Courbe de densité de courant en fonction de la tension sous l'éclairement à AM 1,5G (100 mW/cm ²) des cellules solaires Verre/ITO/PEDOT:PSS (60 nm)/TTB-ZnPc ₃₃ :PCBM ₆₇ (50 nm)/TiO _x (7 nm)/Al (100 nm) avant (RT) et après recuit thermique à 150 et 190°C pendant 15 min	89
4.10	Effet du recuit thermique sur efficacité de génération du photocourant (IPCE). Les mesures IPCE sont tracées pour les différentes cellules solaires ITO/PEDOT:PSS (60 nm)/TTB-ZnPc ₃₃ :PCBM ₆₇ (50 nm)/TiO _x (7 nm)/Al (100 nm) avant (RT) et près recuit thermique 150°C/15 min et 190°C/15 min.....	90

4.11	Images (<i>topographique</i>) AFM $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ des couches actives des cellules solaires : a) avant recuit thermique, b) recuit thermique $150^\circ\text{C}/15$ min et c) recuit thermique $190^\circ\text{C}/15$ min.....	92
4.12	Images (<i>Phase</i>) AFM $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ des couches actives des cellules solaires : a) avant recuit thermique, b) recuit thermique $150^\circ\text{C}/15$ min et c) recuit thermique $190^\circ\text{C}/15$ min.....	93
4.13	Diagramme de diffraction de rayons-X des couches actives ayant un ratio TTB-ZnPc (33 %) : PCBM (67 %), avant et après recuit thermique $150^\circ\text{C}/15$ min et $190^\circ\text{C}/15$ min.....	94
4.14	Illustration des différentes morphologies obtenues pour chacune des cellules solaires avant (image de gauche), et après recuit thermique $150^\circ\text{C}/15$ min (image du centre) et $190^\circ\text{C}/15$ min (image de droite).....	97
5.1	Différences de morphologies de couche MDMO-PPV:PCBM observées au microscope électronique à balayage en fonction du solvant utilisé (chlorobenzène pour a et b, toluène pour c et d), pour des ratios de 1:2 et 1:4 (Adv. Funct. Mater. 2004, 14, 1005).....	108
5.2	Performance de la cellule solaire P3HT:PCBM après différents temps de recuit au micro-onde : a) caractéristique J-V mesurées sous un éclairage 100 mW/cm ² , et b) les rendement quantique externe. (Adv. Mater. 2007, 19, 3520).....	109
5.3	Performance de la cellule solaire P3HT:PCBM en fonction de la température du recuit thermique (a) et en fonction du temps du recuit thermique (b). (Adv. Funct. Mater. 2005, 15, 1617).....	110

LISTE DES TABLEAUX

Tableau		Page
4.1	Performances photovoltaïques des cellules solaires avant et après insertion du TiOx.....	78
4.2	Performances des cellules solaires organiques en fonction du pourcentage massique de TTB-ZnPc	85
4.3	Performances des cellules solaires organiques en fonction du traitement thermique	91

LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS

η	Efficacité
η_{Abs}	Efficacité d'absorption de photon
η_{Mig}	Efficacité de migration des excitons
η_{Dis}	Efficacité de dissociation des excitons
η_{Ed}	Efficacité de diffusion des excitons
η_{CC}	Efficacité de collection des excitons
τ_{EXC}	Temps de vie des excitons
Φ	Fonction de travail
A	Accepteur d'électron
AE	Affinité électronique
AFM	Microscopie à force atomique
AIE	Agence internationale de l'énergie
AM	Air Mass
BC	Bande de conduction
BCP	Bathocuproïne
BHJ	Hétérojonction en volume
BV	Bande de valence
CSO	Cellule solaire organique
CSO-BHJ	Cellule solaire organique à hétérojonction en volume
D	Donneur d'électron
EBL	Couche bloqueuse d'excitons
E_{F}	Énergie de Fermi
E_{g}	Gap énergétique
EQE	Rendement quantique externe
FF	Facteur de remplissage
HBL	Couche bloqueuse de Trous
HOMO	Orbitale moléculaire de plus haute énergie

I_{CC}	Courant de court-circuit
IQE	Rendement quantique interne
$IPCE$	Efficacité de conversion du photon incident
ITO	Oxyde d'indium-étain
J_{SC}	Densité de courant de court-circuit
L_{EXC}	Longueur de diffusion des excitons
$LUMO$	Orbitale moléculaire de plus basse énergie
Pc	Phthalocyanine
$PCBM$	[6,6]-phenyl- C_{60} -acide butyrique méthyle ester
PCE	Efficacité de conversion photovoltaïque
$PEDOT:PSS$	poly(3,4 éthylènedioxythiophène) poly(styrène sulfonate) de sodium
PI	Potentiel ionique
PV	Photovoltaïque
QE	Rendement quantique
rmp	Rugosité moyenne
R_s	Résistance série
R_{sh}	Résistance parallèle
TiO_x	Titane suboxyde
$TTB-ZnPc$	Tétra-tert-butyl-phthalocyanine de zinc
V_{OC}	Pénitentiel en circuit ouvert
XRD	Diffraction de rayon-X
η_{Ed}	Efficacité de diffusion des excitons
η_{CC}	Efficacité de collection des excitons
τ_{EXC}	Temps de vie des excitons
Φ	Fonction de travail

CHAPITRE I

INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous abordons tout d'abord le contexte scientifique dans lequel s'inscrit notre projet de recherche, ainsi que la problématique associée à l'énergie solaire. Par la suite, quelques notions importantes pour cette étude sur les cellules solaires organiques (CSOs) sont développées, comme la nécessité des semi-conducteurs pour convertir l'énergie solaire en électricité, les différentes méthodes de fabrication des films minces organiques, les progrès de la technologie solaire organique et les défis qui y sont associés. Un panorama sur les différentes architectures utilisées dans la technologie CSO est également présenté. Puis, une revue de littérature sur les CSOs à base de phthalocyanine : fullerène est également décrite. Enfin, nous terminons ce chapitre par la présentation de l'objectif de notre projet de recherche.

1.1 Contexte scientifique

Actuellement, la consommation mondiale moyenne d'énergie est estimée à 13 TW (1). La mise en place des politiques de natalité dans les pays développés et l'aide au développement octroyé aux pays en développement, laisse présumer qu'il y aura une augmentation de la population terrestre et une grande amélioration du niveau de vie dans les pays en développement d'ici les prochaines décennies. L'agence internationale d'énergie (AIE) prévoit que dans un tel scénario, la consommation mondiale d'énergie est susceptible d'augmenter à 30 TW (2), ce qui signifie qu'il faudra augmenter notre production d'énergie. Si cette énergie est fournie par la combustion de combustibles fossiles, la concentration de dioxyde de carbone (CO_2) dans l'atmosphère aura significativement augmenté, ce qui provoquerait un réchauffement climatique important, avec pour conséquences des catastrophes naturelles et beaucoup d'autres aspects indésirables.

Par ailleurs, l'un des défis les plus importants de notre génération de scientifique est de trouver un moyen de fournir au monde les 30 TW qui seront nécessaires à la satisfaction de leurs besoins énergétiques, sans pour autant augmenter la libération de CO₂ dans l'atmosphère. Pour répondre à cette contrainte de développement énergétique, nous pouvons, soit :

- (i) Continuer à exploiter de façon massive les combustibles fossiles qui produisent bien sûr du CO₂, mais développer en parallèle les technologies de séquestration du CO₂ pour empêcher toute propagation dans l'atmosphère.
- (ii) Élargir considérablement les centrales nucléaires actuelles, tout en prenant le risque d'augmenter l'impact d'un accident nucléaire avec des rejets plus grands que ceux émis lors des précédents accidents nucléaires tels que l'incendie de Sellafield au Royaume-Uni en 1957, l'accident de Three Mile Island aux États-Unis en 1979, l'explosion de la centrale de Tchernobyl en URSS en 1986 et plus proche de nous l'incendie de la centrale de Fukushima au Japon en 2011.
- (iii) Promouvoir le développement des énergies renouvelables telles que; l'énergie du cycle de l'eau (qui permet la production de l'hydroélectricité), du vent (l'énergie éolienne), l'énergie de la Terre qui est convertie en chaleur (l'énergie géothermique), du soleil (l'énergie photovoltaïque), des courants sous-marins (l'énergie hydrolienne), exploiter la différence de température entre les eaux superficielles et les eaux profondes des océans (l'énergie thermique des mers) ou encore la diffusion ionique provoquée par l'arrivée d'eau douce dans l'eau salée de la mer (l'énergie osmotique)... etc.

Compte tenu du contexte climatique actuel, il est souhaitable que nous développiions des sources d'énergie renouvelables. Parmi les diverses solutions de rechange aux combustibles fossiles, l'énergie solaire semble être l'une des solutions les plus prometteuses à long terme. En effet, la surface de notre chère planète reçoit en moyenne 120000 TW du rayonnement solaire chaque année (3). Si 0,17 %¹ de la surface

¹ Une surface émergée terrestre de 0.17 % représente environ la moitié de la superficie du Québec.

émergée de la terre est recouverte de panneaux solaires dont l'efficacité de conversion photovoltaïque est de 10 %, cette surface produirait 20,4 TW d'énergie, ce qui est plus que suffisant pour répondre aux besoins énergétiques de la planète entière qui est de 13 TW actuellement. Il est donc clair que cette source, le soleil, possède assez d'énergie disponible pour satisfaire au besoin énergétique annuel de toute la planète. Si un moyen efficace de récolter cette énergie solaire peut être développé, cela va permettre de satisfaire à la demande énergétique de l'humanité à l'aide d'une énergie propre.

1.2 Problématique de l'énergie solaire

Pour ce qui est de la contribution de l'énergie solaire dans la production globale d'énergie, il est malheureux de constater que 172 ans après sa découverte, les systèmes photovoltaïques (PV) contribuent à peine sur le marché de l'énergie. La raison principale qui explique ce phénomène est que cette énergie est encore beaucoup trop chère comparée aux énergies fossiles.

En effet, les coûts de production importants liés à la fabrication des cellules solaires en silicium sont l'un des obstacles majeurs qui contribuent à rendre cette énergie non compétitive. De plus, advenant le cas où les coûts de production pourraient être réduits, la production à grande échelle des cellules solaires de silicium actuel va être limitée par la rareté de certains éléments nécessaires comme le silicium de qualité solaire, de grande pureté.

1.3 L'effet photovoltaïque

Bien que la terre reçoive environ 13 TW d'énergie de la part du soleil chaque année, la forme sous laquelle nous recevons cette énergie ne nous permet pas de l'utiliser de manière directe. Pour l'utiliser, nous devons la convertir en une forme d'énergie facile à domestiquer (énergie électrique ou thermique). Pour y parvenir, nous devons nous servir d'un dispositif qui convertit cette énergie lumineuse en électricité c'est-à-dire

un système solaire photovoltaïque ou système solaire PV. Par contre, si nous voulons la transformer en chaleur, il nous faudra utiliser un système solaire thermique.

En résumé, nous pouvons retenir que l'effet photovoltaïque a été découvert par les physiciens français Antoine César Becquerel et son fils Alexandre Edmond Becquerel. Cet effet photovoltaïque est le procédé permettant de transformer l'énergie lumineuse issue du soleil en une énergie exploitable par l'homme en l'occurrence en électricité.

1.4 Pourquoi seuls les semi-conducteurs permettent-ils la conversion photovoltaïque

Dans un atome isolé, les électrons ne peuvent pas prendre n'importe quel niveau d'énergie. Les règles de distribution des niveaux d'énergétiques ont été énoncées par physicien danois, Niels Henrik David Bohr en 1913. Lorsque les atomes sont rassemblés pour former un solide, les niveaux discrets de chaque atome se différencient pour former ce que l'on appelle des bandes continues d'énergie ou encore la structure de bande des solides.

Les matériaux solides peuvent être divisés en deux catégories, les conducteurs (métaux) et les diélectriques (isolants et semi-conducteurs) (figure 1.1). Chacun de ces matériaux réagit de manière très différente lorsqu'il est exposé au rayonnement solaire. En effet, lorsqu'un photon interagit avec un électron, il transfère intégralement son énergie à ce dernier, à la condition toutefois que le niveau d'énergie final de l'électron soit autorisé et libre.

Ainsi, dans un métal, tous les niveaux supérieurs à l'énergie de fermi (E_F) étant autorisés et la quasi-totalité de ces niveaux étant inoccupés à température ambiante, toutes les longueurs d'onde 300 nm (4,13 eV) à 900 nm (1,38 eV) peuvent être absorbées. Mais l'électron excité revient immédiatement à son état initial (dans un temps extrêmement rapide de l'ordre de 10^{-12} à 10^{-13} secondes), l'énergie perdue étant transformée en chaleur. Un métal réfléchit et absorbe le rayonnement, mais il n'est pas possible d'utiliser l'énergie reçue par les électrons autrement que sous forme thermique.

Dans un isolant, le photon n'interagit avec l'électron que s'il peut fournir à cet électron une énergie supérieure à la largeur de la bande interdite (E_g), afin d'atteindre les premiers niveaux autorisés et libres. Comme les isolants sont caractérisés par des niveaux de bande interdite très grande, $E_g > 5$ eV (4), seuls les photons de haute énergie, c'est-à-dire ceux dont la longueur d'onde est inférieure à 250 nm (4,96 eV), peuvent exciter les électrons d'un isolant. En somme, comme la quasi-totalité du spectre solaire est supérieure à 300 nm, le rayonnement solaire ne peut pas être absorbé par les isolants.

Dans un semi-conducteur, la largeur de la bande interdite est plus faible que pour les isolants et varie d'environ 0,6 à 3 eV (4). Les photons de longueur d'onde inférieure à 1120 nm (1,1 eV) pourront fournir leur énergie aux électrons de la bande de valence. Cet électron ainsi libéré de la liaison chimique pourra se promener librement et se comporter comme un électron de la bande de conduction. De plus, si l'énergie du photon absorbé est supérieure à l'énergie E_g du semi-conducteur, l'excès d'énergie est perdu par thermalisation. En un mot, les matériaux semi-conducteurs sont les seuls à pouvoir produire des électrons libres après absorption de photons lumineux.

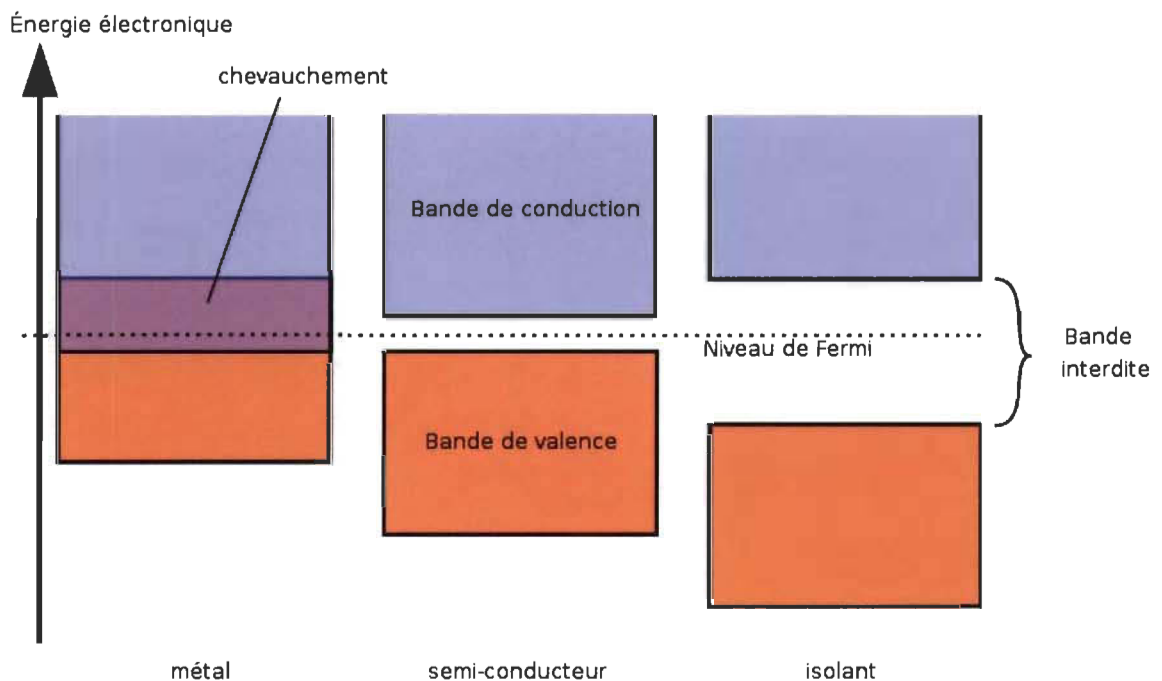


Figure 1.1 : Structure de bande pour les trois grandes familles de matériaux. Dans cette structure, les électrons sont contenus dans la bande de valence.

1.5 Principales méthodes de mise en forme des films minces organiques

Actuellement, la couche active (couche fonctionnelle) de la plupart des dispositifs utilisant des semi-conducteurs organiques est composée de couches minces d'une épaisseur allant de dix à quelques centaines de nanomètres. Par conséquent, la mise en forme de films minces organiques de haute qualité avec la structure souhaitée est la clé pour atteindre certaines propriétés électriques et optiques dans ces appareils.

1.5.1 Évaporation thermique sous vide et de spin-coating

Il existe dans la littérature, plusieurs façons de fabriquer des films minces organiques. À titre d'exemple, les techniques tels que l'épitanie par jets moléculaires, des dépôts organiques phase vapeur, etc. ont été plusieurs fois reportés comme protocoles de fabrication (5). Cependant, les deux méthodes les plus couramment utilisées pour la mise en forme des couches minces organiques sont le dépôt thermique sous vide et le spin-coating (dépôt par voie humide). Généralement, l'évaporation thermique sous vide est utilisée pour la fabrication des films minces à base de petite molécule organique très peu soluble (6-8), tandis que le spin-coating est utilisé pour déposer des films minces à base de polymère (9-11) généralement soluble dans les solvants organiques.

Il convient de mentionner que pour une production à grande échelle, les techniques de fabrication en solution ouvrent la possibilité de produire des cellules solaires à faible coût (12). La figure 1.2 montre des images de quelque appareil utilisé pour la fabrication des films minces organiques.

Dépôt par évaporation

Les Propriétés dépendent de:
la vitesse de dépôt, le niveau de vide, la pureté du matériau,...



Dépôt des solutions

(spin-coating, dip-coating, ink-jet printing etc.)



Les Propriétés dépendent aussi des conditions de dépôt



spin-coating,



ink-jet printing

Figure 1.2 : Principales méthodes de mise en forme des films minces organiques.

1.6 Les cellules solaires organiques

Un des dispositifs optoélectroniques à base de semi-conducteurs organiques, le plus largement étudié, est la cellule photovoltaïque organique ou CSO. L'intérêt pour les CSOs provient du fait qu'elles ont le potentiel de produire une énergie solaire à faible coût, si bien qu'elles constituent une technologie importante pour résoudre le problème du réchauffement climatique et de la demande croissante d'énergie.

Deux stratégies principales sont actuellement développées dans le domaine des cellules solaires organiques comme des alternatives aux cellules photovoltaïques inorganiques standard. Les cellules à pigment photosensible ou cellules de Grätzel du nom de leur inventeur (souvent désignées de leurs noms en anglais : Dye-sensitized solar

cells, DSC) (13-15) et les cellules organiques à hétérojonction volumique, CSOs-BHJ (souvent désignées de leurs noms en anglais : Organic bulk heterojunction, BHJ) (16,17) ont évolué vers des dispositifs viables avec des rendements supérieurs à 12 % et 8 % respectivement.

Bien que ces deux stratégies utilisent des composés organiques, ils représentent deux technologies totalement distinctes et ne peuvent pas être directement comparables.

Dans les cellules de Grätzel (figure 1.3a), les fonctions d'absorption des photons et du transfert de charges y sont différenciées ; la partie qui permet d'absorber la lumière est un colorant (appelé sensibilisateur S) situé à l'interface entre un semi-conducteur (SC) de type n (dioxyde de titane TiO_2) et un électrolyte (système redox, généralement $\text{I}_3^- / \text{I}^-$). Lors de l'absorption d'un photon, le sensibilisateur passe de son état fondamental à l'état excité ($\text{S}_0 \rightarrow \text{S}^*$) et est à même d'injecter un électron dans la bande de conduction du SC de type n. L'électron injecté traverse la couche de SC pour rejoindre le circuit externe et générer le courant. Le sensibilisateur (alors sous la forme S^+) retourne à son état fondamental par l'échange trou/électron avec le système redox qui s'oxyde. Le système redox donne alors sa charge à la contre-électrode, ce qui lui permet de revenir aussi à son état fondamental.

Par contre, les cellules organiques à hétérojonction volumique (figure 1.3b) sont des cellules photovoltaïques dont la couche active est constituée d'un mélange de deux semi-conducteurs organique type n et type p. Cette couche active est prise en sandwichs entre deux électrodes (une électrode d'oxyde d'indium-étain, ITO, recouvert d'une couche ultra-mince d'un matériau (PEDOT :PSS) facilitant le transfert des charges positives et une électrode d'aluminium.

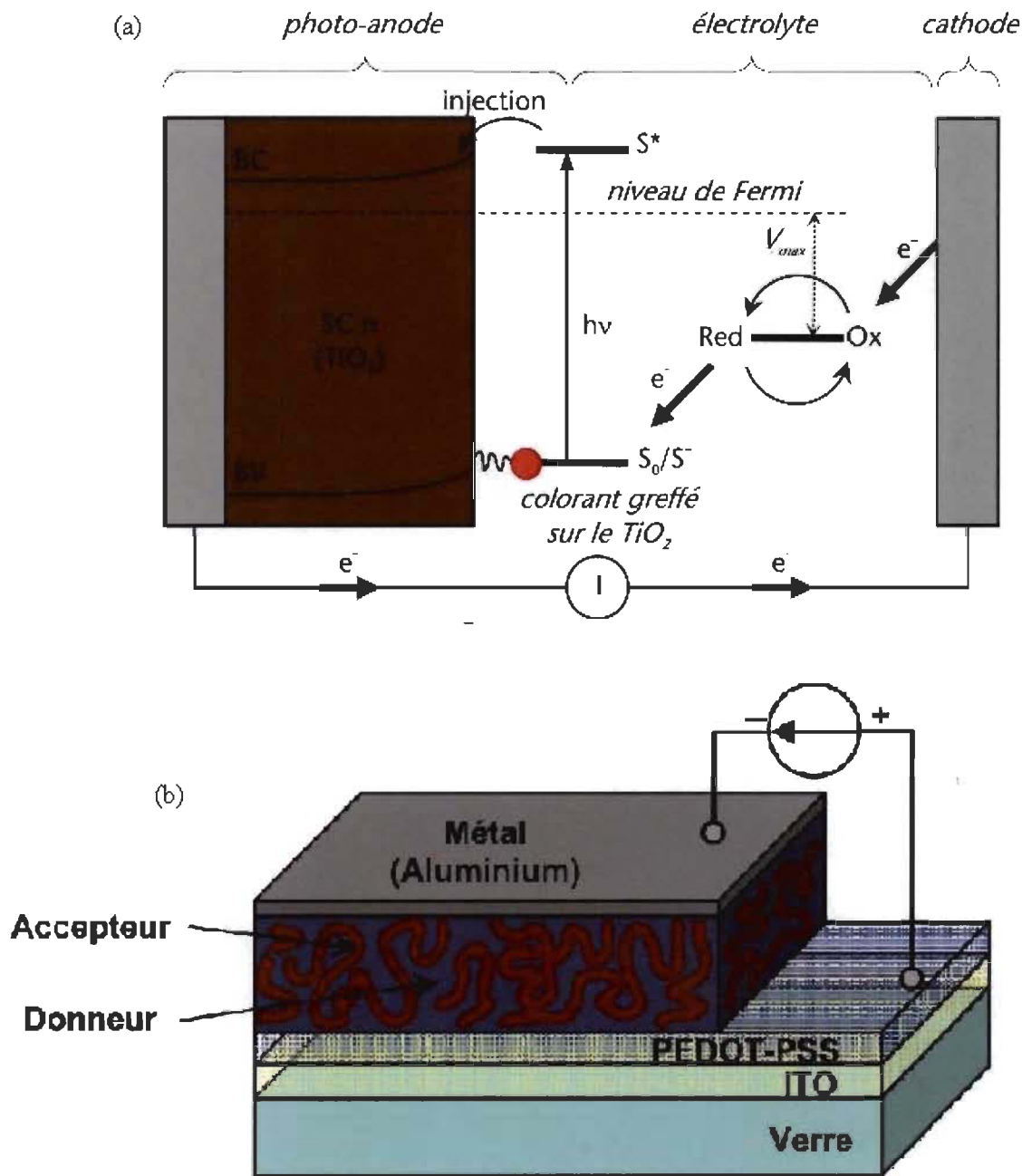


Figure 1.3 : (a) Schéma de principe d'une cellule Grätzel et (b) schéma d'une cellule solaire organique à hétérojonction volumique.

1.6.1 Le progrès des cellules solaires organiques

L'étude des CSOs a été stimulée de façon significative depuis l'introduction de l'architecture double couche par Tang en 1986 (18). Ensuite, l'introduction de

l'architecture hétérojonction volumique (BHJ pour Bulk heterojunction) et de la réalisation d'une CSO de type tandem au cours des deux dernières décennies a permis d'accroître l'efficacité des CSOs (19-21a). La figure 1.4 compare l'efficacité des CSOs à couche mince à celle d'autres types de cellules solaires. Nous pouvons constater que dans l'état actuel de l'art, l'efficacité des cellules solaires organiques est d'environ 8 %, ce qui est encore beaucoup trop faible comparé à leurs homologues inorganiques. L'analyse des coûts et de la viabilité économique des CSOs conclut que pour être viable, une amélioration du rendement d'au moins 10 % est nécessaire.

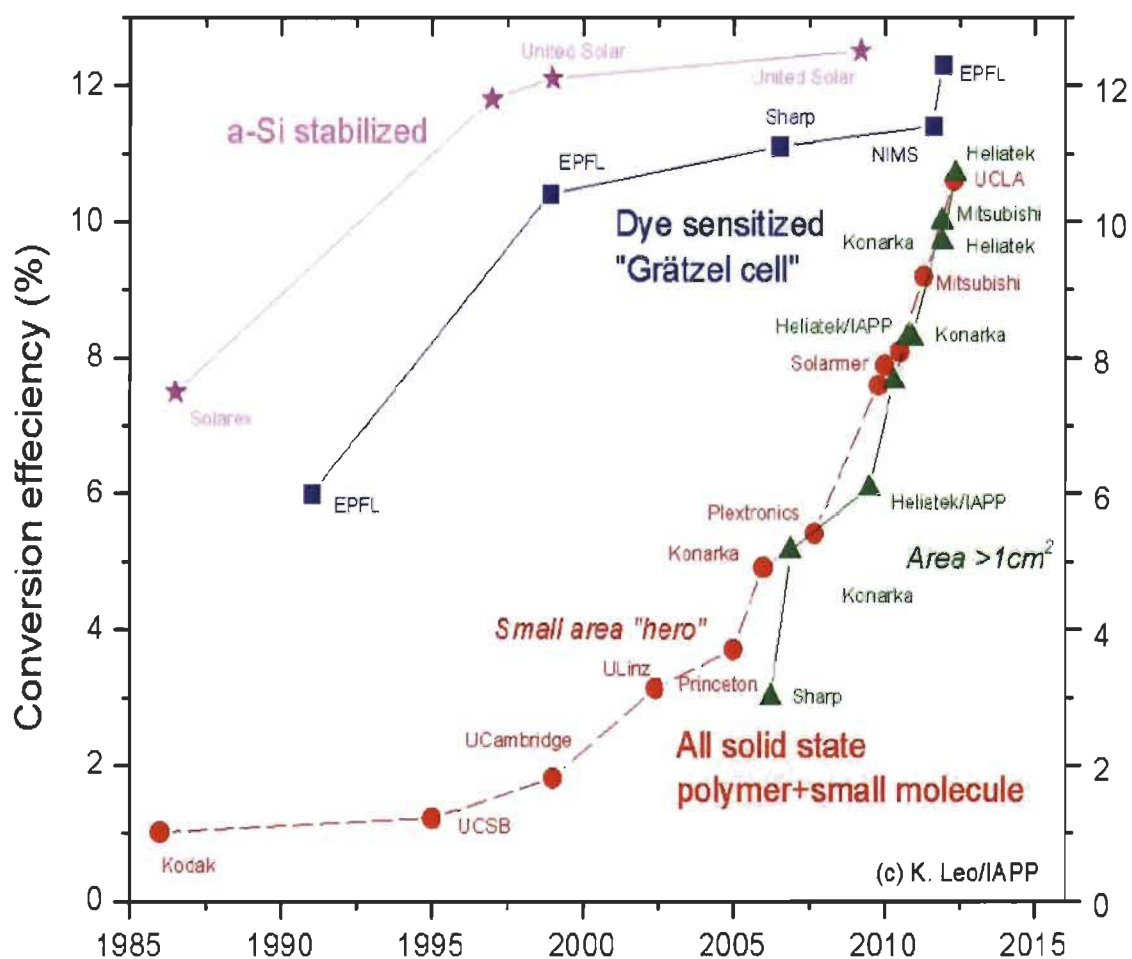


Figure 1.4 : Évolution de l'efficacité des cellules solaires (21b).

1.6.2 Challenge à surmonter dans la technologie solaire organique

Actuellement, il y a encore beaucoup de défis à surmonter dans les CSOs, qui entravent leur commercialisation (22). Ces défis peuvent être facilement résumés comme suit : optimiser le rendement de conversion photovoltaïque, augmenter la durée de vie des cellules, et surtout, développer des technologies qui peuvent être réalisées à faible coût. La figure 1.5 illustre le triangle de contrainte à respecter pour une CSO idéale.

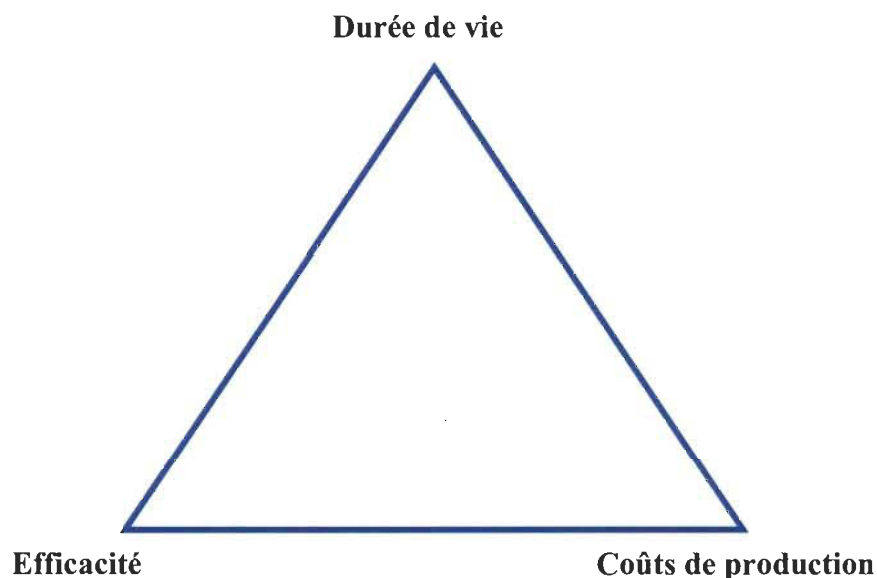


Figure 1.5 : Le triangle de contrainte des cellules solaires organiques. Les CSOs doivent remplir toutes les exigences simultanément, la durée de vie, l'efficacité et les coûts, sinon ils seront limités à un marché de niche (22).

1.7 Stratégies à envisager pour espérer surmonter les obstacles technologiques et économiques

1.7.1 Stratégies pour améliorer l'efficacité des cellules solaires organiques de type hétérojonction volumique (CSOs-BHJ)

Un des défis majeurs dans les CSOs-BHJ est une collecte efficace des excitons générés dans la couche active (donneur-accepteur). Comme la longueur de diffusion des excitons dans des matières organiques est seulement quelques dizaines de nanomètres, cela empêche la plupart des excitons d'atteindre l'interface donneur-accepteur. Pour

pallier cet inconvénient, l'architecture BHJ composée de phases donneur-accepteur nanostructurées est fortement souhaitée. Plusieurs groupes de recherche ont démontré comment une telle structure peut être générée. Par exemple, ils ont montré que les CSOs de type BHJ composées de voies percolées nanométriques constituées de phase donneur et accepteur peuvent être obtenues en contrôlant la séparation de phase dans le mélange donneur-accepteur (23-28). Cette méthode s'applique à la fois aux CSOs à base de petite molécule qu'à celles composées de polymère.

1.7.2 Stratégies pour améliorer la stabilité et les coûts des cellules solaires organiques de type hétérojonction volumique

D'autres défis à relever dans les CSOs comprennent l'augmentation de la durée de vie des dispositifs et la réduction des coûts associés à la fabrication. En effet, la stabilité des CSOs est aujourd'hui évaluée en jours ou en mois. Ce paramètre est un point souvent mentionné en raison des exigences du marché et reste une question très importante (29-32). Il est estimé qu'une durée de vie d'au moins cinq ans est nécessaire pour des dispositifs pratiques. Il est expérimentalement bien établi que la performance des CSOs se détériore plus rapidement si le dispositif est exposé à l'oxygène et/ou à l'eau (provenant de l'air ambiant). En effet, ces éléments réagissent avec les matériaux organiques contenus dans la couche active, et entraînent une dégradation des performances photovoltaïques. Une façon stratégique d'accroître la stabilité des CSOs est d'utiliser les semi-conducteurs organiques intrinsèquement stables tels les phthalocyanines.

Par ailleurs, le coût de revient des CSOs est essentiellement lié à deux paramètres à savoir : la méthode de fabrication et le prix des matériaux utilisés. Comme les méthodes de fabrication par voie humide permettent l'utilisation des techniques d'impression haut débit qui consomment moins d'énergie et nécessitent moins d'investissements de capitaux, elles sont estimées indispensables à la survie économique des CSOs.

Pour ce qui est des matériaux, les matériaux polymères sont actuellement les plus utilisés dans ce domaine. Toutefois, ces matériaux polymères possèdent plusieurs inconvénients : ils sont généralement plus onéreux, difficiles à synthétiser, à purifier et ils ont des faibles reproductibilités batch-à-batch. C'est la raison pour laquelle, les petites molécules représentent une sérieuse alternative en vue d'une réduction des coûts.

1.7.3 Stratégies générales pour l'amélioration des cellules solaires organiques

Comme nous n'avons pas encore trouvé le bon matériau semi-conducteur organique qui nous permettra d'atteindre l'efficacité commerciale minimale de 10 %, plus de compréhension fondamentale sur les propriétés des matériaux et des processus physiques dans les CSOs est nécessaire afin d'apporter d'autres améliorations primordiales pour rendre les CSOs économiquement viables.

1.8 Les différentes architectures utilisées dans la technologie cellules solaires organiques

1.8.1 Architecture monocouche

Les premières approches dans la fabrication des cellules solaires toutes organiques, ont été de mettre en sandwich un matériau semi-conducteur organique (capable d'absorber une grande fraction de lumière incidente) entre deux électrodes ayant différents travaux de sortie² (figure 1.6a). Dans une telle cellule, les propriétés photovoltaïques dépendent fortement de la nature des électrodes et le rendement de conversion photovoltaïque généré par celle-ci est très faible, moins de 0,7 % (33) sous une lumière de 100 mW/cm².

