

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA  
UNIVERSITY



جامعة باجي مختار عنابة

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-  
ANNABA

Faculté des Sciences  
Département de Chimie

**THESE**

Présentée en vue de l'obtention du grade de DOCTEUR  
Option Chimie physique

**Réalisation et caractérisation de cellules photovoltaïques  
Organiques, optimisation des interfaces  
électrodes-matériaux organiques**

Par  
**Yamina Berredjem**

Soutenance devant le jury: 10 Mars 2008

<b>DIRECTEURS DE THESE:</b>	<b>Mr. BOULMOKH AHMED</b>	<b>M.C. Université de Annaba</b>
	<b>Mr. BERNEDE J. CHRISTIAN</b>	<b>Dr. Université de Nantes</b>
<b>PRESIDENT :</b>	<b>Mr. LIACHA MESSAOUD</b>	<b>Pr. Université de Annaba</b>
<b>EXAMINATEURS:</b>	<b>Mr. GHEID ABDELHAK</b>	<b>Pr. C.U de Souk-Ahras</b>
	<b>Mr. MEDJRAM MED SALAH</b>	<b>Pr. Université de Skikda</b>
	<b>Mr. DRICI ABDELAZIZ</b>	<b>M.C. Université de Annaba</b>

Année 2008

---

## Remerciements

Je tiens à remercier les membres du jury d'avoir accepté de lire et d'évaluer cette thèse. Mes plus vifs remerciements vont à Monsieur Liacha Messaoud, Professeur à l'université Badji-Mokhtar Annaba, pour avoir accepté de présider ce jury. Que soient également vivement remerciés, Monsieur Drici Abdelaziz Maître de Conférences à l'université Badji-Mokhtar Annaba et le Professeur Gheid Abdelhak du Centre universitaire de Souk-Ahras, examinateurs de cette thèse, pour leurs remarques, leurs questions pertinentes et leur persévérance dans la lecture de cette thèse.

J'exprime ma reconnaissance la plus sincère à Monsieur Jean-Christian Bernède Co-encadreur à l'université de Nantes, responsable du Laboratoire des matériaux photovoltaïques (LAMP) de m'avoir accueilli dans son laboratoire. Je voudrais aussi le remercier pour avoir accepté de diriger ce travail et pour l'aide qu'il a bien voulu m'accorder tout au long de mon séjour à l'étranger.

Je remercie mon encadreur Boulmokh Ahmed, Maître de Conférence à l'université Badji-Mokhtar Annaba qui a encadré ce travail dans un esprit de confiance et d'amitié, pour ses conseils et son aide.

Je remercie Mr. Morsli Mustapha et Mme Cattin Linda du laboratoire LAMP (Nantes) pour leur aide technique et leur savoir faire dans le domaine des cellules photovoltaïques.

Merci aussi à tous ceux qui à différents moments, m'ont fait bénéficier de leur expérience et leur bonne humeur et de leur aide : Guerfi Kamel, Lionel Assmann, Nicolas Barreau et tous les autres ...

J'adresse mes remerciements à toute l'équipe de LAMP (Nantes) et à tous les autres de Tunisie, d'Algérie, et du Chili de passage pour les bons moments passés ensemble durant mon séjour : Jallel, Karst Nicolas, Fatima, A.Karim, Lamia, Francisco, Giovanni... et en particulier à Simon Yapi Abè qui m'a aidé à manipuler les enceintes à vide au début de mon premier séjour.

---

# Résumé

Le présent travail porte sur la réalisation et la caractérisation des couches minces de matériaux organiques et sur leur utilisation à la réalisation de cellules solaires organiques. Des cellules photovoltaïques à base de petites molécules organiques avec une structure de verre/oxyde transparent conducteur/donneur d'électrons/accepteur d'électrons/aluminium/couche protectrice, avec ou sans couches d'interface entre les électrodes et les matériaux organiques, ont été expérimentées.

Les études ont été axées sur les interfaces matériau accepteur d'électrons/cathode d'aluminium. Il est tout d'abord montré que suivant le procédé d'encapsulation des cellules utilisé une fine couche d'alumine se forme, ou pas, à l'interface entre la cathode d'aluminium et le matériau organique. Le résultat le plus original qui en est déduit est que, contrairement à ce qui était attendu, la présence de la couche d'alumine permet d'améliorer le rendement des cellules. Ce fait est attribué à une augmentation de la résistance parallèle de la cellule ce qui augmente d'autant sa tension de circuit ouvert et donc son rendement. L'introduction d'une fine couche « tampon » d' $\text{Alq}_3$  entre la couche organique et la cathode s'est avéré efficace, en effet après optimisation de l'épaisseur de cette couche le rendement des cellules est nettement amélioré.

Dans le cas de l'interface du couple anode/matériau organique, l'introduction d'une ultra fine couche de métal (0.5nm) à l'interface, plus particulièrement d'or permet d'améliorer de façon spectaculaire les rendements des cellules photovoltaïques organiques. Il est montré que l'amélioration est inversement proportionnelle aux qualités initiales de l'oxyde transparent conducteur (OTC) utilisé comme anode. Une caractérisation systématique des anodes avec et sans or a été entreprise afin de donner une interprétation à cet effet spectaculaire lié à la fine couche d'or. En effet, de nombreuses techniques de caractérisations ont été utilisées, telles que la microscopie électronique à balayage, le microscope à effet de forces atomiques, la spectroscopie de photoélectrons, la transmission optique etc.

**Mots clés :** cellules solaires organiques, interfaces anode/ organique, organique/cathode, optimisation, encapsulation, propriétés électriques.

## ملخص

يرتكز عملنا على تحقيق و دراسة الطبقات الرقيقة للمركبات العضوية المستعملة في صناعة الخلايا الشمسية العضوية

طبقات فوتوفولطية مكونة من مركبات عضوية صغيرة البنية على شكل :  
زجاج/أكسيد شفاف ناقل للتيار الكهربائي /مركب مانح للإلكترونات /مركب كاسب للإلكترونات / ألمنيوم . / طبقة واقية. مع تكوين أو عدم تكوين طبقة بين الإلكترونات و المركبات العضوية قد درست و جربت عملنا موجه الى دراسة ما بين السطوح لمركب كاسب للإلكترونات/كاتود من الألمنيوم. لقد لاحظنا ان عامل وقاية الخلايا ممكن ان يكون طبقة من الألمنيوم او عدم تكوينها بين السطح كاتود الألمنيوم و المركب العضوي .

النتيجة الجديدة هي تكوين طبقة الألومين التي تؤدي الى ارتفاع المردود في الخلية. هذا العامل يؤدي الى ارتفاع المقاومة و بالتالي ارتفاع التوتر و بذلك المردود .

زيادة طبقة من  $Alq_3$  بين الطبقات العضوية ترفع من الخصائص الفوتوفولطية للخلايا في حالة الزوج انود / مركب عضوي زيادة طبقة رقيقة من المعدن ما بين السطوح و خاصة الذهب يحسن بطريقة مدهشة مردود الخلايا الفوتوفولطية العضوية . لاحظنا ان هذا التحسن متناسب مع نوعية الأكسيد الشفاف الناقل للتيار الكهربائي المستعمل كاتود . خصائص الانودات مع طبقة الذهب او بدونها اخذناها بعين الاعتبار لمناقشتها و تفسير تأثير طبقة الذهب عدة تقنيات استعملت مثل التحليل الإلكتروني بالمسح عامل القوى الدرية سبكتروسكوبي فوتوإلكتروني ..... التحليل الضوئي

### مفاتيح

خلية شمسية فوتوفولطية . ما بين سطح انود/مركب عضوي.مركب عضوي/كاتود.ضم خواص الإلكترونية .



---

# Abstract

This work based on the realization and characterization of thin films of organic materials and their use in achieving organic solar cells. The photovoltaic cells based on small organic molecules with a structure of glass / transparent conductive oxide / electron donor / acceptor electron / aluminium / protective coating, with or without an interface layer between electrodes and organic materials, been tested.

The studies have focused on the material interfaces electron acceptor / cathode aluminium. Firstly, it is shown that according to the method of encapsulating cells used a thin layer of alumina is formed, or not, at the interface between the cathode aluminium and organic material. The most original, which is inferred, is that, contrary to what was expected, the presence of the alumina layer improves the efficiency of the cells. This is attributed to an increase in the parallel resistance of the cell that increases its open circuit voltage and thus its performance. The introduction of a thin layer of the buffer Alq<sub>3</sub> the organic layer between the cathode and has proven effective, in fact after the optimization of the thickness of this layer of cells performance is significantly improved.

In the case of interface couple anode / organic material, the introduction of an ultra-thin layer of metal (0.5nm) to the interface, especially gold improves dramatically yields cells Organic photovoltaic. It is shown that the improvement is inversely proportional to the quality of the initial oxide transparent conductor (OTC) used as anode. A systematic characterization of anode with and without gold was undertaken in order to give an interpretation to this effect linked to the spectacular thin layer of gold. Indeed, many of characterization techniques have been used, such as scanning electron microscopy, the effect of a microscope atomic forces, photoelectron spectroscopy, and optical transmission.

**Keywords:** organic solar cells, interface anode / organic, organic / cathode, optimization, encapsulation electrical properties.

---

# Sommaire

Introduction.....	01
	03
<b>Chapitre I : Généralités sur les matériaux semi-conducteurs organiques</b>	
<b>I.1</b> Introduction.....	<b>03</b>
<b>I.2</b> Notions générales sur les propriétés des semi-conducteurs organiques.....	<b>03</b>
<b>I.2.1</b> Atome de carbone et liaison $\pi$ .....	<b>04</b>
<b>I.3</b> Matériaux semi-conducteurs organiques.....	<b>07</b>
<b>I.3.1</b> La nomenclature.....	<b>07</b>
<b>I.3.2</b> Donneur-Accepteur .....	<b>08</b>
<b>I.3.3</b> Diagramme d'énergie.....	<b>09</b>
<b>I.4</b> Formation de Structure de bandes dans les matériaux organiques semi – conducteurs.....	<b>12</b>
<b>I.4.1</b> Niveaux d'énergie HOMO et LUMO et délocalisation .....	<b>12</b>
<b>I.4.2</b> Structure de bandes.....	<b>13</b>
<b>I.4.3</b> Les types de matériaux semi-conducteurs organiques.....	<b>14</b>
<b>I.5</b> Conclusion.....	<b>17</b>
<b>I.6</b> Référence Bibliographiques.....	<b>18</b>
	<b>19</b>
<b>Chapitre II : Propriétés fondamentales des cellules photovoltaïques organiques</b>	
<b>II.1</b> Introduction.....	<b>19</b>
<b>II.2</b> Le soleil.....	<b>19</b>
<b>II.2.1</b> Caractéristiques générales .....	<b>19</b>
<b>II.2.2</b> Energie Produite.....	<b>21</b>
<b>II.2.3</b> Constantes d'illumination .....	<b>22</b>
<b>II.3</b> Historique sur l'effet photovoltaïque.....	<b>24</b>
<b>II.4</b> L'effet photovoltaïque.....	<b>25</b>
<b>II.4.1</b> Absorption des photons-création d'excitons.....	<b>27</b>
<b>II.4.2</b> Diffusion des excitons .....	<b>27</b>
<b>II.4.2</b> Dissociation des excitons.....	<b>28</b>
<b>II.4.4</b> Transport des charges jusqu'aux 'électrodes.....	<b>29</b>
<b>II.5</b> Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique.....	<b>30</b>
<b>II.5.1</b> Paramètre caractéristiques des cellules solaires organiques.....	<b>30</b>
<b>II.5.1.1</b> Courant de court-circuit, $I_{CC}$ .....	<b>31</b>
<b>II.5.1.2</b> Tension à circuit ouvert, $V_{OC}$ .....	<b>31</b>
<b>II.5.1.3</b> Facteur de forme, FF.....	<b>31</b>
<b>II.5.1.4</b> Le rendement quantique externe EQE.....	<b>32</b>
<b>II.5.1.5</b> Le rendement de conversion en puissance ( $\eta$ ).....	<b>31</b>
<b>II.5.2</b> Caractéristiques I(V).....	<b>33</b>
<b>II.5.3</b> Circuit électrique équivalent.....	<b>33</b>
<b>II.6</b> Structure des cellules photovoltaïques organiques.....	<b>35</b>
<b>II.6.1</b> Structure monocouche (Structure Schottky).....	<b>35</b>
<b>II.6.2</b> Structure Bicouche.....	<b>36</b>
<b>II.6.3</b> Structure réseau interpénétré.....	<b>37</b>
<b>II.6.4</b> Structure laminée.....	<b>37</b>

<b>II.7</b>	Principales caractéristiques des cellules solaires organiques selon leur structure.....	<b>38</b>
<b>II.8</b>	Etats actuels de la recherche.....	<b>40</b>
<b>II.10</b>	Références Bibliographiques.....	<b>42</b>
		<b>47</b>
<b>Chapitre III : Dispositif expérimental et caractérisation des matériaux utilisés en cellules photovoltaïques</b>		
<b>III.1</b>	Introduction.....	<b>48</b>
<b>III.2</b>	Moyens de réalisation et de caractérisation des couches minces.....	<b>49</b>
	.....	
<b>III.2.1</b>	Dépôt de la couche organique à la tournette.....	<b>49</b>
<b>III.2.2</b>	Dépôt par évaporation sous vide.....	<b>51</b>
<b>III.2.2.1</b>	Enceinte à vide.....	<b>51</b>
<b>III.2.2.2</b>	Processus d'évaporation des matériaux.....	<b>52</b>
<b>III.2.2.3</b>	Creusets utilisés pour les dépôts des couches minces.....	<b>52</b>
<b>III.2.3</b>	Caractérisations structurales et optiques.....	<b>53</b>
<b>III.2.3.1</b>	Diffraction de rayons X.....	<b>53</b>
<b>III.2.3.2</b>	Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et Analyse par microsonde électronique (microanalyse).....	<b>54</b>
<b>III.2.3.3</b>	Microscopie à force atomique (AFM).....	<b>54</b>
<b>III.2.3.4</b>	Absorption optique.....	<b>54</b>
<b>III.2.3.5</b>	Mesures courant-tension (I-V).....	<b>55</b>
<b>III.3</b>	Les oxydes transparents conducteurs (OTC).....	<b>56</b>
<b>III.3.1</b>	Propriétés et préparation des oxydes transparents conducteurs (OTC).....	<b>56</b>
<b>III.3.1.1.</b>	Propriétés structurales.....	<b>56</b>
<b>III.3.1.2</b>	Quelques Propriétés électrique.....	<b>58</b>
<b>III.3.1.3</b>	Propriétés optiques.....	<b>58</b>
<b>III.3.1.4</b>	Propriétés morphologiques.....	<b>59</b>
<b>III.3.2</b>	Gravure des oxydes transparents conducteurs.....	<b>61</b>
<b>III.3.3</b>	Traitements des surfaces des substrats.....	<b>61</b>
<b>III.4</b>	Caractérisation des matériaux organiques utilisés dans la réalisation des cellules photovoltaïques.....	<b>62</b>
<b>III.4.1</b>	Le 1,4-diaminoanthraquinone [1,4)-DAAQ].....	<b>63</b>
<b>III.4.1. 2</b>	Mesure des niveaux HOMO et LUMO par électrochimie.....	<b>64</b>
<b>III.4.1. 3</b>	Absorbance.....	<b>65</b>
<b>III.4.1. 4</b>	Microscopie électronique à balayage (M.E.B).....	<b>66</b>
<b>III.4.1.5</b>	Microscopie à force atomique (AFM).....	<b>67</b>
<b>III.4.2</b>	La phtalocyanine de zinc (ZnPc).....	<b>67</b>
<b>III.4.2.1</b>	Mesure des niveaux HOMO et LUMO par électrochimie.....	<b>68</b>
<b>III.4.2.2</b>	Absorbance.....	<b>70</b>
<b>III.4.2.3.</b>	Microscopie électronique à balayage (M.E.B).....	<b>70</b>
<b>III.4.3</b>	La phthalocyanine de Cuivre (CuPc).....	<b>71</b>
<b>III.4.3.1</b>	Absorbance.....	<b>72</b>
<b>III.4.3.2</b>	Microscopie électronique à balayage (M.E.B).....	<b>72</b>
<b>III.4.3.3</b>	Microscopie à force atomique (AFM).....	<b>73</b>
<b>III.4.4</b>	La (3,4,9,10)-pérylènetetrecarboxylique dianhydride (PTCDA).....	<b>73</b>
<b>III.4.4.1</b>	Absorbance.....	<b>74</b>
<b>III.4.4.2</b>	Microscopie électronique à balayage (M.E.B).....	<b>75</b>
<b>III.4.4.3</b>	Microscopie à force atomique (AFM).....	<b>76</b>

<b>III.4.5</b>	( N, N')-diheptyl-(3, 4, 9,10)- tétracarboxylique diimide pérylène (PTCDI-C7).....	<b>76</b>
<b>III.4.5.1</b>	Absorbance.....	<b>77</b>
<b>III.4.5.2</b>	Microscopie électronique à balayage (M.E.B).....	<b>78</b>
<b>III.4.6</b>	Fullérène (Buckminsterfullerène ou C <sub>60</sub> ).....	<b>79</b>
<b>III.4.6.1</b>	Absorbance.....	<b>80</b>
<b>III.4.6.2</b>	Microscopie électronique à balayage (M.E.B).....	<b>80</b>
<b>III.4.6.3</b>	Microscopie à force atomique (AFM).....	<b>81</b>
<b>III.4.7</b>	Tri (8-hydroxyquinoline) aluminium(Alq <sub>3</sub> ).....	<b>82</b>
<b>III.4.7.1</b>	Absorbance.....	<b>82</b>
<b>III.4.7.2</b>	Microscopie électronique à balayage (M.E.B).....	<b>83</b>
<b>III.4.8</b>	Le 2-(4-biphénylyl)-5-phényl-1, 3, 4-oxadiazole (PBD).....	<b>84</b>
<b>III.4.8.1.</b>	Microscopie électronique à balayage (M.E.B).....	<b>84</b>
<b>III.5</b>	Conclusion.....	<b>85</b>
<b>III.6</b>	Références bibliographiques.....	<b>86</b>

**89**

#### **Chapitre IV : Réalisation des cellules solaires et optimisation des interfaces électrodes-matériaux organiques.**

<b>IV.I</b>	Introduction.....	<b>89</b>
<b>IV. 2</b>	Etude sur l'interface matériau organique accepteur d'électrons/cathode d'aluminium.....	<b>90</b>
<b>IV. 2.1</b>	Procédure expérimentale.....	<b>90</b>
<b>IV. 2.1.1</b>	Traitement chimique et dépôt sous vide.....	<b>90</b>
<b>IV. 2.1.2</b>	Matériaux utilisés.....	<b>91</b>
<b>IV. 2.1.3</b>	Méthodes d'analyse.....	<b>92</b>
<b>IV. 2.2</b>	Résultats expérimentaux.....	<b>92</b>
<b>IV.2.2.1</b>	Absorption des couches minces organiques.....	<b>92</b>
<b>IV. 2.2.2</b>	Rôle de la couche de sélénium.....	<b>92</b>
<b>IV. 2.3</b>	Cellules solaires à base des couples: CuPc/PTCDA et ZnPc/PTCDA.....	<b>94</b>
<b>IV. 2.3.1</b>	Optimisation des couches minces des couples donneur/ accepteur.....	<b>95</b>
<b>IV. 2.3.2</b>	Mesures des caractéristiques (I-V).....	<b>96</b>
<b>IV. 2.3.3</b>	Optimisation de la couche mince de (1,4)-DAAQ.....	<b>99</b>
<b>IV.2.3.4</b>	Morphologie des couches de /(1,4)-DAAQ à différentes épaisseurs.....	<b>100</b>
<b>IV. 2.3.5</b>	Amélioration du Voc.....	<b>102</b>
<b>IV. 2.3.6</b>	Effet d'une couche mince Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	<b>102</b>
<b>IV. 2.3.7</b>	Discussion.....	<b>104</b>
<b>IV. 2.3.8</b>	Conclusion .....	<b>106</b>
<b>IV.2.4</b>	Cellules solaires à base CuPc/C <sub>60</sub> .....	<b>106</b>
<b>IV. 2.4.1</b>	Procédure expérimentale.....	<b>106</b>
<b>IV. 2.4.2</b>	Résultats expérimentaux.....	<b>106</b>
<b>IV.2.4.2.1</b>	Comparaison des performances des cellules solaires organiques immédiatement encapsulées (P <sub>1</sub> ) et non encapsulées (P <sub>A</sub> ).....	<b>106</b>
<b>IV.2.4.2.2</b>	Étude de la cellule.....	<b>109</b>
<b>IV.2.4.3</b>	Discussion.....	<b>112</b>
<b>IV.2.4.4</b>	Conclusion.....	<b>114</b>
<b>IV. 3</b>	Etude sur l'amélioration de l'interface anode/matériau organique.....	<b>114</b>
<b>IV. 3.1</b>	Réalisation des cellules photovoltaïque.....	<b>114</b>

---

<b>IV. 3.2</b>	Résultats expérimentaux.....	<b>115</b>
<b>IV. 3.2.1.</b>	Réalisation de cellules solaires ayant pour anode ITO/Au.....	<b>115</b>
<b>IV. 3.2.1.1</b>	Mesures d'absorbance et morphologie de la structure ITO/Au.....	<b>115</b>
<b>IV. 3.2.2.</b>	Caractérisation des cellules solaires organiques.....	<b>118</b>
<b>IV. 3.2.2</b>	Réalisation de cellules solaires à base ITO/Ni et ITO/Cu.....	<b>121</b>
<b>IV. 3.2.3</b>	Propriétés électriques des Anodes.....	<b>121</b>
<b>IV. 3.2.4</b>	Discussion des résultats.....	<b>122</b>
<b>IV. 3.2.5</b>	Réalisation de cellules solaires à base ZnO:Al/Au	<b>123</b>
<b>IV. 3.2.5.1</b>	Morphologie de la structure ZnO:Al/Au.....	<b>123</b>
<b>IV. 3.2.5.2</b>	Caractérisation des cellules solaires organiques.....	<b>124</b>
<b>IV. 3.2.5.3</b>	Discussion des résultats.....	<b>126</b>
<b>IV.3.4</b>	Conclusion.....	<b>128</b>
<b>IV.5</b>	Références bibliographiques.....	<b>129</b>
	Conclusion générale.....	<b>131</b>
	Articles.....	<b>133</b>

---

## ABBREVIATIONS

---

Alq <sub>3</sub>	Tri (8-hydroxyquinoline) aluminium
ZnPc	phthalocyanine de zinc.
CuPc	phthalocyanine de cuivre.
C <sub>60</sub>	fullerène.
1,4- DAAQ	1,4-diaminoanthraquinone.
PTCDA	3, 4, 9, 10 pérylènetetracarboxylic dianhydride.
PTCDI-C7	3,4,9,10-perylenetetracarboxylique bis-benzimidazole.
PEDOT:PSS	poly-(3,4-ethylenedioxythiophene):poly-(styrenesulphonic acid).
LiF	fluor de lithium.
Al	Aluminium.
Se	Silicium.
Au	Or.
Cu	Cuivre.
Ni	Nickel.
NiCr <sub>2</sub>	Nickel dopé par le Chrome.
Ag	Argent.
ITO	Indium Tin Oxide – Oxide d’indium d’étain.
ZnO	Oxyde de Zinc.
SnO <sub>2</sub>	Oxyde d’étain.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alumine
PV	Photovoltaïque
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital –Plus haute orbitale moléculaire occupée
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital –Plus basse orbitale moléculaire inoccupée
OTC	Oxyde transparent conducteur.
spin coating	couchage rotatif
BC	bande de conduction
Nv	Niveau du vide
PI	Potentiel d’ionisation
OA	Orbitale Atomique.
MEB	Microscope Electronique à Balayage
UV	ultra violet
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy (spectroscopie de photoélectrons X)
AFM	Spectroscopie à force atomique
sputtering	pulvérisation cathodique

---

## Symboles

---

$\chi$	Affinité électronique
$\Phi$	Travail de sortie
E <sub>g</sub>	Bande interdite (Gap )

---

---

$E_C$	Energie de bande de conduction
$E_0$	Energie du niveau de vide
$E_l$	Energie de liaison d'un électron
S	Semi-conducteur
m	Mobilité des porteurs
$\mu_n$ et $\mu_p$	Mobilité des électrons (n) et des trous (p)
p/n	Jonction donneur, accepteur.
$\lambda$	Longueur d'onde.
I	Courant.
$I_{SC}$	Courant de court circuit (short circuit current)
J	Densité de courant
V	Tension
$V_{OC}$	Tension de circuit ouvert (open circuit voltage)
$V_d$	Tension de diffusion
R	Résistance
$R_s$	Résistance en série
$R_{sh}$	Résistance de shunt
$\eta$	Rendement
P	Puissance
e-	Electron
T	Température
E	Champ électrique
K	Constante de Boltzmann
h	Constante de Planck
Z	numéro atomique (nombre de proton(s) dans un noyau atomique)

---

# Liste des tableaux

## Chapitre II

<b>Tableau II.1</b>	Principales caractéristiques des cellules solaires organiques selon leur structure.	<b>39</b>
---------------------	---	-----------

## Chapitre III

<b>Tableau III.1</b>	Raies principales des Rayons X des différents OTC	<b>58</b>
<b>Tableau III.2</b>	Propriétés électriques des OTC	<b>58</b>
<b>Tableau III.3</b>	Présentation de (1,4)-diaminoanthraquinone	<b>61</b>
<b>Tableau III.4</b>	Résultats obtenus à partir des mesures d'oxydation et de réduction du (1,4)-DAAQ	<b>64</b>
<b>Tableau III.5</b>	Présentation des caractéristiques de phtalocyanine de Zinc	<b>65</b>
<b>Tableau III.6</b>	Résultats obtenus à partir des mesures d'oxydation et de réduction du ZnPc	<b>69</b>
<b>Tableau III.7</b>	Présentation des caractéristiques de phtalocyanine de cuivre	<b>71</b>
<b>Tableau III.8</b>	Présentation des caractéristiques de (3,4,9,10)-pérylène tetracarboxylique dianhydride	<b>74</b>
<b>Tableau III.9</b>	Présentation des caractéristiques de (3,4,9,10)-pérylène tetracarboxylique bis-benzimidazole	<b>77</b>
<b>Tableau III.10</b>	buckminsterfullerène	<b>79</b>
<b>Tableau III.11</b>	Tri (8-hydroxyquinoline) aluminium	<b>82</b>
<b>Tableau III.12</b>	2-(4-biphénylyl)-5-phényl-1,3,4-oxadiazole ( PBD)	<b>84</b>

## Chapitre IV

<b>Tableau IV.1</b>	Variations $\Delta$ (HOMO <sub>D</sub> - LUMO <sub>A</sub> ) des couples donneurs d'électrons / accepteurs électrons et de la tension du circuit ouvert (Voc) des cellules solaires : ITO/ PEDOT: PSS /CuPc /Accepteur / LiF /Al / P <sub>1</sub> ITO/ PEDOT: PSS /ZnPc /Accepteur / LiF /Al / P <sub>1</sub> .	<b>97</b>
<b>Tableau IV.2</b>	Paramètres photovoltaïques des cellules sous illumination AM 1.5 ITO /PEDOT:PSS /ZnPc /PTCDA /LiF/ Al/ P <sub>1</sub> ITO /PEDOT:PSS /ZnPc /(1,4)-DAAQ /PTCDA /LiF /Al /P <sub>1</sub>	<b>100</b>
<b>Tableau IV.3</b>	Tension du circuit ouvert des différentes cellules solaires en fonction du processus d'encapsulation (P <sub>I</sub> /P <sub>A</sub> )	<b>102</b>
<b>Tableau IV.4</b>	Caractéristique $J=f(V)$ des différentes cellules solaires	<b>108</b>
<b>Tableau IV.5</b>	Performances d'une structure ITO/CuPc (25nm)/C <sub>60</sub> (45nm)/Al/P. P=P <sub>I</sub> ou P=P <sub>A</sub>	<b>110</b>
<b>Tableau IV.6</b>	Paramètres photovoltaïques des différents dispositifs (P <sub>I</sub> , P <sub>A</sub> ) sous illumination AM 1.5	<b>110</b>
<b>Tableau IV.7</b>	Données photovoltaïques des dispositifs avec anode ITO/Au sous illumination AM 1.5 de 100 mW/cm <sup>2</sup> .	<b>119</b>
<b>Tableau IV.8</b>	Données photovoltaïques des dispositifs avec l'anode ITO/Au pour différentes épaisseurs d'or sous illumination AM 1.5 de 100 mW/cm.	<b>119</b>
<b>Tableau IV.9</b>	Données photovoltaïques des dispositifs avec anode ITO/ Ni pour différentes épaisseurs de nickel sous illumination AM 1.5 de 100	<b>121</b>



---

	mW/cm <sup>2</sup> .	
<b>Tableau IV.10</b>	Estimation des valeurs des résistances Rs et Rsh déduites des courbes de caractéristiques (I-V) mesurées sous illumination AM1.5 de 100 mW/cm <sup>2</sup> , pour une épaisseur de couche ultra-mince d'or de 0.5 nm	<b>122</b>
<b>Tableau IV.11</b>	Variation de l'efficacité des cellules solaires en fonction de l'épaisseur du film d'or.	<b>125</b>
<b>Tableau IV.12</b>	Estimation des valeurs des résistances Rs et Rsh déduites des courbes caractéristiques (I-V) mesurées sous illumination AM1.5 de 100 mW/cm <sup>2</sup> , pour une épaisseur de couche ultra-mince d'or de 0.5 nm	<b>126</b>
<b>Tableau IV.13</b>	Données photovoltaïques des dispositifs avec anodes OTC/ Métal sous illumination AM 1.5 de 100 mW/cm <sup>2</sup> , pour des cellules réalisées dans le même cycle de dépôts	<b>126</b>

---

# Liste des figures

## Chapitre I

<b>Figure I.1</b>	Représentation en cases quantiques de la couche externe de l'atome de carbone lors de son passage de l'état fondamentale à l'état excité.	4
<b>Figure I.2</b>	Représentation dans l'espace des orbitales $2 p_x$ , $2 p_y$ et $2 p_z$ de l'atome de carbone.	4
<b>Figure I.3</b>	Représentation des orbitales ( $\pi$ ) et sigma ( $\sigma$ ) et le type d'hybridation de la molécule d'éthylène et l'acétylène	5
<b>Figure I.4</b>	Structure d'une molécule de thiophène : représentation des orbitales $\pi$ et $\sigma$ .	7
<b>Figure I.5</b>	Semi-conducteur organique : donneur d'électron (a), accepteur d'électron (b).	9
<b>Figure I.6</b>	Les niveaux énergétiques des matériaux organiques.	11
<b>Figure I.7</b>	Schéma de bandes d'énergie d'un semi-conducteur organique avec $\chi$ l'affinité électronique, $\Phi$ le travail de sortie et $I_p$ le potentiel d'ionisation.	13
<b>Figure I.8</b>	Diagramme des orbitales moléculaires $\pi$ . Evolution du diagramme des bandes en fonction de la longueur de la chaîne.	14
<b>Figure I.9</b>	Exemples de matériaux organiques semi-conducteurs de forte masse moléculaire (polymère).	15
<b>Figure I.10</b>	Exemples de matériaux organiques semi-conducteurs de faible masse moléculaire.	16