² Le travail de sortie (Φ) est l'énergie minimum, mesurée en électron volts, nécessaire pour arracher un électron depuis le niveau de Fermi d'un métal jusqu'à un point situé à l'infini en dehors du métal.

1.8.2 Architecture à double couche

Du fait de leur faible constante diélectrique et d'une énergie de liaison entre les charges (positive et négative) dans l'exciton d'environ 0,5 eV (34), les charges photo-induites dans un semi-conducteur organique ne peuvent pas être dissociées par l'énergie thermique à température ambiante qui n'est que de $k_B T = 0,025$ eV. Ces deux facteurs limitent fortement la génération de charges dans les matériaux organiques semi-conducteurs et sont à l'origine des faibles rendements obtenus dans l'architecture monocouche.

Pour surmonter ce problème, l'architecture à double couche (figure 1.6b) a été proposée en 1986 par Tang *et al* (18). Cette architecture utilise deux matériaux semi-conducteurs qui sont différents dans leurs propriétés d'acceptation ou de transfert d'électrons. La dissociation des excitons se fait par transfert de charge de part et d'autre de l'interface des deux semi-conducteurs. Ce transfert de charges photo-induites entre le donneur (semi-conducteur de type-p) et l'accepteur (semi-conducteur de type-n) d'électron augmente la probabilité de dissociation des excitons. Le nom double couche donné à cette architecture provient du fait qu'elle utilise deux différentes couches de semi-conducteur (type-p et n) superposées l'une sur l'autre (figure 1.6b).

Dans l'architecture à double couche, les excitons photo-induits dans les semi-conducteurs organiques doivent atteindre l'interface entre les deux semi-conducteurs p et n lieu de dissociation des excitons. Cette migration des excitons doit se faire avant qu'ils aient eu le temps de se recombiner (disparaître) par des processus d'excitation moléculaires radiatifs ou non. Comme la longueur de diffusion des excitons (la distance maximale qu'un exciton peut parcourir avant de disparaître) est généralement de 10 à 20 nm (35), seuls les excitons formés près de l'interface sont dissociés et contribuent à l'effet photovoltaïque.

1.8.3 Architecture à hétérojonction volumique (BHJ pour Bulk heterojunction)

La principale limitation de l'architecture à double couche est due au fait que seule une très faible épaisseur (10-20 nm) de la couche active, contribue à la génération de charges libres. L'architecture BHJ (figure 1.6c) a été proposée comme alternative et a permis d'augmenter l'efficacité des CSOs.

En mélangeant les deux semi-conducteurs (type-p et n), cela augmente le nombre d'interfaces p/n donc le rôle est de séparer les charges photo-induites. Ces interfaces sont automatiquement créées dans le mélange qui constitue la couche active, et ce, indépendamment de l'épaisseur de cette couche. Bien que cette architecture BHJ soit à l'heure actuelle la plus largement utilisée pour la réalisation des CSOs, cette stratégie attrayante pose un nouveau défi. Les charges photo-induites une fois séparées doivent être en mesure de migrer vers les électrodes pour y être collecté. Comme les trous sont transportés par le semi-conducteur de type p et les électrons par le type n, la morphologie de la couche active devrait être de préférence mélangée de façon bicontinue, avec un réseau interpénétré. Ces deux caractéristiques permettent d'optimiser le transport et la dissociation des charges. En somme, l'efficacité des CSOs de type BHJ dépend fortement de la morphologie de la couche active.

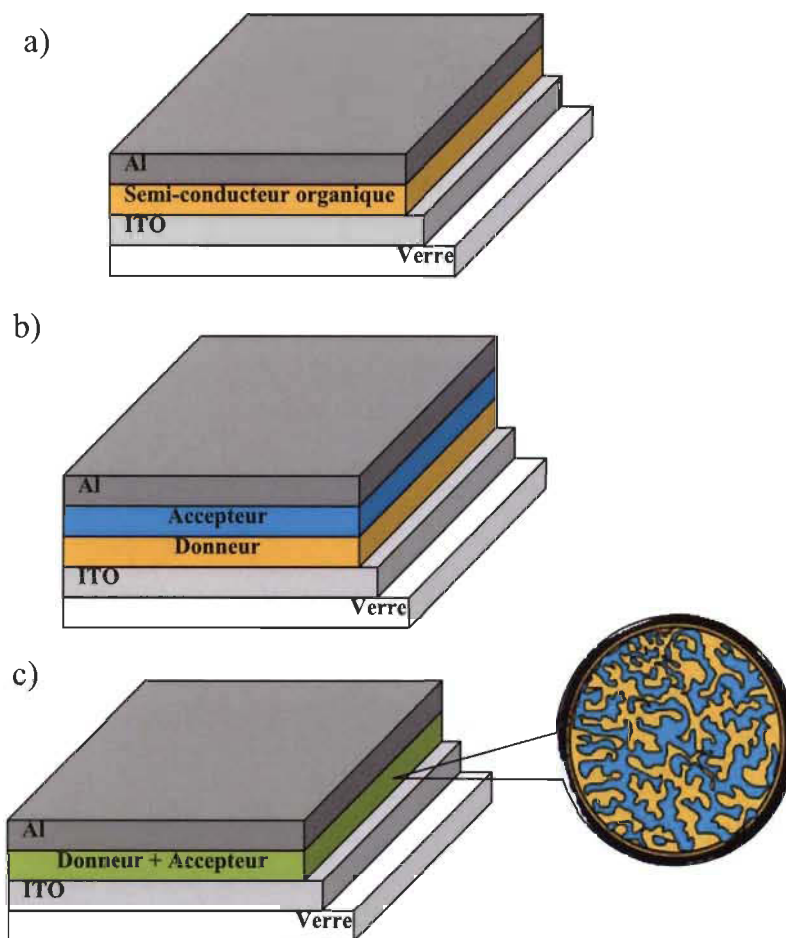


Figure 1.6 : Les différentes architectures communément utilisées pour les cellules solaires organiques : a) Architecture monocouche; b) Architecture double couche et c) Architecture à hétérojonction volumique.

1.9 Les cellules solaires organiques de type à hétérojonction volumique à base de phthalocyanine (Pc) et de fullerène : revue de littérature

Beaucoup de travaux ont été faits sur les phthalocyanines (Pc) depuis la présentation de la première cellule solaire organique double couche par Tang (18). Dans cette section, nous présentons juste quelques-unes des études importantes sur les cellules solaires à hétérojonction volumique à base de Pc. Pour plus d'informations, le lecteur est conseillé à consulter les références (36-38).

1.9.1 Cellules solaires phthalocyanine : fullerène assemblé par évaporation

Parmi les nombreux designs moléculaires qui ont été examinés pour la fabrication des CSOs, le mélange phthalocyanine: C₆₀ déposés par évaporation des deux phases sur une électrode d'ITO a été l'un des plus étudiés, avec un large éventail d'efficacités rapporté. Les principaux avantages d'utiliser les phthalocyanines dans les CSOs vient du fait qu'elles absorbent très fortement dans le proche infrarouge (650-750 nm), elles ont de grandes longueurs de diffusion des excitons et une grande mobilité trou.

En 2001, Peumans et Forrest ont élaboré une CSO double couche hautement efficace à basse de phthalocyanine de cuivre (CuPc):C₆₀. Cette CSO intègre une couche de blocage d'excitons et le rendement de conversion photovoltaïque (PCE) reporté pour cette cellule est de PCE = 3,6 % sous un éclairnement de 150 mW.cm⁻² (39). Plus tard, Xue et Forrest ont démontré qu'il est possible d'augmenter l'efficacité de cette cellule CuPc :C₆₀ de 3,6 à 5,0 % en adoptant une structure p-i-n. En d'autres mots, on dépose d'abord par l'évaporation une couche CuPc seule, suivie d'une co-évaporation 1:1 du mélange, et enfin on dépose une couche homogène C₆₀. La structure finale de cette dernière est ITO/CuPc/CuPc:C₆₀ (1:1)/C₆₀/Al (27). Il convient de mentionner que ce résultat n'a jamais été reproduit par un autre groupe. Ensuite, dans le but d'augmenter l'absorptivité de la couche active vers les plus grandes longueurs d'onde (800-1000 nm), Dail *et al* ont utilisé une phthalocyanine de plomb (Pb-Pc). Cette cellule solaire ITO/ZnPc/PbPc/C₆₀/Al produit une PCE = 1,95 % (40). Dans le même ordre d'idée, Yang *et al*, reportent un PCE = 2,9 % en mélangeant CuPc et SnPc (41). Enfin, Bailey-Salzman *et al* ont reporté un PCE = 2,1 % avec une cellule à base de chloroaluminium phthalocyanine (ClAlPc) (42).

1.9.2 Cellules solaires phthalocyanine : fullerène assemblé par voie humide

Comme les Phtalocyanines non substitués sont généralement peu solubles dans les solvants organiques, leurs assemblages dans les cellules solaires nécessitent d'utiliser des procédés de fabrication coûteux tel que les techniques de déposition en phase

vapeur. Ainsi, les CSOs à base de phthalocyanines substituées solubles offrant la possibilité de produire des cellules solaires à faible coût sont devenus d'un grand intérêt.

En 2006, Torres *et al* reportaient un PCE = 0,024 % obtenu avec une bis(C₆₀)-ZnPc triade (43). En 2009, le même groupe reportait un PCE = 0,285 % obtenu cette fois avec une squaraine-phthalocyanine (RuPc-Sq-RuPc) et le [6,6]-phenyl-C₆₀-acide butyrique méthyle ester (PCBM) (44). Dans la même année, Bäuerle *et al* franchisse la barre des 1 % en élaborant une CSO à base de complexes de RuPc possédant un ou deux ligands axiaux oligothiophène dendritiques et de PCBM ou PC₇₁BM. L'efficacité de cette CSO est exactement de 1,6 % (45). En 2010, Varotto *et al* conçoivent une CSO à base de dérivé de ZnPc et de Py-C₆₀ et reportaient un PCE = 0,12 % (46). Dans la même année, Liang *et al* reportaient un PCE = 0,4 % obtenu à partir d'une ZnPc-TDA, en périphérie fonctionnalisée avec un donneur-accepteur conjugué, et PCBM (47). En septembre 2010, Hori *et al* ont reporté pour la première fois un PCE = 3,1 % obtenu avec une couche active composée d'un dérivé Pc:PCBM (48). Ce résultat représente aujourd'hui le record d'efficacité pour une CSO à base de phthalocyanine assemblé par voie humide. En 2011, Yan *et al* ont reporté un PCE = 0,23 % obtenu avec phthalocyanine hyperbranché entre TiO₂ (ou TiO_x) et CuSCN (49).

De toute évidence, l'analyse bibliographique ci-dessus portant sur les procédés de fabrication des cellules solaires phthalocyanine/fullerène assemblés par voie humide indique que l'utilisation d'un procédé de fabrication sous atmosphère d'azote dans une boîte à gants sèche est la méthode de fabrication utilisée pour réaliser ces dispositifs (CSOs-BHJ). En principe, cette précaution permet d'éviter la contamination à l'O₂ et H₂O dont l'impact se traduit par une baisse du rendement photovoltaïque. Il convient de rappeler que l'un des principaux attraits au développement des CSOs-BHJ est leur faible coût de production. À cet égard, la mise au point d'une méthode de fabrication qui exclut l'utilisation des manipulations dans une atmosphère particulière est préférable et contribuerait à abaisser les coûts de fabrications.

Par conséquent, de nouvelles approches qui permettent la fabrication contrôlée de CSOs-BHJ sont d'intérêt général.

1.10 Objectif du mémoire

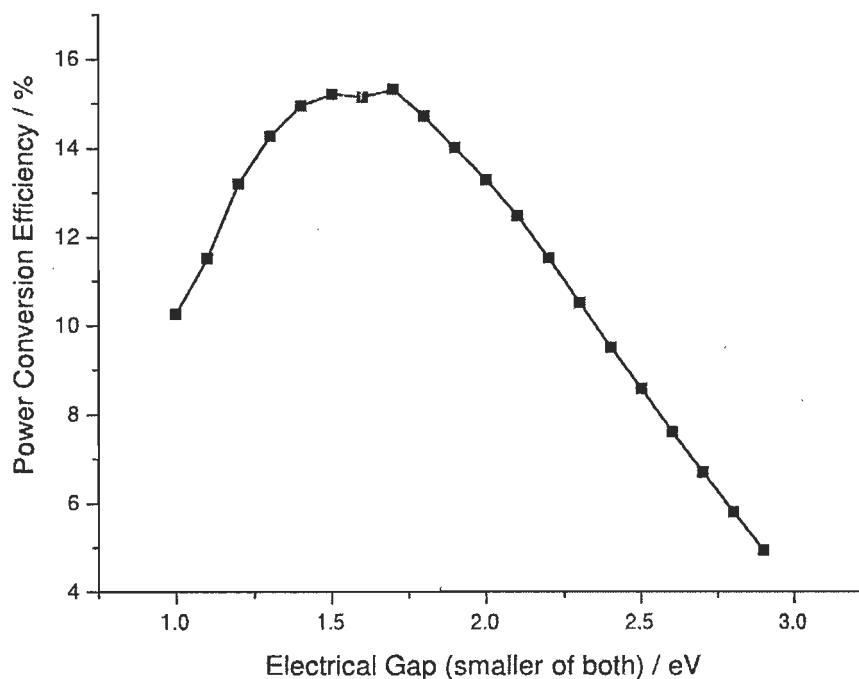


Figure 1.7 : L'efficacité théorique maximale sous un éclairage AM 1,5G. Pour notre CSO, $LUMO_{\text{Donneur}} - LUMO_{\text{Accepteur}} = 0,3 \text{ eV}$ et le band (electrial)-gap du matériel donneur est de 1,7 eV. Image prise dans la référence (16).

L'attrait ressenti pour les cellules photovoltaïques organiques repose sur les nombreux espoirs dont cette technologie est porteuse : la possibilité de déposer ces cellules par voie humide offre la possibilité de les produire sur de très grandes surfaces, très rapidement.

À cet effet, l'objectif de ce mémoire porte sur un aspect principal à savoir : mettre au point une CSO-BHJ à base de phthalocyanine/fullerène.

De façon spécifique, l'objet de ce travail consiste à développer une CSOs-BHJ à partir d'une encre solaire faite de tétra-tert-butyl-phthalocyanine de zinc (TTB-ZnPc) et de [6,6]-phenyl-C₆₀-acide butyrique méthyle ester (PCBM), capable d'être assemblée par voie liquide, à l'air ambiant (en dehors de la boîte à gants) à basse température (< 250°C) et ayant un rendement supérieur ou égal à celui des CSOs-BHJ de même type (phthalocyanine/fullerène) qui contrairement à nous, sont fabriquées et caractérisées dans une boîte à gants.

Nous avons choisi comme matériaux actifs le tétra-tert-butyl-phthalocyanine de zinc (TTB-ZnPc) et le [6,6]-phenyl-C₆₀-acide butyrique méthyle ester (PCBM). L'intérêt pour ce système réside dans le fait que ce sont deux petites molécules solubles. Le TTB-ZnPc en plus de sa photo et thermo stabilité possède un coefficient d'absorption $\sim 10^5$ dans le proche infrarouge avec un band-gap = 1,7 eV. L'efficacité théorique de cette CSO (TTB-ZnPc : PCBM) est estimée selon la figure ci-dessus à ~ 15 %.

1.11 Références

- 1) Lewis, N.S.; Nocera, D.G. (2006) "Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization" *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 103: 15729–15735.
- 2) (2010) "Gadgets and Gigawatts" Policies for energy efficient electronics International Energy Agency, Paris, France.
- 3) Bredas, J. L.; Durrant, J. R. (2009) "Organic photovoltaics" *Acc. Chem. Res.*, 42:1689-1690.
- 4) Ricaud, A. (1997) "Photopiles solaires" 1 ed, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, Suisse.
- 5) Forrest, S. R. (2004) "The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic" *Nature*, 428: 911-918.
- 6) Lee, J.Y.; Connor, S. T.; Cui, Y.; Peumans, P. (2010) "Semitransparent Organic Photovoltaic Cells with Laminated Top Electrode" *Nano Lett.*, 10: 1276–1279.
- 7) Meiss, J.; Hummert, M.; Petrich, A.; Pfuetzner, S.; Leo, K.; Riede, M. (2011) "Tetrabutyl-tetraphenyl-diindenoperylene derivatives as alternative green donor in bulk heterojunction organic solar cells" *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 95: 630-635.
- 8) Falkenberg, C.; Olthof, S.; Rieger, R.; Baumgarten, M.; Muellen, K.; Leo, K.; Riede, M. (2011) "The role of energy level matching in organic solar cells - Hexaazatriphenylene hexacarbonitrile as transparent electron transport material" *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 95: 927-932.
- 9) Hoppe, H.; Sarisciftci, N. S. (2006) "Morphology of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells" *J. Mater. Chem.*, 16: 45-61.
- 10) Hiramoto, M.; Fujiwara, H.; Yokoyama, M. (1991) "Three-layered organic solar cell with a photoactive interlayer of codeposited pigments" *Appl. Phys. Lett.*, 58: 1062-1064.
- 11) Tsuuki, T. T.; Shirota, J.; Rostalski, J.; Meissner, D. (2000) "The effect of fullerene doping on photoelectric conversion using titanil phthalocyanine and a perylene pigment" *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 61: 1-8.

- 12) Krebs, F.C. (2009) "Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques" *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 93: 394-412.
- 13) Hamman, T.W.; Jensen, R.A.; Martinson, A.B.F.; Ryswykac, H.V.; Hupp, J.T. (2008) "Advancing beyond current generation dye-sensitized solar cells" *Energy Environ. Sci*, 1: 66-78.
- 14) Grätzel, M. (2009) "Recent advance in sensitizer mesoscopic solar cells" *Acc. Chem. Res*, 42: 1788-1798.
- 15) Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. (2010) "Dye-sensitized solar cells" *Chem. Rev*, 110: 6595-6663.
- 16) Dennler, B. G.; Scharber, M. C.; Brabec C. J. (2009) "Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells" *Adv. Mater*, 21: 1323–1338.
- 17) Liang, Y.; Yu, L. (2010) "A new class of semiconducting polymers for bulk heterojunction solar cells with exceptionally high performance" *Acc. Chem. Res*, 43: 1227-1236.
- 18) Tang, C. (1986) "Two-layer organic photovoltaic cell" *Appl. Phys. Lett*, 48: 183-185.
- 19) Xue, J.; Uchida, S.; Rand, B. P.; Forrest, S. R. (2004) "Asymmetric tandem organic photovoltaic cells with hybrid planar-mixed molecular heterojunctions" *Appl. Phys. Lett*, 85: 5757-5759.
- 20) Kim, J. Y.; Lee, K.; Coates, N. E.; Moses, D.; Nguyen, T. Q.; Dante, M.; Heeger, A. J. (2007) "Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing" *Science*, 317: 222-5.
- 21) (a) Hadipour, A.; de Boer, B., Blom, P. W. M. (2008) "Organic Tandem and Multi-Junction Solar Cells" *Adv Funct Mater*, 18: 169-181; (b) <http://orgworld.de>
- 22) Brabec C J. (2004) "Organic photovoltaics: technology and market" *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 83: 273–92.
- 23) Li, G.; Shrotriya, V.; Huang, J. S.; Yao, Y.; Moriarty, T.; Emery, K.; Yang, Y. (2005) "High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends" *Nat. Mater*, 4: 864-868.

- 24) Ma, W. L.; Gopinathan, A.; Heeger, A. J. (2007) "Nanostructure of the Interpenetrating Networks in Poly(3-hexylthiophene)/fullerene Bulk Heterojunction Materials: Implications for Charge Transport" *Adv. Mater.*, 19: 3656-3659.
- 25) Ma, W. L.; Yang, C. Y.; Gong, X.; Lee, K.; Heeger, A. J. (2005) "Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology" *Adv. Funct. Mater.*, 15: 1617-1622.
- 26) Xue, J.; Rand, B. P.; Uchida, S.; Forrest, S. R. (2005) "Mixed donor-acceptor molecular heterojunctions for photovoltaic applications. II. Device performance" *J. Appl. Phys.*, 98: 124903-124911.
- 27) Xue, J.; Rand, B. P.; Uchida, S.; Forrest, S. R. (2005) "A Hybrid Planar-Mixed Molecular Heterojunction Photovoltaic Cell" *Adv. Mater.*, 17: 66-71.
- 28) Yang, F.; Shtein, M.; Forrest, S. R. (2005) "Morphology control and material mixing by high-temperature organic vapor-phase deposition and its application to thin-film solar cells" *J. Appl. Phys.*, 98: 014906-014915.
- 29) Jørgensen, M.; Norrman, K.; Krebs, F. C. (2008) "Stability/degradation of polymer solar cells" *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 92: 686-714.
- 30) Hänsel, H.; Zettl, H.; Krausch, G.; Schmitz, C.; Kisselev, R.; Thelakkat, M.; Schmidt, H. W. (2002) "Combinatorial study of the long-term stability of organic thin-film solar cells" *Appl. Phys. Lett.*, 81: 2106-8.
- 31) Song, Q. L.; Wang, M. L.; Obbard, E. G.; Sun, X. Y.; Ding, X. M.; Hou, X. Y.; Li, C. M. (2006) "Degradation of small-molecule organic solar cells" *Appl. Phys. Lett.*, 89: 251118-251120.
- 32) Franke, R.; Maennig, B.; Petrich, A.; Pfeiffer, M. (2008) "Long-term stability of tandem solar cells containing small organic molecules" *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 92: 732-735.
- 33) Gosh, A.K.; Feng, T. "Merocyanine organic solar cells". (1978) *J. Appl. Phys.* 49: 5982-5989.
- 34) Chamberlain, G. A. (1983) "Organic solar cells: An overview" *Solar Cells*, 8: 47-83.

- 35) Nunzi, J.M. (2002) "Organic photovoltaic materials and devices" *C. R. Physique*, 3: 523-542.
- 36) Hoppe, H.; Sariciftci, N. S. (2004) "Organic solar cells: An overview" *J. Mater. Res*, 19: 1924.
- 37) Peumans, P.; Yakimov, A.; Forrest, S.R. (2003) "Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells" *J. Appl. Phys*, 93: 3693-3723.
- 38) Walter, M. G.; Rudine, A. B.; Wamser, C. C. (2010) "Porphyrins and phthalocyanines in solar photovoltaic cells" *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 14: 759-792.
- 39) Peumans P.; Forrest SR. (2001) "Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C60 photovoltaic cells" *Appl. Phys. Lett*, 79: 126-128.
- 40) Dai, J.G.; Jiang, X.X.; Wang, H.B.; Yan, D.H. (2007) "Organic photovoltaic cells with near infrared absorption spectrum" *Appl. Phys. Lett*. 91: 253503-253505.
- 41) Yang, F.; Lunt, R.R.; Forrest, S.R. (2008) "Simultaneous heterojunction organic solar cells with broad spectral sensitivity" *Appl. Phys. Lett*, 92: 053310-053312.
- 42) Bailey-Salzman, R.F.; Rand, B.P.; Forrest, S.R. (2007) "Near-infrared sensitive small molecule organic photovoltaic cells based on chloroaluminum phthalocyanine" *Appl. Phys. Lett*, 91: 013508-013510.
- 43) Gouloumis, A.; de la Escosura, A.; Vazquez, P.; Torres, T.; Kahnt, A.; Guldi, D. M.; Neugebauer, H.; Winder, C.; Drees, M.; Sariciftci, N. S. (2006) "Photoinduced Electron Transfer in a New Bis(C60)-Phthalocyanine Triad" *Org. Lett*, 8: 5187-5190.
- 44) Silvestri, F.; Lopez-Duarte, I.; Seitz, W.; Beverina, L.; Martinez-Diaz, M. V.; Marks, T. J. D.; Guldi, M.; Pagani, G. A.; Torres, T. (2009) "A squaraine-phthalocyanine ensemble: towards molecular panchromatic sensitizers in solar cells" *Chem. Commun*, 4500-4502.
- 45) Fischer, M. K. R.; Lopez-Duarte, I.; Wienk, M. M.; Martinez-Diaz, M. V.; Janssen, R. A. J.; Bäuerle, P.; Torres, T. (2009) "Functionalized Dendritic Oligothiophenes: Ruthenium Phthalocyanine Complexes and Their Application in Bulk Heterojunction Solar Cells" *J. Am. Chem. Soc*, 131: 8669-8676.

- 46) Varotto, A.; Nam, C.Y.; Radivojevic, I.; Tomé, J. P. C.; Cavaleiro, J. A. S.; Black, C. T.; Drain, C. M. (2010) "Phthalocyanine Blends Improve Bulk Heterojunction Solar Cells" *J. Am. Chem. Soc.*, 132: 2552-2554.
- 47) Liang, F.; Shi, F.; Fu, Y.; Wang, L.; Zhang, X.; Xie, Z.; Su, Z. (2010) "Donor-acceptor conjugates-functionalized zinc phthalocyanine: Towards broad absorption and application in organic solar cells" *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 94: 1803-1808.
- 48) Hori, T.; Miyake, Y.; Yamasaki, N.; Yoshida, H.; Fujii, A.; Shimizu, Y.; Ozaki, M. (2010) "Solution Processable Organic Solar Cell Based on Bulk Heterojunction Utilizing Phthalocyanine Derivative" *Applied Physics Express* 3: 101602-10164.
- 49) Li, Y.; Yan, M.; Jiang, M.; Dhakal, R.; Thapaliya, P. S.; Yan, X. (2011) "Organic-inorganic hybrid solar cells made from hyperbranched phthalocyanines" *J. Photonics Energy*, 1: 011115-011125.

CHAPITRE II

BASE THÉORIQUE

Le présent chapitre contient l'essentiel du bagage théorique nécessaire à la compréhension de la discussion sur l'expérience réalisée. Nous débutons par une présentation des propriétés des semi-conducteurs organiques, pour ensuite faire une description détaillée du mode de fonctionnement des cellules solaires organiques (CSOs) utilisées dans ce projet. Enfin, nous présentons les différents paramètres physiques de caractérisations de ces CSOs.

2.1.1 Les matériaux organiques conjugués

Le caractère conducteur ou semi-conducteur d'un matériau organique est dû à la présence d'un système conjugué, c'est-à-dire à l'alternance de liaisons simples (-C-C-) et doubles (-C=C-) entre atomes de carbones le long de la molécule. Les matériaux organiques conducteurs présentant un système conjugué, se classent en deux catégories (1) : Nous avons d'une part, les matériaux à faible masse moléculaire aussi appelés petites molécules ou oligomère (masse molaire inférieure à 1000 g/mol) et d'autre part, les matériaux polymères conducteurs constitués de macromolécules à forte masse molaire. Bien que notre étude porte sur deux composés organiques conducteurs de la première catégorie à savoir : la tétra-tert-butyl-phthalocyanine de Zinc (ZnPctBu4) et le [6,6]-phényl-C₆₁-butanoate de méthyle (PCBM), les généralités évoquées dans les sections qui suivront, traiteront des propriétés communes aux matériaux organiques, et sont valables dans leur ensemble. La figure 2.1 montre une liste non exhaustive des matériaux organiques conducteurs des deux catégories, petites molécules (figure 2.1a) et polymères (figure 2.1b) communément utilisés en optoélectronique organique.

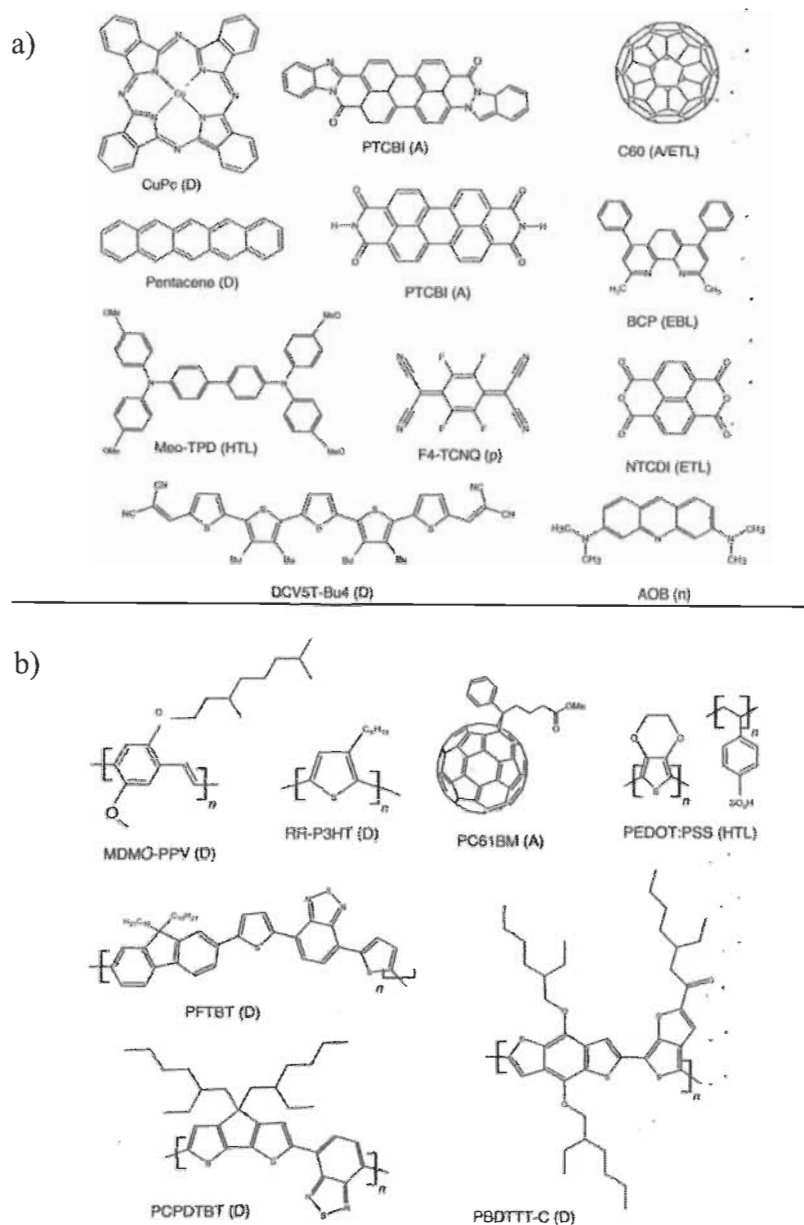


Figure 2.1 : Semi-conducteurs organiques communément utilisés en électronique organique; a) petites molécules et b) matériaux polymères.

2.1.2 Origine de la conduction des molécules organiques conjuguées

L'élément principal de l'ossature des matériaux organiques conjugués est le carbone. Le carbone est un élément du tableau périodique qui appartient à la classe des semi-conducteurs. Il possède quatre électrons de valence. La configuration électronique de sa couche externe est $2s^2 2p^2$ avec deux électrons non appariés dans les deux orbitales atomiques $2p^2$, la troisième orbitale $2p$ étant non occupée, elle est très instable. Ainsi à

l'état excité un électron de la couche externe va passer de l'orbitale 2s à l'orbitale 2p (figure 2.2).

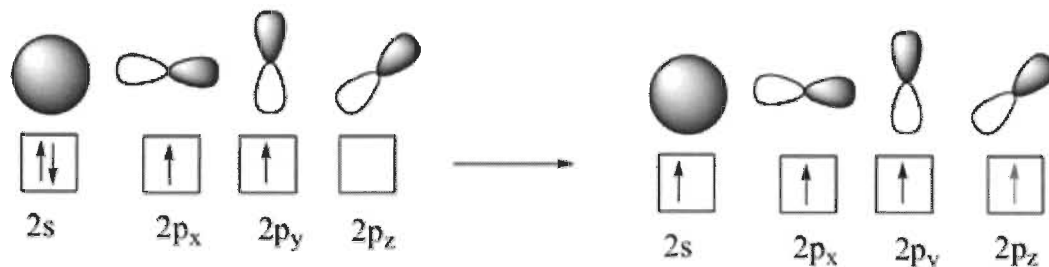


Figure 2.2 : Représentation en case quantique de la couche externe de l'atome de carbone dans son état fondamental (figure de gauche) et dans son l'état excité (figure de droite).

La capacité du carbone à s'hybrider en fait un des éléments les plus polyvalents du tableau périodique. En effet, les orbitales peuvent se recombiner et les électrons des orbitales 2s et 2p peuvent se répartir de différentes manières afin de permettre à l'atome de carbone de se lier à d'autres atomes pour former une molécule. La réorganisation des orbitales est appelée hybridation.

Parmi les différents types d'hybridation qui peuvent survenir sur le carbone (sp^3 , sp^2 , sp), celle qui nous intéresse est l'hybridation de type sp^2 . En effet, c'est ce type d'hybridation qui se produit lors de la formation des liaisons doubles entre atomes de carbone et qui constitue l'ossature des systèmes conjugués. Cette hybridation sp^2 est obtenue par la combinaison de l'orbitale atomique 2s avec deux des trois orbitales atomiques 2p ($2p_x$ et $2p_y$) qui deviennent trois orbitales atomiques hybrides sp^2 formant une géométrie trigonale coplanaire de 120 (figure 2.3). Ainsi, après la formation de la double liaison, l'atome de carbone est entouré de trois orbitales hybrides sp^2 et d'une orbitale $2p_z$ orientée perpendiculairement au plan des orbitales sp^2 . Chaque orbitale hybridée sp^2 pointe vers l'atome voisin (carbone ou groupe alkyle). Puisque l'atome de carbone possède quatre électrons de valence et que les orbitales hybrides sp^2 ne forment des liaisons qu'avec trois voisins, il reste donc un électron non apparié autour de cet atome. Cet électron se trouve dans l'orbitale atomique $2p_z$ (figure 2.3). Le recouvrement

latéral des orbitales $2p_z$ de chaque atome de carbone contenant chacune un électron non apparié, forme l'orbitale moléculaire π (figure 2.3).

En résumé, la formation d'une 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. Elles 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 formes la liaison π .

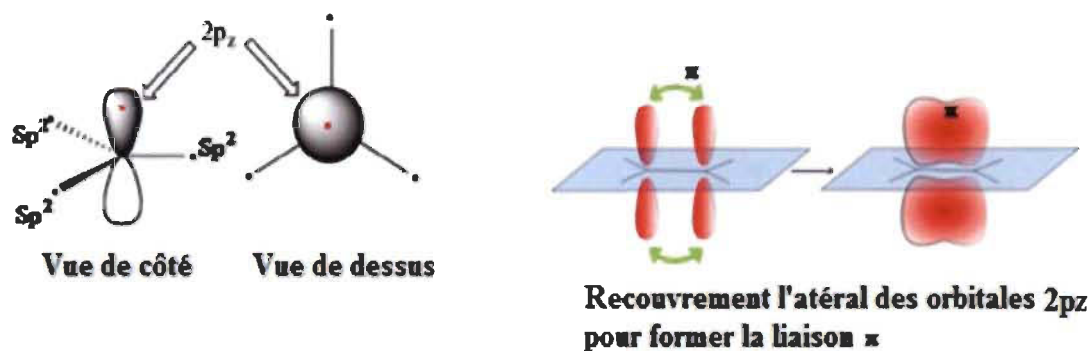


Figure 2.3 : Disposition spatiale des trois orbitales hybrides sp^2 selon une géométrie planaire trigonale, avec des angles de 120° entre eux. L'orbitale non hybridée $2p_z$ est perpendiculaire à ce plan.