## Chapitre II

<b>Figure II.1</b>	Spectre solaire haute résolution.	20
<b>Figure II.2</b>	Photographie de la surface du soleil.	21
<b>Figure II.3</b>	différentes constantes d'illumination.	22
<b>Figure II.4</b>	Référence ASTM 173-03 : Spectres extraterrestre (AM0), terrestre AM1 et AM1.5.	23
<b>Figure II.5</b>	Effet photovoltaïque.	26
<b>Figure II.6</b>	Schéma de bandes d'énergie d'un semi-conducteur organique avec $\chi$ l'affinité électronique, $\Phi$ le travail de sortie et $I_p$ le potentiel d'ionisation	28
<b>Figure II.7</b>	Les conditions de dissociation des excitons : $E_{ex} > I_{pD} - \chi_A$ .	29
<b>Figure II.8</b>	Principe de fonctionnement d'une photopile organique à jonction pn sans champs externe appliqué.	30
<b>Figure II.9</b>	Caractéristique $I=f(V)$ d'une cellule photovoltaïque	31
<b>Figure II.10</b>	Schéma de Circuits équivalents d'une cellule photovoltaïque.	33
<b>Figure II.11</b>	Cas idéal (a), faible $V_{oc}$ (b), faible $J_{sc}$ (c).	34
<b>Figure II.12</b>	(a)- Structure d'une cellule de type Schottky, (b)- Représentation des niveaux d'énergie d'un contact ITO/Organique/Al.	35

<b>Figure II.13</b>	(a)- Structure d'une cellule hétérojonction. (b)- Représentation des niveaux d'énergie d'un contact ITO/Donneur/Accepteur/Al.	<b>37</b>
<b>Figure II.14</b>	Structure d'une cellule à hétérojonction en volume.	<b>37</b>
<b>Figure II.15</b>	Structure laminée.	<b>36</b>

### Chapitre III

<b>Figure III.1</b>	Les différentes phases de dépôt à la tournette : (1) dépôt de la solution sur le substrat. (2) accélération du substrat et expulsion du fluide. (3) évaporation du solvant à vitesse constante.	<b>50</b>
<b>Figure III.2</b>	Paramètres de dépôt à la tournette de la couche organique.	<b>50</b>
<b>Figure III.3</b>	L'enceinte à vide et ses accessoires.	<b>51</b>
<b>Figure III.4</b>	Creusets utilisés pour les dépôts des couches minces.	<b>53</b>
<b>Figure III.5</b>	Schéma du montage expérimental pour les mesures de photo-courant des cellules photovoltaïques.	<b>55</b>
<b>Figure III.6</b>	Spectres DRX des différents oxydes transparents conducteurs.	<b>57</b>
<b>Figure III.7</b>	Spectres de transmission optiques des OTC utilisés pour la réalisation des cellules photovoltaïques.	<b>59</b>
<b>Figure III.8</b>	Photos MEB des OTC utilisés pour la réalisation des cellules photovoltaïques.	<b>60</b>
<b>Figure III.9</b>	Substrat OTC après gravure.	<b>61</b>
<b>Figure III.10</b>	Mesures par électrochimie des potentiels : (a) – oxydation , (b)- réduction du 1,4-DAAQ.	<b>65</b>
<b>Figure III.11</b>	Spectre d'absorbance d'une couche mince de 1,4-DAAQ.	<b>66</b>
<b>Figure III.12</b>	Photos MEB à différent grossissements de la surface des couches de 1,4 DAAQ .	<b>66</b>
<b>Figure III.13</b>	Photos AFM d'une couche mince de 1,4-DAAQ.	<b>67</b>
<b>Figure III.14</b>	Mesures par électrochimie des potentiels : d'oxydation (a gauche) et de réduction (a droite) du ZnPc .	<b>69</b>
<b>Figure III.15</b>	Spectre de densité optique d'une couche mince de ZnPc.	<b>70</b>
<b>Figure III.16</b>	Photos MEB d'une surface de ZnPc.	<b>71</b>
<b>Figure III.17</b>	Spectre de densité optique d'une couche mince de CuPc.	<b>72</b>
<b>Figure III.18</b>	Photos MEB à différent grossissement de la surface des couches CuPc.	<b>72</b>
<b>Figure III.19</b>	Photo AFM d'une couche mince de CuPc.	<b>73</b>
<b>Figure III.20</b>	Spectre de densité optique d'une couche mince de PTCDA.	<b>75</b>
<b>Figure III.21</b>	Photos MEB à différent grossissement de la surface des couches PTCDA.	<b>75</b>
<b>Figure III.22</b>	Photos AFM d'une couche mince de PTCDA.	<b>76</b>
<b>Figure III.23</b>	Spectre de densité optique d'une couche mince de PTCDI-C7.	<b>78</b>
<b>Figure III.24</b>	Photos MEB d'une surface et une coupe d'une couche PTCDI-7.	<b>78</b>
<b>Figure III.25</b>	Spectre de densité optique d'une couche mince de C <sub>60</sub> .	<b>80</b>
<b>Figure III.26</b>	Photos MEB d'une surface et une coupe d'une couche de C <sub>60</sub> .	<b>81</b>
<b>Figure III.27</b>	Photos AFM d'une couche mince de C <sub>60</sub> .	<b>81</b>
<b>Figure III.28</b>	Spectre de densité optique d'une couche mince d'Alq <sub>3</sub> .	<b>83</b>
<b>Figure III.29</b>	Photos MEB d'une surface et une coupe d'une couche Alq <sub>3</sub> .	<b>83</b>
<b>Figure III.30</b>	Photos MEB de la surface du PBD.	<b>84</b>

---

## Chapitre IV

<b>Figure IV.1</b>	Spectres d'absorption des matériaux organiques utilisés dans les cellules solaires.	<b>93</b>
<b>Figure IV.2</b>	Architecture d'une cellule photovoltaïque	<b>94</b>
<b>Figure IV.3</b>	Optimisation de la couche mince de CuPc	<b>95</b>
<b>Figure IV.4</b>	Optimisation de la couche mince de PTCDA	<b>96</b>
<b>Figure IV.5</b>	Structure de bande du système ITO/CuPc/(1,4)-DAAQ/PTCDA/Al	<b>98</b>
<b>Figure IV.6</b>	Spectres d'absorbance des couches minces qui composent la cellule: ITO / PEDOT:PSS / ZnPc / (1,4)-DAAQ /PTCDA / LiF /Al	<b>98</b>
<b>Figure IV.7</b>	Optimisation de la couche mince de (1,4)-DAAQ	<b>99</b>
<b>Figure IV.8</b>	Spectre d'absorbance des couches superposées qui composent la cellule : ITO / PEDOT:PSS / ZnPc /(1,4)-DAAQ /PTCDA /LiF /Al	<b>100</b>
<b>Figure IV. 9</b>	Images AFM des films types du (1,4)-DAAQ	<b>101</b>
<b>Figure IV.10</b>	Optimisation de l'épaisseur de C <sub>60</sub>	<b>103</b>
<b>Figure IV.11</b>	Courbes caractéristiques I-V des cellules PV : ITO/CuPc/C <sub>60</sub> /Al/P avec P=P <sub>I</sub> et P=P <sub>A</sub>	<b>105</b>
<b>Figure IV.12</b>	Dépendance temps/courant de court-circuit des cellules solaires ( ) avec et (•) sans encapsulation de la couche	<b>107</b>
<b>Figure IV.13</b>	Courbes I-V des différentes cellules solaires obtenues sous illumination AM1.5 de 100 mW/cm <sup>2</sup> : verre/ITO/CuPc/C <sub>60</sub> /Al/P <sub>I</sub> verre /ITO/CuPc/C <sub>60</sub> /Al/P <sub>A</sub>	<b>108</b>
<b>Figure IV.14</b>	Courbes I-V des différentes cellules solaires obtenues sous illumination AM1.5 de 100 mW/cm <sup>2</sup> : verre/ITO/CuPc/C <sub>60</sub> /Alq <sub>3</sub> /Al/P <sub>I</sub> verre /ITO/CuPc/C <sub>60</sub> / Alq <sub>3</sub> /Al/P <sub>A</sub>	<b>110</b>
<b>Figure IV.15</b>	Courbes I-V des différentes cellules solaires obtenues sous illumination AM1.5 de 100 mW/cm <sup>2</sup> (■) - Verre /ITO (100 nm)/CuPc (65 nm)/C <sub>60</sub> (80 nm)/ Al(100 nm)/ P <sub>I</sub> (o) - Verre /ITO (100 nm)/CuPc (65 nm)/C <sub>60</sub> (80 nm)/Al(100 nm)/ P <sub>A</sub> (▲) -Verre /ITO (100 nm)/CuPc (65 nm)/C <sub>60</sub> (80 nm)/Alq <sub>3</sub> (9 nm)/Al(100 nm)/ P <sub>I</sub> (Δ) -Verre / ITO (100 nm)/CuPc(65 nm)/C <sub>60</sub> (80 nm)/Alq <sub>3</sub> (8 nm)/Al (100 nm)/ P <sub>A</sub>	<b>111</b>
<b>Figure IV.16</b>	Effet de l'épaisseur d'Alq <sub>3</sub> sur l'efficacité du dispositif des cellules solaires : verre/ITO (100nm)/CuPc (65nm)/C <sub>60</sub> (80nm)/Alq <sub>3</sub> (x nm)/Al (100nm)/P, avec P = P <sub>I</sub> (■) and P = P <sub>A</sub> (●).	<b>112</b>
<b>Figure IV.17</b>	Spectres en transmission de l'ITO couvert d'or de différentes épaisseurs.	<b>116</b>
<b>Figure IV.18</b>	Images AFM des films : (a)- ITO seul, (b)- ITO/Au	<b>117</b>
<b>Figure IV.19</b>	Images MEB de l'anode : (a) - ITO seul et (b)- ITO couvert avec	<b>118</b>

---

---

	une fine couche d'or de 0.5 nm.	
<b>Figure IV.20</b>	Caractéristiques I-V des différentes cellules solaires obtenues à partir <i>du lot a</i> * Verre /ITO /CuPc /C <sub>60</sub> /Alq <sub>3</sub> /Al / P (■) dans l'obscurité, (●) sous illumination AM1.5 de 100 mW/cm <sup>2</sup> . * Verre /ITO/Au (0.5nm) //CuPc /C <sub>60</sub> /Alq <sub>3</sub> /Al / P (▲) dans l'obscurité, (▼) sous illumination AM1.5 de 100 mW/cm <sup>2</sup> .	<b>120</b>
<b>Figure IV.21</b>	Caractéristiques I-V des différentes cellules solaires obtenues à partir <i>du lot b</i> * Verre /ITO /CuPc /C <sub>60</sub> /Alq <sub>3</sub> /Al / P (■) dans l'obscurité, (●) sous illumination AM1.5 de 100 mW/cm <sup>2</sup> . * Verre /ITO/Au (0.5nm) //CuPc /C <sub>60</sub> /Alq <sub>3</sub> /Al / P (▲) dans l'obscurité, (▼) sous illumination AM1.5 de 100 mW/cm <sup>2</sup> .	<b>120</b>
<b>Figure IV.22</b>	Images MEB des anodes : (a)- ZnO:Al/donneur ( CuPc :12nm) et (b)- ZnO:Al/Au (0.5nm)/donneur ( CuPc :12nm)	<b>123</b>
<b>Figure IV.23</b>	Spectres XPS de la position de Zn2p, des structures ZnO:Al/CuPc et ZnO:Al/Au/CuPc.	<b>124</b>
<b>Figure IV.24</b>	Caractéristiques électriques sous illumination AM 1.5 de 100 mW/cm <sup>2</sup> d'une cellule de type :(♦) verre/ZnO:Al/Au (0.5nm)/CuPc/C <sub>60</sub> /Alq <sub>3</sub> /Al (■) verre/ ZnO:Al /CuPc/C <sub>60</sub> /Alq <sub>3</sub> /Al et (▲) verre/ITO/Au (0.5nm)/CuPc/C <sub>60</sub> /Alq <sub>3</sub> /Al	<b>125</b>
<b>Figure IV.25</b>	Caractéristiques électriques sous éclaircissement AM 1.5 de 100 mW/cm <sup>2</sup> d'une cellule de type : * verre/SnO <sub>2</sub> /Au (0.5nm)/CuPc/C <sub>60</sub> /Alq <sub>3</sub> /Al : (▲) dans l'obscurité ; (▼) sous illumination * verre/SnO <sub>2</sub> /CuPc/C <sub>60</sub> /Alq <sub>3</sub> /Al (■) dans l'obscurité ; (♦) sous illumination	<b>127</b>

---

# Introduction générale

La consommation à grande échelle des énergies fossiles, a un effet néfaste sur l'environnement. L'épuisement prévu dans les prochaines années, représente un autre inconvénient associé aux énergies fossiles. Actuellement, les prix du baril de pétrole dépassent les 100 \$ US et avec la croissance effrénée des nouveaux pays émergents, la demande sera encore plus grande d'où la nécessité de leurs substituer une autre énergie non polluante et renouvelable. Comme nous l'avons souligné dans le présent mémoire, le soleil représente, de ce point de vue, la source d'énergie la plus abondante et la mieux partagée par toutes les régions du globe, d'où l'intérêt de l'énergie photovoltaïque.

La découverte de l'effet photovoltaïque (PV) est communément attribuée à Becquerel qui découvrit un photocourant lorsque des électrodes de platine, recouvertes avec du bromure d'argent ou du chlorure d'argent, étaient illuminées dans une solution aqueuse. Smith et Adam firent les premiers états de photoconductivité respectivement en 1873 et 1876 dans le sélénium.

L'anthracène fut le premier composé organique où la photoconductivité a été observée. Dans les années 60, il a été découvert que nombre de petites molécules, tel que le bleu de méthylène, ont un comportement de semi-conducteurs.

Au cours des deux dernières décades, des efforts de recherche importants ont été développés dans le monde pour réaliser des cellules solaires, essentiellement à base de silicium, produisant le kilowattheure à un prix concurrentiel par rapport aux autres sources d'énergie (pétrolière, nucléaire...). Aujourd'hui le prix élevé des matériaux utilisés et des technologies mises en œuvre limite la commercialisation de ces convertisseurs à quelques domaines particuliers.

L'utilisation des matériaux organiques apparaît comme une solution alternative pour produire des cellules solaires à faible coût et les rendre compétitives sur le marché de l'électricité. Ces cellules ne sont pas, jusqu'à présent, commercialement compétitives à cause de leur faible rendement de conversion en puissance. Cependant l'immense choix dans la composition chimique et la structure des couches d'une part, l'avancement des techniques de croissance d'autre part assurent une continuité du développement de ces dispositifs. En conséquence, la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique est un enjeu majeur dans les années à venir et doit permettre de déboucher sur le développement d'une filière énergétique économiquement viable.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aux couches minces organiques réalisées principalement à base de petites molécules évaporées (CuPc, C<sub>60</sub>. etc.). Nous avons caractérisé les matériaux utilisés dans la fabrication des cellules solaires organiques par différentes techniques d'analyse.

Des études ont été faites sur l'optimisation des interfaces électrodes-matériaux organiques entre donneur / anode et accepteur/cathode des différentes couches d'injection, de transport et de recombinaison des porteurs sur les performances des cellules solaires organiques.

Le présent mémoire fait, au cours du premier chapitre, un rappel sur les matériaux semi-conducteurs organiques. Le deuxième chapitre est consacré aux propriétés fondamentales des cellules photovoltaïques organiques, Le troisième chapitre traite du dispositif expérimental et la caractérisation des matériaux organiques utilisés lors de notre travail ainsi que leurs applications éventuelles.

Le chapitre IV est consacré aux résultats expérimentaux obtenus lors de ce travail et à leurs discussions. L'idée initiale consistait en la recherche d'une amélioration des performances des cellules photovoltaïques organiques via l'optimisation des interfaces électrodes/matériaux organiques. Dans un premier temps, l'étude a été axée sur l'interface matériau accepteur d'électrons/cathode d'aluminium et complétée par l'apport d'un travail plus original qui est l'amélioration de l'interface anode/matériau organique. En effet, pour la première fois il est montré que l'introduction d'une ultra fine couche de métal (0.5nm), plus spécifiquement d'or permet d'améliorer de façon spectaculaire les rendements des cellules photovoltaïques organiques. Une conclusion générale clôture le mémoire.

# Chapitre I

## Généralités sur les matériaux semi-conducteurs organiques

### I.1 Introduction

Les matériaux semi-conducteurs organiques sont porteurs d'un potentiel de développement important dans le domaine de l'optoélectronique, par exemple les modules photovoltaïques à coût relativement faible pour la production d'électricité domestique. Contrairement aux cellules à base de silicium, ils peuvent être élaborés avec des méthodes simples, ce qui permettra de les intégrer facilement dans les objets courants. Les bases de la chimie de ces matériaux organiques sont présentées dans cette partie, à savoir, la configuration spatiale des molécules organiques, la nomenclature, la notion de bandes ainsi que leurs propriétés électriques.