2.1.3 Origine de la formation des bandes

Dans les matériaux organiques conjugués, l'écart entre les niveaux d'énergie est lié à la longueur de la chaîne conjuguée. Ainsi, lorsqu'on augmente la longueur de conjugaison, l'écart entre les niveaux diminue. À la limite de la chaîne conjuguée infinie, les orbitales moléculaires sont si proches les unes des autres qu'elles deviennent indiscernables à un point tel qu'elles constituent des bandes d'énergies permises

(figure 2.4). Dans les matériaux organiques, et par analogie aux semi-conducteurs inorganiques, on assimile l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO pour Highest Occupied Molecular Orbital) à la bande de valence (BV) et l'orbitale moléculaire la plus basse non occupée (LUMO pour Lowest Unoccupied Molecular Orbital) à la bande de conduction (BC). La HOMO est constituée des niveaux électroniques liants π . Elle est toujours pleine, car à l'état fondamental, les électrons demeurent sur l'orbitale liante de la molécule. Par exemple, si une macromolécule est constituée de $2N$ atomes, on obtient N niveaux liants (HOMO) et N niveaux antiliants (LUMO). Les $2N$ électrons π dans les orbitales π vont se loger dans les N orbitales π liantes c'est-à-dire la HOMO. Celle-ci est alors totalement occupée, tandis que la LUMO quant à elle est constituée des niveaux électroniques antiliants π^* vacants.

La position par rapport au vide de la HOMO de la molécule correspond à l'énergie d'oxydation ou potentiel d'ionisation (PI ou ΔE_{PI}) de cette molécule. Dans un même ordre d'idées, la position du niveau de la LUMO correspond à l'énergie nécessaire pour que la molécule accepte un électron, c'est-à-dire l'affinité électronique (AE ou ΔE_{AE}) de cette molécule. La différence entre la LUMO et la HOMO correspond à la largeur de la bande interdite ou band gap (E_g) de la molécule. Il convient de mentionner qu'une illustration visuelle de tous ces concepts est représentée à la figure 2.4 afin de faciliter leur compréhension.

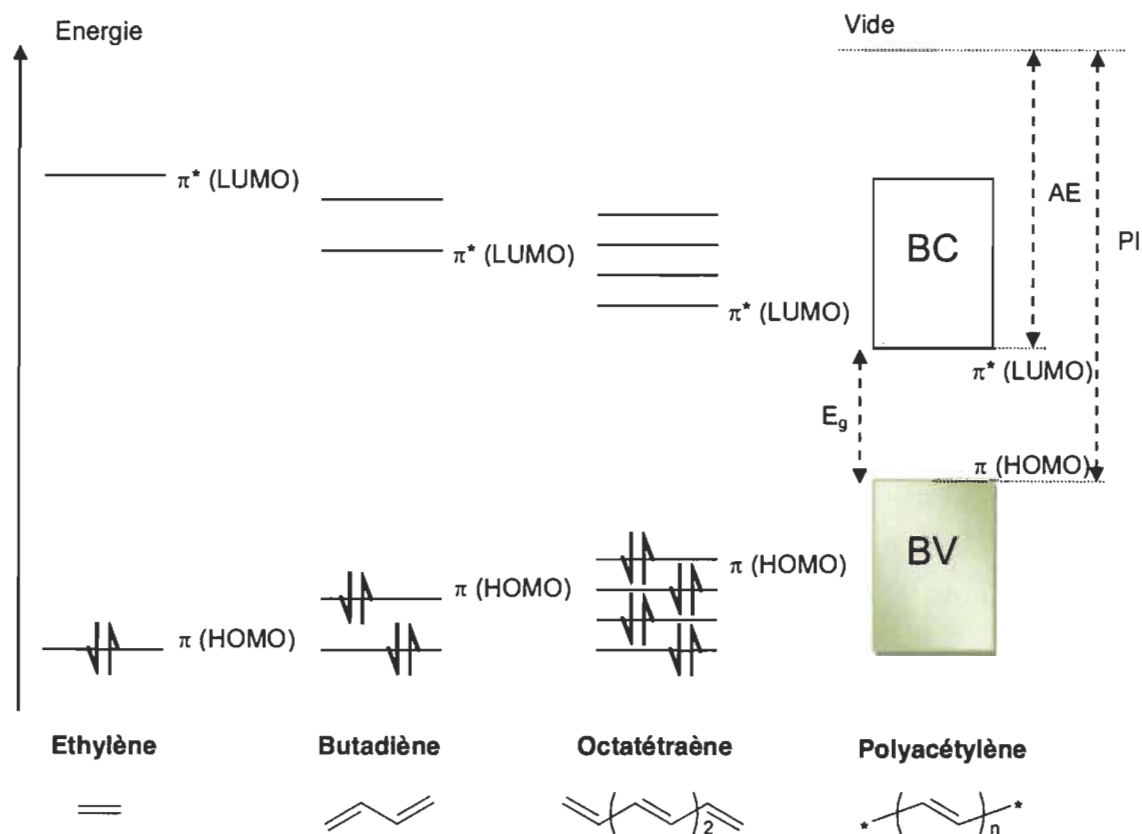


Figure 2.4 : Diagramme schématique de l'évolution des orbitales moléculaires (niveaux π) avec l'accroissement de la taille du polyène. Les abréviations AE et PI correspondent respectivement à affinité électronique et au potentiel d'ionisation.

2.1.4 Mécanisme de conduction

2.1.4.1 Le déplacement des charges : Sauts entre états localisés

Dans les semi-conducteurs inorganiques, les électrons de la bande de conduction se déplacent de façons quasi libres à travers des états délocalisés. Le transport des charges dans ces matériaux est limité par les vibrations du réseau qui augmentent avec la température et qui provoquent la diffusion des porteurs. Ce modèle ne peut pas être appliqué aux semi-conducteurs organiques pour lesquels les excitons³ sont localisés. Le

³ Exciton : Quasi-particule qui se caractérise par une charge négative couplée à une charge positive et qui une fois dissocié donne naissance à des charges libres.

transport des charges d'un site à un autre s'effectue par effet tunnel ou par saut (hopping) d'un état à un état voisin (2-4) (figure 2.5).

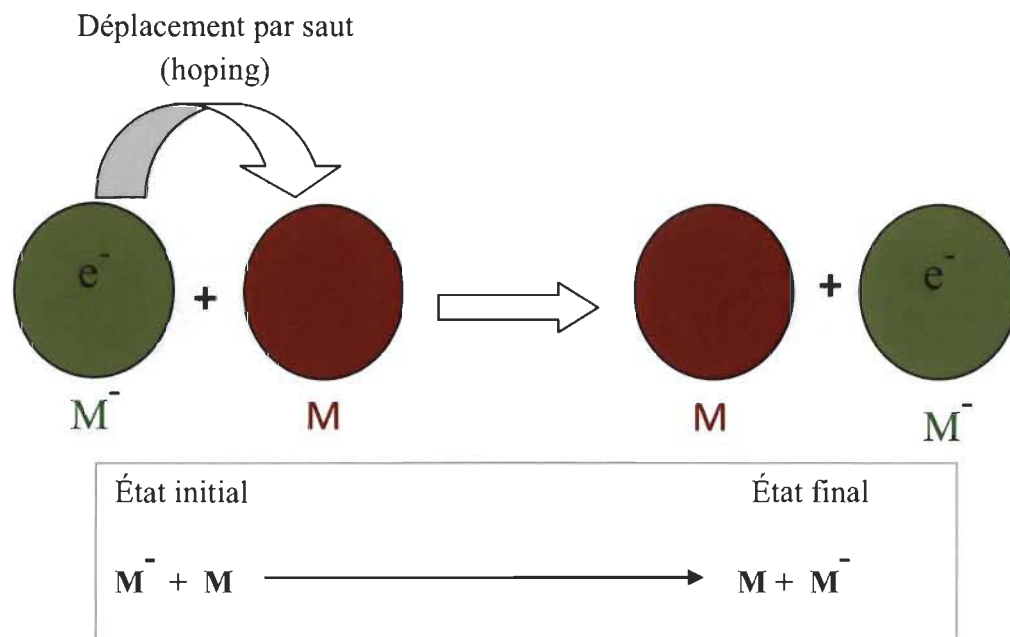


Figure 2.5 : Schéma du transport d'un électron d'un site à un autre dans un semi-conducteur organique par saut d'électron (hopping).

En effet, on peut distinguer deux types de conduction dans les matériaux organiques semi-conducteurs (5, 6).

D'une part, nous pouvons avoir une conduction le long de la chaîne conjuguée aussi appelée conductivité intrachaîne, ce type de conduction pourrait survenir dans le cas où la conjugaison des électrons π est suffisamment étendue le long de la chaîne du matériau semi-conducteur. Comme ce mode de conduction n'implique qu'une seule chaîne à savoir celle où a été généré l'exciton, on pourrait penser que la mobilité des porteurs serait assez importante puisque les forces de Van-der-Waals n'interviennent pas dans ce cas-ci. Cependant, l'existence quasi systématique de défauts structuraux entraîne inévitablement une rupture de la conjugaison et par le fait même, réduit considérablement la mobilité. En dernière analyse, la longueur de conjugaison le long

d'une chaîne de conjuguée n'est donc jamais suffisante pour assurer à elle seule le transport des charges dans un film organique.

D'autre part, nous pouvons avoir une conductivité interchaînes, c'est-à-dire un transport de charges entre les chaînes de polymère ou entre les petites molécules adjacent. Ce transport interchaîne est issu du recouvrement des orbitales p_z de deux chaînes ou deux molécules voisines, ce qui offre la possibilité aux charges de passer d'un site à une autre. Un tel saut (hopping), demande une énergie d'activation plus importante. La conduction interchaîne n'est donc possible que si la structure du polymère ou des molécules permet un bon empilement.

2.1.5 La mobilité

En raison des faibles liaisons intermoléculaires (principalement dues aux forces de Van-der-Waals) et de l'existence des défauts (cassure des chaînes) dans les matériaux polymères, les mobilités enregistrées dans des dispositifs à base de semi-conducteurs organiques sont très inférieures à ceux composés de semi-conducteurs inorganiques.

Il n'est généralement pas facile de comparer de manière simple la mobilité des semi-conducteurs organiques à leurs homologues inorganiques. Les matériaux organiques sont préparés dans une large gamme de morphologies, contenu du fait que la plupart des applications nécessitent des structures en couches minces. Les dispositifs utilisant des monocristaux organiques sont rares ce qui limite toutes études comparatives.

Actuellement, les mobilités à la température ambiante des films minces sont encore bien inférieures à ceux des semi-conducteurs inorganiques. Pour une couche polycristalline ou amorphe, les mobilités ont tendance à être beaucoup plus faibles et sont généralement de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-7} $\text{cm}^2\text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ (figure 2.6) (7). Ces mobilités sont trop faibles pour être utilisées dans des systèmes électroniques à grande vitesse. Néanmoins, elles sont suffisantes pour les dispositifs nécessitant de grandes surfaces

telles que : les diodes organiques électroluminescentes de nos téléviseurs (OLEDs pour organics light emitting diode) et les cellules solaires, où le transport de charges s'effectue sur de très petites distances dans des films minces.

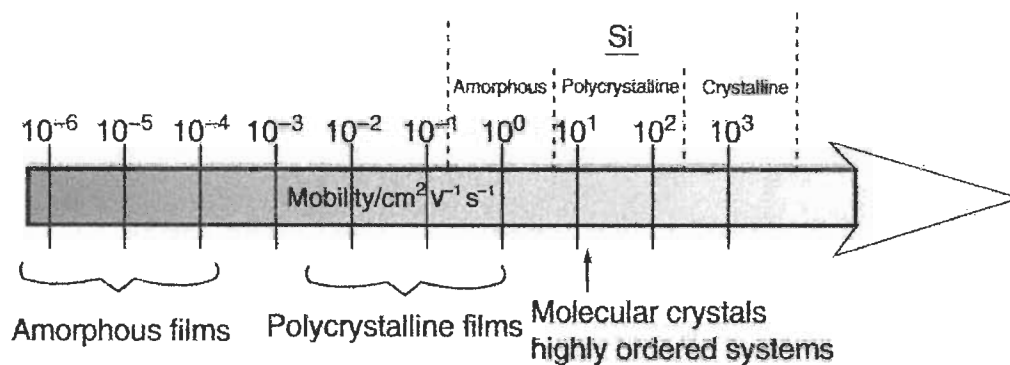


Figure 2.6 : Échelle des mobilités des films minces organiques et des différentes couches de silicium.

2.2 Vocabulaire utilisé dans la technologie des piles organiques

Dans les cellules photovoltaïques organiques de type hétérojonction, le semi-conducteur de type-p respecte deux conditions; il est le donneur d'électrons et à une valeur élevée de la mobilité des trous (μ_p) par rapport à celle des électrons (μ_n). C'est lui le matériau conducteur de charges positives (les trous).

Par contre, le semi-conducteur de type-n est à la fois un accepteur d'électron et possède une valeur élevée de μ_n par rapport à μ_p . C'est lui le matériau conducteur de charges négatives (les électrons).

2.3 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire organique de type BHJs

Dans les cellules solaires organiques (CSOs), le processus photovoltaïque qui permet la conversion de la lumière en électricité est un processus en cinq étapes consécutives (8).

- (i) Absorption de photons par la couche active donneur : accepteur (D : A)
- (ii) Migration des excitons photogénérés vers l'interface D/A
- (iii) Dissociation des excitons à l'interface
- (iv) Diffusion des porteurs de charges libres (trou et électron) aux électrodes
- (v) Collecte des porteurs de charge au niveau des électrodes

Chacune de ces cinq étapes est une cible potentielle pour améliorer les performances des CSOs étant donné que l'efficacité d'une CSO peut s'exprimer sous la forme :

$$PCE = \eta_{Abs} \times \eta_{Mig} \times \eta_{Diss} \times \eta_{Ed} \times \eta_{CC} \quad (2.1)$$

Où n_{Abs} = l'efficacité d'absorption de la lumière; n_{Mig} = l'efficacité de migration des excitons à l'interface D/A ; n_{Diss} = l'efficacité de dissociation des excitons à l'interface; n_{Ed} = l'efficacité de diffusion des porteurs de charge libres aux électrodes et n_{CC} = l'efficacité de collection des charges par les électrodes.

Par ailleurs, l'efficacité des étapes ii, iii et iv dépend uniquement de la morphologie de la couche active, en plus d'être le siège de plusieurs phénomènes qui contribuent à la réduction du photocourant et de ce fait à la diminution de l'efficacité des cellules solaires. C'est la raison, pour laquelle le but de ce travail est d'étudier et de comprendre comment la morphologie influence l'efficacité des CSOs. Le diagramme (figure 2.7) représentant l'évolution du processus photovoltaïque dans les CSOs selon leur déroulement chronologique, depuis l'absorption de la lumière jusqu'à la production du photocourant, en passant par les mécanismes de perte de l'énergie lumineuse.

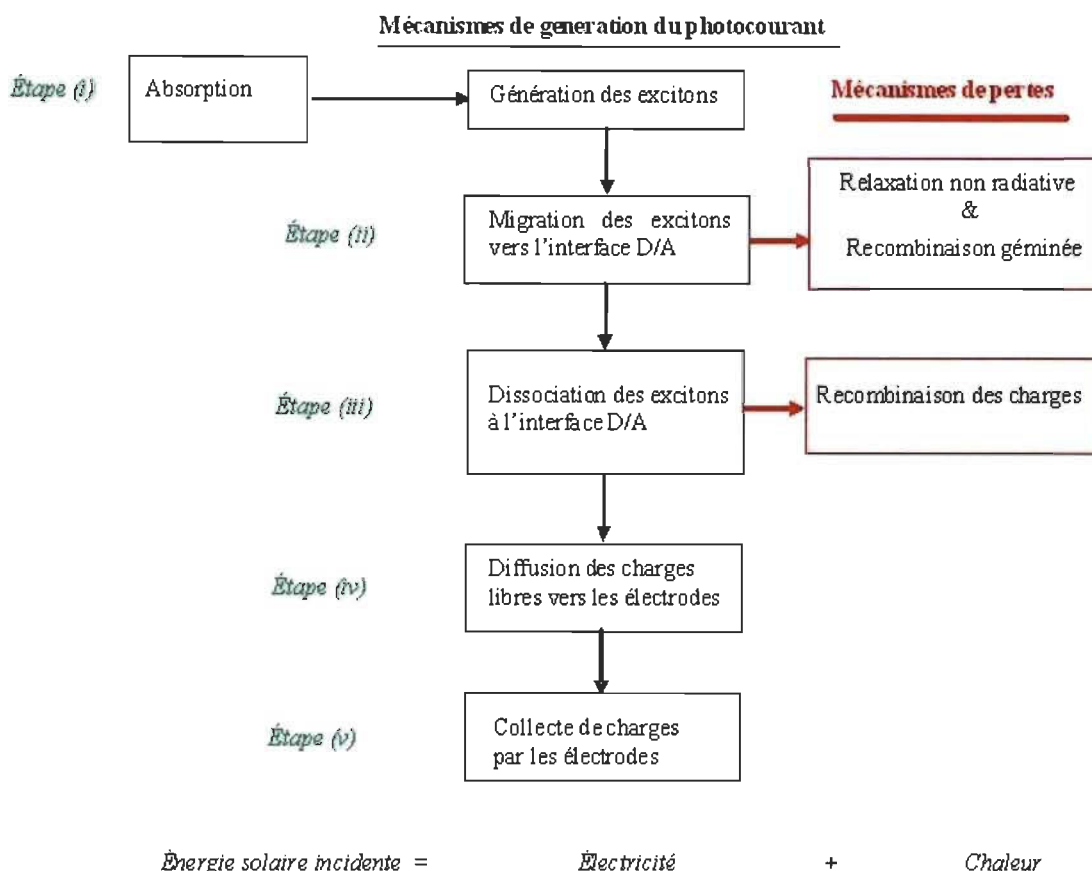


Figure 2.7 : Étapes de la conversion et les mécanismes de pertes de l'énergie lumineuse en énergie électrique. La lumière qui n'est pas convertie en électricité est convertie en chaleur et représente une contribution néfaste pour les CSOs.

2.3.1 Étape (i) : Absorption de photons et création d'excitons

Afin de garantir une collecte efficace des photons, le spectre d'absorption de la couche organique photosensible doit correspondre au spectre d'émission solaire. De plus, la couche active doit être suffisamment épaisse pour absorber le maximum de lumière incidente.

Généralement, le coefficient d'absorption optique (α) des matières organiques est beaucoup plus élevé que celui du silicium cristallin ou multicristallin comme le montre la figure 2.8. Pour les polymères conjugués comme le poly [2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene], (MDMO-PPV) et le poly

(3-hexylthiophène), (P3HT) et certaines petites molécules comme la phthalocyanine de zinc (ZnPc) α est supérieur à 10^5cm^{-1} dans la majeure partie du visible spectre (8b).

Par conséquent, le calcul de la quantité de lumière transmise en l'utilisant les hypothèses d'absorption simple de Beer-Lambert (donné par l'équation 2.1), montre qu'une couche organique de 100 nm d'épaisse est suffisante pour réduire l'intensité lumineuse à 99,99 % de sa valeur initiale. À titre de comparaison, pour obtenir une baisse similaire de l'intensité lumineuse incidente, à l'aide d'une couche de silicium cristallin, cette couche devrait être deux ordres de grandeur plus épais soit $10000 \text{ nm} = 10 \text{ }\mu\text{m}$.

$$S_t = S_{in} e^{-\alpha d} \quad (2.2)$$

Où S_t et S_{in} sont respectivement l'intensité lumineuse transmise et incidente, α le coefficient d'absorption optique et de l'épaisseur de la couche organique.

L'utilisation de couches organiques offre à la fois, la possibilité de consommer moins de matériaux lors de la mise en forme des films minces, et l'opportunité de générer des films souples indispensables au développement de l'électronique plastique.

Finalement, en abaissant le band-gap de la matière organique, il est possible de récolter plus de lumière et donc une augmentation du photocourant peut être envisagée. Pour cette raison, les efforts de recherche sont actuellement consacrés sur le développement de matériaux organiques ayant un band gap optique dans le proche infrarouge.

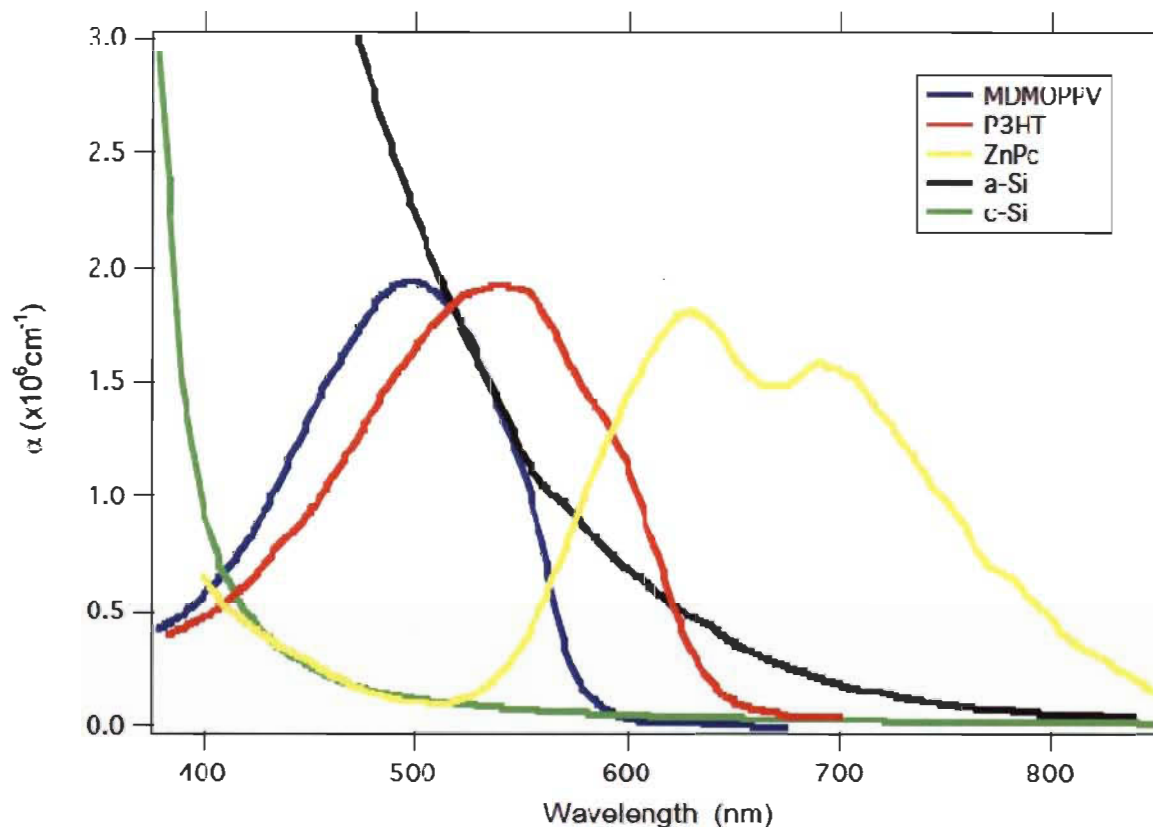


Figure 2.8 : Coefficients d'absorption de quelques différents matériaux semi-conducteurs utilisés pour la fabrication des cellules solaires. Où c-Si est le silicium cristallin, a-Si le silicium amorphe, MDMO-PPV le Poly [2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene], P3HT le poly (3-hexylthiophène) et ZnPc la phtalocyanine de zinc (8b).

2.3.2 Étape (ii): Migration des excitons photogénérés vers l'interface donneur/accepteur

Idéalement, tous les excitons générés ou formés lors de l'absorption de la lumière devraient conduire à la formation de porteurs de charges libres. Malheureusement, le transport des excitons vers l'interface Donneur (D)/Accepteur (A) (site de dissociation) est en compétition avec d'autres processus de recombinaison tels que la luminescence ou la recombinaison radiative de l'état fondamental (figure 2.7). Une fois formé, le temps de vie des excitons (τ_{EXC}) est donc relativement court (quelques nanosecondes). Cette contrainte implique que pour qu'une CSO soit efficace, il faudrait que tous les excitons générés après absorption de la lumière puissent atteindre l'interface D/A dans un temps

inférieur à leur temps de vie. Comme le transport des excitons dans la couche active organique se produit par diffusion, la distance qu'un exciton est capable de traverser (l_{EXC}) est donné par :

$$l_{EXC} = \sqrt{D_{EXC} \times \tau_{EXC}} \quad (2.3)$$

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

Puisque l_{EXC} est généralement limitée à quelques dizaines de nanomètres, cela implique que seuls les excitons formés dans un cercle de rayon l_{EXC} à partir de l'interface seront capable de contribuer à la formation de charges libres. Pour éviter ce problème, la recherche a été consacrée à augmenter le coefficient de diffusion des excitons ou à augmenter la surface interfaciale (par la formation de nano domaines au sein de la couche active) de sorte que chaque exciton généré est toujours proche de l'interface (D/A).

2.3.3 Étape (iii) : Dissociation des excitons au niveau de la jonction donneur/accepteur

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

Un donneur d'électrons est caractérisé par une faible valeur de l'affinité électronique, tandis qu'un accepteur d'électrons possède une affinité électronique élevée. La différence entre les deux niveaux d'affinité électronique constitue la force motrice nécessaire à la dissociation des excitons. En d'autres mots, le transfert de charges n'est favorable que si, $E_{ex} > I_{Pd} - A_{Ea}$ où E_{ex} , I_{Pd} et A_{Ea} sont respectivement l'énergie de l'exciton, le potentiel ionique du matériau donneur et l'affinité électronique du matériau accepteur (figure 2.9). Une fois cette condition satisfaite, les réactions de transfert de charges peuvent avoir lieu suivant les mécanismes :



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

Pour assurer une génération de charge efficace, il est essentiel que la séparation de charges soit thermodynamiquement et cinétiquement favorable pour être la voie de relaxation principale des excitons. Par conséquent, il est important que l'énergie du photon absorbé soit utilisée pour la génération des charges libres plutôt que perdue par un processus concurrentiel comme la fluorescence ou la relaxation non radiative.

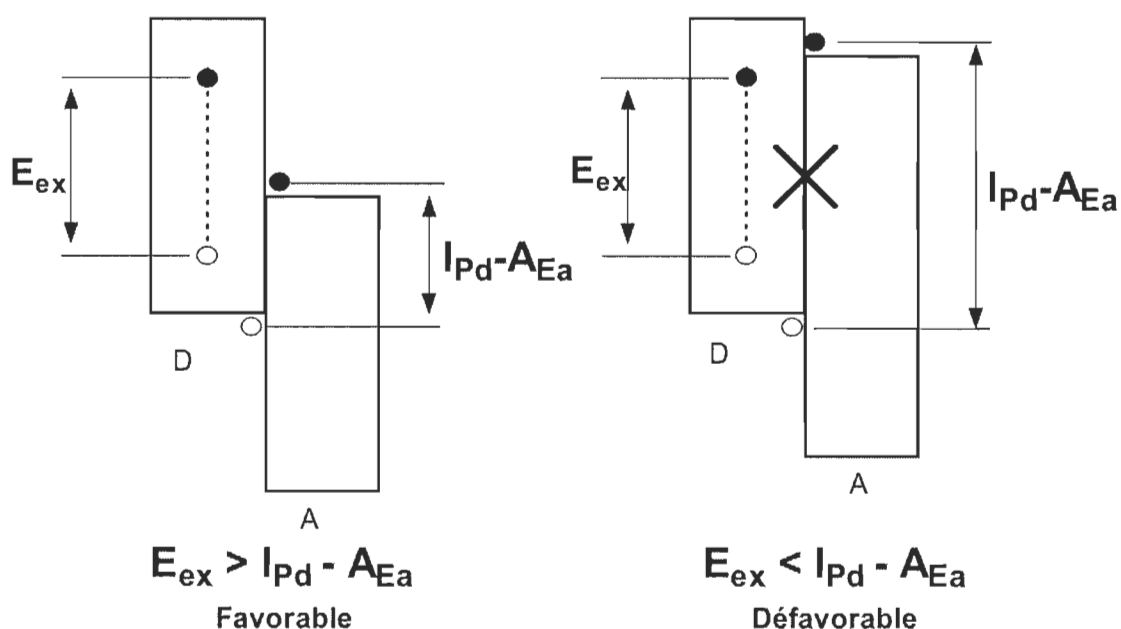


Figure 2.9 : Schéma des niveaux d'énergie requis pour le transfert de charges d'après Peumans (24) où E_{ex} , I_{Pd} et A_{Ea} sont respectivement l'énergie de l'exciton, le potentiel ionique du matériau donneur et l'affinité électronique du matériau accepteur.

2.3.4 Étape (iv) : Transport des charges

Dans les CSOs, une fois le transfert de charges effectuées, les électrons et les trous se retrouvent à proximité de l'interface (D/A). Par le fait même il s'établit une force

motrice sous forme d'un gradient qui pousse les porteurs de charge loin de cette interface dissociant. Il convient de mentionner que bien que le champ électrique interne soit la principale force motrice pour le transport de charge dans les cellules solaires inorganiques, il n'est pas encore clair dans quelle mesure ce champ électrique interne contribue au transport de charge dans les CSOs.

Comme les électrons sont transportés exclusivement par le matériau accepteur et les trous par le matériau donneur, il est indispensable que la couche active soit constituée de nano domaines avec séparation de phase et reliés entre eux par un réseau de percolation. Ce réseau de percolation a pour but de conduire les charges libres de façon spécifique vers leurs électrodes respectives (figure 2.10).

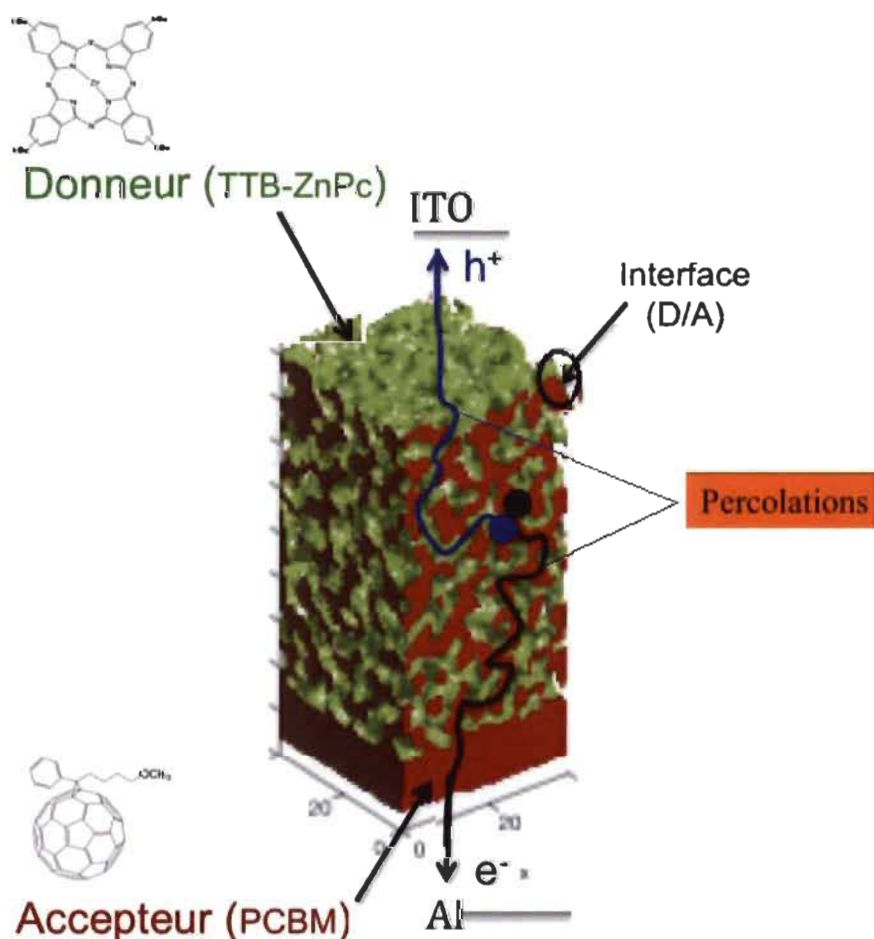


Figure 2.10 : Illustration des voies de percolation des électrons et des trous dans la couche active (Donneur/Accepteur).

2.3.5 Étape (V) : Collection des charges aux électrodes

La collection de porteurs de charge au niveau des électrodes est régulièrement effectuée par un oxyde conducteur transparent tel que l'oxyde d'indium-étain (ITO, pour Indium tin oxide) d'un côté et un contact métallique de l'autre côté. L'efficacité de collecte des charges libres aux électrodes est théoriquement de l'ordre de 100 %. En pratique, ce rendement n'est pas atteint à n'importe quel prix. Une attention particulière doit donc être portée sur la nature du contact couche active organique/électrodes car pour assurer une bonne collection des charges aux électrodes, il est essentiel qu'un contact de type ohmique entre les électrodes et la couche active organique soient formés. Ainsi, l'utilisation de couches de contacts spéciales telles que le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) et le poly(styrène sulfonate) de sodium (PEDOT : PSS) ou le LiF a été développée afin d'obtenir un meilleur rendement de conversion photovoltaïque.

2.4 Paramètres pour la caractérisation des cellules solaires

2.4.1 Le gisement solaire

Le rayonnement solaire est constitué de photons dont la longueur d'onde s'étend 200 nm (l'ultraviolet) à 2500 nm (l'infrarouge lointain). Lorsque ce rayonnement solaire traverse l'atmosphère à destination de la surface terrestre, il subit d'importantes modifications telles que l'absorption par couche d'ozone d'une partie des ultraviolets dangereux pour la santé, l'absorption et la diffusion de certains photons par des gaz atmosphériques, l'eau et les poussières. Ainsi, pour tenir compte de toutes ces modifications, on utilise le coefficient AM qui signifie Air Mass. Ce coefficient permet de caractériser le spectre solaire en terme d'énergie émise (9,10).

Selon cette nomenclature, l'énergie totale transportée par le rayonnement solaire sur une distance soleil-terre (dans l'espace hors atmosphère terrestre) est de l'ordre de 1350 W/m² et vaut AM0 (figure 2.11). Par contre, le rayonnement solaire direct reçu au niveau du sol (à 90° d'inclinaison) est de 1000 W/m² et vaut AM1. Cette valeur change

en fonction de l'inclinaison des rayons lumineux par rapport au sol. Plus l'angle de pénétration θ est faible, plus l'épaisseur atmosphérique que les rayons auront à traverser sera grande ce qui va engendrer une perte d'énergie conséquente. Par exemple, l'énergie directe transportée par le rayonnement solaire atteignant le sol avec un angle de 48° avoisine les 833 W/m^2 (AM 1,5).

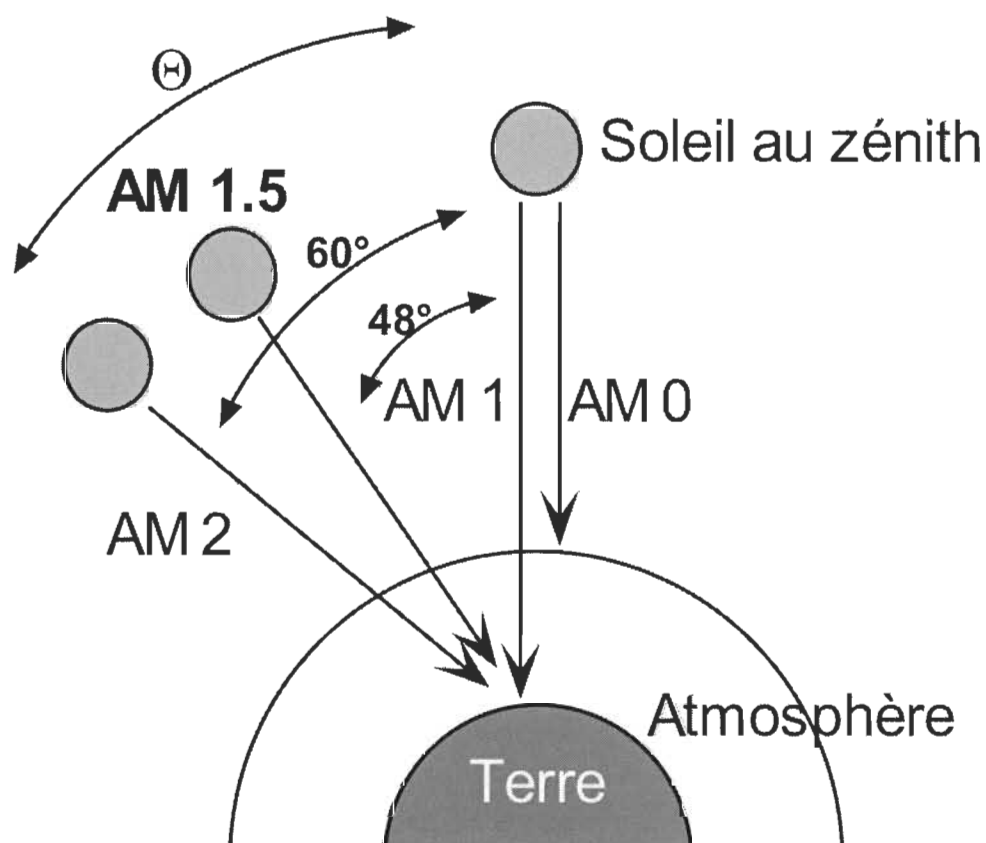


Figure 2.11 : Définition de la norme AM.

Pour connaître le rayonnement global reçu au sol, il faut ajouter à ce dernier le rayonnement diffus. Le rayonnement diffus concerne tout le rayonnement dont la trajectoire entre le soleil et le point d'observation n'est pas géométriquement rectiligne c'est-à-dire celui qui est dispersé ou réfléchi par l'atmosphère ou par le sol.

En considérant cette correction, on obtient une référence du spectre global de 1000 W/m^2 (AM 1,5) correspondant à nos latitudes (figure 2.12). Ainsi, les conditions standard de caractérisation des cellules solaires correspondent à un spectre AM 1,5 ayant une puissance incidente de 1000 W/m^2 et une température de 25°C . C'est pour de telles conditions que doivent être fournies les performances des cellules solaires.

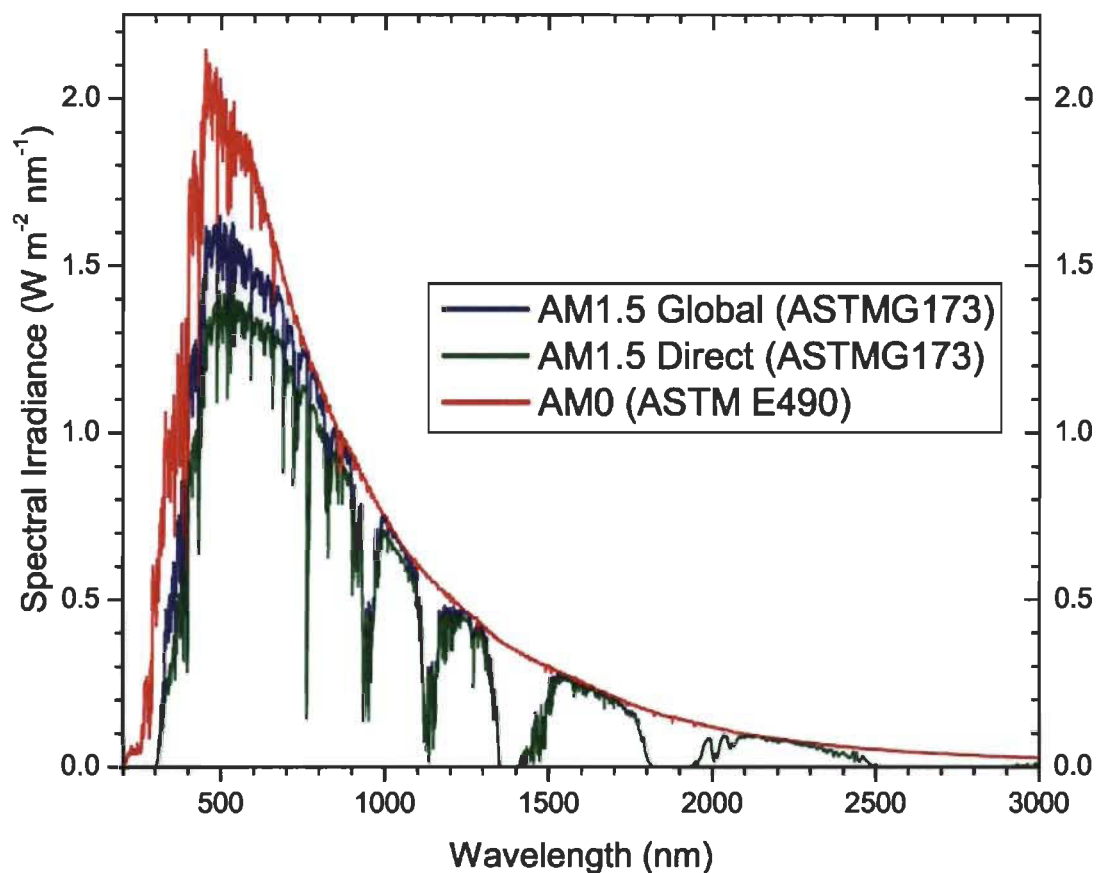


Figure 2.12 : Spectres d'émission du rayonnement solaire relevé dans plusieurs conditions selon la nomenclature AM. (9b).

2.5 Les paramètres photovoltaïques

2.5.1 Le rendement quantique

Deux types de rendement quantique (QE) sont le plus souvent rencontrés dans la littérature des cellules solaires organiques; le rendement quantique externe et le rendement quantique interne.

2.5.2 Le rendement quantique externe (EQE, pour external quantum efficiency)

L'EQE, est défini comme le rapport entre le nombre de porteurs de charges sur le nombre de photons incidents (équation 2.5). Cette grandeur est souvent représentée sous forme de spectre d'action du photocourant.

$$IPCE(\lambda) = EQE(\lambda) = \frac{n_{\text{electrons}}}{n_{\text{photons}}} = \frac{I/e}{P/h\nu} = \frac{I}{P} \times \frac{hc}{e\lambda} = \frac{I}{P} \times \frac{1240}{\lambda(\text{nm})} \quad (2.5)$$

où I est photocourant en A/m² et P est la puissance lumineuse incidente en W/m².

Le spectre d'action du photocourant représente le rapport entre le nombre de porteurs de charges recueillies par la cellule solaire (le photocourant observé) divisée par le flux de photons incidents en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Cette mesure qui caractérise l'efficacité de conversion du photon incident est aussi appelée IPCE (IPCE, pour incident photon to current conversion efficiency) et s'obtient en prenant une mesure du photocourant en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente. Cette mesure permet de déterminer l'efficacité de conversion des photons absorbés en électrons. La valeur maximale de l'EQE est nommée EQE_{max}, et représente un paramètre clé dans la caractérisation d'une cellule solaire. Plus l'EQE_{max} est grand, plus la cellule solaire est efficace. Un exemple typique d'un spectre d'action du photoaction est montré dans la figure 2.13.

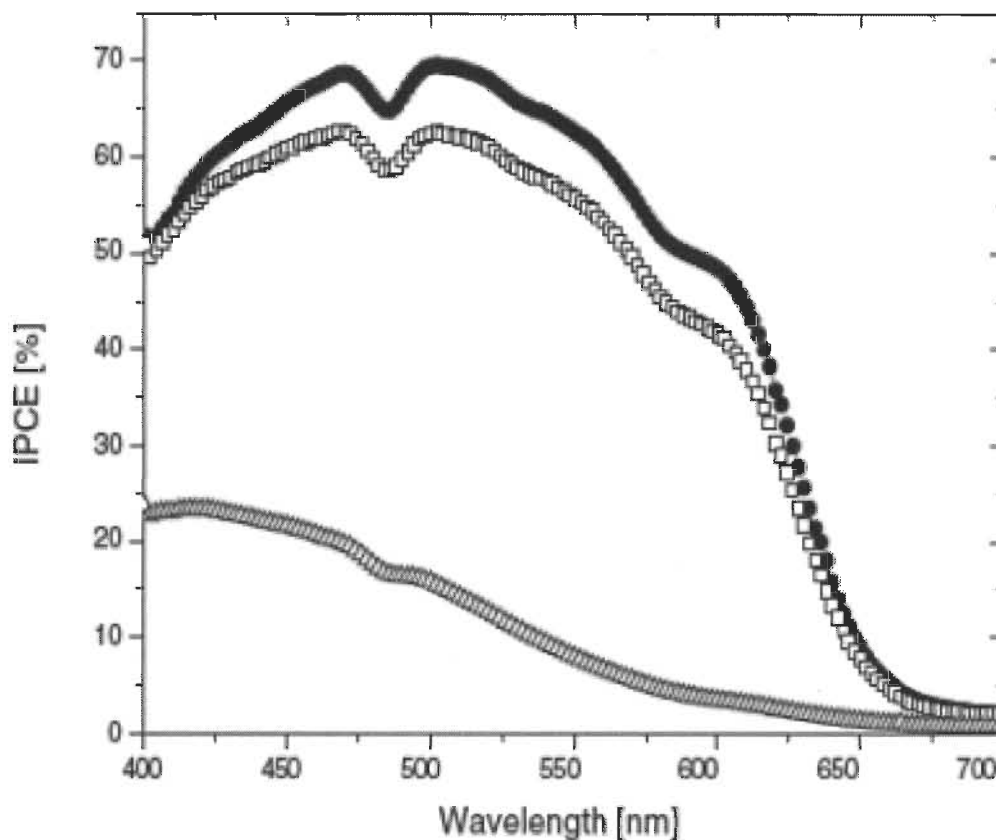


Figure 2.13 : EQE (%) ou IPCE d'une cellule solaire à base de P3HT-PCBM : cellules solaires avant (Δ), après recuits thermiques (\square) cellule traitée simultanément par recuit thermique et en appliquant une tension externe (\bullet). (23).

2.5.3 Le rendement quantique interne (IQE, pour Internal Quantum Efficiency)

L'IQE, est défini comme le rapport entre le nombre de porteurs de charges sur le nombre de photons absorbé par la cellule solaire. Dans les cellules solaires organiques de type BHJs, l'efficacité quantique interne (η_{IQE}) est le produit des efficacités des quatre dernières étapes impliqués dans la génération du photocourant.

$$\eta(IQE) = \eta_{Mig} \times \eta_{Diss} \times \eta_{Ed} \times \eta_{CC} \quad (2.6)$$

où η_{Mig} = l'efficacité de migration des excitons à l'interface D/A; η_{Diss} = l'efficacité de dissociation des excitons à l'interface; η_{Ed} = l'efficacité de diffusion des porteurs de

charge libres aux électrodes et η_{CC} = l'efficacité de collection des charges par les électrodes. Compte tenu des pertes optiques dues au phénomène de réflexion qui peuvent survenir lors de l'absorption de la lumière incidente, l'efficacité quantique externe (η_{EQE}) et l'efficacité quantique interne (η_{IQE}) sont relié par les équations suivantes :

$$\eta_{EQE} = (1 - R)\eta_{IQE} \quad (2.7)$$

$$\eta_{EQE} = \eta_A \times \eta_{IQE} \quad (2.8)$$

où R est la réflectivité de l'interface substrat-air et η_A est l'efficacité d'absorption de la lumière dans la région active de la cellule solaire.

2.5.4 La courbe courant-tension (courbe I-V)

Bien que le spectre d'action du photocourant nous informe sur l'efficacité de conversion des photons incidents en électrons par la cellule solaire, elle ne permet pas de décider si une cellule solaire peut être commercialisée ou non. La méthode la plus efficace consiste à mesurer le photocourant en fonction du voltage appliqué aux bornes de la cellule solaire (courbe I-V) sous une lumière solaire simulée AM 1,5. Un exemple type de courbe I-V d'une cellule solaire est présenté à la figure 2.14.

L'efficacité énergétique globale de conversion (η ou PCE) est calculée selon l'équation suivante :

$$\eta = PCE = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{V_{OC} \times I_{SC} \times FF}{P_{in}} \quad (2.9)$$

où P_{out} est la puissance de sortie maximale d'électricité (en W/m^2) de la cellule solaire sous éclairage, P_{in} (en W/m^2) est l'intensité de la lumière incidente sur la cellule solaire, V_{oc} est la tension en circuit ouvert, I_{sc} (en A/m^2) est le de courant de court-circuit et FF

le facteur de remplissage ou facteur de forme. Le rendement global de conversion photovoltaïque est un paramètre important pour évaluer la performance d'une cellule solaire. C'est aussi la valeur par défaut avec laquelle l'efficacité des cellules solaires est mentionnée dans la littérature.

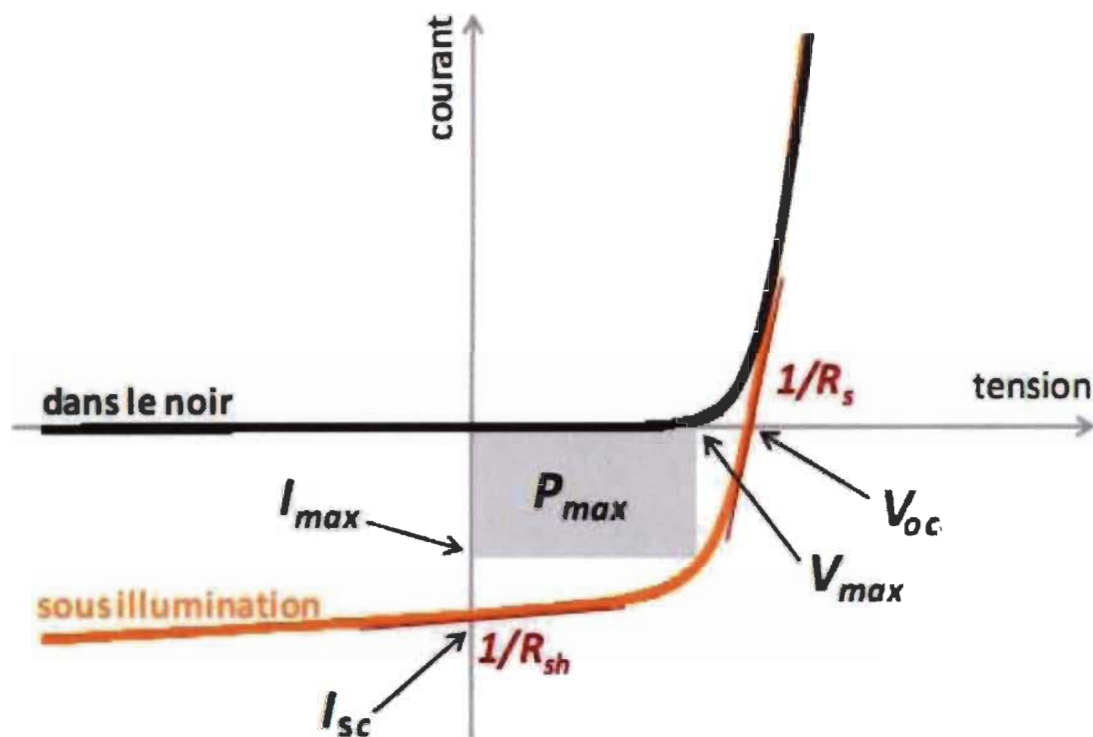


Figure 2.14 : Caractéristique courant-tension et grandeurs physiques associées.

2.5.5 Le paramètre I_{sc} ou le courant de court-circuit

Le courant de court-circuit (I_{sc}) est le courant qui circule à travers la jonction sous illumination sans application de tension. Il croît avec l'intensité d'illumination de la cellule et dépend de la surface éclairée, de la longueur d'onde du rayonnement, de la mobilité des porteurs et de la température.

2.5.6 Le paramètre V_{OC} ou la tension en circuit ouvert

L'origine du V_{OC} dans les CSOs est moins évidente et fait encore l'objet de nombreux débats (11). Par définition, le V_{OC} est la tension aux bornes d'une cellule solaire sous l'éclairage quand aucun courant ne circule dans celle-ci. Cette grandeur représente la tension maximale que la cellule est capable de générer. À l'origine, le V_{OC} a été déterminé par la différence des fonctions de travail des deux électrodes utilisées pour fabriquer le dispositif solaire (12), comme c'est le cas dans les dispositifs inorganiques.

Cependant, des études plus récentes ont montré une corrélation entre le V_{OC} et la différence entre la HOMO (highest occupied molecular orbital) ou le potentiel d'ionisation, du donneur et la LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) ou l'affinité électronique, de l'accepteur utilisé dans les CSOs de type doubles couches (13-15) et hétérojonction en volume (BHJs) (16-20). Ces observations suggèrent que la diminution de la bande interdite des couches organiques dans le but d'augmenter l'absorption dans le proche infrarouge, aura pour conséquence une diminution du V_{OC} en raison d'une différence d'énergie HOMO-LUMO faible.

Finalement, plus de compréhension sur le V_{OC} peut et doit être acquise en étudiant comment les propriétés des matériaux influent sur la caractéristique courant-tension d'une CSO, qui détermine finalement le fonctionnement de toute la cellule.

2.5.7 Le paramètre FF ou le facteur de forme

$$FF = \frac{V_{mpp} \times I_{mpp}}{V_{OC} \times I_{SC}} \quad (2.10)$$

où V_{mpp} et I_{mpp} sont respectivement la tension et le courant au point de puissance maximale de la courbe I-V (figure 2.14).

La superficie maximale du rectangle ($V_{mpp} \times I_{mpp}$) sous la courbe I-V correspond à la puissance de sortie maximale de la cellule solaire. Théoriquement, le facteur de forme est compris entre 0,25 et 1. Une cellule solaire idéale devrait avoir une courbe I-V en forme rectangulaire, et donc un facteur de forme $FF = 1$. En pratique, le facteur de forme donne des informations sur la qualité des interfaces matériau/électrode. Par exemple, lorsque sa valeur descend en dessous de 0,25 ; cela caractérise généralement la présence d'un contact non ohmique ou d'une couche oxydée et/ou isolante à l'interface matériau/électrode.

2.5.8 Le circuit électrique équivalent des cellules solaires organiques

Le modèle de circuit équivalent qui a été initialement développé pour simuler et comprendre la caractéristique courant-tension (J-V) des cellules solaires inorganiques peut également être appliquée aux CSOs (21, 22). Ce modèle utilise plusieurs éléments de base d'un circuit électrique qui représentent chacun des processus différents dans le fonctionnement d'une cellule solaire. Pour tenir compte des limitations de la cellule solaire et calculer le courant réellement délivré sur la charge du circuit extérieur, on introduit un modèle comportant une résistance série (R_S) et une résistance parallèle (R_P ou R_{Sh}). La figure 2.15, montre un schéma du circuit équivalent, qui se compose d'une source de courant, d'une diode, et d'une résistance R_{Sh} connectée en série avec une résistance R_S .

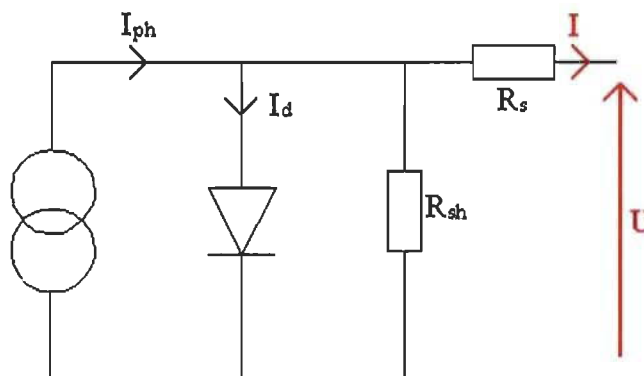


Figure 2.15 : Schéma d'un circuit équivalent d'une cellule solaire. Avec I_{ph} (le photocourant), R_S (la résistance série), R_{Sh} (la résistance parallèle), I_d (le courant de saturation inverse) et U (la tension aux bornes du circuit).

La source de courant représente le photocourant (I_{ph}) généré dans la CSO sous l'éclairage. Ce terme dépend du spectre et l'intensité de la lumière incidente. Ainsi, le I_{ph} est nul pour une CSO dans l'obscurité. Le comportement de l'hétérojonction donneur/accepteur est caractérisé et pris en compte par la densité de courant de saturation inverse (J_0) et le facteur d'idéalité (n).

Un facteur n , égale à un, caractérise une diode idéale. Par contre, si celui-ci est supérieur à l'unité, cela peut indiquer la présence des courants de recombinaison.

La résistance R_{Sh} tient compte des courants de fuite existant dans la CSO, attribués aux phénomènes tels que la recombinaison et de piqûres (pinholes) dans la couche active. Idéalement, cette résistance R_{Sh} doit être élevée pour minimiser les pertes de courant. La résistance R_S quant à elle, tient compte de la résistance de contact interracial entre la couche active organique et chacune des électrodes dans la CSO. Afin de limiter son influence sur photocourant, R_S doit être faible de manière à ce que les contacts couche active organique/électrodes soient optimisés.

2.6 Références

- 1) Katz, H. E.; Bao, Z.; Gilat, S. (2001) "Synthetic Chemistry for Ultrapure, Processable, and High-Mobility Organic Transistor Semiconductors" *J. Acc. Chem. Res.* 34: 359-69.
- 2) Stolka, M.; Yanus, J.F.; Pai, D.M. (1984) "Hole transport in solid solutions of a diamine in polycarbonate" *J. Phys. Chem.* 88: 4707-4714.
- 3) Pai, D.M.; Yanus, J.F.; Stolka, M. (1984) "Trap-controlled hopping transport" *J. Phys. Chem.* 88: 4714-4717.
- 4) Gutman, F.; Lyons, L.E. (1967) "Organic semiconducteurs" Wiley, New York.
- 5) Roth, S.; Bleier, H.; Pukacki, W. (1989) "Charge transport in conducting polymers" *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 88: 223-233.
- 6) Xis, Y.; Wiesinger, J.M.; MacDiarmid, A.G. (1995) "Camphorsulfonic Acid Fully Doped Polyaniline Emeraldine Salt: Conformations in Different Solvents Studied by an Ultraviolet/Visible/Near-Infrared Spectroscopic Method" *Chem. Mater.* 7: 443-445.
- 7) Reide, M.; Lüssem, B.; Leo, K. (2011) "Organic semiconductors" *Comprehensive Semiconductor Science and Technology.* 4: 448-507.
- 8) (a) Rusu, M.; Strotmann, J.; Vogel, M.; Lux-Steiner, M. Ch.; Fostiropoulos, K. (2007) "Effects of oxygen and illumination on the photovoltaic properties of organic solar cells based on phtalocyanine:fullerene bulk heterojunction" *Appl. Phys. Lett.* 90: 153511-15313; (b) Tom, J.S "Organic solar cells, Chapter 8. Exciton solar cells" note de cours, pp 7.
- 9) (a) American Society for Testing and Materials (ASTM) "Reference Spectral Irradiance Air Mass 1,5" Disponible sur : <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>; (b) "Standard solar spectra" <http://pveducation.org/pvcdrom/appendicies/standard-solar-spectra>
- 10) Riordan, C.; Hulstron, R. (1990) "What is an air mass 1.5 spectrum?" *Photovoltaic Specialists Conference Record of the Twenty First IEEE.* vol.2 1085-1088.

- 11) Potscavage, W.J.; Asha Sharma, J.R.; Kippelen, B. (2009) "Critical interfaces in organic solar cells and their influence on the open-circuit voltage" *Acc. Chem. Res.* 42:1758-1767.
- 12) Ramsdale, C. M.; Barker, J. A.; Arias, A. C.; MacKenzie, J. D.; Friend, R. H.; Greenham, N. C. (2002) "The origin of the open-circuit voltage in polyfluorene-based photovoltaic devices" *J. Appl. Phys.* 92: 4266-4270.
- 13) Kietzke, T.; Egbe, D. A. M.; Horhold, H.-H.; Neher, D. (2006) "Comparative Study of M3EH-PPV-Based Bilayer Photovoltaic Devices" *Macromolecules.* 39: 4018-4022.
- 14) Rand, B. P.; Burk, D. P.; Forrest, S. R. (2007) "Offset energies at organic semiconductor heterojunctions and their influence on the open-circuit voltage of thin-film solar cells" *Phys. Rev. B.* 75: 115327-115338.
- 15) Brumbach, M.; Placencia, D.; Armstrong, N. R. (2008) "Titanyl Phthalocyanine/C60 Heterojunctions: Band-Edge Offsets and Photovoltaic Device Performance" *J. Phys.Chem.C.* 112: 3142-3151.
- 16) Brabec, C. J.; Cravino, A.; Meissner, D.; Sariciftci, N. S.; Fromherz, T.; Rispen, M. T.; Sanchez, L.; Hummelen, J. C. (2001) "Origin of the Open Circuit Voltage of Plastic Solar Cells" *Adv. Funct. Mater.* 11: 374-380.
- 17) Gadisa, A.; Svensson, M.; Andersson, M. R.; Inganäs, O. (2004) "Correlation between oxidation potential and open-circuit voltage of composite solar cells based on blends of polythiophenes/ fullerene derivative" *Appl. Phys. Lett.* 84: 1609-1611.
- 18) Deng, X.; Zheng, L.; Yang, C.; Li, Y.; Yu, G.; Cao, Y. (2004) "Polymer Photovoltaic Devices Fabricated with Blend MEHPPV and Organic Small Molecules" *J. Phys. Chem. B.* 108: 3451-3456.
- 19) Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. J. (2006) "Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency" *Adv. Mater.* 18: 789-794.
- 20) Kooistra, F. B.; Knol, J.; Kastenberg, F.; Popescu, L. M.; Verhees, W. J. H.; Kroon, J. M.; Hummelen, J. C. (2007) "Increasing the Open Circuit Voltage of Bulk-Heterojunction Solar Cells by Raising the LUMO Level of the Acceptor" *Org. Lett.* 9: 551-554.

- 21) Yoo, S.; Domercq, B.; Kippelen, B. (2005) "Intensity-dependent equivalent circuit parameters of organic solar cells based on pentacene and C60" *J. Appl. Phys.* 97: 103706-103714.
- 22) Xue, J.; Uchida, S.; Rand, B. P.; Forrest, S. R. (2004) "4.2% efficient organic photovoltaic cells with low series resistances" *Appl. Phys. Lett.* 84: 3013–3015.
- 23) Padinger, F.; Rittberger, R.; Sariciftci, N. S. (2003) "Effects of Postproduction Treatment on Plastic Solar Cells" *Adv. Funct. Mater.* 13: 85-88.
- 24) Peumans, P.; Yakimov, A.; Forrest S. R. (2003) "Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells" *J. Appl. Phys.* 93: 3693-3723.
- 25) A. J. Attias, (2002) "Polymère conjuguées et polymère conducteur électrique" *technique de l'ingénieur traité électronique*, E1 862.
- 26) Moliton, A. (2003) "Optoélectronique Moléculaire et Polymère : des concepts aux composants" Springer; 1^{er} éd.

CHAPITRE III

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

Le présent chapitre contient toute la documentation nécessaire sur l'expérience réalisée. Nous débutons par une description détaillée du procédé de fabrication des cellules solaires organiques utilisées dans ce projet, pour ensuite présenter les différentes techniques de caractérisation effectuées. Enfin, quelques notions de base sur la spectroscopie de diffraction des rayons X (XRD) et la microscopie à force atomique (AFM) sont décrites. L'XRD et l'AFM ont été utilisées pour étudier la structure cristalline et la morphologie de la couche active organique des CSOs.

3.1 Les matériaux utilisés

3.1.1 Produits utilisés

Les solvants utilisés comme l'éthanol, l'acétone, éthanol, iso-propanol et dichlorométhane anhydre (CH_2Cl_2) sont d'une haute pureté (de grade HPLC) et ne nécessitent aucune purification supplémentaire. Les autres agents chimiques tels que la poudre de zinc, l'acide chloridrique concentré sont aussi d'une grande pureté. Ils ont été obtenus de la compagnie Aldrich (JPN), de même que le Target d'aluminium 99,999 % et d'étain 99,999 %. Le poly(3,4 éthylènedioxythiophène) : poly(styrène sulfonate) de sodium, (PEDOT : PSS) de type (Clevios PVP. AI4083) a été obtenu de la compagnie Clevios (DEU) et utilisé tel que reçu.

Les électrodes de verre d'oxyde d'indium-étain (ITO) sur lesquelles ont été déposés 100 μm de PET (polyéthylène-téréphtalate) ont été obtenues de la compagnie Mitsui Chemical Co. Ltd., Tokyo, Japan.

3.1.2 Les semi-conducteurs organiques utilisés

L'ester méthyle du [6,6]-phenyl- C_{60} -acide butyrique (PCBM, figure 3.1.a), de grande pureté (99 %), a été obtenu de la compagnie Aldrich. Le tétra-tert-butyl-phthalocyanine de zinc (TTB-ZnPc, figure 3.1.b), de grande pureté (99 %), a été obtenu de la compagnie Amada Chemical (Japon).

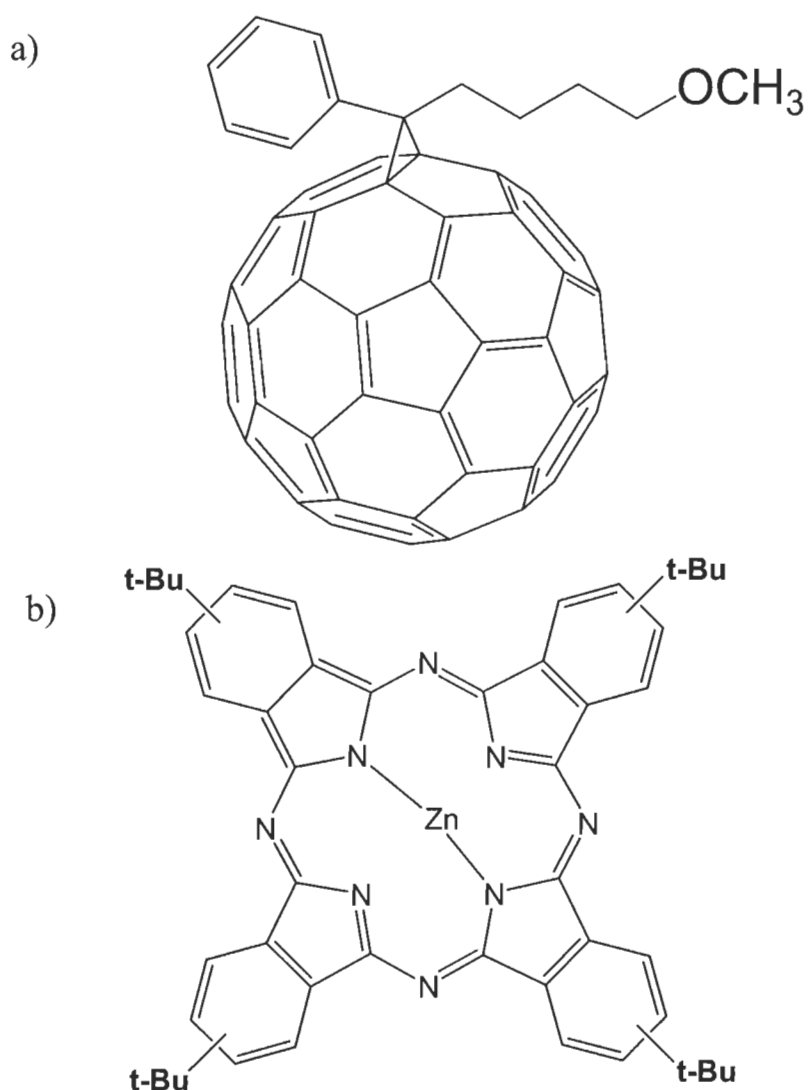


Figure 3.1 : Structure moléculaire des semi-conducteurs organiques utilisés. a) PCBM et b) TTB-ZnPc.

3.2 Mise en forme des cellules solaires organiques

Plusieurs essais ont été nécessaires afin d'obtenir une CSO acceptable. Je ne représente que l'essai le meilleur.

3.2.1 Préparation de la cathode base d'oxyde d'indium-étain (ITO, pour Indium tin oxide)

L'oxyde d'indium-étain (ITO) est l'un des matériaux les plus utilisés comme électrode pour la fabrication des CSOs et des diodes électroluminescentes (OLED, pour Organic Light Emitting Diode). L'intérêt pour ce matériau réside dans le fait qu'il présente à la fois une bonne conductivité électrique et la propriété d'être transparent (90 %) dans le domaine du visible.

Pour ce travail, nous avons utilisé les substrats commerciaux d'ITO. Nous avons ensuite découpé ces plaques en lamelles de $2 \times 2 \text{ cm}^2$. Une résistance de $12 \Omega/\text{sq}$ (résistance sur 1 cm^2) a été mesurée à l'aide d'une sonde à quatre pointes.

3.2.2 Gravure de l'anode d'ITO

Avant leurs utilisations, les lamelles d'ITO doivent être gravées sur une partie de leur surface. Cette précaution permet d'éviter les courts-circuits lors de la fabrication des CSOs.

Ainsi, les lamelles d'ITO utilisée dans ce travail ont été gravées sur un tiers de la surface (figure 3.2). Pour ce faire, la procédure de gravure est réalisée par la réaction de la poudre de zinc avec l'acide chlorhydrique concentré. Cette étape de gravure est effectuée de façon suivante :

- 1) La zone d'ITO désiré est protégée à l'aide d'un scotch tape, cette protection joue le rôle de masque.

- 2) La poudre de zinc est ensuite étalée sur la zone non protégée, puis quelques gouttes d'acide chlorhydrique sont déposées sur la poudre de zinc. Cette réaction très exothermique enlève le revêtement d'ITO et laisse le substrat de verre complètement dénudé.
- 3) La zone gravée est nettoyée (frotté bien fort pour enlever le reste d'ITO) à l'aide d'un coton-tige humide. Après quoi, les lamelles sont immergées dans l'eau pendant 30 à 40 secondes pour neutraliser le reste d'acide chlorhydrique.
- 4) Le scotch tape est retiré, les lamelles sont ensuite nettoyées par une suite de bain de solvants sous ultrason pendant 30 min chacun : Eau savonneuse, méthanol.
- 5) Enfin, les lamelles sont séchées et prêtes à passer à la seconde étape de nettoyage.