### I.2 Notions générales sur les propriétés des semi-conducteurs organiques.

La structure électronique de ces matériaux semi conducteurs est souvent considérée comme proche de celle de la molécule isolée. Afin d'explicitier ce modèle, nous allons décrire le système à partir de ses constituants de base: les atomes.

Dans un atome, le noyau chargé positivement constitue un puits de potentiel pour les électrons par interaction coulombienne [1]. La répartition électronique d'un atome décrit la répartition de ses électrons entre différentes couches notées K, L, M... Ces couches sont divisées en sous couches appelées orbitales atomiques (OA), et sont notées s, p, d, f,...



### I.2.1 Atome de carbone et liaison $\pi$

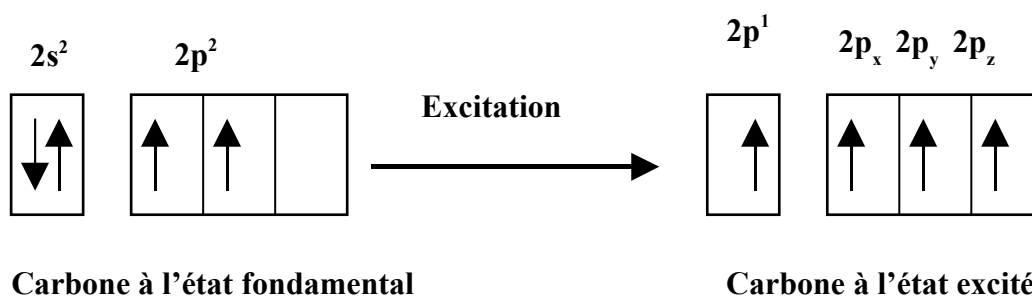
L'élément principal de l'ossature des matériaux organiques conjugués est le carbone. Il convient donc, de détailler ses caractéristiques et son rôle dans un système conjugué conducteur. Le carbone est un élément qui appartient à la classe des semi-conducteurs. Il possède 4 électrons de valence.

La configuration électronique de la couche externe de l'atome de carbone ( $2s^2 2p^2$ ) avec 2 électrons non appariés dans les deux orbitales atomiques  $2p^2$  ( $2p_x$  et  $2p_y$ ), la troisième orbitale  $2p$  ( $2p_z$ ) étant non occupée, est très instable (Figure I.1, I.2).

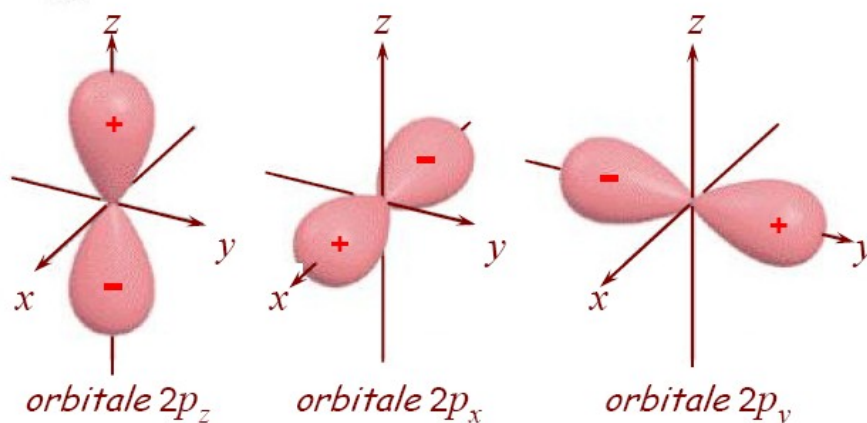
Ainsi à l'état excité un électron de la couche externe va passer de l'orbitale  $2s$  à l'orbitale  $2p$ .

Carbone le numéro atomique  $Z = 6$

La configuration électronique  $1s^2 2s^2 2p^2$

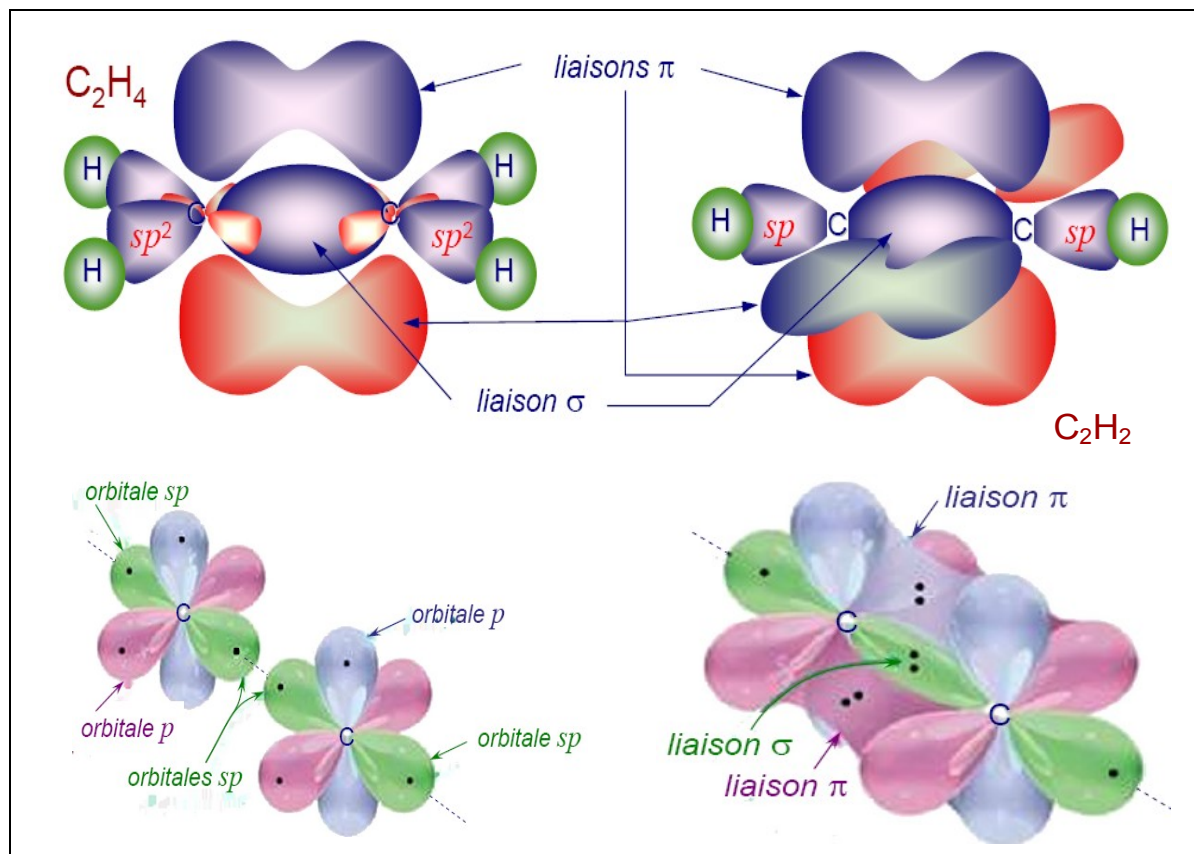


**Figure I.1** — Représentation en cases quantiques de la couche externe de l'atome de carbone lors de son passage de l'état fondamentale à l'état excité.



**Figure I.2** — Représentation dans l'espace des orbitales  $2p_x$ ,  $2p_y$  et  $2p_z$  de l'atome de carbone.

La création de liaisons covalentes avec d'autres atomes, entraîne pour l'atome de carbone la fusion des orbitales atomiques 2s avec les orbitales atomiques 2p (hybridation) pour former de nouvelles orbitales hybrides de types  $sp^3$ ,  $sp^2$  et  $sp$  (Figure I.3).



**Figure I. 3** — Représentation des orbitales ( $\pi$ ) et sigma ( $\sigma$ ) et du type d'hybridation de la molécule d'éthylène et l'acétylène [3].

L'hybridation correspond à une opération mathématique qui consiste à combiner linéairement les orbitales atomiques de valence d'un atome et ainsi d'obtenir des orbitales pointant dans la direction des orbitales des liaisons observées expérimentalement [2].

Parmi ces différentes hybridations, 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.

Ce type d'hybridation est illustré sur la figure I.3 dans le cas d'une molécule d'éthylène. Elle 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  $120^\circ$ .

Ainsi, après la formation de la double liaison, l'atome de carbone est entouré de trois orbitales hybrides  $sp^2$  et d'une orbitale  $2p_z$  non hybridée orientée perpendiculairement au plan des orbitales  $sp^2$ .

Chaque orbitale hybride  $sp^2$  pointe vers l'atome voisin (carbone ou groupe alkyle) et par recouvrement, les orbitales de chacun des atomes forment une liaison covalente. Toutefois, rappelons que l'atome de carbone possède 4 électrons de valence et les orbitales hybrides  $sp^2$  ne forment des liaisons qu'avec trois voisins, Il reste donc un électron non apparié autour de l'atome.

Cet électron, se trouve dans l'orbitale atomique  $2p_z$ . Le recouvrement latéral des orbitales  $2p_z$  de chaque atome de carbone contenant chacune un électron non apparié forme l'orbitale moléculaire  $\pi$ . En résumé l'hybridation donnant lieu à la double liaison entre atomes de carbone entraîne la formation de deux types d'orbitales:

- Les orbitales hybrides  $sp^2$ , qui sont au nombre de trois et qui contiennent chacune un électron. Elles forment par recouvrement axial les liaisons  $\sigma$  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, forme la liaison  $\pi$ .

Les électrons  $\sigma$  sont peu mobiles et les liaisons qui en résultent sont rigides et constituent le squelette plan saturé de la molécule. Par conséquent, les électrons formant cette liaison ne peuvent guère se déplacer et participer à la conduction.

La double liaison est constituée d'une liaison  $\sigma$  et d'une liaison  $\pi$ .

Si les atomes voisins possèdent eux aussi une orbitale  $p_z$ , comme dans le cas du benzène, de l'anthracène ou du thiophène, un système d'orbitales  $\pi$  délocalisées se crée le long de la chaîne (Figure I.4).

Ce système continu d'électrons  $\pi$  est à l'origine de la conduction dans les matériaux organiques. Les matériaux offrant un système d'orbitales  $\pi$  délocalisées sont constitués d'un ensemble alterné de liaisons simples et doubles, ce sont les matériaux conjugués.

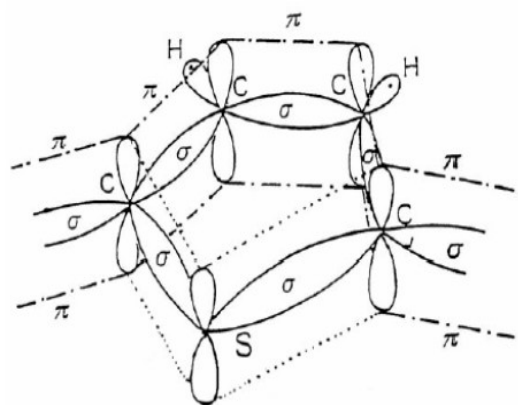


Figure I.4 — Structure d'une molécule de thiophène : représentation des orbitales  $\pi$  et  $\sigma$  [7].

### I. 3 Matériaux semi-conducteurs organiques

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 et doubles entre atomes de carbone le long de la chaîne.

#### I.3.1 La nomenclature

À cause de la nature des liaisons chimiques mises en jeu dans les matériaux organiques, la plupart d'entre eux présentent des propriétés isolantes.

Les valeurs de leur résistivité, de leur permittivité ou de leur rigidité diélectrique déterminent le choix de leur utilisation pour l'isolation, le stockage d'énergie (condensateurs) ou la protection contre les hautes tensions.

Depuis l'apparition des matériaux organiques semi-conducteurs, de nouveaux domaines d'application se sont développés comme ceux des cellules photovoltaïques, diodes électroluminescentes organiques (OLED) et des transistors à effet de champ (FET).

Si, au début des années 1980, la nomenclature des semi-conducteurs inorganiques a été largement utilisée pour décrire leurs propriétés, il s'est depuis développé une terminologie qui rend mieux compte des particularités des matériaux organiques.

### I.3.2 Donneur – Accepteur

Dans un semi-conducteur inorganique du groupe IV (du silicium, par exemple), on introduit une impureté du groupe V (qui possède 5 électrons périphériques, du phosphore par exemple), le cinquième électron se retrouve avec une énergie de liaison très faible (5 à 25 meV). Il est localisé sur l'atome pentavalent uniquement aux très basses températures. À la température ambiante, le dopant donne un électron (donneur de la charge négative  $n$ ) qui est récupéré par le réseau cristallin (accepteur).

Un tel semi-conducteur, dopé avec un donneur, qui contient des électrons dans la bande de conduction, est dit de type  $n$ . De manière symétrique, un dopant du groupe III (bore) ne possède que 3 électrons périphériques. Dans les conditions normales, un électron de valence voisin est aisément transféré sur cet atome trivalent. Un trou est ainsi généré dans la bande de valence (charge positive  $p$ ).

Les semi-conducteurs organiques ne sont que rarement dopés. La nature du donneur ou de l'accepteur n'est donc plus déterminée par rapport à un dopant. Elle doit être définie par rapport à l'échelle d'électronégativité du matériau considéré. Plus celui-ci est électronégatif, plus son caractère accepteur est affirmé car il a plus de pouvoir à attirer les électrons.

En adoptant la convention précédente, le matériau accepteur, qui contient plus d'électrons dans son orbitale LUMO (Figure I.6), est dit de type  $n$  et inversement celui de type  $p$  est donneur.

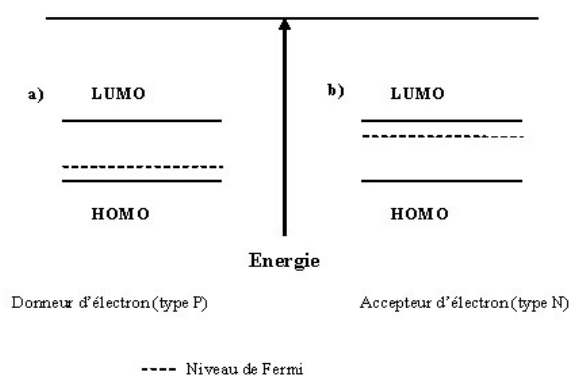
Si deux matériaux de type opposés sont en contact, le transfert de charge du donneur vers l'accepteur ne se produit pas spontanément ; l'un d'eux doit d'abord être porté dans l'état excité, par exemple par photo absorption. Lorsque ces matériaux sont dopés, l'utilisation d'un dopant de type opposé au matériau hôte conduit à la recombinaison des charges électriques de signe opposé et donc à un faible rendement de conversion photovoltaïque.

Enfin chacun de ces matériaux organiques est plus favorable soit au transport des électrons ou soit à celui des trous. Cette propriété est indépendante du type du semi-conducteur. Elle est déterminée par le recouvrement des orbitales entre les molécules.

Concernant l'application dans le domaine photovoltaïque (sujet de ma thèse) lors du choix des matériaux pour fabriquer une cellule, une règle doit être observée: un donneur doit

être transporteur de trous et peut éventuellement être dopé par des impuretés de type  $p$ . Inversement, un accepteur doit être transporteur d'électrons et peut contenir des impuretés de type  $n$ .

Les orbitales moléculaires  $\pi$ - $\pi^*$  correspondent respectivement à l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et l'orbital de plus basse énergie non occupée LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Figure I.5.



**Figure I.5** — Semi-conducteur organique : donneur d'électron (a), accepteur d'électron (b).

### I.3.3 Diagramme d'énergie

Une des différences fondamentales entre les semi-conducteurs organiques et inorganiques réside dans la structure atomique même des matériaux. Dans un cristal inorganique le silicium, par exemple, les noyaux atomiques sont disposés aux nœuds d'un réseau géométrique régulier, c'est le même motif élémentaire qui se répète de façon périodique dans l'espace.