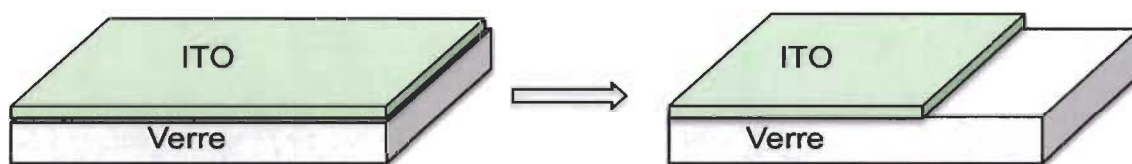


Figure 3.2 : Schéma d'une lamelle verre/ITO avant et après gravure.

3.2.3 Nettoyage des lamelles d'ITO

Une fois la gravure terminée, vient ensuite la cruciale étape de nettoyage. L'objectif principal de cette étape consiste à préparer l'ITO par des traitements de surface. Cette importante étape permet l'adhérence des matériaux organiques déposés par la suite. La surface de l'ITO est dégraissée et nettoyée des impuretés par une suite de bain de solvants sous ultrason pendant 15 min chacun : eau distillée + détergent, eau distillée, acétone, éthanol et en fin isopropanol. Les échantillons sont ensuite séchés sous flux d'air.

3.2.4 Dépôt de la couche de PEDOT : PSS

Le PEDOT:PSS est un mélange de deux polymères, le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) et le poly(styrène sulfonate) de sodium (PSS). Le rôle principal de ce revêtement est d'optimiser le transfert des charges positives vers l'électrode d'ITO. Cette couche se trouve également à améliorer le contact entre l'électrode d'ITO et la couche organique, elle la protège aussi d'une éventuelle diffusion de l'indium.

Avant le dépôt de la couche de PEDOT : PSS, les lamelles ont été placées sur une plaque chauffante à 250°C pendant 15 min. Ce traitement vise à modifier les propriétés de tension de surface, afin de favoriser un dépôt uniforme de la couche de PEDOT : PSS.

La couche mince de PEDOT : PSS a été déposée à partir d'une solution aqueuse par spin coating (figure 3.3). Nous avons choisi comme paramètres de dépôt, une vitesse de rotation de 5000 tours par minutes et un temps de 60 secondes (5000 rpm; 60 s). On obtient alors un film d'environ 60 nm d'épaisseur.

Une fois cette étape terminée, les lamelles d'ITO ont été séchées sur plaque chauffante à 130°C pendant 30 min. Ce traitement permet d'éliminer toute trace d'eau contenue dans le film de PEDOT : PSS et favorise aussi l'absorption de celui-ci sur la couche d'ITO.

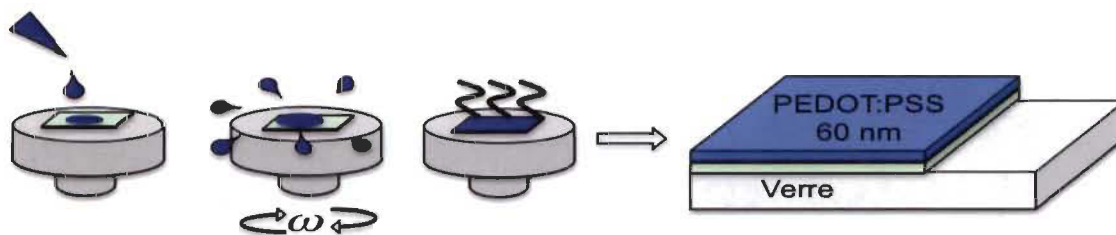


Figure 3.3 : Dépôt de 60 nm de PEDOT : PSS par spin coating et image de l'appareil utilisé pour la mise en forme des films minces en solution.

3.2.5 Caractérisation de l'anode

Cette caractérisation a pour but de vérifier qu'une fraction importante de la lumière visible peut pénétrer la CSO. Comme le montre la figure 3.4, 80 à 90 % des photons dont la longueur d'onde est comprise entre 350-500 nm passent à travers cette électrode. Dans la même veine, 85 % des photons de longueur entre 500-800 nm sont susceptibles d'atteindre la couche active organique.

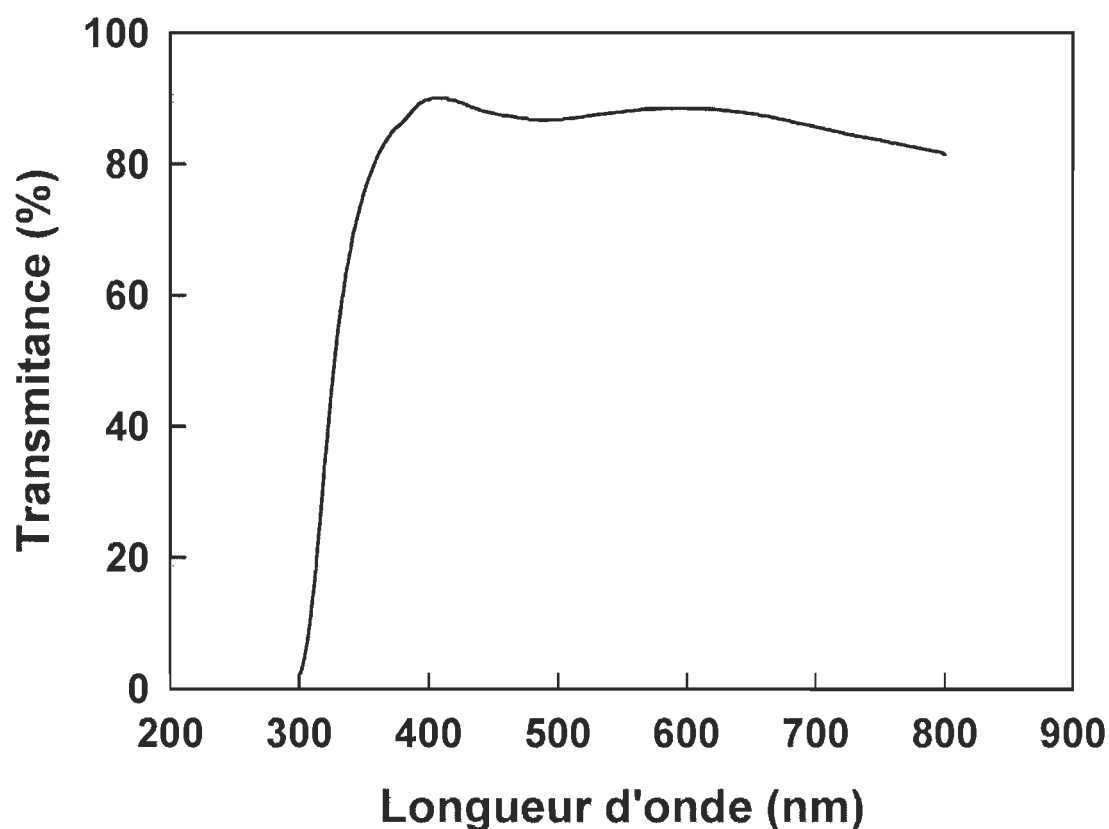


Figure 3.4 : Spectre en transmission de la cathode, Verre/ITO/PEDOT : PSS (60 nm).

3.2.6 Mise en forme de la couche active organique

La couche active organique est constituée d'un mélange de TTB-ZnPc et de PCBM. Pour cette étude, nous avons fixé le rapport massique entre le donneur (TTB-ZnPc) et l'accepteur (PCBM) à 1 : 1 (figure 3.5). Par ailleurs, la concentration du mélange est de 10 mg/ml pour chaque composé. Notons qu'une concentration (1 : 1 ou 50 % en TTB-ZnPc) de 10 mg/ml signifie que 10 mg de TTB-ZnPc + 10 mg de PCBM sont dissouts dans 1 ml de solvant (ici le dichlorométhane anhydre). Nous avons choisi cette notation, car elle est la plus utilisée dans la littérature. Son origine vient du fait que dans les CSOs à base de polymères tels que P3HT : PCBM, seul le donneur (P3HT) contrôle la viscosité de la solution.

La mise en forme de la couche active a été effectuée à partir de la solution du mélange par spin coating (4000 rpm; 120 s). On obtient alors un film d'environ 50 nm d'épaisseur.

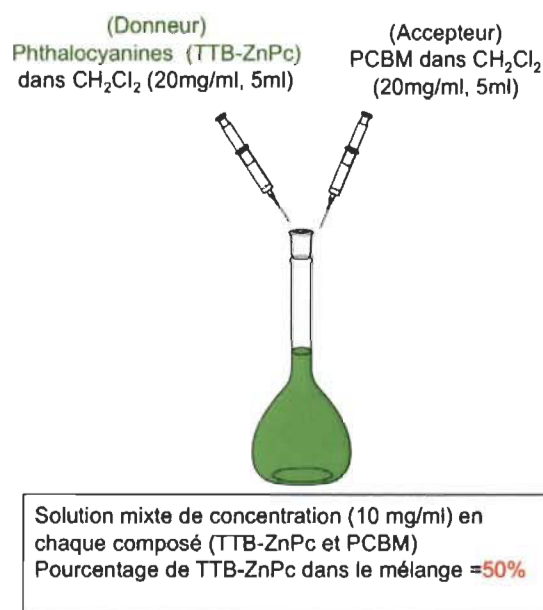


Figure 3.5 : Protocole de préparation de notre encre solaire (image du haut); photo d'une lamelle juste après le dépôt d'une couche ultrafine (50 nm) d'encre solaire sur le substrat Verre/ITO/PEDOT : PSS (60 nm)/ (image du bas).

Pour cette étude, nous avons choisi de travailler avec l'aluminium puisque son travail de sortie est d'environ 4,3 eV. L'utilisation de ces deux électrodes (ITO et aluminium) permet la création d'une structure asymétrique plus propice à la formation d'un champ électrique interne. La cathode d'aluminium est déposée sous vide (10^{-7} à 10^{-6} mbar) à travers un masque qui définit la forme et la surface active des CSOs ($0,3 \text{ cm}^2$ ou 30 mm^2) (figure 3.6). Un tel vide est obtenu grâce à action d'une pompe mécanique, couplée à une pompe turbomoléculaire. Lorsque le niveau du vide est atteint 10^{-7} - 10^{-6} , le Target d'aluminium de 99,999 % qui se présente sous la forme d'un disque est évaporé. L'épaisseur des couches déposées est contrôlée, in situ, par une balance à quartz piézoélectrique avec une précision de 0,1 nm.

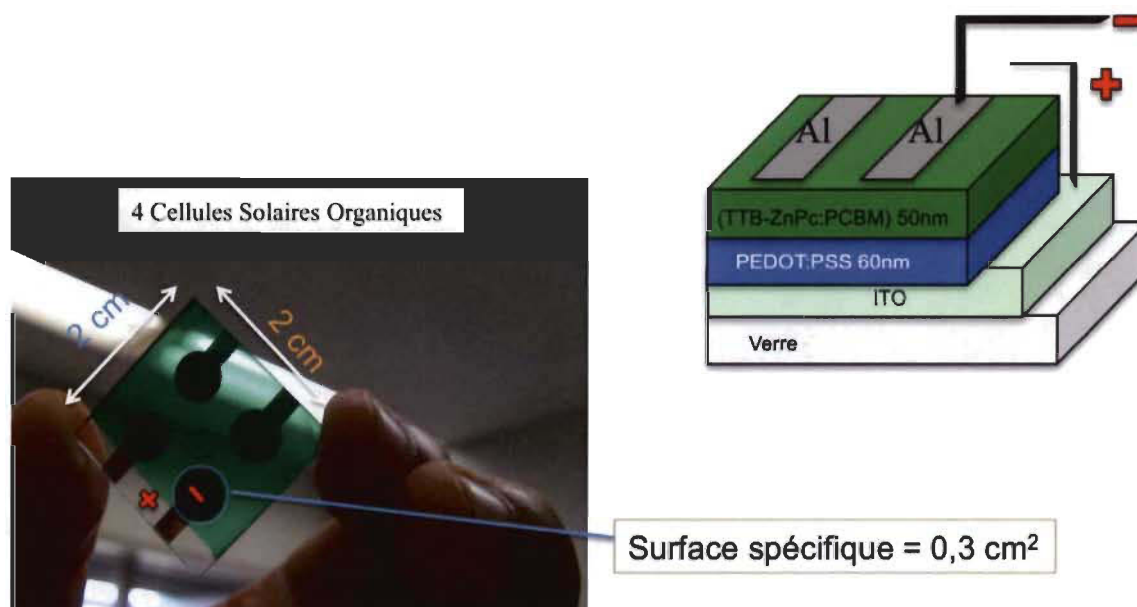


Figure 3.6 : Schéma de la structure complète des cellules solaires organiques fabriqué Verre/ITO/PEDOT : PSS (60 nm)/TTB-ZnPc : PCBM (50 nm)/Al (100 nm), et image d'une lamelle comportant quatre cellules solaires de surface active 30 mm^2 .

3.3 Mise en forme de la couche de blocage de trous (HBL, pour Hole Blocking Layer)

Le film mince de titane suboxyde (TiO_x , 7 nm) a été formé et déposé in situ par évaporation thermique du titane (Ti) en présence d'un flux d'oxygène (O_2) et d'argon

(Ar) dans l'évaporateur sous vide (figure 3.7). Cette étape a été effectuée après le dépôt de la couche active. Une fois le TiO_x déposé, l'électrode d'aluminium a été déposée juste après sans sortir l'échantillon de la chambre d'évaporation. Cette précaution permet d'éviter le dépôt de contaminations à interface TiO_x/Al .

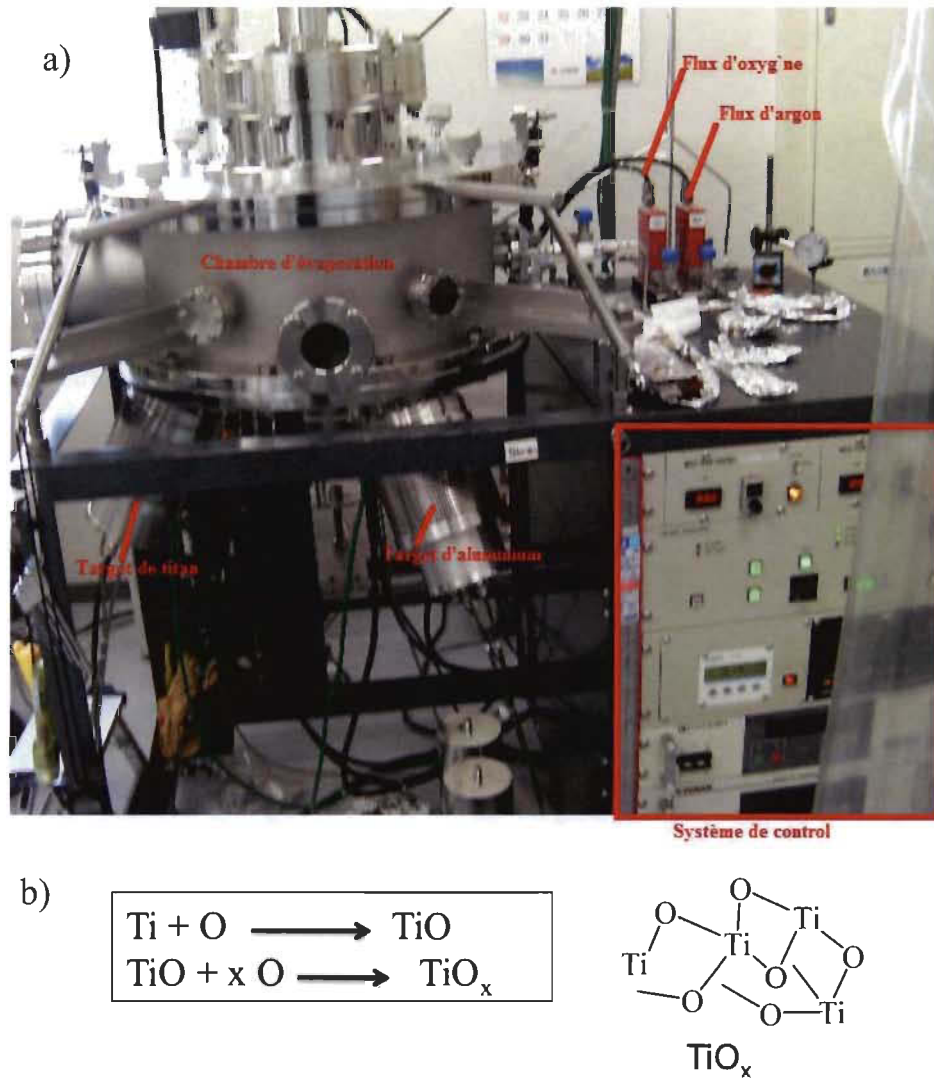


Figure 3.7 : a) Évaporateur utilisé pour la mise en forme de la couche mince de TiO_x .
b) Réaction de formation du TiO_x dans l'évaporateur.

3.4 Caractérisations optiques et photoélectriques des cellules solaires réalisées

3.4.1 Appareillages

3.4.1.1 Spectres électroniques d'absorption

Les spectres électroniques d'absorption ont été pris avec spectromètre à réseau de diodes le modèle 3840 Perkin Elmer 3840.

3.4.1.2 Mesure de la courbe courant-tension (J-V)

Les mesures des courbes J-V ont été effectuées à l'air libre, à température ambiante à l'aide d'un banc de mesure (IV curve analyzer PEC-IV2) (figure 3.8) constitué d'un simulateur solaire de type PEC-L10 de la compagnie Peccell Technologies, d'une alimentation de tension (power supply), d'un contrôleur de température, d'une source de tension programmable Keithley 2400 Source Meter et d'un ordinateur.

Lors de l'acquisition des mesures expérimentales J-V, la tension aux bornes de la cellule solaire est appliquée à l'aide de la source de tension Keithley 2400. Puis, le courant généré par la cellule solaire est automatiquement enregistré par l'ordinateur de contrôle. Enfin, une fois le balayage de tension terminé, l'ordinateur génère instantanément une courbe courant-tension. Une interface personne-machine installée sur un ordinateur permet de contrôler tous les paramètres expérimentaux.

Il convient de mentionner que les performances des CSOs, rapportées dans ce travail, ont été obtenues sous une irradiation de AM 1,5 (1000 Wm^{-2}).

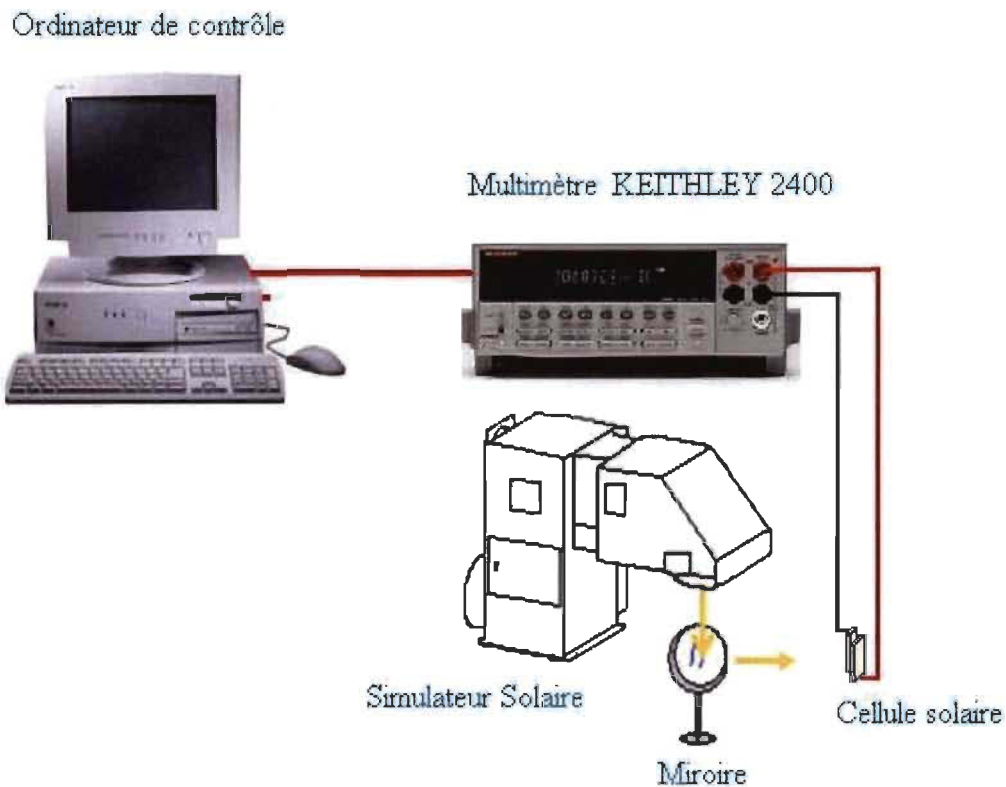


Figure 3.8 : Banc de mesure pour la caractérisation courant-tension (courbe I-V).

3.4.1.3 Mesure du rendement quantique externe (EQE ou IPCE)

Les mesures du rendement quantique externe ont été effectuées à l'aide d'un banc de mesure (Incident Photon-to-Current Efficiency Measurement apparatus PEC-S10) (figure 3.9) connecté à un ordinateur. Une interface personne-machine installée sur un ordinateur de type PC permet de contrôler le tout.

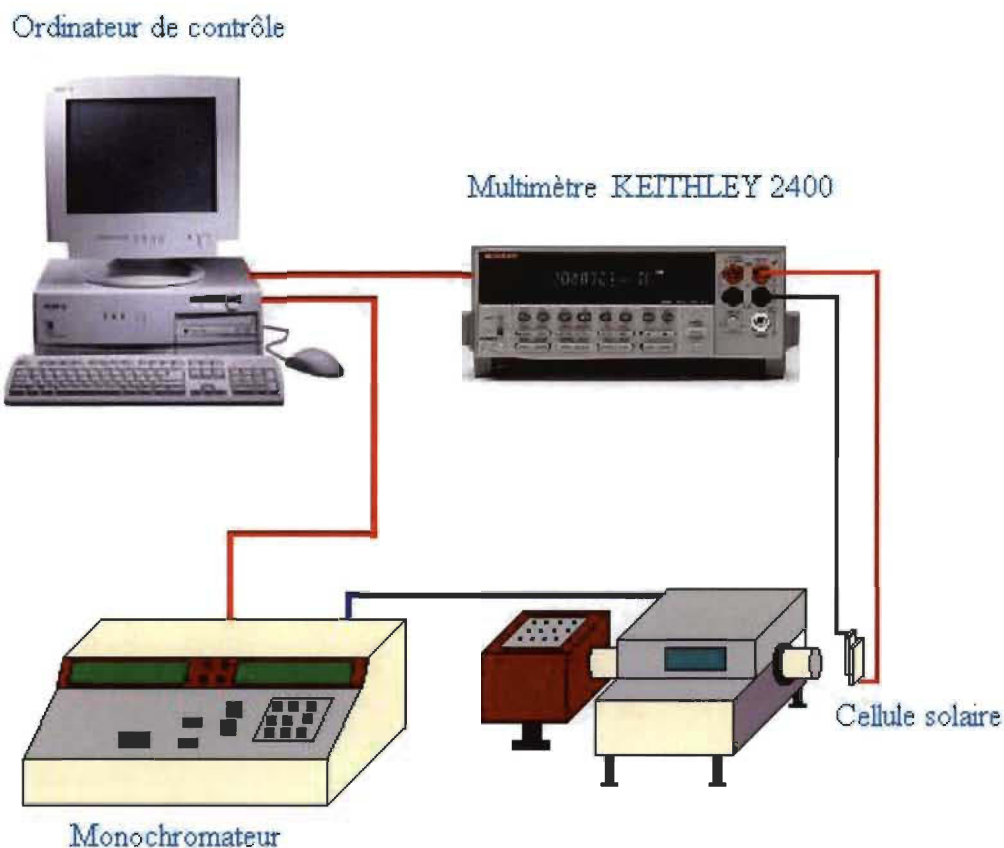


Figure 3.9 : Banc de mesure pour les mesures du rendement quantique externe EQE ou IPCE.

3.5 Études de la morphologie des cellules solaires réalisées

3.5.1 Appareillages

Deux types d'appareils ont été nécessaires pour cette étude, un diffractomètre à rayons X de modèle Rigaku et un microscope à force atomique modèle DI-Multimode.

3.5.2 Diffraction des rayons X (XRD)

La diffraction de rayons X (XRD) est une technique très utilisée pour la détermination des structures dans les matériaux. En effet, cette technique permet la détermination des phases micro et poly-cristallines des matériaux.

3.5.2.1 Principe de la méthode

Comme l'état cristallin d'un matériau est caractérisé par une répartition dans l'espace d'un motif atomique, cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires $\{h,k,l\}$. Ces plans sont constants, caractéristiques du cristal et peuvent être calculés grâce à la diffraction de rayons X.

Pour ce faire, un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle est incident sur l'échantillon à analyser. Lorsque le faisceau frappe l'échantillon, celui-ci est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition de la loi de Bragg est réalisée :

$$n\lambda = 2d \times \sin \theta \quad (3.1)$$

où θ est l'angle de Bragg, d la distance interréticulaire, λ la longueur d'onde des rayons diffractés et n l'ordre de diffraction (nombre entier).

Pour que la diffraction se produise, il faut que les ondes diffractées par les différents plans soient en phase (figure 3.10a), c'est-à-dire que la différence de marche des rayons rencontrant ces plans est égale à un nombre entier. Dans ce cas, l'angle suivant lequel le faisceau de rayons X est dévié est égal à l'angle d'incidence θ et est caractéristique de la distance interréticulaire.

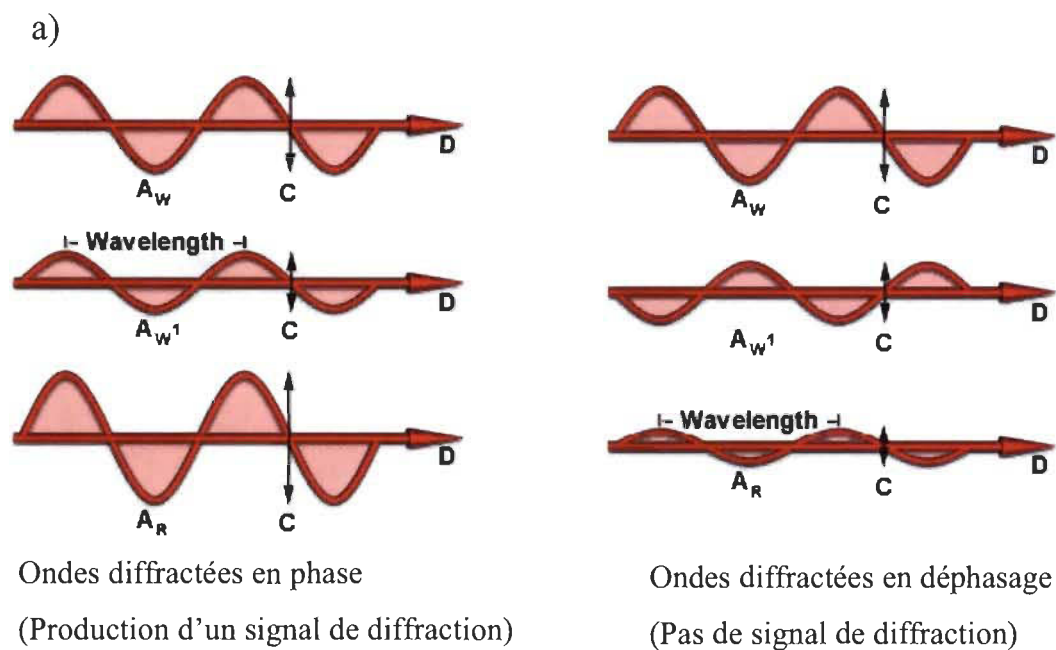
Un détecteur ou compteur (compteur à scintillation) mesure l'intensité du rayonnement X diffracté dans certaines directions. Il tourne autour du même axe, mais à une vitesse double de celle de l'échantillon. Pour un angle d'incidence θ , l'angle mesuré par le déplacement du compteur sera donc 2θ . Un diaphragme à couteau permet d'éliminer l'effet parasite du faisceau incident dans les petits angles ($2\theta < 10^\circ$). L'enregistrement réalisé est présenté sous la forme d'une courbe de l'intensité des rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction (le spectre de diffraction). La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases

cristallines présentes et donc la détermination de la composition cristallographique de l'échantillon analysé.

3.5.2.2 Protocole expérimental

Pour cette expérience, nous avons analysé les films minces organiques qui constituent la couche active de nos CSOs. Les échantillons analysés, de structure Verre/ITO/PEDOT : PSS (60 nm)/TTB-ZnPc : PCBM (50 nm) ont été préparés avec le même procédé que pour nos CSOs jusqu'à l'étape de mise en forme de la couche active. Il convient de mentionner que la couche active (TTB-ZnPc : PCBM) est composée de 33 % de TTB-ZnPc (10 mg/ml). De plus, certains échantillons ont été traités par pré-recuit thermique à 150 et 190°C. Une fois ces étapes terminées, les trois lots d'échantillon à savoir : les échantillons non traités, ceux traités par pré-recuit thermique à 150 et 190°C ont été analysés.

Pour ce faire, l'échantillon est placé dans un appareil XRD (figure 3.10b). Il est ensuite bombardé par un faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles, produit grâce à une anticathode de cuivre (Énergie du rayonnement : 8047 eV, longueur d'onde (K_{α}) : 1,5405 Å). Le rayonnement émis est défini par un système de fentes et de fenêtres situées avant et après l'échantillon. Les spectres de diffraction sont par la suite enregistrés et analysés.



b)

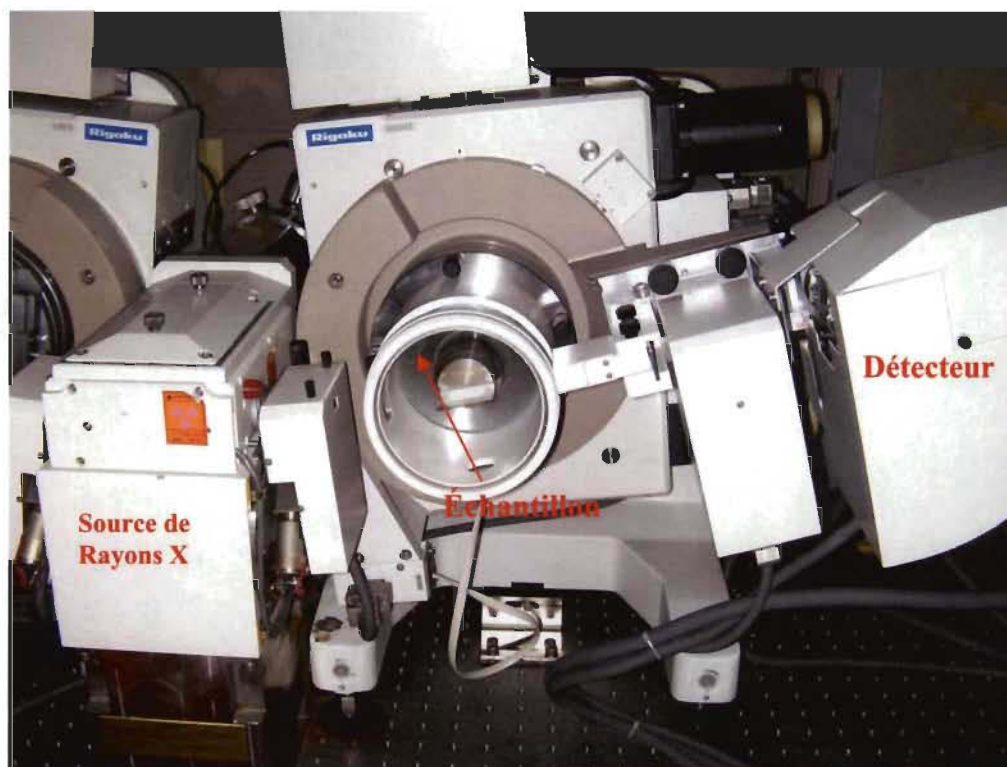


Figure 3.10 : a) Condition pour que la diffraction se produise; b) image de notre diffractomètre à compteur (modèle Rigaku).

3.5.3 La microscopie à force atomique (AFM)

3.5.3.1 *Principe de fonctionnement*

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique de choix pour l'analyse détaillée de la morphologie des surfaces. Contrairement au microscope électronique à balayage, elle peut être utilisée avec des échantillons non-conducteurs sans nécessiter de métalliser la surface. Cette technique est basée sur la détection de vibrations de force entre la sonde et la surface de l'échantillon. En effet, une pointe placée à l'extrémité d'un levier souple, appelé microlevier ou cantilever, balaye la surface de l'échantillon de façon à ce que les forces s'exerçant entre les deux (c'est-à-dire la pointe et la surface) soient détectées par un système optique. Il convient de rappeler que l'interaction pointe-échantillon provoque des déflexions du microlevier, et une boucle de rétroaction maintient la position de ce dernier constant en agissant sur le tube piézo-électrique dont les variations de tension servent la construction des images (figure 3.11). Comme la pointe est fixe, l'échantillon étudié est monté sur un piézo-électrique qui permet des déplacements dans les trois directions de l'espace (x, y et z).