La distance entre les noyaux est typiquement de l'ordre de 10 Å. Cette périodicité sur des distances infinies a permis à Félix Bloch en 1928 d'appliquer la théorie des groupes au mouvement d'un électron dans un cristal conduisant aux « fonctions de Bloch ». On montre que l'énergie des électrons doit satisfaire des conditions qui conduisent à définir des ensembles différents de valeurs autorisées et de valeurs interdites.

Ces ensembles sont appelés « bandes ». La bande de valence correspond à l'ensemble des valeurs de l'énergie électronique qui sont autorisées lorsque la température est de 0 K. Elle est séparée de l'ensemble suivant la bande de conduction, ces deux bandes sont séparées par une bande dite interdite. Un semi-conducteur est caractérisé par une largeur de bande interdite généralement comprise entre 0,1 et 2,4 eV [4,5].

Les monocristaux organiques de grande dimension sont très difficiles ou impossibles à fabriquer. En toute rigueur, les modèles présentés précédemment ne sont pas applicables par manque de périodicité à grande échelle de la structure atomique. Une modélisation sur des chaînes de polyacétyle de longueurs infinies a été proposée par certains auteurs [6]. Leur modèle a été appliqué sur les composés carbone-hydrogène présentant une bonne régularité le long de la macromolécule.

Plus généralement, le comportement des électrons dans un atome est décrit par les fonctions propres qui sont les solutions de l'équation de Schrödinger. Ces fonctions mathématiques, qui déterminent une probabilité de présence donnée d'un électron autour du noyau, sont appelées « orbitales atomiques ». Seules les orbitales les plus éloignées du noyau de l'atome participent à la liaison chimique.

Par combinaison linéaire de ces orbitales atomiques, on définit les « orbitales moléculaires » qui limitent les régions de l'espace dans lesquelles la probabilité d'occupation des électrons est grande (95 %) autour d'un système moléculaire [2].

À 0 K, les électrons des couches périphériques occupent l'Orbitale Moléculaire Occupée la plus Haute dont l'énergie est désignée par l'acronyme HOMO sur la Figure I.5. À température ambiante, l'énergie thermique des électrons modifie leur probabilité de présence et une partie d'entre eux occupent l'Orbitale Moléculaire inoccupée la plus basse : LUMO. La statistique de Fermi donne la probabilité d'occupation d'un état d'énergie donnée. Elle fait intervenir une énergie particulière  $E_F$  pour laquelle la probabilité de présence est de 0,5. Le niveau énergétique correspondant, situé entre les niveaux HOMO et LUMO, est appelé Niveau de Fermi (figure I.5).

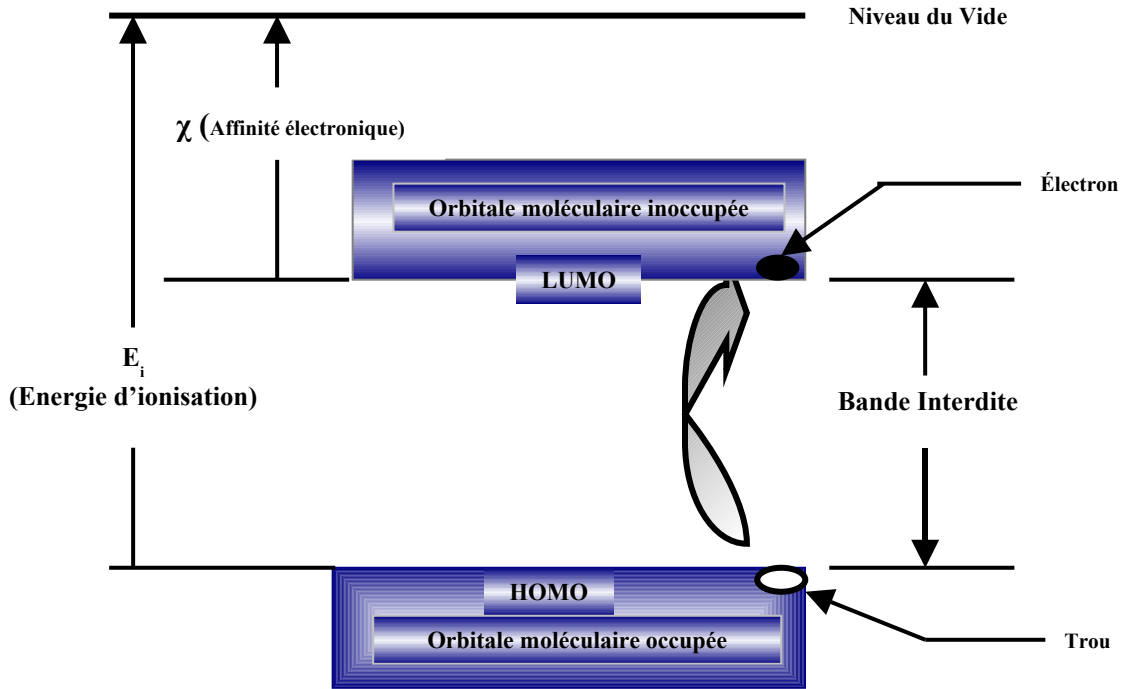


Figure I.6 — Les niveaux énergétiques des matériaux organiques

Dans un solide moléculaire, un apport d'énergie suffisant, par exemple par absorption de photons énergétiques, entraîne l'extraction des électrons de la molécule. En spectroscopie de photoémission ultraviolette, la mesure du nombre d'électrons émis en fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident permet de mesurer le seuil d'émission et ainsi de déterminer la valeur de  $E_F$ . Cette grandeur, appelée également « Travail de sortie », est généralement exprimée par rapport à l'énergie du vide prise comme référence égale à zéro.

Lorsqu'un faisceau de lumière est absorbé par un matériau organique, l'énergie des photons est transférée aux électrons qui occupent le niveau HOMO. Ceux-ci effectuent alors une transition énergétique qui les conduit du niveau HOMO au niveau LUMO.

L'écart entre le LUMO et le HOMO correspond à l'énergie minimale :

$$E = hc / \lambda \dots \dots (I.1)$$

$h$  constante de Planck  $h = 6,6 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ,

$c$  vitesse de la lumière dans le vide  $3 \times 10^8 \text{ m/s}$ ,



$\lambda$  longueur d'onde.

Cette énergie est celle que doivent posséder les photons pour que les électrons puissent effectuer le saut énergétique entre les deux niveaux [7].

Par la mise en œuvre de réactions d'oxydoréduction avec le matériau organique à caractériser, des électrons sont échangés entre le matériau réducteur et l'oxydant. Par voltamétrie cyclique, il suffit de déterminer les tensions qui correspondent aux maxima des pics de courant (échanges d'électrons en oxydation et en réduction) pour calculer les énergies nécessaires à l'extraction des électrons des niveaux HOMO et LUMO. Ces énergies sont appelées énergie d'ionisation  $E_i$  et affinité électronique  $\chi$  (Figure. I.6).

## **I.4 Formation de Structure de bandes dans les matériaux organiques semi-conducteurs.**

Le caractère semi-conducteur d'un matériau a pour base la présence d'une bande interdite dans la structure électronique comme nous l'avons décrit précédemment. Sa présence n'est pas évidente dans les semi-conducteurs organiques, c'est pourquoi nous expliquons la structure des bandes par la théorie des orbitales moléculaires.

### **I.4.1 Niveaux d'énergie HOMO et LUMO et délocalisation**

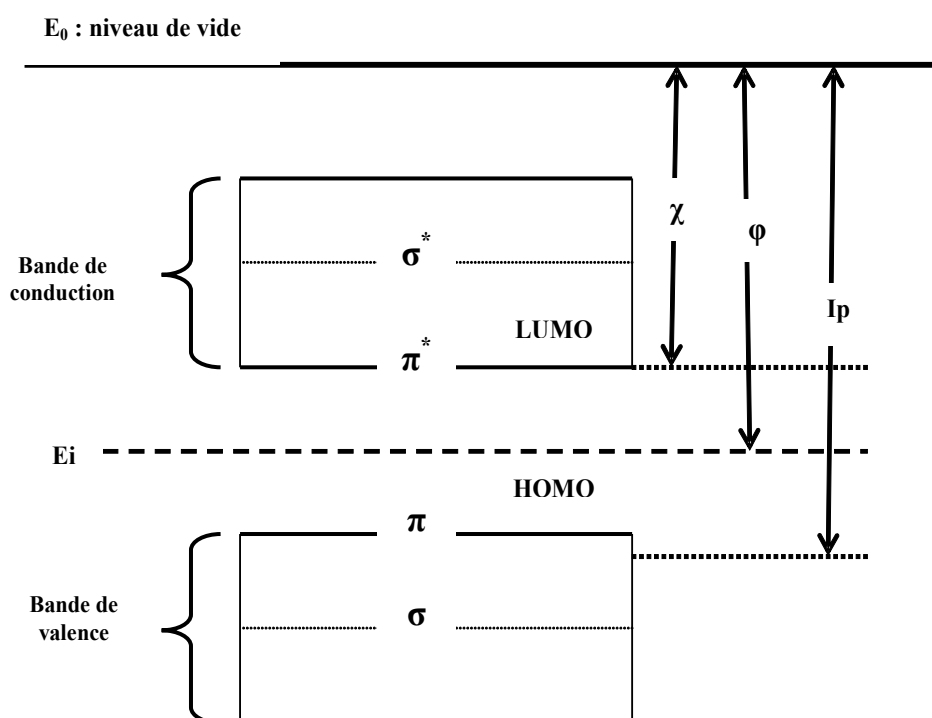
Les liaisons ( $\pi$  et  $\sigma$ ) peuvent être liantes, notées  $\pi$  et  $\sigma$ , ou antiliantes, notées  $\pi^*$  et  $\sigma^*$ . La liaison  $\pi$  est celle nécessitant la plus forte énergie d'extraction et correspond à l'orbitale HOMO (haute orbitale moléculaire occupée) alors que la liaison antiliante  $\pi^*$  nécessite une plus basse énergie d'extraction et correspond à l'orbitale LUMO (basse orbitale moléculaire inoccupée).

Le doublet d'électrons partagé dans la double liaison (électrons  $\pi$ ) est placé dans l'orbitale moléculaire liante car elle est de plus basse énergie. Notons que dans le cas des liaisons  $\sigma$  compte tenu du fort recouvrement axial, l'écart énergétique entre les deux niveaux d'énergies des liaisons liantes ( $\sigma$ ) et anti-liantes ( $\sigma^*$ ) est très important et ne correspond pas à des niveaux d'énergie permettant la conduction.

Au contraire, du fait du moins bon recouvrement latéral, l'écart énergétique entre les orbitales  $\pi$  et  $\pi^*$  est plus faible. Ainsi les composés possédant ce type de liaisons

possèdent des bandes interdites plus réduites et entrent dans la classe des semi-conducteurs. A l'état non dopé les polymères conducteurs présentent une bande d'énergie de l'ordre de 1 à 4eV et des conductivités variant de  $10^{-10}$  à  $10^{-16}$  S.cm<sup>-1</sup> (Figure I.7).

L'association de plusieurs liaisons au sein d'une molécule va former un système d'orbitale  $\pi$  délocalisée qui provient du recouvrement le long de la chaîne des orbitales  $p_z$  des atomes de carbone. Nous avons, ainsi, vu comment, les électrons  $\pi$  peuvent occuper dans une molécule différents niveaux d'énergie. De ce fait, il est possible de mettre en évidence la notion de bandes d'énergie dans des solides organiques.



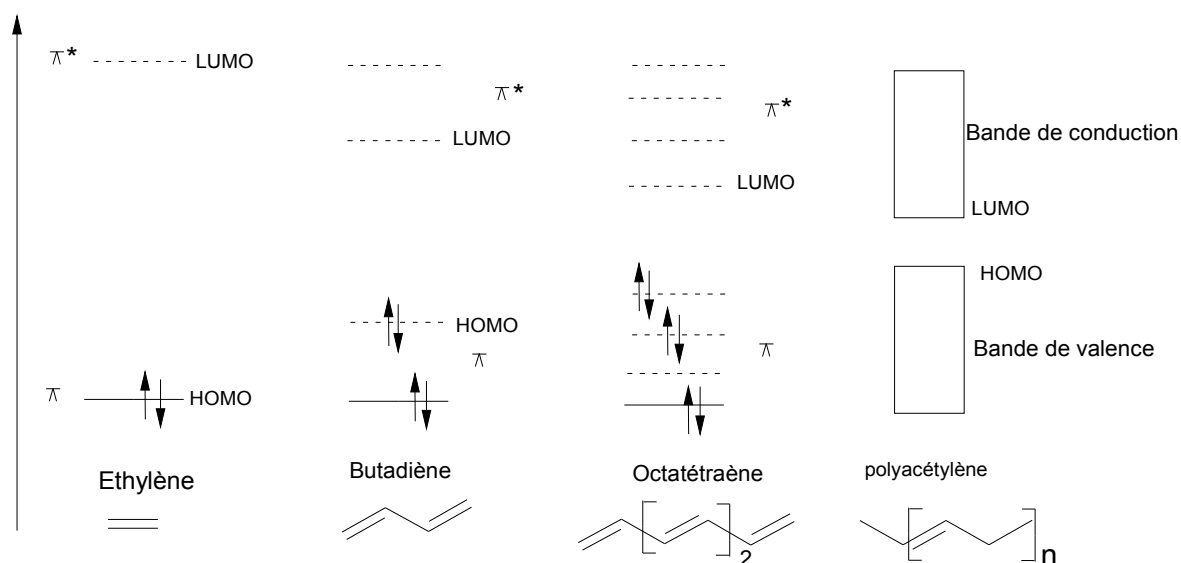
**Figure I.7** — Schéma de bandes d'énergie d'un semi-conducteur organique avec  $\chi$  l'affinité électronique,  $\Phi$  le travail de sortie et  $I_p$  le potentiel d'ionisation [8]

#### I.4.2. Structure de bandes

Si une macromolécule est constituée de  $2N$  atomes, on obtient  $N$  niveaux liants et  $N$  niveaux anti liants. Les  $2N$  électrons (électrons  $\pi$  dans les orbitales  $\pi$ ) vont se loger dans les  $N$  orbitales  $\pi$  liantes. Ainsi, les différents niveaux d'énergie des liaisons  $\pi$  liantes et  $\pi^*$  anti liantes de chaque molécule constituant la macromolécule vont former des niveaux d'énergie propres à la macromolécule.

Par ailleurs, comme cela a été démontré [9] dans le cas de macromolécules où la chaîne est de longueur finie, les niveaux d'énergie au sein de la bande HOMO ou LUMO sont discrets mais d'autant plus proches que le nombre d'atomes constituant la molécule est grand. De plus, l'augmentation du nombre de niveaux d'énergie contribue à la diminution de la largeur de bande entre le niveau LUMO et HOMO de la macromolécule, en diminuant l'écart énergétique entre les liaisons  $\pi$  liantes ou  $\pi^*$  anti liantes de chaque molécule.

On peut ainsi considérer que dans un matériau organique chaque molécule est séparée des suivantes par un niveau d'énergie. Ainsi, le chevauchement des niveaux d'énergie LUMO entre eux d'une part, et les niveaux d'énergie HOMO entre eux d'autre part (Figure I.8), sur l'ensemble du squelette de la molécule laisse naître la notion de bande. Tout se passe comme si les porteurs appartenaient à une bande d'énergie et non pas à une seule orbitale moléculaire.