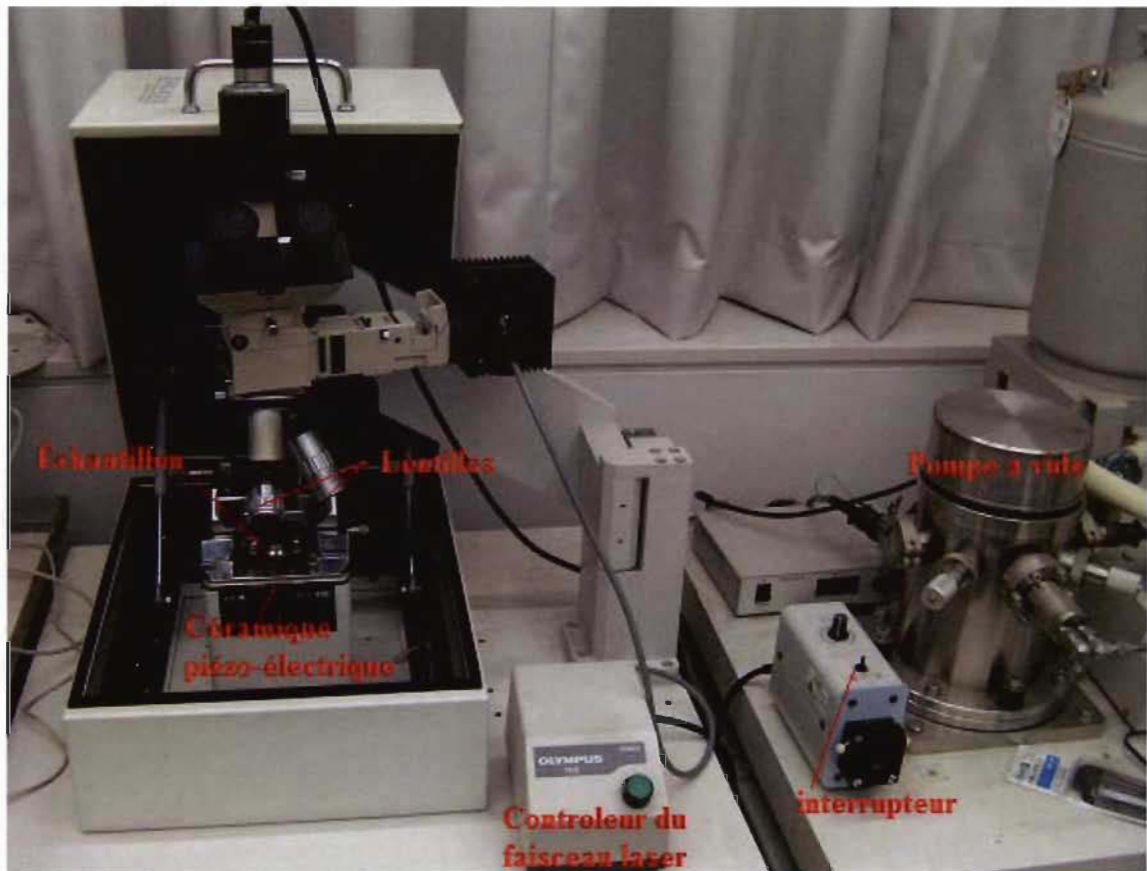
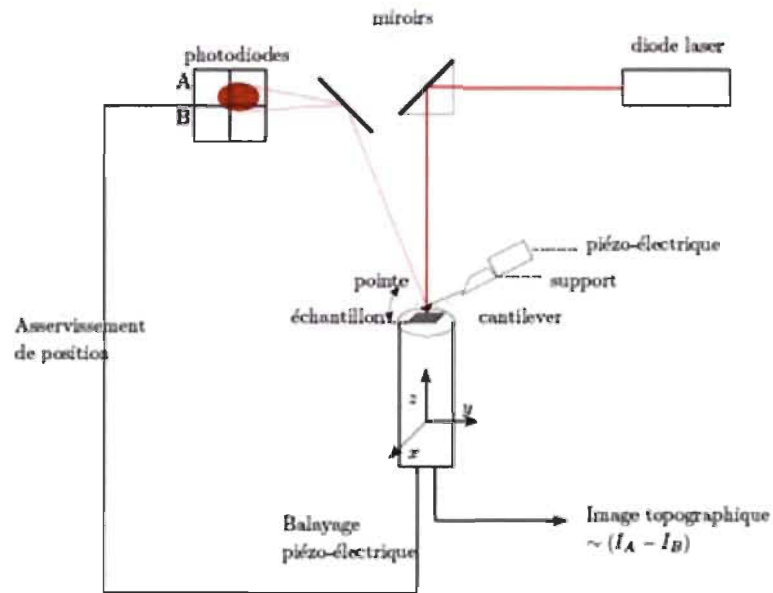


Figure 3.11 : Principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique (AFM) et image du AFM utilisé pour l'analyse morphologique de nos cellules solaires organiques.

3.5.3.2 Analyse de la topographie

Les échantillons utilisés pour cette expérience ont été préparés de façon analogue à ceux utilisés pour l'expérience d'XRD.

L'analyse de surface a été effectuée avec des pointes superSharpSilicon (NanoSensors) de très faibles rayons de courbure (~ 2 nm) en mode contact intermittent (ou tapping mode) de manière à détecter d'éventuels pores de petite taille dans la couche active. Dans ce mode, la pointe est amenée à osciller à une fréquence proche de sa fréquence de résonance avec une grande amplitude de vibration. La pointe touche ponctuellement la surface, passant périodiquement du régime attractif (dû aux interactions de Van der Waals) au régime répulsif (dû au recouvrement des nuages électroniques des atomes). La correction nécessaire pour maintenir constante la fréquence ou l'amplitude constitue le signal de détection. Ce mode permet notamment de s'affranchir de l'attraction capillaire et des contaminants présents en surface.

La rugosité de la surface active a été estimée à partir du critère statistique rms représentant l'écart quadratique moyen du profil. Celui-ci caractérise la hauteur moyenne des irrégularités sur une surface plane et la longueur de corrélation en ces irrégularités.

3.5.3.3 Analyse de mode phase

En mode contact intermittent, l'oscillation du microlevier est amortie par l'interaction entre la pointe et la surface à un point tel qu'il se produit un retard de phase. Ce retard de phase entre l'oscillation demandée et l'oscillation réelle du microlevier peut être détecté pour produire une image seconde, appelé image de phase ou image de contraste de phase. Cette image de phase est plus contrastée que l'image simple de topographie et se montre plus sensible aux variations des propriétés de surfaces comme la viscoélasticité, la rigidité, la dureté et la composition chimique ou les propriétés mécaniques. L'AFM mesure automatiquement les retards de phase lorsqu'il est en mode contact intermittent et permet donc d'obtenir plus d'informations sur la morphologie de la surface active des CSOs.

CHAPITRE IV

RÉSULTATS & DISCUSSION

Le présent chapitre comprend les analyses qui ont été effectuées à l'aide des résultats que nous avons obtenus en laboratoire. Ce chapitre est divisé en trois sections principales qui traiteront successivement des performances photovoltaïques des cellules solaires organiques fabriquées, de l'optimisation du contact couche active organique/cathode d'aluminium et de l'optimisation des performances des cellules par variation du rapport massique donneur : accepteur et recuit thermique.

4.1 Évaluation des cellules solaires organiques

Nous présentons ici les résultats obtenus avec notre CSO de structure : Verre/ITO/PEDOT:PSS (60 nm)/TTB-ZnPc_x:PCBM_{1-x} (50 nm)/Al (100 nm). Le paramètre x représente le pourcentage de concentration massique du TTB-ZnPc dans la couche active. Les CSOs ont été réalisées en utilisant le rapport massique TTB-ZnPc:PCBM = 1:1 (ou $x = 50\%$). Ces CSOs constitueront les cellules de référence pour la suite de ce projet. La figure 4.1, présente les spectres électroniques d'absorption des matériaux constitutifs de la couche active (PCBM et TTB-ZnPc), de même que celui de leur mélange (TTB-ZnPc : PCBM). Le spectre d'absorption du PCBM présente deux maxima à 450 et 500 nm respectivement, celui du TTB-ZnPc montre quant à lui trois maxima à 350, 635 et 680 nm. Ce dernier est identique au spectre de leur mélange.

La figure 4.2 montre la caractéristique courant-tension de la CSO Verre/ITO/PEDOT:PSS (60 nm)/TTB-ZnPc₅₀ : PCBM₅₀ (50 nm)/Al (100 nm) dans l'obscurité et sous éclairage en lumière blanche AM 1,5G (100 mW/cm²). Cette dernière délivre une densité de courant de court-circuit (J_{sc}) de 0,12 mA/cm², une tension en circuit ouvert (V_{oc}) de 0,42; un facteur de forme (FF) de 0,24 et une efficacité de conversion photovoltaïque égale à 0,01 %. Ce rendement est très faible compte tenu du

rendement théorique maximal de 15 % que peut nous fournir cette CSO. Selon toutes apparences, ce rendement laisse présumer l'existence de plusieurs processus de recombinaisons à l'intérieur de la couche active, et/ou à l'interface couche organique/métal (Al) telle que le quenching des excitons par la cathode d'aluminium.

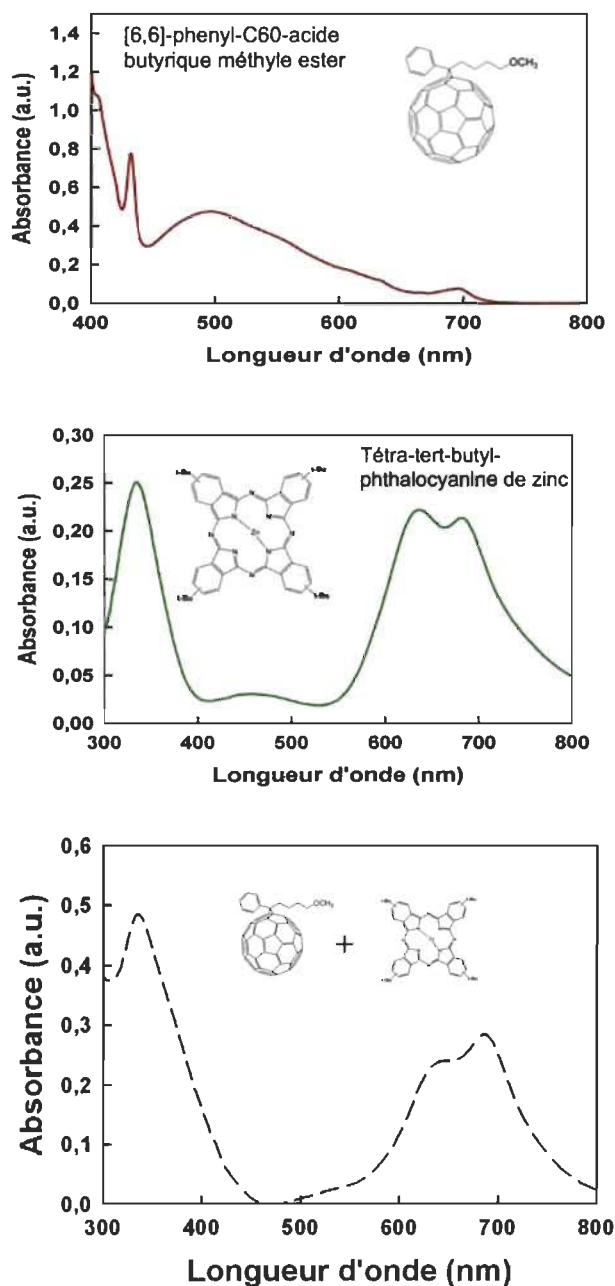


Figure 4.1 : Spectre d'absorption du [6,6]-phenyl-C₆₀-acide butyrique méthyle ester (PCBM), du tétra-tert-butyl-phthalocyanine de zinc (TTB-ZnPc) et de leur mélange (TTB-ZnPc : PCBM) (1 : 1).

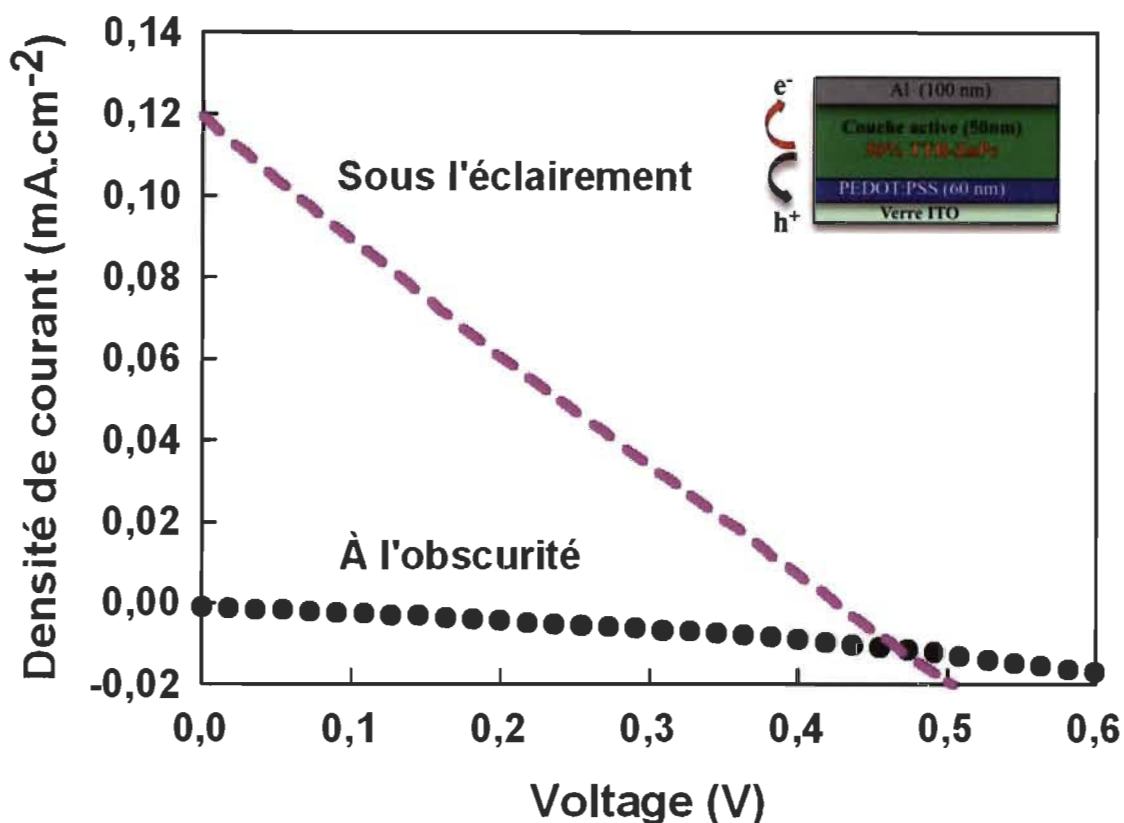


Figure 4.2 : Courbe de densité de courant en fonction de la tension de la cellule solaire Verre/ITO/PEDOT:PSS (60 nm)/TTB-ZnPc₅₀ : PCBM₅₀ (50 nm)/Al (100 nm) dans l'obscurité et sous l'éclairément à AM 1,5G (100 mW/cm²).

4.2 Optimisation du contact couche active organique/cathode d'aluminium

4.2.1 Influence du TiO_x sur les paramètres photovoltaïques

Pour tenter d'améliorer les performances des cellules solaires obtenues en suivant le protocole de fabrication déterminé au paragraphe précédent, nous avons tenté d'insérer une couche de TiO_x dans notre dispositif.

Dans cette section, l'influence du TiO_x a été étudiée. Pour ce faire, nous avons fabriqué des cellules solaires Verre/ITO/PEDOT:PSS (60 nm)/TTB-ZnPc_x : PCBM_{1-x} (50 nm)/Al (100 nm) et Verre/ITO/PEDOT:PSS (60 nm)/TTB-ZnPc_x:PCBM_{1-x} (50 nm)/TiO_x (7 nm)/Al (100 nm) avec $x = 0,5$. La caractéristique courant-voltage

sous irradiation AM 1,5 (100 mW/cm^2), de ces différentes cellules solaires est illustrée à la figure 4.3.

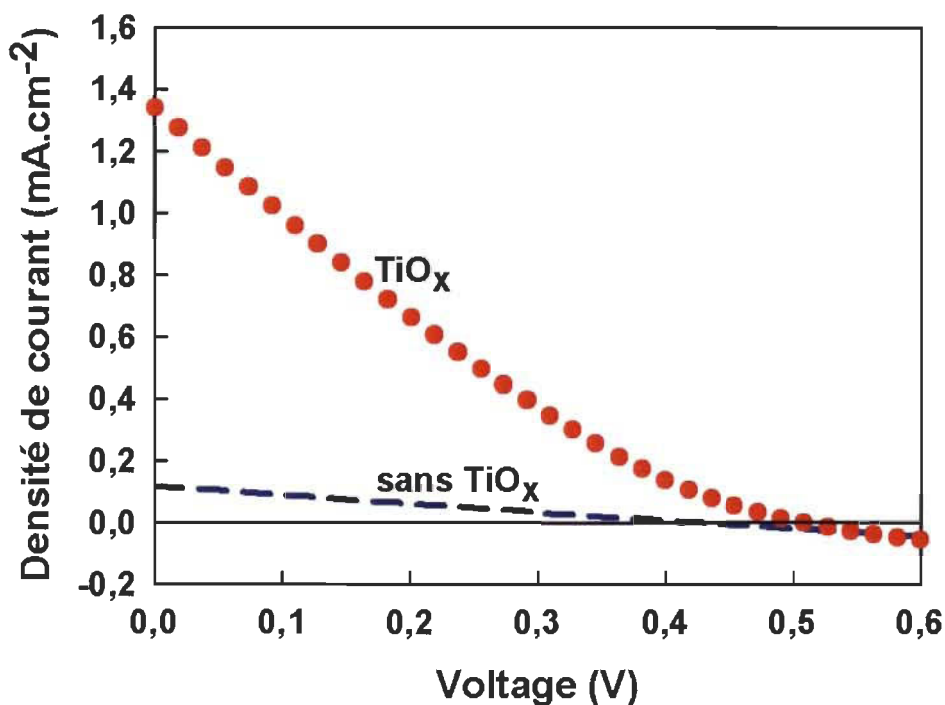


Figure 4.3 : Courbe de densité de courant en fonction de la tension des cellules solaires Verre/ITO/PEDOT:PSS (60 nm)/TTB-ZnPc₅₀:PCBM₅₀ (50 nm)/Al (100 nm) et Verre/ITO/PEDOT:PSS (60 nm)/TTB-ZnPc₅:PCBM₅₀ (50 nm)/TiO_x (7 nm)/Al (100 nm) sous l'éclairement à AM 1,5G (100 mW/cm^2).

De plus, les performances photovoltaïques des cellules solaires discutées dans cette section sont fournies dans le tableau 4.1. Nous observons qu'avant l'insertion du TiO_x, la cellule solaire Verre/ITO/PEDOT:PSS (60 nm)/TTB-ZnPc₅₀:PCBM₅₀ (50 nm)/Al avait une très faible efficacité de conversion photovoltaïque égale à 0,01 %. En raison d'une faible densité de courant de court-circuit (J_{SC}) de $0,12 \text{ mA/cm}^2$. Après insertion de TiO_x (7 nm), la densité de courant de court-circuit (J_{SC}) était de $1,34 \text{ mA/cm}^2$. L'insertion de TiO_x (7 nm) a permis de multiplier le J_{SC} par un facteur de 11,2. De plus, on observe que l'efficacité de conversion photovoltaïque a été grandement améliorée d'un facteur de 13 (0,01 à 0,13 %). Compte tenu de cette grande amélioration des performances photovoltaïques qu'apporte l'insertion du TiO_x, toutes les cellules

solaires dont il sera question dans la suite de ce travail auront la structure : verre/ITO/PEDOT:PSS (60 nm)/TTB-ZnPc:PCBM (50 nm)/TiO_x (7 nm)/Al (100 nm).

Tableau 4.1
Performances photovoltaïques des cellules solaires avant et après insertion du TiO_x

Structure des cellules solaires	J _{sc} (mA/cm ²) ± 0.003	V _{oc} (V) ± 0.003	FF ± 0.02	PCE (%) ± 0.002	Ref
ITO/PEDOT:PSS/TTB-ZnPc:PCBM/Al	0.120	0.420	0.24	0.010	Présent travail
ITO/PEDOT:PSS/TTB-ZnPc:PCBM/TiO _x (7 nm)/Al	1.341	0.510	0.19	0.130	Présent travail
ITO/PEDOT:PSS/TTB-ZnPc:PCBM/BCP (6 nm)/Mg:Ag	0.76	0.45	0.25	0.09	[12]

Note: Les valeurs présentées dans ce tableau sont les valeurs moyennes de 10 échantillons.

J_{sc} (densité de courant de court-circuit); V_{oc} (tension en circuit ouvert); FF (facteur de forme) et PCE (rendement photovoltaïque).

4.2.2 Discussion sur l'influence du TiO_x

Un des principaux phénomènes à l'origine de cette faible efficacité des CSOs est dû aux processus de recombinaisons (des porteurs de charges) qui sont très nombreux dans ces CSOs. Ainsi, la production des CSOs à haute performance nécessite de minimiser ces recombinaisons des porteurs charges.

Dans la plupart des semi-conducteurs organiques, la mobilité des charges positives (les trous) est supérieure à celle des charges négatives (les électrons). Ce déséquilibre de la mobilité des porteurs de charges est à l'origine du processus de recombinaison électrons/trous observé près de la cathode (électrode d'aluminium) dans les CSOs. Par conséquent, une couche mince communément appelée barrière de trous (HBL) et/ou d'excitons (EBL) est souvent introduite entre la couche active et l'électrode d'aluminium (1-3). Cette HBL et/ou EBL devrait posséder les trois caractéristiques suivantes pour être efficace; (i) une grande largeur de bande interdite (ii) un niveau d'énergie de la HOMO (highest occupied molecular orbital) basse et enfin (iii) être imperméable à la diffusion de l'aluminium.

La sublimation à haute température de l'aluminium modifie souvent l'interface organique/métal (4, 5). Afin d'améliorer la qualité de cette interface couche active organique/cathode (Al), nous avons investigué le rôle du TiO_x comme barrière pour réduire le phénomène de recombinaison qui ont lieu à l'interface couche active organique/cathode (Al). Avant insertion du TiO_x l'efficacité de la cellule solaire Verre/ITO/PEDOT:PSS (60 nm)/TTB-ZnPc₅₀ : PCBM₅₀ (50 nm)/Al (100 nm) était de 0,01 % avec une densité de courant de court-circuit (J_{SC}) de 0,12 mA/cm². Cette faible densité de courant peut s'expliquer par un très fort taux de recombinaison (électrons/trous) à l'interface couche active organique/cathode (Al). En fait, lors du dépôt de l'électrode l'aluminium, le métal chaud peut interagir de manière chimique avec la couche active organique près de l'interface. Lögdlund *et al.* (6) de même que Antoniadis *et al.* (7) ont démontré que l'électrode d'aluminium pouvait former des liaisons Al-C (aluminium-carbone) qui contribueraient à détruire le système π (dans le PCBM et/ou des Polymères).

De plus, l'aluminium chaud peut aussi diffuser dans cette couche active organique (8, 9). Peumans *et al.* (10) ont démontré que si l'aluminium diffusait dans la couche active organique, ce dernier pouvait trapper les excitons. Ces phénomènes expliquent la faible densité de courant que nous avons observée dans la cellule solaire avant insertion de TiO_x . Par contre, après insertion de TiO_x (7 nm) l'efficacité de la cellule solaire Verre/ITO/PEDOT:PSS (60 nm)/TTB-ZnPc₅₀ : PCBM₅₀ (50 nm)/ TiO_x (7 nm)/Al (100 nm) a été multipliée par un facteur treize pour atteindre 0,13 %. De plus, la grande largeur de bande du TiO_x (ca. 3,7 eV) lui confère le pouvoir d'agir comme barrière permettant de réduire la recombinaison électrons/trous près de la cathode (Al) (figure 4.4). Enfin, la couche mince de TiO_x présentait une mobilité d'électrons d'environ $1,7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (3, 11) et une LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) située à 4.4 eV, près du niveau d'énergie où est situé la fonction de travail de l'électrode d'aluminium ($\phi_{Al} = 4,28 \text{ eV}$). Cette proximité des niveaux d'énergies $\text{LUMO}_{(\text{TiO}_x)}/\phi_{Al}$ facilite le transfert des électrons du TiO_x vers la cathode (Al).

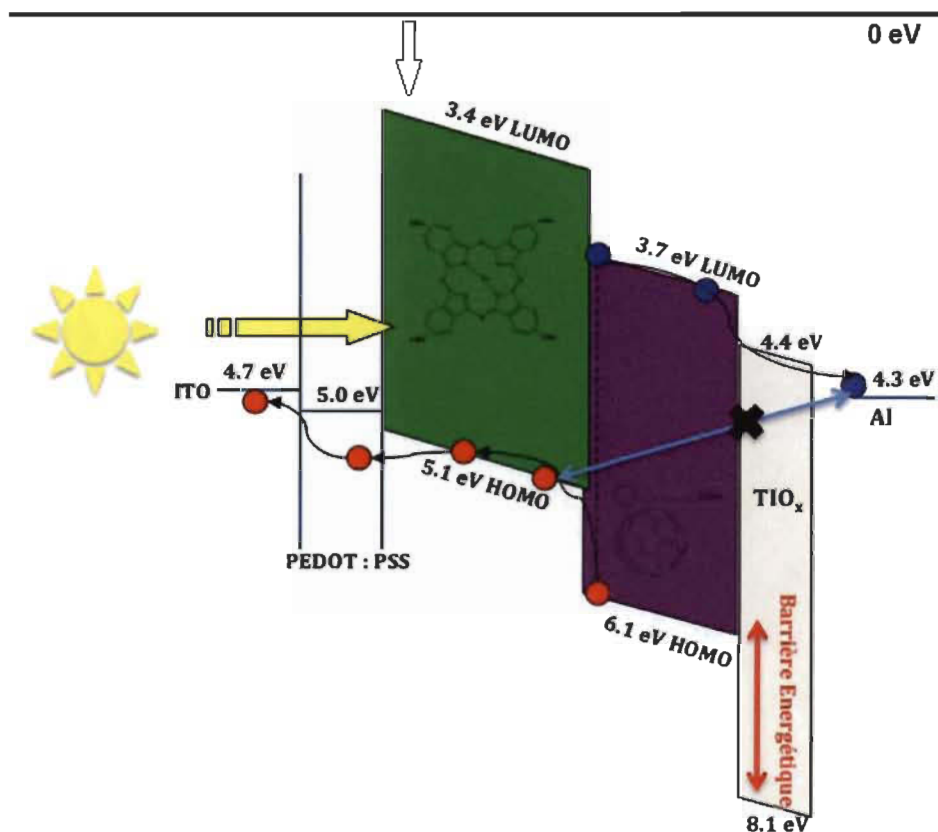


Figure 4.4 : Diagramme énergétique de la cellule solaire ITO/PEDOT:PSS (60 nm)/TTBZnPc₅₀:PCBM₅₀ (50 nm)/TiO_x (7 nm)/Al (100 nm). La couche mince de TiO_x impose une barrière énergétique d'environ 2eV aux trous. (La figure ci-dessus illustre un exemple de suppression de recombinaison entre un électron rendu à la cathode d'aluminium et un trou situé dans la couche active Donneur-Accepteur).

Par comparaison à la cellule solaire de Taima *et al.* (12) Verre/ITO/PEDOT:PSS (60 nm)/TTB-ZnPc₅₀:PCBM₅₀ (50 nm)/BCP (6 nm)/Al (100 nm) démontre une densité de courant (J_{SC}) de 0,76 mA/cm², un potentiel en circuit ouvert (V_{OC}) de 0,45 V, un facteur de forme (FF) de 0,25 et une efficacité de conversion photovoltaïque de 0,09 %. Il semble que dans ce type de cellules solaires c'est-à-dire BHJ (TTB-ZnPc:PCBM), le TiO_x est un meilleur matériau que le bathocuproïne (BCP) couramment utilisé dans les cellules solaires comme barrière pour réduire la recombinaison (13, 14). Bien que la BCP montre une plus grande mobilité des électrons (i.e. $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) comparativement au TiO_x, son niveau d'énergie HOMO (ca. 6,7 eV) (15) est beaucoup plus haut que la HOMO du TiO_x (ca. 8,1 eV). Cette différence

de 1.4 eV entre les deux niveaux d'énergies HOMO signifie que la barrière énergétique imposée par le TiO_x pour empêcher les trous de recombinaison avec les électrons est beaucoup plus grande, c'est-à-dire qu'elle est plus difficile à traverser. Un autre point qui pourrait expliquer l'effet positif observé avec le TiO_x est la formation de liaison Ti-Ox-Al. Il a été reporté que l'aluminium pouvait former des liaisons oxygène/aluminium (-O-Al) avec la couche active organique (16). La formation de telles liaisons à l'interface TiO_x/Al pourrait augmenter le contact entre les deux matériaux, ce qui va faciliter la collection de charges (électrons) au niveau de la cathode (électrode d'aluminium). Ainsi, le rendement de collection η_{CC} peut être augmenté de façon significative. De plus, si on considère que dans les cellules solaires de type bulk-heterojunction les électrons doivent emprunter les voies de percolation du PCBM pour se rendre à la cathode (Al), cela signifierait que le transfert d'électron entre la couche active organique et la barrière (TiO_x ou BCP) a lieu aux interfaces PCBM/(TiO_x ou BCP). En effet, le niveau d'énergie LUMO du BCP étant situé à 3,2 eV (15) cela ne facilite pas le transfert d'électrons à l'interface PCBM/BCP dans la cellule solaire Verre/ITO/PEDOT:PSS (60 nm)/TTB-ZnPc₅₀: PCBM₅₀ (50 nm)/BCP (6 nm)/Al (100 nm) de Tiama *et al* (12) car les électrons doivent franchir une barrière énergétique d'environ 0,5 eV avant de pouvoir se rendre à la cathode. En définitive, l'interface TiO_x/Al possède donc les meilleures propriétés pour agir efficacement comme barrière capable de réduire la recombinaison électrons/trous.

4.3 Optimisation de la morphologie de la couche active

Malgré le fait que le donneur et l'accepteur ont une relation électronique idéale, la performance des CSOs dépend étroitement de la morphologie de la couche active. En effet, cette morphologie est primordiale et conditionne plusieurs paramètres physiques du processus photovoltaïque (17-26). Une bonne organisation des matériaux donneurs et accepteurs en réseaux interpénétrés doit permettre d'une part de limiter les recombinaisons électron-trou en générant une séparation de phase donc la taille est équivalente à la longueur de diffusion des excitons, et d'autre part d'optimiser le transport de charges aux électrodes par la création des voies de percolations.

Différents paramètres technologiques peuvent jouer sur la morphologie de la couche active. Tout d'abord, on peut jouer sur la nature de la solution de mélange en manipulant par exemple : le rapport massique des constituants (18-20), la nature du ou des solvants utilisés (17, 21-24). On peut également jouer sur le processus de recuit. Le processus de recuit dans les CSOs peut être divisé en deux catégories: recuit thermique (thermal annealing) (25-26) et recuit de solvant (solvent annealing) (17, 28, 29). Ces deux techniques de recuit permettent d'améliorer la séparation de phase nanométrique du mélange. Le recuit thermique peut être appliqué sur une CSO complètement assemblée (post-recuit) ou sur le film organique seul, avant le dépôt de la cathode (pré-recuit).

4.3.1 Optimisation de la morphologie de la couche active par variation du rapport donneur/accepteur

Pour cette étude, nous avons optimisé la morphologie de la couche active par la variation du rapport massique des constituants. Pour ce faire, quatre solutions de $x = 11$; 33; 50 et 80 % en TTB-ZnPc ont été préparées (figure 4.5). La concentration en TTB-ZnPc dans chacune des solutions a été gardée constante à 10 mg/ml. Les CSOs assemblées ont été caractérisées de manière photoélectrique.

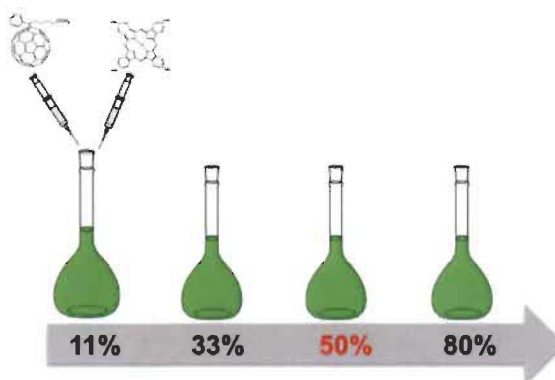


Figure 4.5 : Solutions utilisées pour optimiser la morphologie de la couche active organique. La concentration en TTB-ZnPc dans chacune des solutions a été gardée constante à 10 mg/ml.

4.3.1.1 Effet du rapport massique donneur : accepteur (TTB-ZnPc : PCBM) sur les paramètres photovoltaïques

Nous avons examiné l'effet du ratio TTB-ZnPc:PCBM (w/w). Les spectres d'absorption UV-visible des composés purs (TTB-ZnPc, PCBM) et leurs mélanges (TTB-ZnPc:PCBM) sont représentés à la figure 4.1 et 4.6. Dans le cas du TTB-ZnPc (figure 4.1b), les pics d'absorptions dans les régions 300-400 nm et 550-800 nm correspondent aux bandes soret (B) et Q respectivement. L'absorption maximale du PCBM est comprise entre 300-550 nm (figure 4.1a). Dans le cas du spectre ayant différents mélanges TTB-ZnPc:PCBM (figure 4.6), le mélange de composition 33 % en TTB-ZnPc est celui qui donne le maximum d'absorption pour les deux pics de TTB-ZnPc à savoir les bandes B et Q.

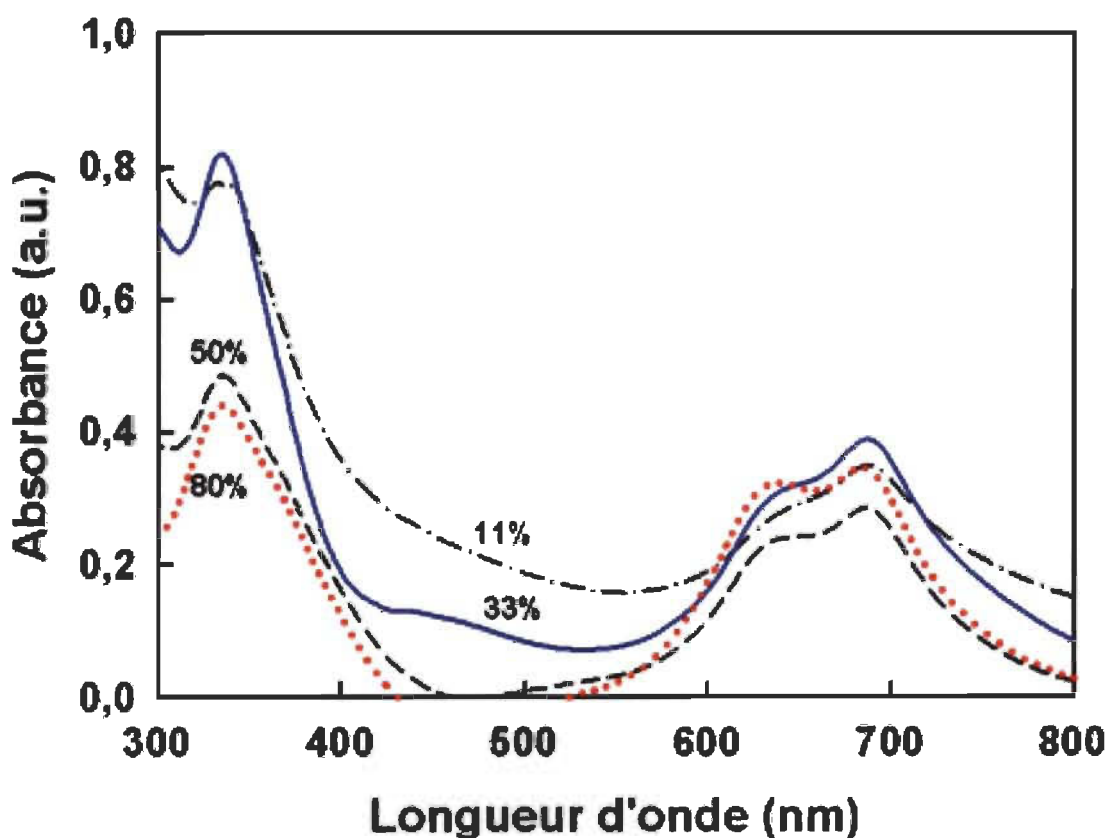


Figure 4.6 : Spectres d'absorption des couches actives ayant différents pourcentages de concentrations massiques de TTB-ZnPc dans le mélange.

Les caractéristiques courant-voltage sous irradiation AM 1,5 (100 mW/cm²), des différentes cellules solaires sont illustrées à la figure 4.7.

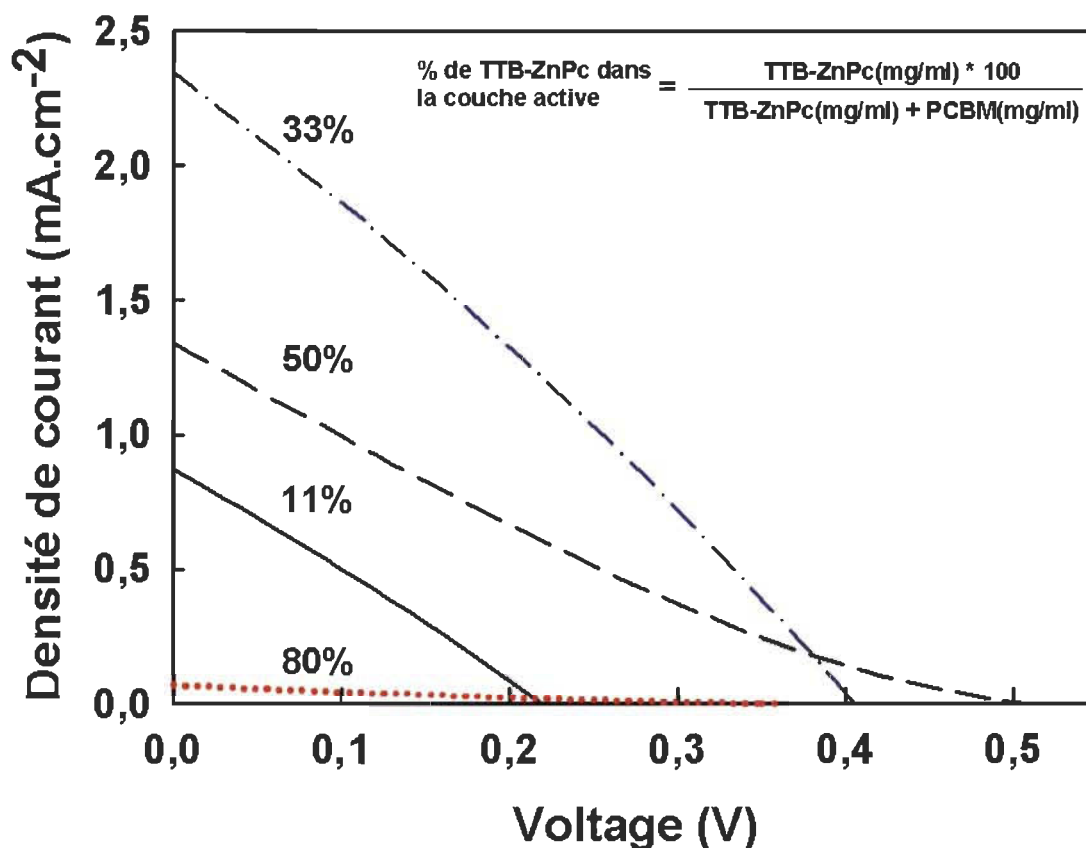


Figure 4.7 : Courbe de densité de courant en fonction de la tension des cellules solaires Verre/ITO/PEDOT:PSS (60 nm)/TTB-ZnPc_x:PCBM_{1-x} (50 nm)/TiO_x (7 nm)/Al (100 nm) sous l'éclairement à AM 1,5G (100 mW/cm²). Avec $x = 11; 33; 50$ et 80% .

Les performances photovoltaïques de ces différentes cellules solaires Verre/ITO/PEDOT:PSS (60 nm)/TTB-ZnPc_x:PCBM_{1-x} (50 nm)/TiO_x (7 nm)/Al (100 nm) avec $x = 11; 33; 50$ et 80% sont fournies dans le tableau 4.2. Nous avons constaté que lorsque la quantité de TTB-ZnPc dans le mélange était de 80% , les cellules solaires avaient de très faibles densités de courant. Ce phénomène est sûrement dû à la faible probabilité de dissociation des excitons. Dans un même ordre d'idée, la composition 11% TTB-ZnPc démontrait aussi une faible densité de courant. Ainsi, ces deux cellules solaires Verre/ITO/PEDOT:PSS (60 nm)/TTB-ZnPc₈₀:PCBM₂₀

(50 nm)/TiO_x (7 nm)/Al (100 nm) et Verre/ITO/PEDOT:PSS (60 nm)/TTB-ZnPc₁₁:PCBM₈₉ (50 nm)/TiO_x (7 nm)/Al (100 nm) avaient une efficacité de conversion photovoltaïque de 0,005 et 0,05 % respectivement. Par contre, le ratio optimal a été atteint avec une quantité de 33 % en TTB-ZnPc dans le mélange. Finalement, ce ratio 33 % TTB-ZnPc nous a permis d'atteindre une efficacité de 0,26 %.

Tableau 4.2
Performances des cellules solaires organiques en fonction du pourcentage massique de TTB-ZnPc

Pourcentage massique de TTB-ZnPc (%)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	PCE (%)
80	0.702 ± 0.002	0.361 ± 0.004	0.20 ± 0.01	0.051 ± 0.001
50	1.341 ± 0.003	0.510 ± 0.003	0.19 ± 0.02	0.130 ± 0.002
33	2.343 ± 0.002	0.404 ± 0.004	0.28 ± 0.01	0.265 ± 0.002
11	0.876 ± 0.003	0.224 ± 0.004	0.27 ± 0.03	0.053 ± 0.001

Note: Les valeurs présentées dans ce tableau sont les valeurs moyennes de 10 échantillons.

J_{sc} (densité de courant de court-circuit), V_{oc} (tension en circuit ouvert), FF (facteur de forme) et PCE (rendement photovoltaïque).

4.3.1.2 Discussion sur l'effet du rapport massique donneur : accepteur

Un problème majeur dans l'optimisation des cellules solaires organiques est de maximiser l'absorption de la lumière incidente par la couche active organique et de générer à l'intérieur de celle-ci suffisamment de voies de percolations (voies de transport des porteurs de charge) pour permettre aux charges libres (électrons et trous) de pouvoir être acheminées vers leur électrode respective c'est-à-dire la cathode et l'anode. Dans le même ordre d'idées, la longueur de diffusion des excitons ($L_D = 10\text{-}30$ nm) impose que ces voies de transport de porteurs de charge soient les plus courtes possible afin de minimiser les pertes suite aux phénomènes de recombinaison au cours de leur acheminement aux électrodes.

À cet effet, la variation du ratio TTB-ZnPc:PCBM nous a permis d'obtenir la composition optimale de la couche active organique qui était de 33 % TTB-ZnPc et

67 % PCBM. L'absorbance du pic à 340 nm est fortement influencée par la concentration du PCBM dans la couche active. En effet, l'intensité de ce pic s'accroît avec l'augmentation de la concentration de PCBM. L'origine de cette augmentation du pic à 340 nm est une superposition spectrale des absorbances des deux composés c'est-à-dire la bande Soret du TTB-ZnPc et celle du PCBM. La figure 4.7 montre que l'efficacité des cellules solaires croît en fonction de l'augmentation de la concentration de PCBM dans la couche active organique et finit par chuter lorsque celle-ci atteint 89 %. Il est possible dans le cas des cellules solaires contenant 20 % de PCBM que la faible efficacité de conversion observée provienne du fait que la quantité de PCBM soit insuffisante pour former des voies de percolation. Par conséquent, le taux de recombinaison va être significativement élevé ce qui se traduit par une très faible densité de courant observé (tableau 4.2). Dans un même ordre d'idée, la chute d'efficacité observée à très forte concentration de PCBM (89 %) peut-être due à la formation de nano domaines de PCBM de grande taille. Il est présumé que les larges domaines de PCBM dans les cellules solaires limitent la génération de charges libres, que leur formation conduit à une réduction du nombre interfaces entre le donneur d'électron ici TTB-ZnPc et l'accepteur d'électron PCBM (30). Les mêmes phénomènes ont été observés par Van Duren *et al* (31) dans des cellules solaires à base de polymère.

En revanche, lorsque la concentration de PCBM a atteint 67 % (c.-à-d. que la concentration de TTBZnPc = 33 %), le maximum d'efficacité de conversion photovoltaïque a été enregistré. Il convient de rappeler que la couche active ayant une quantité de PCBM (67 %) était celle qui avait la plus forte intensité d'absorbance pour les deux pics à savoir, 340 et 680 nm respectivement (figure 4.6). Il est bien connu que l'augmentation de l'efficacité de conversion photovoltaïque (η) passe par l'optimisation des différentes étapes impliquées dans le processus de génération du photocourant. Cette efficacité de conversion photovoltaïque est égale à : $\eta(\%) = \eta_{\text{Abs}} * \eta_{\text{Mig}} * \eta_{\text{Diss}} * \eta_{\text{Ed}} * \eta_{\text{CC}}$ où η_{Abs} = l'efficacité d'absorption de la lumière; η_{Mig} = l'efficacité de migration des excitons à l'interface D/A; η_{Diss} = l'efficacité de dissociation des excitons à l'interface; η_{Ed} = l'efficacité de diffusion des porteurs de charge libres aux électrodes et η_{CC} = l'efficacité de collection des charges par les électrodes. Ainsi, le fait que

l'absorbance maximale soit atteinte avec 67 % PCBM confère à ce film le plus grand rendement d'efficacité d'absorption de la lumière (η_A). De plus, les plus grandes valeurs du facteur de forme (FF) et de densité de courant (J_{SC}) ont été obtenues avec cette cellule solaire. En somme, parmi les concentrations étudiées (11; 33; 50 et 80 %), la combinaison TTb-ZnPc (33 %) et PCBM (67 %) s'avère être celle qui présente le plus grand nombre de voies de percolations et d'interfaces donneur/accepteur. Par conséquent, les grandeurs (η_{Mig}) et (η_{Diss}) seront aussi plus élevées dans cette cellule solaire, ce qui a pour effet d'augmenter le transport de charges et de diminuer la recombinaison fournissant ainsi les conditions propices à une augmentation de la performance.

4.3.2 Optimisation de la morphologie la couche active par recuit thermique

Ensuite, une fois le ratio optimal (33 %) obtenu, la morphologie de ces CSOs a été optimisée par pré-recuit thermique. Ce procédé consiste à chauffer le film organique, à différentes températures (150 et 190°C) juste après le dépôt du film (pre-annealing). La structure de l'électrode traitée est la suivante : Verre/ITO/PEDOT: PSS/film organique (50 nm). Une fois le traitement achevé, la morphologie des films a été analysée par XRD et AFM. Finalement, les CSOs traitées ont été caractérisées de façon photoélectrique.

4.3.2.1 Influence du recuit thermique sur la morphologie des cellules solaires

La figure 4.8 montre le spectre d'absorption de la cellule solaire ITO/PEDOT:PSS (60 nm)/TTB-ZnPc₁₁:PCBM₆₉ (50 nm)/TiO_x (7 nm)/Al (100 nm) avant et après recuit thermique à 150 et 190°C pendant 15 min. Nous avons observé qu'avant le recuit thermique, la bande Q de la TTB-ZnPc présentait deux minimums à 635 nm (1,95 eV) et 680 nm (1,82 eV). L'intensité du pic de haute énergie (1,95 eV) est plus faible que celui du pic a (1,82 eV). Après recuit thermique à 150°C, on a constaté un déplacement du spectre vers les faibles longueurs et l'intensité des deux minimums s'est inversée. Le pic de plus grande intensité se positionnait à 625 nm (1,98 eV) et le deuxième de plus faible intensité était situé à 680nm (1,82 eV). Dans le cas du traitement thermique 190°C, nous

constatons que la bande Q du TTB-ZnPc ne possède plus qu'un maximum situé à 623 nm (1,99 eV). L'allure de la bande B du TTB-ZnPc est restée inchangée avant et après recuit thermique.

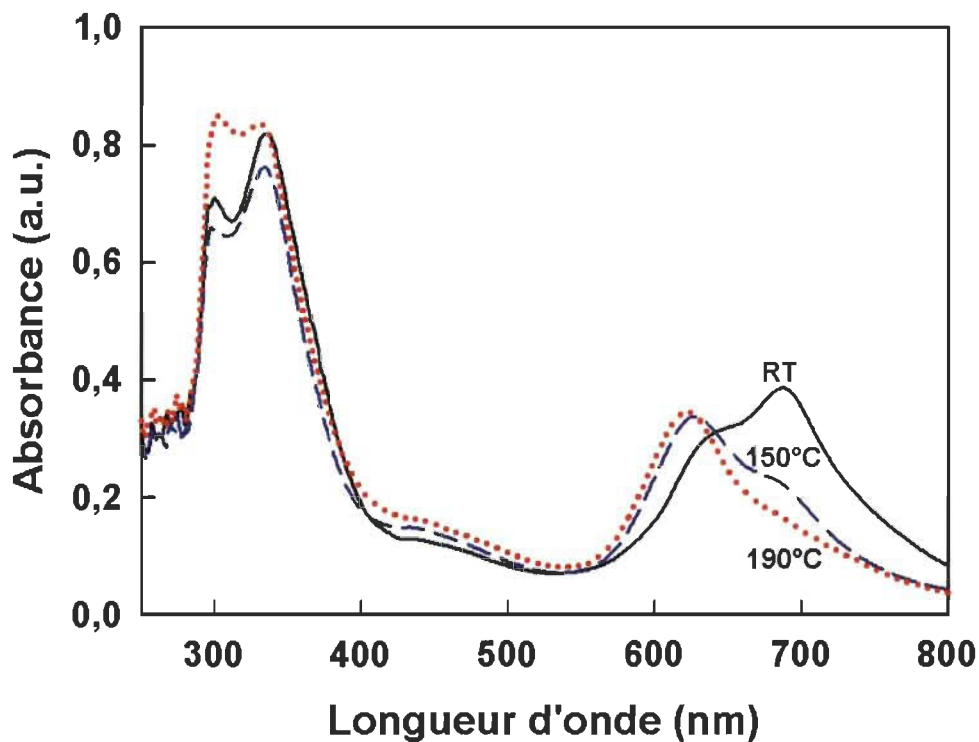


Figure 4.8 : Spectre d'absorption de la couche active des cellules solaires Verre/ITO/PEDOT:PSS (60 nm)/TTB-ZnPc₃₃:PCBM₆₇ (50 nm), avant (RT) et après recuit thermique à 150°C/15 min et 190°C/15 min.

La caractéristique courant-tension de ces cellules solaires est représentée à la figure 4.9.

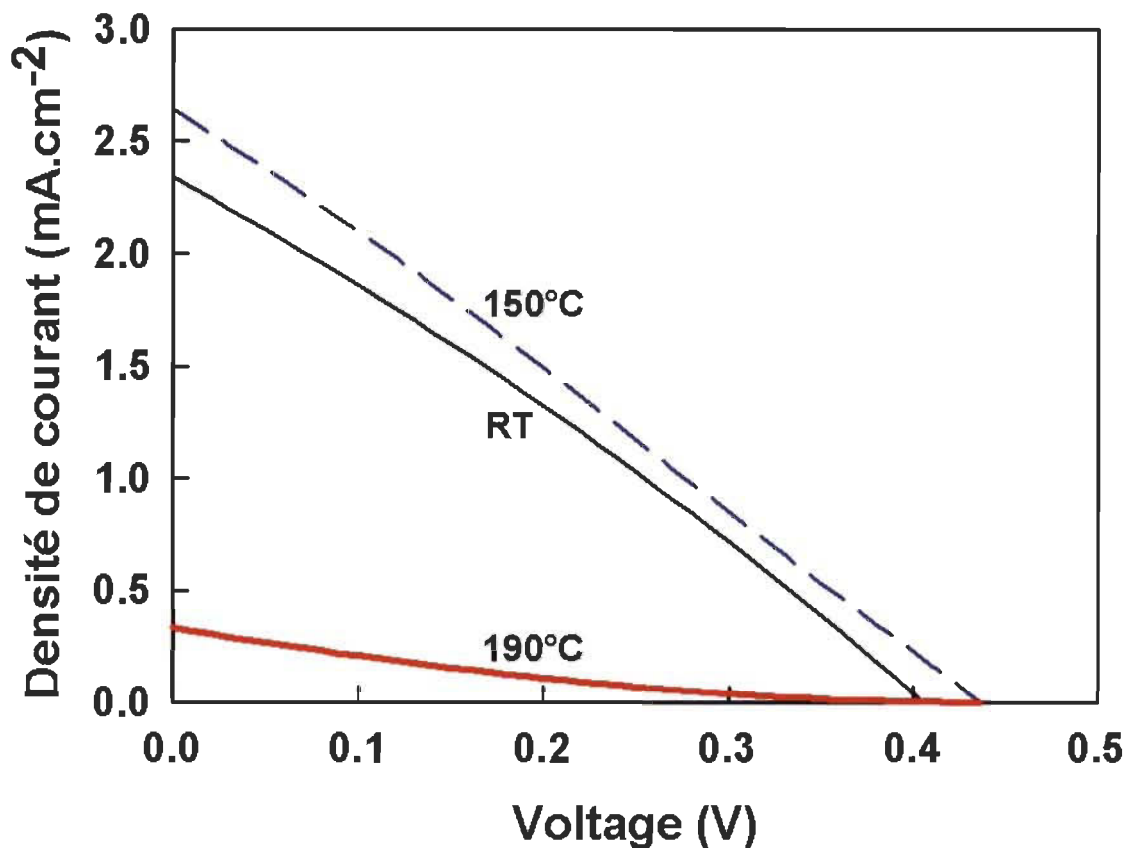


Figure 4.9 : Courbe de densité de courant en fonction de la tension sous l'éclairement à AM 1,5G (100 mW/cm^2) des cellules solaires Verre/ITO/PEDOT:PSS (60 nm)/TTB-ZnPc₃₃: PCBM₆₇ (50 nm)/TiO_x (7 nm)/Al (100 nm) avant (RT) et après recuit thermique à 150 et 190°C pendant 15 min.

Dans la figure 4.10, les résultats des mesures IPCE (efficacité de génération du photocourant) pour les trois types de cellule solaire (c'est-à-dire avant recuit (RT), après traitement thermique 150°C/15 min et 190°C/15 min) sont présentés. Avant recuit thermique (RT), le spectre IPCE montre deux maximums à 350 et 635 nm avec des valeurs de 43 et 19 % respectivement. Une fois traitées à 150°C/15 min, les valeurs de ces deux pics sont multipliées par un facteur de 1,4 soit 61 et 26 %. Par contre, après que les cellules solaires aient été traitées à 190°C/15 min, les intensités des pics à 350 et 635 nm chutent à 12 et 2 % respectivement.

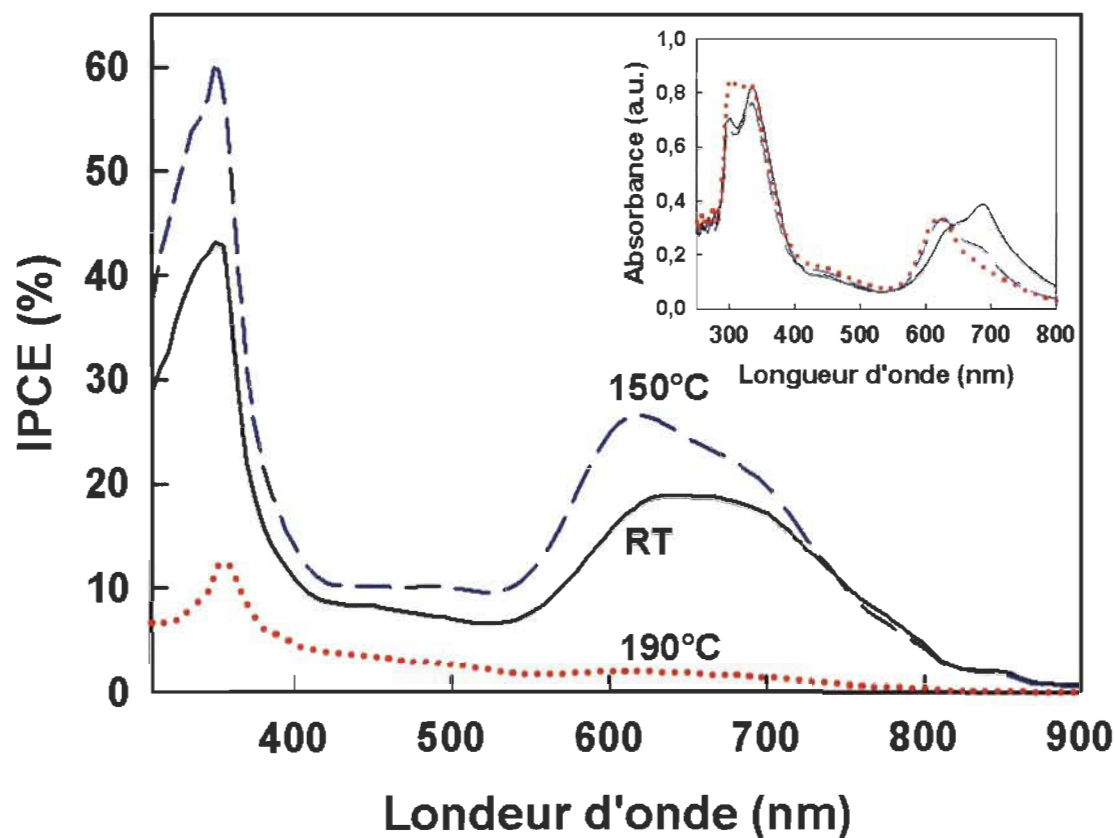


Figure 4.10 : Effet du recuit thermique sur efficacité de génération du photocourant (IPCE). Les mesures IPCE sont tracées pour les différentes cellules solaires ITO/PEDOT:PSS (60 nm)/TTB-ZnPC₃₃:PCBM₆₇ (50 nm)/TiO_x (7 nm)/Al (100 nm) avant (RT) et après recuit thermique 150°C/15 min et 190°C/15 min.

Les performances photovoltaïques avant et après recuit thermique de ces différentes cellules solaires ITO/PEDOT:PSS (60 nm)/TTB-ZnPC₃₃:PCBM₆₇ (50 nm)/TiO_x (7 nm)/Al (100 nm) sont fournies dans le tableau 4.3.

Tableau 4.3

Performances des cellules solaires organiques en fonction du traitement thermique

TTB-ZnPc:PCBM (TTB-ZnPc, 33%)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)	IPCE (%)	
<i>Conditions de recuit thermique</i>					<i>Soret band</i>	<i>Q-band</i>
Avant recuit	2.343 ± 0.002	0.404 ± 0.004	0.28 ± 0.01	0.265 ± 0.002	43	19
Recuit à 150°C/15 min	2.652 ± 0.003	0.441 ± 0.003	0.27 ± 0.02	0.315 ± 0.003	61	26
Recuit à 190°C/15 min	0.334 ± 0.004	0.432 ± 0.004	0.16 ± 0.01	0.023 ± 0.001	12	2

Note: Les valeurs présentées dans ce tableau sont les valeurs moyennes de 10 échantillons. J_{sc} (densité de courant de court-circuit); V_{oc} (tension en circuit ouvert); FF (facteur de forme) et PCE (rendement photovoltaïque).

Nous avons effectué des mesures AFM afin de comprendre les différences morphologiques qui ont été introduites par le recuit thermique. Les figures 4.11 et 4.12 montrent des images (topographique et phase) des différentes cellules solaires avant et après recuit thermique. La rugosité des surfaces des couches active (TTB-ZnPc:PCBM) avant et après recuit thermique 150 et 190°C est de rms = 0,37; 0,57; 0,72 nm respectivement (figure 4.11a; b et c). Il semble que la rugosité de la couche active augmente avec la température de traitement thermique. Les images phase (figure 4.12 a; b et c) ont révélé que le recuit thermique induisait une séparation de phase. Cette séparation de phase est plus prononcée après recuit thermique 190°C/15 min.

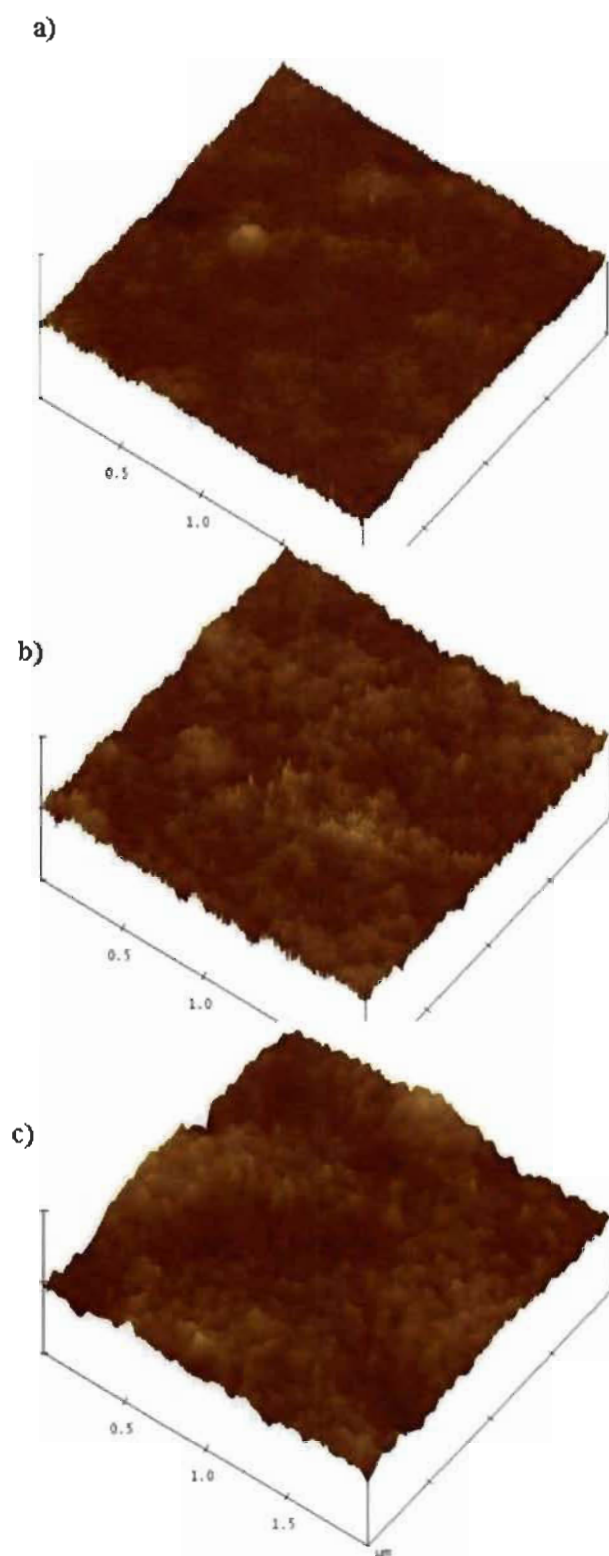


Figure 4.11 : Images (*topographique*) AFM $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ des couches actives des cellules solaires

- a) Avant recuit thermique
- b) Recuit thermique $150^\circ\text{C}/15\text{ min}$
- c) Recuit thermique $190^\circ\text{C}/15\text{ min}$

Ces images ont été prises en tapping mode (ou mode contact intermittent).

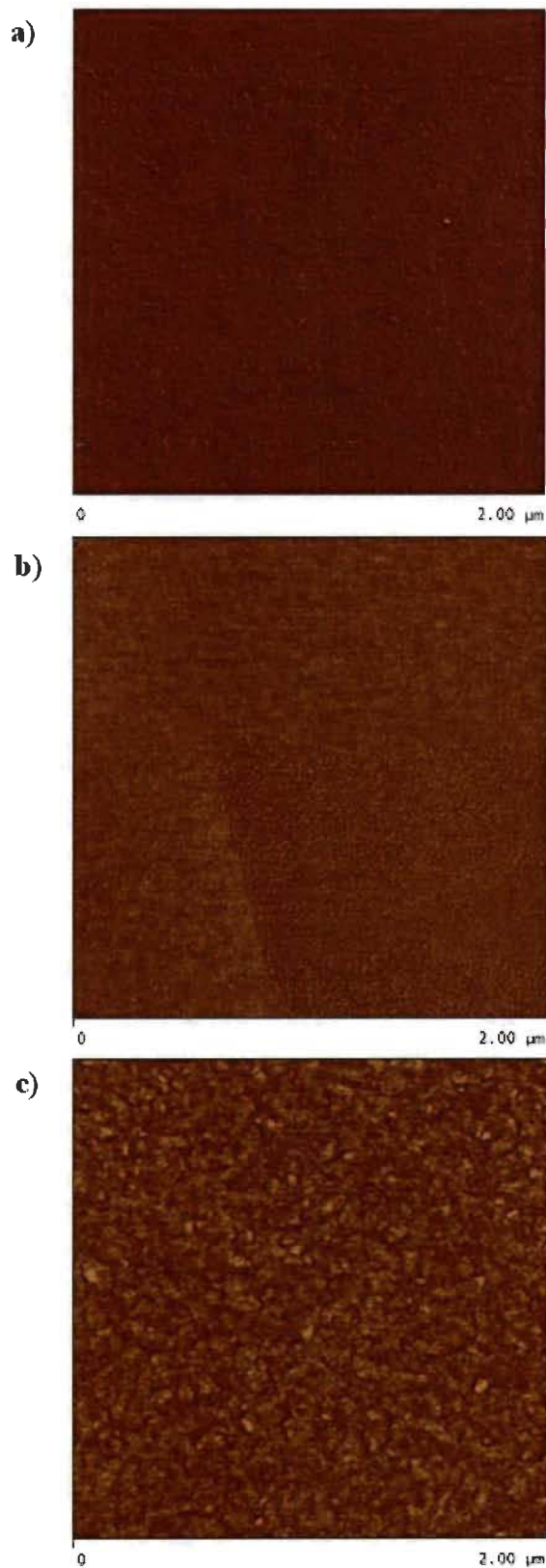


Figure 4.12 : Images (*phase*) AFM $2\mu\text{m}*2\mu\text{m}$ des couches actives des cellules solaires

- a) Avant recuit thermique
- b) Recuit thermique $150\text{ }^{\circ}\text{C}/15\text{ min}$
- c) Recuit thermique $190\text{ }^{\circ}\text{C}/15\text{ min}$

Ces images ont été prises en tapping mode (ou mode contact intermittent)

Afin de comprendre l'influence du recuit thermique sur la structure cristalline des couches actives, nous avons effectué des mesures de diffraction des rayons X (XRD). Les résultats de ces analyses sont illustrés dans la figure 4.13. L'analyse de ces résultats révèle qu'avant et après recuit thermique (150 et 190°C) les films montrent une structure amorphe.

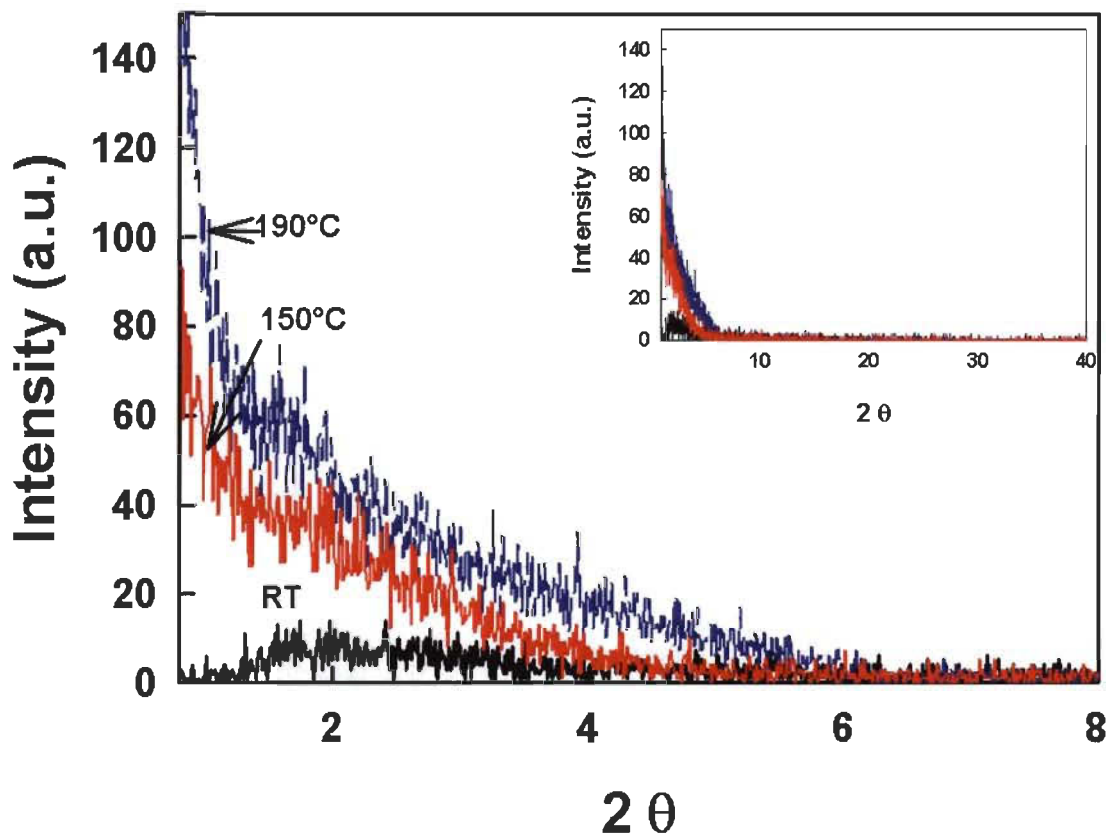


Figure 4.13 : Diagramme de diffraction de rayons-X des couches actives ayant un ratio TTB-ZnPc (33 %) : PCBM (67 %), avant et après recuit thermique 150°C/15 min et 190°C/15 min.

4.3.2.2 Discussion sur l'influence du recuit thermique

1.1.1.1.1 Analyse du spectre d'absorbance avant et après recuit thermique

Il est souvent observé que le post-traitement thermique (recuit thermique) de la couche active conduit à une augmentation des performances dans les cellules solaires organiques à de type BHJ à base de polymères (18, 30). Nous avons étudié l'influence

du recuit thermique sur l'efficacité des cellules solaires ITO/PEDOT:PSS (60 nm)/TTB-ZnPc₃₃:PCBM₆₇ (50 nm)/TiO_x (7 nm)/Al (100 nm). Avant recuit thermique, le pic d'absorbance de la bande Q du TTP-ZnPc (figure 4.8) montrait deux maximums, ayant des intensités différentes c'est-à-dire que le pic à haute énergie 635 nm (1,95 eV) caractéristiques de la formation d'agrégats des molécules de TTB-ZnPc est plus faible que celui du pic à 680 nm (1,82 eV) qui est similaire au pic l'absorbance d'une solution diluée (mono moléculaire). Par contre, après recuit thermique de 15 min, les spectres d'absorbance se sont complètement inversés. Dans le cas du recuit thermique 150°C/15 min, le spectre d'absorbance de la bande Q indiquait qu'une grande quantité de molécules de TTP-ZnPc sont sous forme d'agrégats, mais il y en a certaines qui sont encore sous la forme mono moléculaire tandis qu'après recuit thermique 190°C/15 min, la quasi-totalité des molécules de TTB-ZnPc est sous forme d'agrégats. L'empaquetage des molécules de TTB-ZnPc sous forme d'agrégats peut faciliter le transport de trous c'est-à-dire augmenter leur mobilité. En d'autres mots, dans une organisation moléculaire de type agrégats les molécules sont tellement collées les unes sur les autres que les distances intermoléculaires sont très courtes ce qui est avantageux pour le transport de charges positives (les trous). Ce changement spectral de l'absorbance de la bande Q du TTB-ZnPc qui est en fait un changement morphologique de la couche active, permet d'expliquer le gain d'efficacité obtenu après recuit thermique 150°C/15 min. Toutefois, les résultats de cette analyse ne permettent pas d'expliquer la chute drastique d'efficacité de 1300 % observée lorsque le recuit thermique à 190°C/15 min est appliqué.