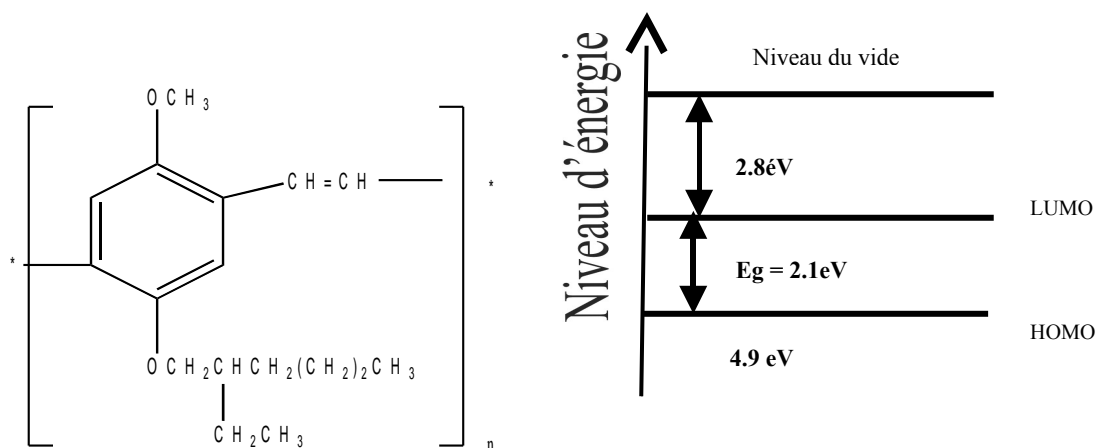


**Figure I.8** — Diagramme des orbitales moléculaires  $\pi$ . Evolution du diagramme des bandes en fonction de la longueur de la chaîne [8]

#### I.4.3. Les types de matériaux semi-conducteurs organiques.

Tous les matériaux organiques sont des solides moléculaires dans le sens qu'ils sont formés par l'assemblage de molécules. Les liaisons entre molécules généralement assez faibles (forces de Van der Waals) et surtout les faibles intégrales de transfert électronique entre unités moléculaires permettent aux molécules de garder leurs propriétés individuelles qu'elles ont dans la phase gazeuse. On distingue généralement plusieurs types de matériaux

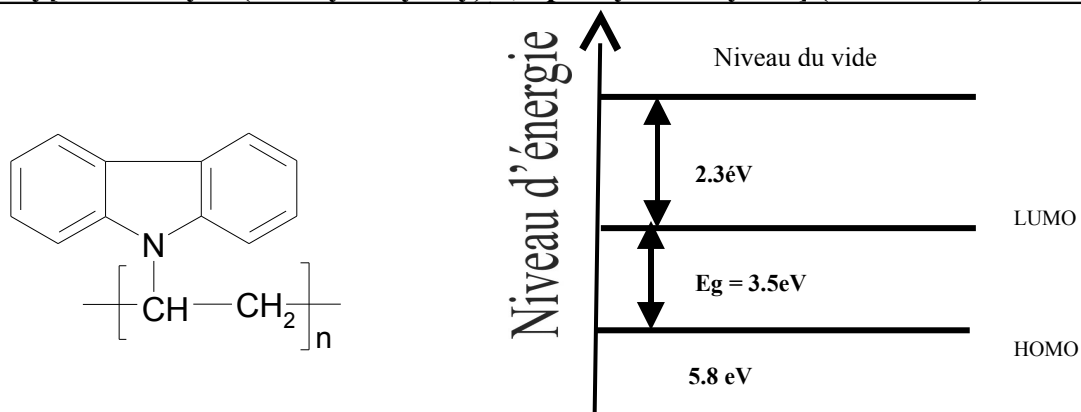
moléculaires qui peuvent avoir des propriétés de transport très différentes. Des molécules comme les acènes (formés de 2, 3, 4, ou 5 cycles de benzène) forment plus facilement des cristaux par sublimation sous vide ou par transfert en phase gazeuse. D'autres molécules forment plus facilement des solides moléculaires amorphes comme celles représentés dans les Figures I.9 et I.10. Les polymères avec leurs longues chaînes de carbone peuvent être déposés en films minces à partir de solutions et sont le plus souvent amorphes.




---

**Poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV)**

---

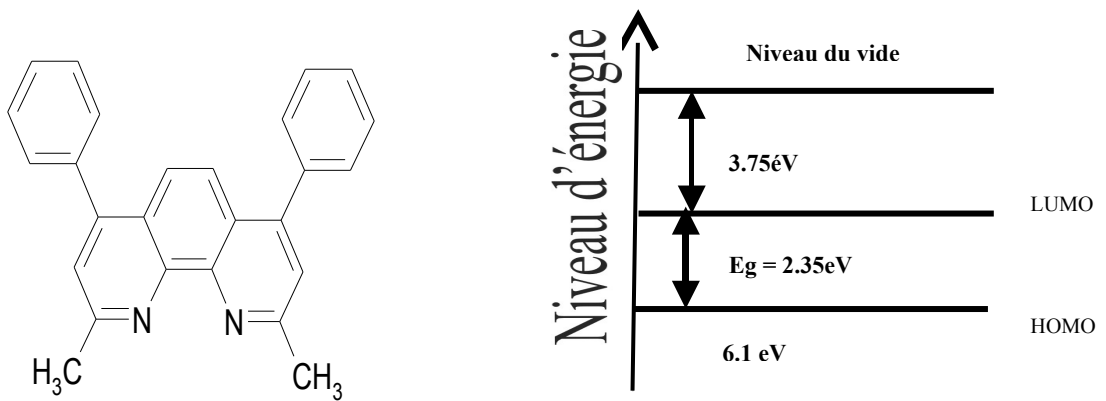



---

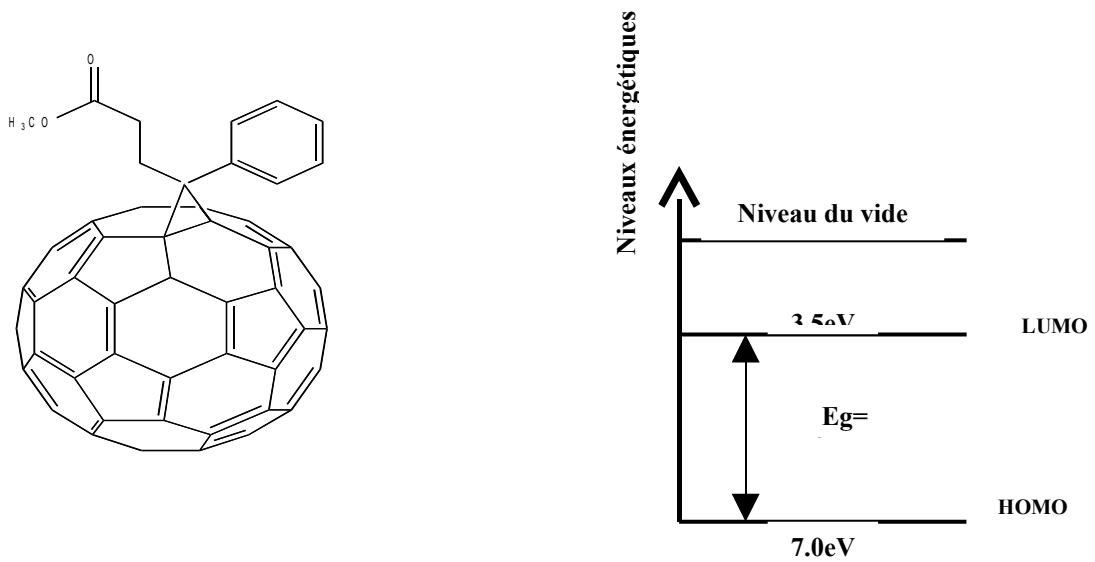
**Poly (N - vinylcarbazol ( PVK )**

---

**Figure I.9** — Exemples de matériaux organiques semi-conducteurs de forte masse moléculaire (polymère)



**Bathocuproine (BCP)**



**Phenyl-C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester (PCBM)**

**Figure I.10** — Exemples de matériaux organiques semi-conducteurs de faible masse moléculaire

## I.5 Conclusion

La différence entre un semi-conducteur organique et inorganique réside principalement dans la très faible mobilité des porteurs de charge attribuée au premier. En effet, cette mobilité peut atteindre au maximum 1 à 10  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , si on se place dans des conditions optimales de fabrication, alors que dans les semi-conducteurs inorganiques, elle est de l'ordre de  $10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Ces différences sont liées aux faits suivants :

- Les atomes des semi-conducteurs inorganiques sont liés les uns aux autres par de très fortes liaisons covalentes, contrairement à celles des semi-conducteurs organiques qui ont des faibles interactions intermoléculaires de type Van Der Waals ou des liaisons hydrogènes.

- Le processus de transport de charges est approprié aux deux types de matériaux.

## I.6 Références Bibliographiques

- [1] O. Guillermet, Étude de films ultra-minces de PTCDI et Pd(Pc) déposés sur les surfaces Pt(001), Pt(111) et Au(001) : application à l'hétérostructure métal/PTCDI/Pd(Pc)/métal, Thèse à l'université Aix-Marseille II (2006).
- [2] P. Grécias, J. P. Migeon, Chimie 1 Science physiques Bio-Veg , quatrième édition, Paris, Technique et Documentation (Lavoisier), p579. (1995).
- [3] P. Destuel, I. Seguy, P. Jolinat, G. Ablart, Energie de demain :les nouvelles avancées des cellules photovoltaïques, Université de Toulouse, France,( 2006).
- [4] C. Kittel, Physique de l'état solide. Dunod, (1998).
- [5] H. Mattieu, Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques. Masson (1998).
- [6] W. P. Su, J. R. Schreiffer, et A. J. Heeger, Solitons in Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.*, 42, 25, 1698-1701 (1979).
- [7] J .Tauc, R. Grigorovici et A .Vancu, Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Phys. Status Solidi*, 15, 627-637 (1966).
- [8] J. Ballet Contribution a la réalisation de composants électroniques organiques a base de poly (3-Octylthiophène), Thèse à l'université de Toulouse, France. (2006).
- [9] A. Moliton, Optoélectronique moléculaire et polymère : des concepts aux composants, Springer, (2003).

# Chapitre II

## Propriétés fondamentales des cellules photovoltaïques organiques.

### II.1 Introduction

Nous allons développer au cours de ce chapitre la progression des travaux concernant la transformation d'énergie solaire en énergie électrique que nous pouvons utiliser selon nos besoins.

Aussi nous paraît-il nécessaire dans un premier temps de présenter cette source originelle d'énergie inépuisable, qu'est le Soleil.

Ensuite une partie consacrée à un bref historique, permet de situer la position des cellules solaires par rapport aux autres systèmes de production d'énergie électrique. Elle est suivie d'un paragraphe dans lequel est donnée la définition de l'effet photovoltaïque et des paramètres photovoltaïques. Le troisième paragraphe s'intéresse plus particulièrement aux structures des cellules photovoltaïques organiques, à leurs avantages et à leurs principes de fonctionnement. Enfin le dernier paragraphe indique les meilleurs résultats qui ont marqué la courte histoire des cellules photovoltaïques organiques.

### II.2 Le soleil

#### II.2.1 Caractéristiques générales [1,2]

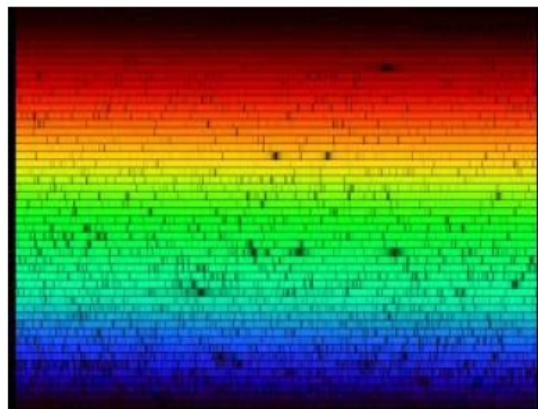
Le Soleil est une « petite » étoile, une boule de gaz, dont le diamètre est de 1 391 000 km, et qui est placée à 150 000 000 km de la terre. Cette distance est si grande que sa lumière



nous parvient 8 minutes après avoir été émise. Il représente 99,867 % de la masse totale du système solaire, c'est-à-dire que l'ensemble de toutes les planètes et comètes ne représente que le millième du Soleil. Il a déjà effectué 20 tours de la Galaxie en traversant des densités variables de poussières qui interceptent une partie du rayonnement qu'il nous envoie. Cela a certainement dû avoir des conséquences sur le climat terrestre.

Bien que sa lumière soit 600 000 fois plus élevée que celle de la Lune (son miroir), il n'est visible qu'à une distance de 60 al (année-lumière). Notre Soleil est donc une énorme boule de gaz composée de 70% d'hydrogène et de 28% d'hélium, les 2% restants représentent la plupart des autres atomes présents dans l'univers.

Il ne faut pas oublier non plus que les étoiles sont les usines qui créent tous les matériaux existant dans l'univers, à partir de l'hydrogène. Plus de 60 entités chimiques furent identifiées, tel OH (radical hydroxyle), CH (radical méthylique) et aussi des éléments : titane, plomb, mercure, chlore, silicium, cuivre, calcium, indium, antimoine, zirconium, rhodium, etc... Outre les atomes, l'analyse du spectre solaire a permis de découvrir des molécules complexes (Figure II.1).



**Figure II.1** — Spectre solaire haute résolution [3]

Il n'a pas de surface à proprement parler, mais sa température de radiation, si on assimile le soleil à un corps noir, est de 5 700 K selon la loi de Stephan. C'est le zéro absolu, l'agitation moléculaire est stoppée, ce qui lui donne sa couleur jaune. La couleur est en relation directe avec la longueur d'onde, laquelle est liée à la température.

Ainsi en analysant la couleur, nous pouvons obtenir facilement sa température de radiation.

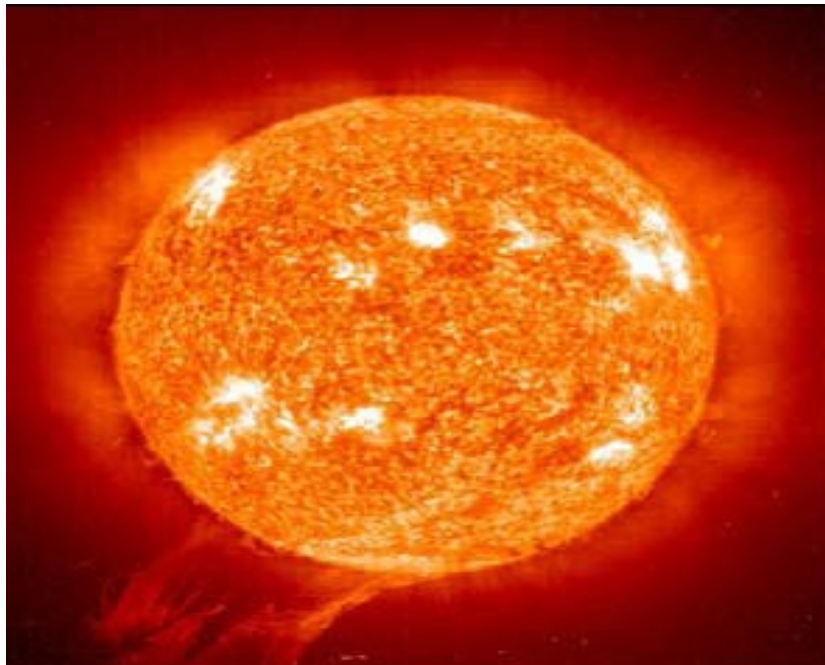
Au centre, il règne une pression 220 millions de fois plus grande que la pression atmosphérique de la terre.

### II.2.2 Energie produite

C'est une gigantesque bombe thermonucléaire dont la puissance, émise sous forme de photons, représente un chiffre considérable:  $3,82 \cdot 10^{26}$  Watts. C'est le résultat de la combustion de 596 millions de tonnes par seconde d'hydrogène convertis en 592 millions de tonnes par seconde d'hélium. La perte, 4 millions de tonnes/seconde, se traduit sous forme de rayonnement gamma. Chaque  $\text{cm}^2$  de sa surface émet une énergie de 6 kilowatts. Mais il n'arrive sur terre que 5 milliardièmes ( $5 \cdot 10^{-9}$ ) de cette puissance.

Cette pile thermonucléaire fonctionne grâce à la transformation de 4 noyaux d'atomes d'hydrogène qui fusionnent pour fournir 1 noyau d'atome d'hélium avec la libération d'une énergie de 25 000 mégawatts par gramme et par seconde.

Cette énergie provient du centre. La pression comprime les noyaux d'hydrogène et permet ainsi la fusion et un gramme d'hydrogène libère 140 milliards de calories.



**Figure II.2** — Photographie de la surface du soleil.

Le transfert d'énergie du centre vers la surface s'effectue par rayonnement et par convection. La zone de convection est limitée par la photosphère, épaisse de 200 km, et

appelée ainsi parce que presque la totalité du rayonnement visible provient d'elle. Elle a une apparence granuleuse [4], provoquée par la turbulence de la partie supérieure de la zone de convection. (Figure II.2).

Cette pression empêche les photons d'atteindre la surface dès leur création. Ainsi, ils mettent 2 millions d'années pour sortir des profondeurs du Soleil, tandis qu'il leur faut 8 minutes pour arriver sur Terre. Quant aux neutrinos, fabriqués en même temps, ils sortent instantanément. Absolument rien, n'est capable de les arrêter.

Par conséquent, il est très difficile de les étudier. Ainsi, la recherche des neutrinos nous renseigne sur la lumière qui sortira dans 2 millions d'années du Soleil. Aujourd'hui, le taux est inférieur à ce que l'on attendait.

Cela peut signifier que dans 2 millions d'années, la température sera plus basse avec des conséquences très importantes sur l'environnement terrestre.

### II.2.3 Constantes d'illumination

L'intensité lumineuse issue du soleil normalement incidente sur la surface de la terre est appelée la constante solaire. Cette constante est approximativement d'une valeur de 1,4 kW/m<sup>2</sup> au-dessus de la couche atmosphérique et est réduite sur terre à 1 kW/m<sup>2</sup> par réflexion et absorption des particules présentes dans la couche atmosphérique.

Cette perte est appelée la « masse d'air » (AM). La désignation AM0 correspond à une masse d'air nulle pour la lumière arrivant au-dessus de notre atmosphère à incidence normale.

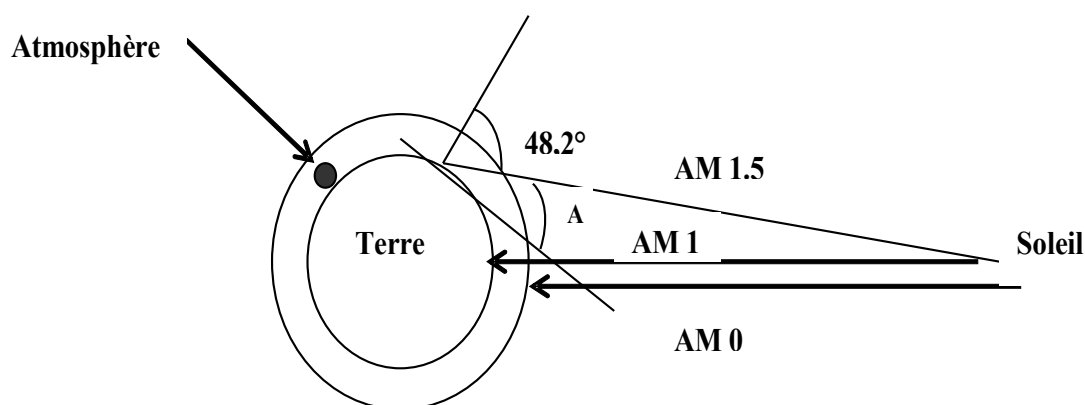


Figure II.3 — différentes constantes d'illumination.

Le titre AM1 correspond lui à une même lumière arrivant à la surface terrestre. L'appellation AM1.5 désigne la masse d'air rencontrée pour la lumière arrivant à

48.2° sur la surface de la terre, soit une lumière plus faible du fait que l'épaisseur de la couche atmosphérique traversée est plus grande (Figure II.3).

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

$$m \approx \frac{1}{\sin(A)} \dots\dots (II.1)$$

$A$ , étant l'angle entre l'incidence des rayons lumineux et l'horizontale à la terre.

Pour une uniformisation du précepte solaire et des résultats mondiaux, l'industrie photovoltaïque associée à l'American Society for Testing and Materials (ASTM), la recherche gouvernementale et les différents laboratoires, ont développé et défini 2 uniques distributions d'irradiation du spectre solaire standard.

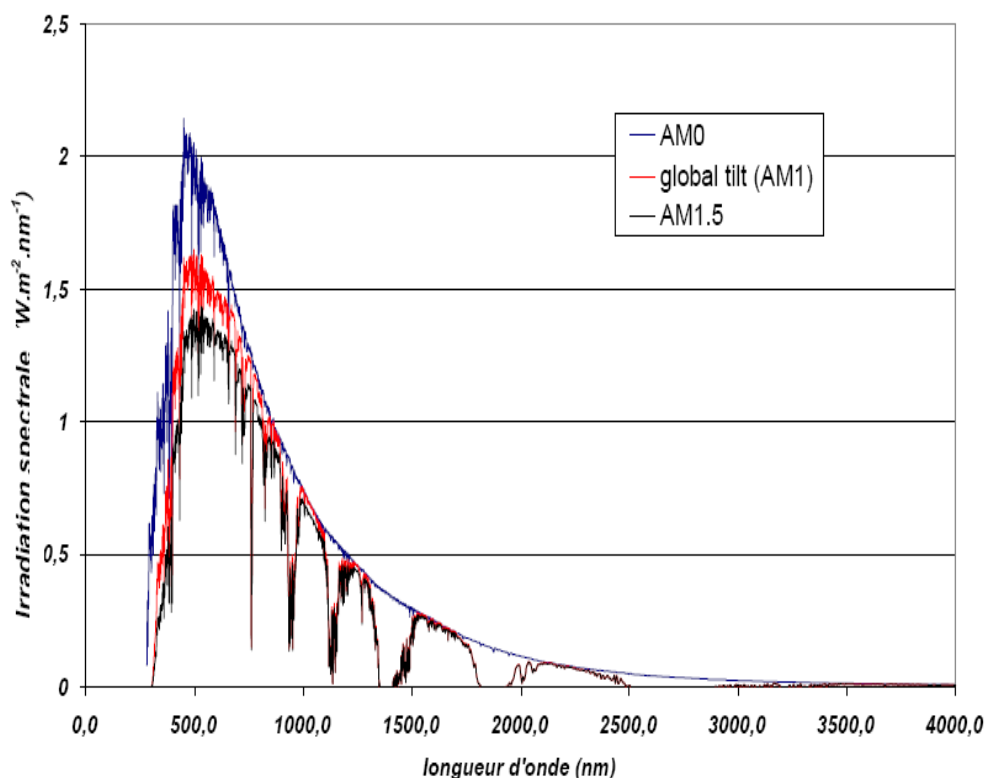


Figure II.4 — Référence ASTM 173-03 : Spectres extraterrestre (AM0), terrestre AM1 et AM1.5.

Ces 2 distributions définissent un spectre solaire normal direct et un spectre total (global, hémisphérique, dans un angle solide de  $2\pi$  stéradians de la surface illuminée).

Le spectre normal direct est la composante directe contribuant au spectre global total (hémisphérique). Ces spectres de définition AM1.5 sont référencés dans un document ASTM G-173-03 [5].

Le spectre ASTM G173 représente l'irradiation du spectre solaire terrestre sur une surface orientée spécifiquement sous une unique condition atmosphérique. Cette surface réceptrice est le plan incliné à  $37^\circ$  vers l'équateur, faisant face au soleil. La normale au plan pointe vers le soleil, à une élévation de  $48,81^\circ$  au dessus de l'horizon.

Les conditions atmosphériques représentent une moyenne de 48 états contigus des U.S.A. sur une période d'un an. Ces conditions spécifiques tiennent compte du standard atmosphérique U.S. 1976 [6], de la masse d'air absolue de 1,5 (angle du soleil au zénith de  $48,19^\circ$ ), des différentes colonnes gazeuses et de la réflectivité (Surface spectral albedo of light soil [7]).

Les spectres standards sont modélisés en utilisant SMART32 (version 2.9.2) Simple Model for Atmospheric Transmission of Sunshine de Gueymard [8].

L'AM0, ou spectre extraterrestre, utilisé pour générer le spectre de référence terrestre a été développé par Gueymard [9]. En 2000, l'American Society for Testing and Materials développa un spectre de référence AM0 (ASTM E-490) pour l'usage de la communauté de l'aérospatial. Ce spectre ASTM E490 est basé sur les données recueillies par des satellites, des missions spatiales, des avions à haute altitude, des télescopes terrestres et des modélisations. L'intégrale du spectre est conforme à la valeur de la constante solaire acceptée par la communauté spatiale de  $1366,1 \text{ W/m}^2$ .

### I.3 Historique sur l'effet photovoltaïque

L'effet photovoltaïque a été découvert en 1839 par Antoine Becquerel [10], il consiste à transformer l'énergie lumineuse en électricité. Par la mise en œuvre de matériaux semi-conducteurs, il utilise les photons pour créer des paires électron-trou dans le volume des matériaux. Ainsi apparaît une différence de potentiel entre les bornes de la cellule. En circuit fermé, celle-ci génère un courant électrique continu.

La première cellule solaire au silicium, avec un rendement énergétique de 6 %, a été fabriquée qu'en 1954 aux Laboratoires Bell aux États-Unis [11], au moment où l'industrie spatiale cherchait des solutions pour alimenter en énergie les satellites artificiels. Le premier à utiliser cette technologie fut Vanguard-1 en avril 1958.

Les applications terrestres ont commencé dès les années 1970 avec tout d'abord la construction de « Solar One », une maison alimentée par un système solaire hybride thermique-photovoltaïque (Université de Delaware – 1973). Le vol sur 262 km du premier avion solaire, le « Solar Challenger », de Paris jusqu'en Angleterre a ensuite été suivi par la démonstration, en 1983, d'une voiture pilotée par Hans Tholstrup, la « Quiet Achiever », qui parcourut en 20 jours les 4 000 km séparant Perth et Sydney en Australie.

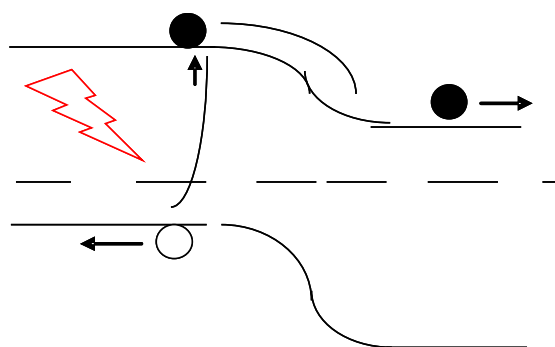
Si l'effet photovoltaïque a été observé dans les matériaux organiques depuis plus de 30 ans, les premières cellules présentaient des rendements de conversion en énergie très faibles, de l'ordre de  $10^{-5}$  %.

Dès 1978, les études de recherche prévoyaient que les valeurs de rendement  $\eta$  pourraient dépasser les 1 % [12], mais ce n'est qu'en 1986 que ce rendement a été atteint 0,95 % [13]. Pendant les années qui suivirent, cette valeur a parfois été reproduite avec des matériaux différents [14], mais elle n'a jamais été améliorée. Ce n'est que depuis le début du XXI<sup>e</sup> siècle que le rendement a recommencé à croître, atteignant 2,5 % [15 - 17].

Actuellement, les chercheurs de Siemens [18] en Allemagne ont réalisé des cellules photovoltaïques avec des rendements dépassant les 5 %. Cette valeur reste encore faible si elles sont comparées à celles qui ont été obtenues en laboratoire avec des cellules en silicium monocristallin (24,7 %) [19], multi cristallin (19,8 %) et amorphe (12,7 %).

## II .4 L'effet photovoltaïque

L'effet photovoltaïque utilisé dans les cellules solaires permet de convertir directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité par le biais de la production et du transport, dans un matériau semi-conducteur, de charges électriques positives et négatives sous l'effet de la lumière.



**Figure II.5** — Effet photovoltaïque.

Le composant utilisé pour obtenir cet effet comporte deux parties, l'une présentant un excès d'électrons et l'autre un déficit en électrons, dites respectivement dopée de type  $n$  et dopée de type  $p$ . Lorsque la première est mise en contact avec la seconde, les électrons en excès dans le matériau  $n$  diffusent dans le matériau  $p$ . La zone initialement dopée  $n$  devient chargée positivement, et la zone initialement dopée  $p$  chargée négativement. Il se crée donc entre elles un champ électrique qui tend à repousser les électrons dans la zone  $n$  et les trous vers la zone  $p$ .

Une jonction (dite  $p-n$ ) a été formée. En ajoutant des contacts métalliques sur les zones  $n$  et  $p$ , une diode est obtenue. Lorsque la jonction est éclairée, les photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite communiquent leur énergie aux atomes, chacun fait passer un électron de la bande de valence dans la bande de conduction et laisse ainsi un trou capable de se mouvoir, engendrant une paire électron-trou. Si une charge est placée aux bornes de la cellule, les électrons de la zone  $n$  rejoignent les trous de la zone  $p$  via la connexion extérieure, donnant naissance à une différence de potentiel: le courant électrique circule (Figure II. 5).

L'effet repose donc à la base sur les propriétés semi-conductrices du matériau et son dopage afin d'en améliorer la conductivité.

Entre l'étape initiale où la lumière pénètre dans un convertisseur photovoltaïque organique et l'étape finale où des électrons sont collectés sur les électrodes, plusieurs processus physiques agissent successivement qui déterminent l'efficacité de la photo conversion. La faiblesse des rendements actuels se comprend par la description de ces mécanismes.

### II.4.1 Absorption des photons – création d'excitons

L'absorption de photons dans un solide se traduit par l'apport d'énergie aux électrons du niveau HOMO. La transition vers le niveau LUMO entraîne l'apparition d'un *trou* qui reste lié à l'électron par interaction électrostatique mutuelle.

Le couple électron-trou, électriquement neutre, est alors appelée exciton. Lorsque les deux charges sont localisées sur la même molécule ou sur la même unité monomérique, il est appelé exciton de Frenkel ; au contraire si la distance entre l'électron et le trou correspond à plusieurs unités monomériques, c'est un exciton de type Wannier.

Dans les matériaux inorganiques, la valeur de l'énergie de liaison est très faible (14,7 meV pour le silicium) et l'énergie thermique est suffisante, à température ambiante, pour séparer les deux charges liées. Il n'en est pas de même dans les matériaux organiques puisque les valeurs de  $E_{L,ex}$  sont de l'ordre de plusieurs centaines de meV.

Il en résulte une difficulté à dissocier les charges qui restent liées à température ambiante. La présence d'un champ électrique local, mesurable par électroabsorption [20], est requise pour que s'exerce une force capable de surpasser l'attraction coulombienne.

La durée de vie d'un exciton  $t_{ex}$  est de quelques nanosecondes (22 ns pour le tris(8-hydroxyquinoline) d'aluminium – Alq<sub>3</sub> [21] ). Faute de dissociation, l'électron rejoint le niveau HOMO en cédant son énergie de manière radiative (photoluminescence) ou non-radiative (chaleur).

### II.4.2 Diffusion des excitons

Les excitons peuvent diffuser à travers le solide en transportant leur énergie d'excitation sur une distance  $L_D$  plus ou moins grande selon le matériau considéré. Si la valeur de  $L_D$  peut atteindre 4  $\mu\text{m}$  dans certains matériaux inorganiques présentant des configurations particulières [22], elle est beaucoup plus courte dans les organiques : de l'ordre de 10 nm pour les polymères conjugués, 12 nm pour Alq<sub>3</sub> [23] , la plus grande valeur publiée étant de 225 nm avec des molécules discotiques régulièrement organisées en colonne [24].