1.1.1.1.2 Analyse morphologique des couches actives

Afin d'élucider cette interrogation, nous avons entrepris une analyse morphologique par microscopie à force atomique (AFM) des différents films avant et après recuit thermique. La figure 4.11 (a, b et c), montre que la rugosité de la surface des couches actives augmente en fonction de la température du recuit thermique. Nous sommes passés d'une rugosité moyenne des films de rms = 0,375 nm avant recuit thermique à rms = 0,715 nm après recuit 190°C/15 min. Une surface plus rugueuse

permet avoir plus grande surface de contact avec le TiO_x , ce qui peut accroître l'efficacité de collection de charges (η_{CC}). Il convient de préciser que ce résultat aussi permet de mieux comprendre pourquoi la cellule solaire ayant fait objet du recuit thermique à $150^\circ\text{C}/15$ min donnait une meilleure efficacité que celle avant recuit thermique. Par ailleurs, la question de savoir l'origine de la chute d'efficacité des cellules solaires après recuit thermique $190^\circ\text{C}/15$ min reste entière.

Considérant que l'interrogation sur l'origine de la chute d'efficacité après recuit thermique $190^\circ\text{C}/15$ min n'était pas encore élucidé, nous avons donc enregistré des images phase d'AFM en tapping mode des trois différentes couches actives, c'est-à-dire avant et après recuit thermique. Avant le recuit thermique, l'image phase enregistrée (figure 4.12a) révélait que la couche active était homogène, sans séparation de phase (c.-à-d. pas d'existence de nano domaine riche en PCBM ou en TTB-ZnPc). Puis, après recuit thermique $150^\circ\text{C}/15$ min, une séparation de phase a été identifiée (figure 4.12b). Enfin, lorsque le recuit thermique a été fait à $190^\circ\text{C}/15$ min, une très grande séparation de phase a apparu (figure 4.12c). Cette séparation de phase provient de la formation de larges domaines de PCBM, qui ont pour conséquence de diminuer le nombre d'interfaces donneur/accepteur et d'augmenter le processus de recombinaison comme mentionné précédemment. Ainsi, une telle morphologie pourrait expliquer le fait que l'efficacité enregistrée dans cette cellule solaire (après recuit thermique $190^\circ\text{C}/15$ min) soit si faible. Une illustration des différentes morphologies générées par le traitement thermique est représentée à la figure 4.14.

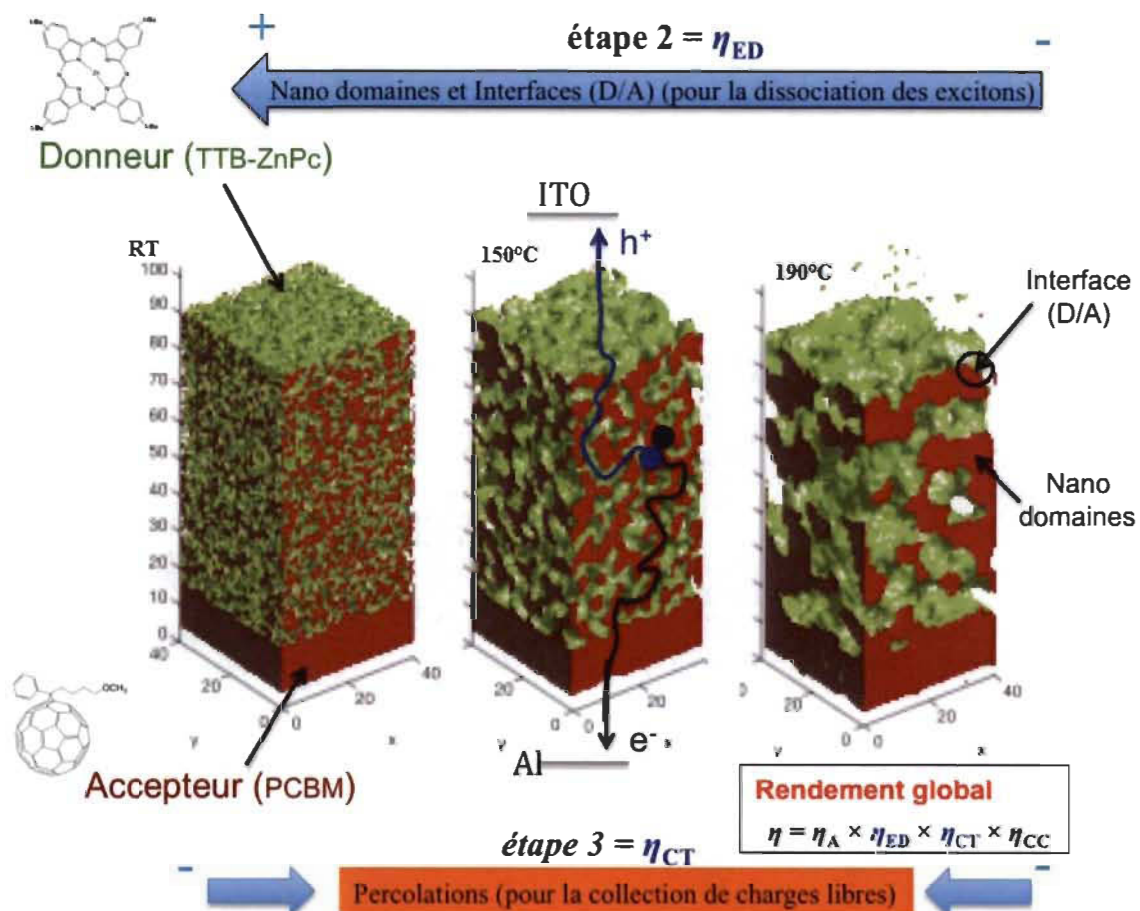


Figure 4.14 : Illustration des différentes morphologies obtenues pour chacune des cellules solaires avant (image de gauche), et après recuit thermique 150°C/15 min (image du centre) et 190°C/15 min (image de droite). Nous pouvons constater que plus le mélange est homogène, plus grand est le nombre d'interfaces Donneur/Accepteur (D/A) les deux images aux extrémités (image de gauche et de droite) possèdent moins de voie de percolations. La morphologie obtenue après recuit thermique 150°C/15 min (image du centre) est celle qui offre le meilleur compromis nombre d'interface/voie de percolations. En somme, les étapes 2 et 3 du processus de génération du photocourant est optimal après recuit thermique 150°C/15 min.

Ensuite, nous avons vérifié si le recuit thermique pouvait induire un changement au niveau de la cristallinité de la couche active. Les résultats des analyses rayon-X nous ont révélé que malgré le recuit thermique, les couches actives sont restées amorphes (figure 4.13).

1.1.1.1.3 Analyse de l'efficacité de génération du photocourant (IPCE)

L'efficacité de génération du photocourant (IPCE) se définit comme le ratio entre le nombre de charges extraites par la cellule solaire sur le nombre de photons incidents. Cette grandeur est une référence de la performance des cellules solaires, et est égale à :

$$IPCE(\%) = \frac{100 \times 1240 \times J_{SC}}{\lambda \times I_0} \quad (4.1)$$

où λ est la longueur d'onde incidente, J_{SC} la densité de courant et I_0 l'intensité de la lumière incidente.

Les résultats obtenus par cette analyse (figure 4.10) confirment que le recuit thermique à 150°C/15 min permet à la couche active de la cellule solaire d'acquérir de meilleures propriétés morphologiques comparativement à la cellule solaire avant recuit thermique. En effet, le signal IPCE du pic d'absorbance de la bande Q (635 nm) du TTB-ZnPc a été augmenté de 37 % après recuit thermique 150°C/15 min. Il est probable que le nombre de voies de percolation ait été augmenté après recuit thermique ce qui expliquerait ce gain d'efficacité. Par contre, après recuit thermique 190°C/15 min, le signal IPCE de cette même bande Q chute de 850 % en comparaison au signal avant recuit thermique. Cette fois, le recuit thermique a détruit les voies de percolation qui existait déjà (c.-à-d. les voies de percolation formées de façon cinétique lors de la fabrication du film par spin coating). Cette absence néfaste des voies de percolation de transport de charges dans les cellules solaires qui ont été traitées à 190°C/15 min expliquerait leur très faible efficacité.

4.4 Références

- 1) Gommans, H., Verreert, B., Rand, P., Muller, R., Poortman, J., Heremans, P., Genoe, J. (2008) "On the Role of Bathocuproine in Organic Photovoltaic Cells" *Adv. Funct. Mater.*, 18: 3686-3691.
- 2) Tripathi, V., Datta, D., Samal, G. S., Awasthi, A., Kumar, S. (2008) "Role of exciton blocking layers in improving efficiency of copper phthalocyanine based organic solar cells" *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354: 2901-2904.
- 3) Lee, K., Kim, J. Y., Park, S. H., Kim, S. H., Cho, S., Heeger, A. J. (2007) "Air-Stable Polymer Electronic Devices" *Adv. Mater.*, 19: 2445-2449.
- 4) Uyeda, N., Kobayashi, T., Ishizuka, K., Fujiyoshi, Y. (1980) "Crystal structure of Ag TCNQ" *Nature*, 285: 95-97.
- 5) Ishii, H., Sugiyama, K., Ito, E., Seki, K. (1999) "Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces" *Adv. Mater.*, 11: 605-625.
- 6) Lögdlund, M., Bredas, J. L. (1994) "Theoretical studies of the interaction between aluminum and poly(*p*-phenylenevinylene) and derivatives" *J. Chem. Phys.*, 101: 4357-4364.
- 7) Antoniadis, H., Hsieh, B. R., Abkowitz, M. A., Jenekhe, S. A., Stolka, M. (1994) "Photovoltaic and photoconductive properties of aluminum/poly(*p*-phenylene vinylene) interfaces" *Synth. Met.*, 62: 265-271.
- 8) Oji, H., Ito, E., Furuta, M., Kajikawa, K., Ishii, H., Ouchi, Y., Seki, K. (1999) "*p*-Sexiphenyl/metal interfaces studied by photoemission and metastable atom electron spectroscopy" *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 101: 517-521.
- 9) Hau, S. K., Yip H.-L., Leong, Jen, A. K -Y. (2009) "Spraycoating of silver nanoparticle electrodes for inverted polymer solar cells" *Org. Electron.*, 10: 719-723.
- 10) Peumans, P., Bulović, V., Forrest, S. R. (2000) "Efficient photon harvesting at high optical intensities in ultrathin organic double heterostructure photovoltaic diodes" *Appl. Phys. Lett.*, 76: 2650-2652.

- 11) Chen, L., Xu, Z., Hong, Z., Yang, Y. (2010) "Interface investigation and engineering-achieving high performance polymer photovoltaic devices" *J. Mater. Chem*, 20: 2575-2598.
- 12) Taima, T., Yamanari, T., Hara, K., Saito, K. (2006) "Fabrication of Small-Molecular-Weight Organic Thin-Film Solar Cells by Combination of Wet and Dry Processes" *IEICE TRANS. ELECTRON*, Vol.E89-C, No.12, 1771-1774.
- 13) Sakai, J., Taima, T., Yamanari, T., Saito, K. (2009) "Annealing effect in the sexithiophene: C₇₀ small molecule bulk heterojunction organic photovoltaic cells" *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93: 1149-1153.
- 14) Wang, N., Yu, J., Huang, Y. J., Jiang, Y. (2010) "Effect of buffer layers on the performance of organic photovoltaic cells based on copper phthalocyanine and C₆₀" *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 94: 263-266.
- 15) Wu, Z., Yang, H., Duan, Y., Xie, W., Liu, S., Zhao, Y. (2003) "Improved efficiency of organic light-emitting devices employing bathocuproine doped in the electron-transporting layer" *Semicond. Sci. Technol*, 18: L49-L52.
- 16) Hoppe, H., Niggemann, M., Winder, C., Kraut, J., Hiesgen, R., Hinsch, A., Meissner, D., Sariciftci, N. S. (2004) "Nanoscale Morphology of Conjugated Polymer/Fullerene-Based Bulk- Heterojunction Solar Cells" *Adv. Funct. Mater*, 14: 1005-1011.
- 17) Li, G.; Shrotriya, V.; Yao, Y.; Huang, J.; Yang, Y. (2007) "Manipulating regioregular poly(3-hexylthiophene): [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester blends-route towards high efficiency polymer solar cells" *J. Mater. Chem*, 17: 3126-3140.
- 18) Padinger, F.; Rittberger, R. S.; Sariciftci, N. S. (2003) "Effects of Postproduction Treatment on Plastic Solar Cells" *Adv. Funct. Mater*, 13: 85-88.
- 19) Melzer, C.; Koop, E. J.; Mihailtchi, V. D.; Blom, P. W. M. (2004) "Hole Transport in Poly(phenylene vinylene)/Methanofullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells" *Adv. Funct. Mater*, 14: 865-870.
- 20) Yang, X.; Van Duren, J. K. J.; Janssen, R. A. J.; Michels, M. A. J.; Loos, J. (2004) "Morphology and Thermal Stability of the Active Layer in Poly(p-phenylenevinylene)/Methanofullerene Plastic Photovoltaic Devices" *Macromolecules*, 37: 2151-2158.

- 21) Hoppe, H.; Sariciftci, N. S. (2006) "Morphology of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells" *J. Mater. Chem*, 16: 45-61.
- 22) Shaheen, S. E.; Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Padinger, F.; Fromherz, T.; Hummelen, J. (2001) "2.5% efficient organic plastic solar cells" *Appl. Phys. Lett*, 78: 841-843.
- 23) Liu, J.; Shi, Y.; Yang, Y. (2001) "Solvation-Induced Morphology Effects on the Performance of Polymer-Based Photovoltaic Devices" *Adv. Funct. Mater*, 11: 420-424.
- 24) Hoppe, H.; Glatzel, T.; Niggemann, M.; Schwinger, W.; Schaeffler, F.; Hinsch, A.; Lux-Steiner, M. Ch.; Sariciftci, N. S. (2006) "Efficiency limiting morphological factors of MDMO-PPV:PCBM plastic solar cells" *Thin Solid Films*, 511: 587-592.
- 25) Ma, W.; Yang, C.; Heeger, A. J. (2005) "Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology" *Adv. Funct. Mater*, 15: 1617-1622.
- 26) Li, G.; Shrotriya, V.; Yao, Y.; Huang, J.; Yang, Y. (2005) "Investigation of annealing effects and film thickness dependence of polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene)" *J. Appl. Phys*, 98: 043704.-04708.
- 27) Mihailetschi, V. D.; Xie, H. X.; de Boer, B.; L. Koster, J. A.; Blom, P. W. M. (2006) "Charge Transport and Photocurrent Generation in Poly(3-hexylthiophene): Methanofullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells" *Adv. Funct. Mater*, 16: 699-708.
- 28) Li, G.; Yao, Y.; Yang, H.; Shrotriya, V.; Yang, G.; Yang, Y. (2007) "Solvent Annealing" Effect in Polymer Solar Cells Based on Poly(3-hexylthiophene) and Methanofullerenes" *Adv. Funct. Mater*, 17: 1636-1644.
- 29) Li, G.; Shrotriya, V.; Huang, J.; Yao, Y.; Moriarty, T.; Emery, K.; Yang, Y. (2005) "High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends" *Nat. Mater*, 4: 864-868.
- 30) J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger, G. C. Bazan, . (2007) "Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols" *Nat. Mater*, 6: 497-500.

- 31) Van Duren, J. K. J.; Yang, X.; Loos, J.; Bulle-Lieuwma, C. W. T.; Sieval, A. B.; Hummelen, J. C.; Janssen, R. A. J. (2004) "Relating the Morphology of Poly(*p*-phenylene vinylene)/Methanofullerene Blends to Solar-Cell Performance" *Adv. Func. Mater* 14:425–43.

CHAPITRE V

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Dans ce court chapitre, nous résumons les résultats obtenus au cours de notre travail et en effectuerons une synthèse.

5.1 Conclusions

L'élaboration de cellules photovoltaïques basées sur des semi-conducteurs organiques constitue un problème complexe qui implique de disposer de compétences très diverses : Physico-chimie, science des matériaux, génie électrique, physique des solides, technologies et caractérisation des composants.

Ce travail de maîtrise a permis d'acquérir les connaissances et le savoir-faire pour élaborer les cellules solaires organiques au laboratoire des Professeurs Miyasaka Tsutomu et Takuro Murakami avec des performances comparables à l'état de l'art.

Nous avons dans un premier temps rappelé les principales méthodes de mise en forme des couches minces organiques. Ensuite, nous avons rappelé la position des cellules photovoltaïques organiques par rapport aux autres technologies existantes comme les cellules en silicium, les cellules électrochimiques à base de colorant, etc. Cette partie est également complétée par un portrait des défis à relever pour la commercialisation de cette technologie. Nous terminons cette première partie par une description d'un panorama des architectures reportées pour ces composants dans la littérature. Cette section est immédiatement suivie de la revue de littérature sur les CSOs à base de phthalocyanines.

Par ailleurs, nous avons essayé dans le second chapitre de faire une revue assez générale sur les propriétés des semi-conducteurs organiques et nous avons aussi présenté

de manière un peu plus détaillée le processus de génération du photocourant à partir d'une cellule solaire organique.

La suite de notre travail a consisté à mettre au point la procédure de fabrication d'une cellule solaire organique. Cette partie a porté sur des cellules à hétérojonction en volume TTB-ZnPc:PCBM. Nous avons choisi ce système, car il offre la possibilité d'utiliser un procédé de fabrication par voie humide comme le spin coating qui consiste à déposer les matériaux par centrifugation. En plus, l'efficacité de conversion photovoltaïque théorique de ce système est d'environ 15 %, ce qui représente le rendement cible à atteindre pour que les cellules solaires organiques soient concurrentielles à toutes les autres sources d'énergie.

Au court de cette expérience, le rapport massique a été (1 : 1). La structure basique élaborée est : Verre/ITO/PEDOT:PSS (60 nm)/TTB-ZnPc₅₀:PCBM₅₀ (50 nm)/Al (100 nm) où x = le pourcentage de concentration massique du TTB-ZnPc dans la couche active. La cathode d'aluminium est évaporée sous vide. Nous avons commencé les expériences en étudiant la faisabilité de réaliser l'étape de mise en forme de la couche active de ce type de cellules solaires par voie humide à l'air libre. Nous avons obtenu des résultats similaires à ceux reportés dans la littérature pour les cellules assemblées dans la boîte à gants sous atmosphère inerte.

Ce résultat important confirme que la mise en forme de la couche active peut être réalisée à l'air libre. Ceci nous a permis de poursuivre toutes les études menées avec cette étape réalisée à l'air. Cependant, compte tenu des faibles performances des cellules solaires organiques étudiées dans cette première partie (0,01 %), nous nous sommes concentrés sur l'optimisation des performances photovoltaïques de cette cellule solaire puisque son rendement théorique est évalué à 15 %.

Nos résultats de l'étude sur l'influence d'une couche intercalaire de TiO_x (couche capable d'agir comme bloqueuse de trous) nous ont amenés à conclure que l'interface couche active organique/cathode d'aluminium est le siège de phénomènes de

recombinaison tels que le quenching des excitons, la recombinaison des charges libres près de cette interface, etc. Notons qu'à la suite de l'insertion de cette couche, la cellule solaire de structure : Verre/ITO/PEDOT:PSS (60 nm)/TTB-ZnPc₅₀:PCBM₅₀ (50 nm)/TiO_x (7 nm)/Al (100 nm) a été treize fois plus efficace que la précédente (cellule contrôle) Verre/ITO/PEDOT:PSS (60 nm)/TTB-ZnPc₅₀:PCBM₅₀ (50 nm)/Al (100 nm). En d'autres mots, nous sommes passés d'un rendement de 0,01 à 0,13 %.

D'autre part, une étude sur l'influence du rapport donneur/accepteur a été menée afin d'optimiser les performances photovoltaïques des cellules solaires Verre/ITO/PEDOT:PSS (60 nm)/TTB-ZnPc_x:PCBM_{1-x} (50 nm)/TiO_x (7 nm)/Al (100 nm). Nous avons identifié que le rapport optimal des matériaux (TTB-ZnPc : PCBM) dans la couche active organique est d'environ 33 % de TTB-ZnPc et 67 % de PCBM. Ce ratio nous a permis de multiplier par deux le rendement des cellules solaires (c.-à.-d. de 0,13 % d'efficacité obtenu avec un ratio TTB-ZnPc (50 %) /PCBM (50 %) à 0,26 % avec TTB-ZnPc (33 %) /PCBM (67 %)).

Le recuit thermique a été longuement étudié dans le but de contrôler la morphologie de la couche active. C'est la méthode la plus usitée pour créer une hétérojonction en volume dans la bonne géométrie. Nous avons montré que la température optimale pour le système TTB-ZnPc : PCBM est d'environ 150°C. Un recuit thermique à cette température augmente le rendement des cellules solaires de 15,4 % comparativement à la même cellule avant recuit thermique. Cependant, nous avons aussi démontré qu'une température de recuit trop élevée (190°C) induit une très grande séparation de phase donneur-accepteur. Ce phénomène a comme conséquence de réduire l'efficacité des cellules solaires d'environ 92 % comparativement aux cellules ayant un ratio TTB-ZnPc (33 %) /PCBM (67 %) sans recuit thermique (RT).

Par ailleurs, les résultats de l'analyse de diffraction de rayons X (XRD) montrent que l'effet bénéfique du recuit thermique n'est pas dû à une augmentation de la cristallinité de la couche active organique comme c'est souvent le cas pour le système P3HT : PCBM, mais est plutôt lié à une augmentation des voies de percolations.

De façon générale, les différentes stratégies d'optimisation de la couche active donneur-accepteur et de l'amélioration du contact interfacial couche active organique/cathode d'aluminium, nous ont permis d'augmenter le rendement de nos cellules solaires 0,01 à 0,3% soit d'un facteur de 30.

À la lumière des progrès accomplis, il est intéressant de confronter nos résultats à ceux récemment reporté dans la littérature.

En effet, nos résultats sont très supérieurs de ceux du groupe de Taima qui a récemment obtenu une efficacité de conversion d'énergie de 0,09 % pour une CSO-BHJ à base des même molécules (TTB-ZnPc:PCBM) mais fabriqué sous atmosphère d'azote dans une boîte à gants sèche (IEICE Trans. Electron. E89-C (2006) 1771–1774).

En plus de l'augmentation de l'efficacité de la cellule solaire, un autre avantage de notre procédé de fabrication réside à la fois dans sa facilité et sa simplicité de travail ce qui nous permet d'assembler les cellules à l'air ambiant sans aucune contrainte d'utilisation de la boîte à gants. Et par conséquent peut faciliter la production de panneaux solaires sur de très grandes surfaces à l'air libre et à faible coût.

De plus, il est également intéressant de constater que l'efficacité de notre cellule solaire est supérieure à pas mal de cellules solaires du même genre c.-à-d., phthalocyanine : fullerène assemblée par voie humide (Voir tableau ci-dessous).

Auteurs	Année	Procédé de fabrication	PCE (%)	Ref
Torres et al	2006	Boîte à gants sèche	0,024	Chap1 (43)
Taima et al	2006	Boîte à gants sèche	0,09	Chap4 (12)
Torres et al	2009	Boîte à gants sèche	0,285	Chap1 (44)
Bäuerle et al	2009	Boîte à gants sèche	1	Chap1 (45)
Varotto et al	2010	Boîte à gants sèche	0,12	Chap1 (46)
Liang et al	2010	Boîte à gants sèche	0,4	Chap1 (47)
Hori et al	2010	Boîte à gants sèche	3,1	Chap1 (48)
Yan et al	2011	Boîte à gants sèche	0,23	Chap1 (49)
Bekale et al	2011	Hors de boîte à gants sèche	0,315	Présent travaux

Note : l'abréviation Chap1(43) situé dans la colonne référence signifie Chapitre 1, référence 43. Il en ait de même pour toutes les autres.

Toutefois, bien que les résultats présentés dans ce mémoire soient encourageant, la poursuite des travaux doit être faite pour améliorer l'efficacité de cette cellule solaire par un facteur d'au moins 33. Une telle amélioration pourrait nous permettre d'atteindre un rendement photovoltaïque d'environ 10% qui représente l'efficacité minimale acceptable pour amorcer la commercialisation.

5.2 Perspectives de la recherche

Il est vrai qu'une augmentation de l'efficacité d'un facteur de 33 semble incroyable mais dans une cellule solaire organique de type BHJ, un simple paramètre peut changer de façon drastique l'efficacité. Cela n'est pas sans rappeler que l'efficacité de la cellule solaire P3HT :PCBM a été augmentée de 0.61 à 3.7% juste après un simple recuit thermique (150°C/30min) (voir tableau ci-dessous reproduit de *Nano Lett*, 2011, 11, 561).

Table 1. Performance of the P3HT/PCBM BHJ Photovoltaic Devices

	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	fill factor (%)	efficiency (%)
as spun	0.500	3.53	34.56	0.61
preannealed 150 °C, 30 min	0.372	7.25	40.78	1.10
postannealed 150 °C, 5 s	0.556	7.57	50.75	2.14
postannealed 150 °C, 30 s	0.556	8.34	56.49	2.62
postannealed 150 °C, 1 min	0.548	8.12	61.58	2.74
postannealed 150 °C, 5 min	0.543	8.80	60.50	2.89
postannealed 150 °C, 30 min	0.573	9.11	64.51	3.37
postannealed 150 °C, 60 min	0.567	9.02	64.53	3.30

[dx.doi.org/10.1021/nl103482n](https://doi.org/10.1021/nl103482n) | *Nano Lett.* 2011, 11, 561-567

Par ailleurs, les différents enseignements tirés de cette étude montrent clairement que des progrès décisifs dans l'optimisation des performances de cette cellule solaire organique ont été accomplis. De plus, il ressort que la morphologie de la couche active (TTB-ZnPc : PCBM) influence fortement l'efficacité de cette cellule solaire. Par conséquent, il est possible que l'optimisation de cette dernière vers sa structure idéale permette d'augmenter encore plus l'efficacité de cette cellule solaire. Cette hypothèse

repose sur le fait que l'efficacité des différentes étapes, migration des excitons photogénérés vers l'interface D/A, dissociation de ces excitons à l'interface D/A et enfin la diffusion des porteurs de charges libres (trou et électron) aux électrodes dépendent uniquement ou de manière prédominante de la morphologie de la couche active. Ainsi, si on parvenait à développer une méthode de fabrication qui permet de contrôler judicieusement cette morphologie vers sa structure parfaite, on d'augmenterait encore plus l'efficacité de cette cellule solaire.

Pour ce faire, d'autres méthodes de contrôle de la morphologie comme le choix du solvant utilisé pour l'élaboration des cellules solaires pourraient permettre de générer différentes morphologies. Cet argument réside dans le fait que les propriétés du film obtenu par spin coating dépendent non seulement de la vitesse de rotation de la tournette, mais aussi des propriétés du solvant comme la température d'ébullition, la viscosité, la polarité, etc. Par exemple, on peut observer sur la figure 5.1 les différences énorme de morphologie qu'un simple changement de solvant peut induire.

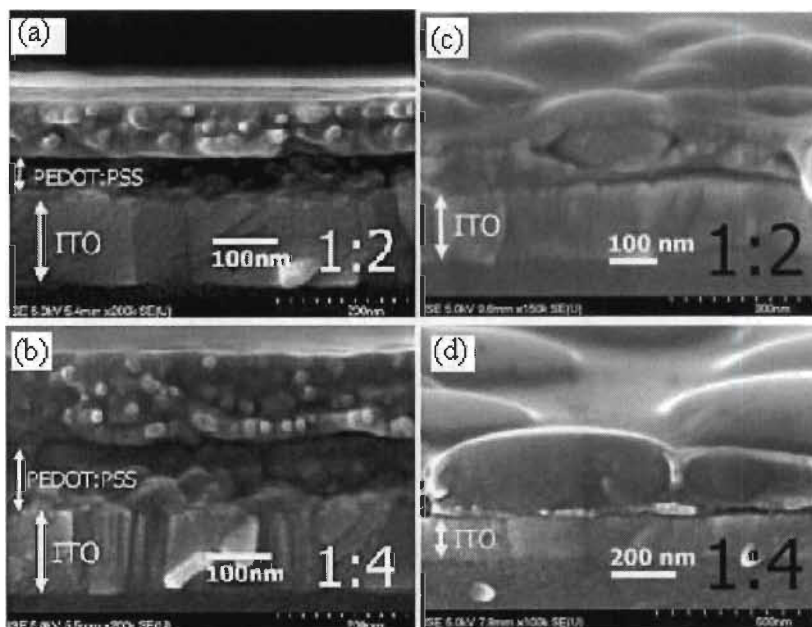


Figure 5.1 : Différences de morphologies de couche MDMO-PPV:PCBM observées au microscope électronique à balayage en fonction du solvant utilisé (chlorobenzène pour a et b, toluène pour c et d), pour des ratios de 1:2 et 1:4 (Adv. Funct. Mater. 2004, 14, 1005).

Quel que soit le ratio massique MDMOPPV:PCBM (1:2 en haut et 1:4 en bas), on observe une importante augmentation de la taille des nano-domaines de PCBM dans le cas du dépôt réalisé avec une solution de toluène par rapport au dépôt réalisé avec une solution à base de chlorobenzène. La taille moyenne de ces nano-domaines passe d'environ 20 nm à plus de 500 nm dans le cas du ratio 1:4. Il serait donc judicieux d'étudier l'effet du solvant du mélange en utilisant divers solvants dans lesquels le PCBM est soluble comme l'or-dichlorobenzène, le chlorobenzène, o-xylène, tétrahydronaphtalène, etc.

Le recuit de solvant, aussi appelé solvant annealing, et le recuit par micro-onde sont des méthodes souvent utilisées dans les cellules solaires organiques pour augmenter les performances photovoltaïques des dispositifs. Par exemple, on peut observer sur la figure 5.2 une forte amélioration de la performance photovoltaïque du mélange P3HT:PCBM suite au traitement au micro-onde. En effet, l'efficacité de cette cellule solaire a été augmentée de 0.58 à 3.6% juste après un simple recuit de 90 secondes.

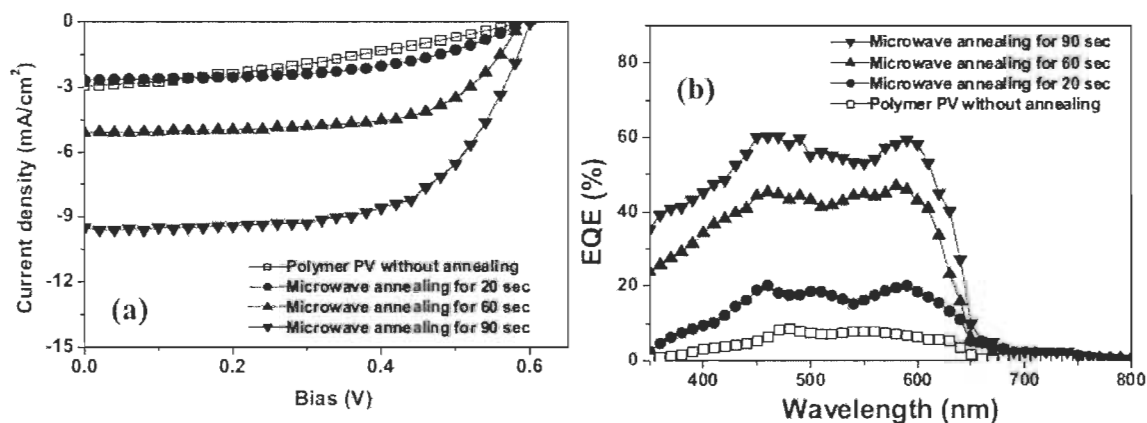


Figure 5.2 : Performance de la cellule solaire P3HT:PCBM après différents temps de recuit au micro-onde : a) caractéristique J-V mesurées sous un éclairage 100 mW/cm⁻², et b) les rendement quantique externe. (Adv. Mater. 2007, 19, 3520).

Il serait pertinent d'étudier l'influence de ces recuits sur les performances photovoltaïques de notre système.

Par ailleurs, il serait aussi adéquat d'investiguer de façon systématique, l'effet du recuit thermique et du temps de recuit. Celle peut grandement améliorer la performance photovoltaïque comme illustré à la figure 5.3 où après un recuit à 150°C/30min, l'efficacité de la cellule solaire a été augmentée de 0.85 à 5 %.

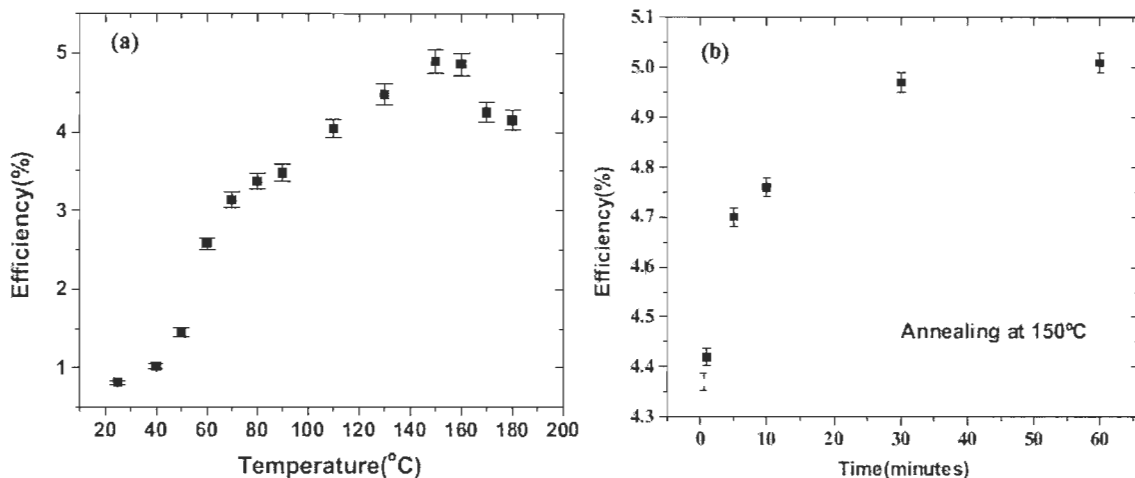


Figure 5.3 : Performance de la cellule solaire P3HT:PCBM en fonction de la température du recuit thermique (a) et en fonction du temps du recuit thermique (b). (Adv. Funct. Mater. 2005, 15, 1617).

Enfin, comme l'optimisation de l'efficacité de l'étape de migration des excitons vers l'interface donneur/accepteur dépend presque exclusivement de la longueur de diffusion des excitons qui est de l'ordre de 10 à 30 nm, il serait intelligent ou astucieux de limiter la taille des nano domaines de TTB-ZnPc (dans lesquels sont principalement générés les excitons) à un diamètre inférieur ou égal à la longueur de diffusion des excitons. Ainsi, la quasi-totalité des excitons générés dans cette couche active pourra être dissociée. Pour ce faire, l'une des stratégies pour y parvenir serait de préfabrication au préalable des nanoparticules de TTB-ZnPc avant de les incorporer dans le mélange TTB-ZnPc : PCBM. Une couche active composée de tels nano domaines est favorable de générer de très bonnes performances photovoltaïques. L'utilisation de cette stratégie est envisagée lors des prochaines expériences.