Pour provoquer la séparation des charges électriques, il est nécessaire que les excitons puissent rejoindre un site sur lequel le champ électrique est suffisamment élevé. Dans une



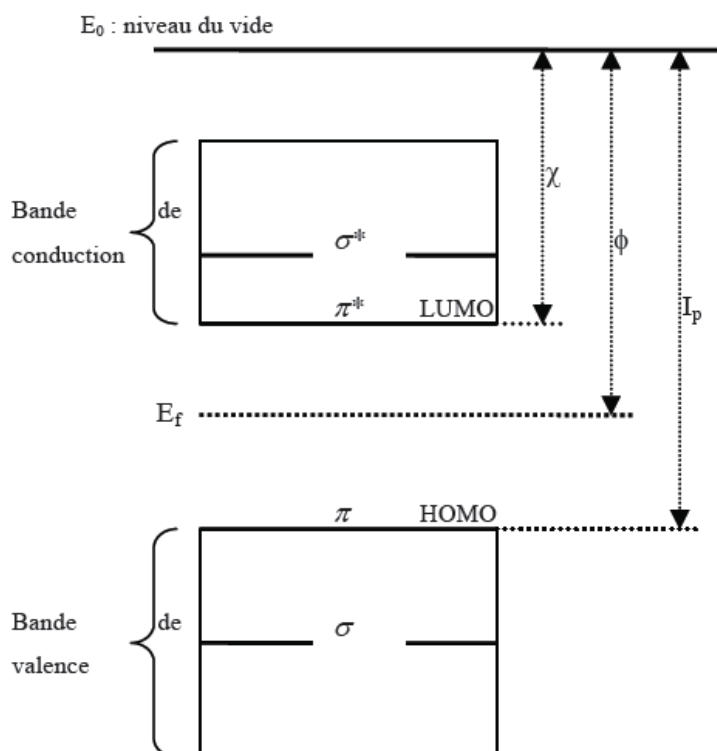
structure mettant en œuvre deux matériaux superposés de type donneur et accepteur, ils doivent être générés dans une « zone active », située à cheval sur la jonction, dont les épaisseurs de chaque côté de l'interface sont égales à  $L_{Dd}$  et  $L_{Da}$ .

### I.4.3 Dissociation des excitons

Les conditions de dissociation peuvent être exprimées à partir du diagramme énergétique des matériaux mis en œuvre dans les cellules photovoltaïques. La figure II.7 représente la jonction de type donneur – accepteur.

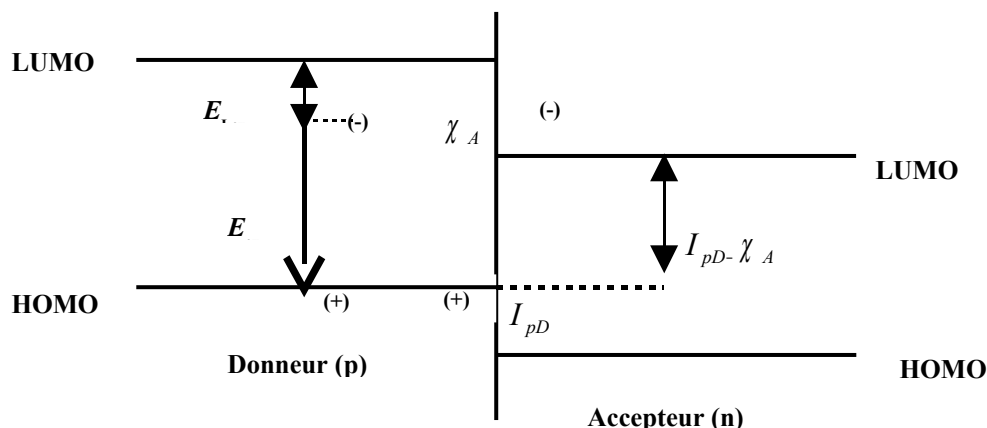
La lumière est absorbée par les deux matériaux et des excitons sont créés des deux côtés de la jonction. Ceux qui apparaissent du côté donneur ont une énergie  $E_{ex}$  qui est inférieure à la différence entre l'énergie du LUMO et celle du HOMO d'une valeur égale à l'énergie de liaison  $E_{Lex}$  :

$$E_{ex} = E_{LUMO} - E_{HOMO} - E_{Lex} \quad (\text{II.2})$$



**Figure II.6** — Schéma de bandes d'énergie d'un semi-conducteur organique avec  $\chi$  l'affinité électronique,  $\Phi$  le travail de sortie et  $I_p$  le potentiel d'ionisation

Après dissociation, l'électron passe dans l'accepteur tandis que le trou reste dans le donneur. L'énergie de l'ensemble [électron + trou] dissocié est égale à la différence entre les niveaux énergétiques de chaque charge, c'est-à-dire  $I_{pD} - \chi_A$ .



**Figure II.7** — Les conditions de dissociation des excitons :  $E_{ex} > I_{pD} - \chi_A$

Pour que la dissociation puisse se produire, elle ne doit pas consommer d'énergie, donc  $E_{ex}$  doit être supérieure à  $I_{pD} - \chi_A$ . Un raisonnement analogue montre que la même condition prévaut pour les excitons générés du côté accepteur de la jonction.

Pour obtenir une dissociation des excitons efficace, il est donc indispensable de contrôler les niveaux énergétiques des matériaux (figure II.6).

#### II.4.4 Transport des charges jusqu'aux électrodes

La dernière étape de la conversion photovoltaïque consiste à ramener les charges électriques vers les électrodes. Les propriétés de transport des matériaux organiques ont été discutées par de nombreux auteurs [25]. Pour que cette diffusion soit aisée, les matériaux organiques doivent posséder des mobilités de trous  $\mu_h$  et d'électrons  $\mu_e$  les plus grandes possible. Or, ces matériaux sont plus connus pour leurs propriétés isolantes.

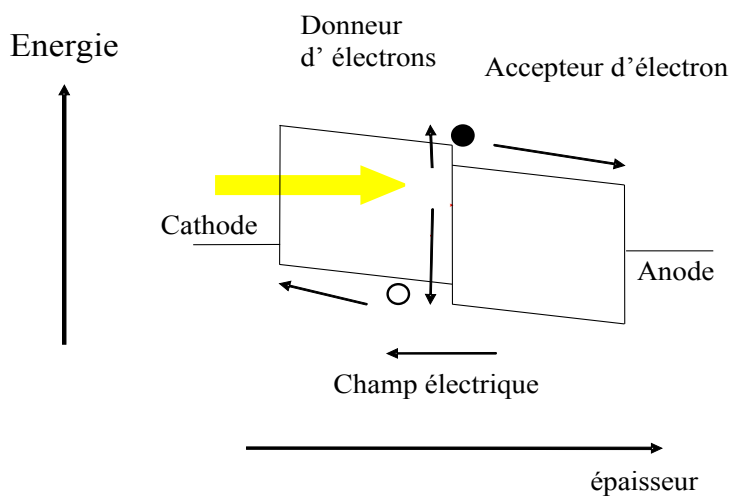
La mobilité des porteurs dans les couches organiques est affectée par la recombinaison des charges et les interactions avec les atomes et les charges du milieu. La différence entre les

travaux de sortie des électrodes permettant la collection des porteurs de charge sur leurs électrodes respectives (électrons sur la cathode et les trous sur l'anode).

De manière générale, le transport des charges électriques est amélioré lorsque l'ordre moléculaire augmente (il dépend fortement des conditions de dépôt), mais également par la purification des matériaux [26]. Les impuretés (oxygène par exemple) agissent comme des pièges qui diminuent fortement les mobilités.

## II.5 Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique

Lorsqu'un photon pénètre dans la couche de donneur d'électrons via de l'oxyde transparent conducteur (anode), il y a formation d'un exciton [27]. Cet exciton est une paire électron-trou liée par une énergie dite excitonique. Le champ électrique dû à la jonction « donneur/accepteur » permet de dissocier cette paire électron-trou. L'électron est alors conduit vers la cathode et le trou vers l'anode sous l'effet de ce champ électrique (Figure II.8).

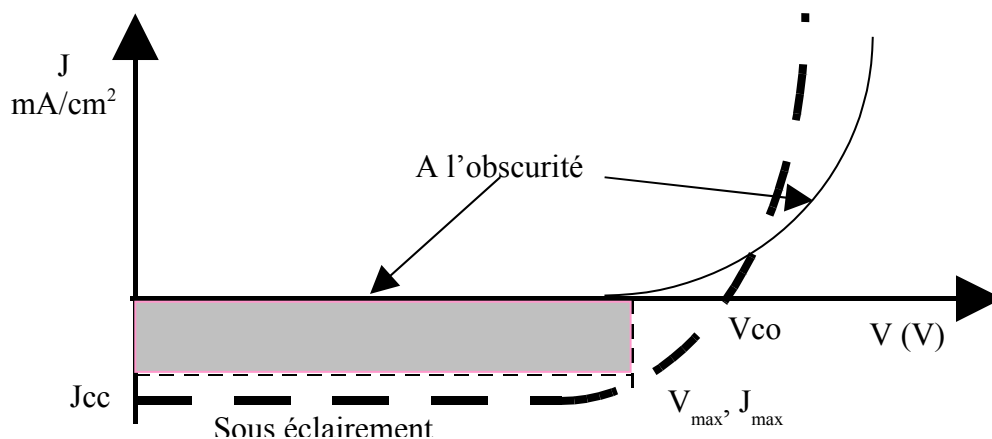


**Figure II.8** — Principe de fonctionnement d'une photopile organique à jonction donneur/accepteur sans champs externe appliqué.

### II.5.1 Paramètres caractéristiques des cellules solaires organiques

Les premiers paramètres apparaissant sur la caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque sont le courant de court circuit,  $I_{CC}$ , la tension à circuit ouvert,  $V_{oc}$ , et le facteur de forme, FF, du composant (Figure II. 9). Chacune de ces grandeurs permet de

comparer des cellules différentes, éclairées dans des conditions identiques. Les caractéristiques courant- tension sont utilisées pour déterminer ces paramètres [28].



**Figure II. 9** — Caractéristique  $I = f(V)$  d'une cellule photovoltaïque.

### II.5.1.1. Courant de court-circuit, $I_{CC}$

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

### II.5.1.2 Tension à circuit ouvert, $V_{OC}$

La tension à circuit ouvert est obtenue quand le courant qui traverse la cellule est nul. Elle dépend du niveau d'énergie et de la résistance shunt. Elle décroît avec la température et varie peu avec l'intensité lumineuse.

### II.5.1.3 Facteur de forme, FF

La puissance fournie au circuit extérieur par une cellule photovoltaïque sous éclairage dépend de la résistance de charge (résistance externe placée aux bornes de la cellule).

Cette puissance est maximale (notée  $P_{\max}$ ) pour un point de fonctionnement  $P_M$  ( $I_{\max}$ ,  $V_{\max}$ ) de la courbe courant-tension (courants compris entre 0 et  $I_{CC}$  et tension comprise entre 0 et  $V_{OC}$  (Figure. II. 9).

Ce point  $P_{\max}$  est obtenu en modifiant la valeur de la résistance externe, quand l'aire du rectangle défini par les axes  $Ox$ ,  $Oy$  et les droites  $x = I_{\max}$  et  $y = V_{\max}$  passe par un maximum.

Le nom "facteur de forme « (fill factor) » ou « facteur » de remplissage dérive de la représentation graphique (Figure II. 9), Il est défini par la relation suivante:

$$FF = \frac{P_{\max}}{V_{OC} \times J_{SC}} = \frac{V_m \times J_m}{V_{OC} \times J_{SC}} \dots\dots (II.3)$$

$J_{SC}$  est la densité de courant la plus importante que l'on puisse obtenir avec une cellule solaire. Il augmente généralement avec l'intensité d'illumination et dépend de la surface éclairée, de la longueur d'onde  $\lambda$  du rayonnement incident, de la mobilité des porteurs et de la température. La tension à circuit ouvert  $V_{oc}$  est fixée par différents paramètres étroitement liés à la nature de la cellule.

$J_m$  et  $V_m$  représentent la densité et la tension du point de fonctionnement qui permet d'extraire le maximum de puissance ( $P_{\max}$ ) de la cellule.

Plus la valeur de FF est grande, plus la caractéristique  $I = f(V)$  ressemble à celle d'une source idéale.

Dans le cas limite  $FF = 1$ , la puissance extraite de la cellule est maximale.

#### II.5.1.5 Le rendement de conversion en puissance ( $\eta$ ).

Le rendement ( $\eta$ ) des cellules PV désigne le rendement de conversion en puissance. Il est défini par le rapport de la puissance maximale (par unité de surface) pouvant être générée sur la puissance initiale reçue par unité de surface :

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{in}} = \frac{FF \times J_{CC} \times V_{OC}}{P_{in}} \quad (\text{II.4})$$

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{in}} \quad \text{Avec } P_{in} = 0.1 \text{ W/cm}^2$$

Donc,

$$\eta = \frac{FF \times V_{OC} \times J_{SC}}{0.1} \quad (\text{II.5})$$

L'efficacité maximale de conversion d'une cellule n'a de signification que pour une distribution spectrale et une intensité donnée. L'irradiation standard la plus communément utilisée correspond à un nombre de masse d'air AM1.5, d'où la valeur 0.1 W/cm<sup>2</sup> pour P<sub>in</sub> [29].

### II.5.2. Caractéristique I (V)

Le tracé de la variation de la densité de courant en fonction de la tension d'une cellule photovoltaïque, dans l'obscurité et sous illumination permet d'accéder à un bon nombre de paramètres physiques caractéristiques du composant.

Une caractéristique  $J = f(V)$  d'une photopile est présentée sur la figure II.9. A l'obscurité, le produit  $J \times V$  est toujours positif car la cellule photovoltaïque ne produit pas d'énergie [30].

Par contre, sous éclairage, il existe une région où ce produit est négatif puisque la cellule photovoltaïque convertit de l'énergie lumineuse en énergie électrique.

### II.5.3 Circuit électrique équivalent

Le schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque sous éclairage est présenté sur la figure. II 10.

Dans la réalité le schéma équivalent doit inclure une résistance série R<sub>s</sub>, issue de la résistance des contacts et de celle du volume du semi-conducteur, et une résistance parallèle R<sub>sh</sub> dite résistance shunt. Celle-ci est liée aux l'imperfection du contact redresseur.

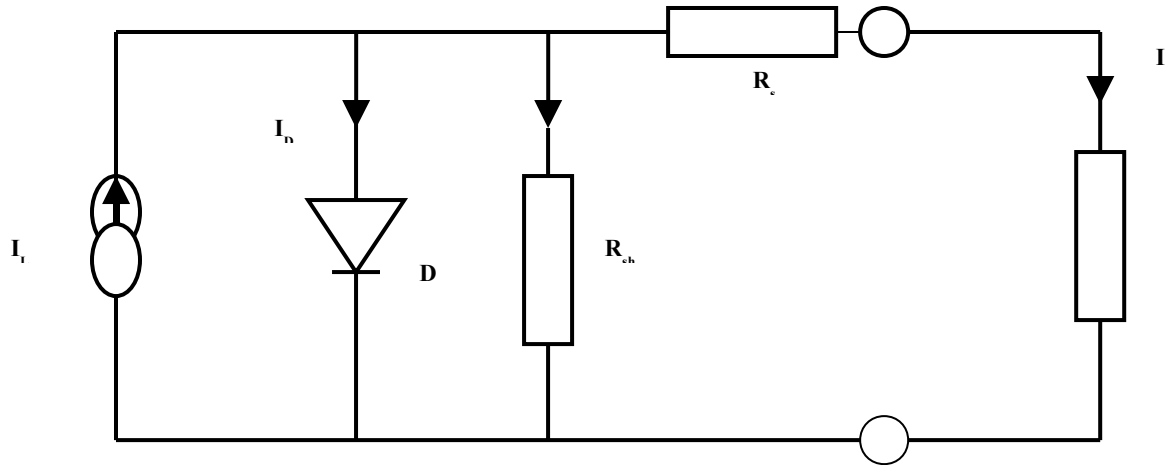


Figure II. 10 — Schéma du Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque

La source de courant  $I_L$  produit un courant résultant de la dissociation des excitons. Ce courant ne tient pas compte des recombinaisons des charges.

Les résistances  $R_s$  et  $R_{sh}$  permettent respectivement de prendre en compte les courants de fuites et les pertes ohmiques au niveau des électrodes et du matériau organique.

Sous illumination la cellule solaire génère un courant  $I$  qui est proportionnel au nombre d'excitons dissociés par seconde.

Lorsque la résistance de charge est infinie, la cellule photovoltaïque est en circuit ouvert et son point de fonctionnement est à l'intersection entre la courbe et l'axe des abscisses ( $V_{oc}, 0$ ). On mesure la tension de circuit ouvert  $V_{oc}$ .

Lorsque la résistance de charge est nulle, la cellule photovoltaïque est en court-circuit et le point de fonctionnement est à l'intersection entre la courbe et l'axe des ordonnées ( $0, J_{sc}$ ). On mesure l'intensité de court-circuit  $J_{sc}$  (Figure II. 11).

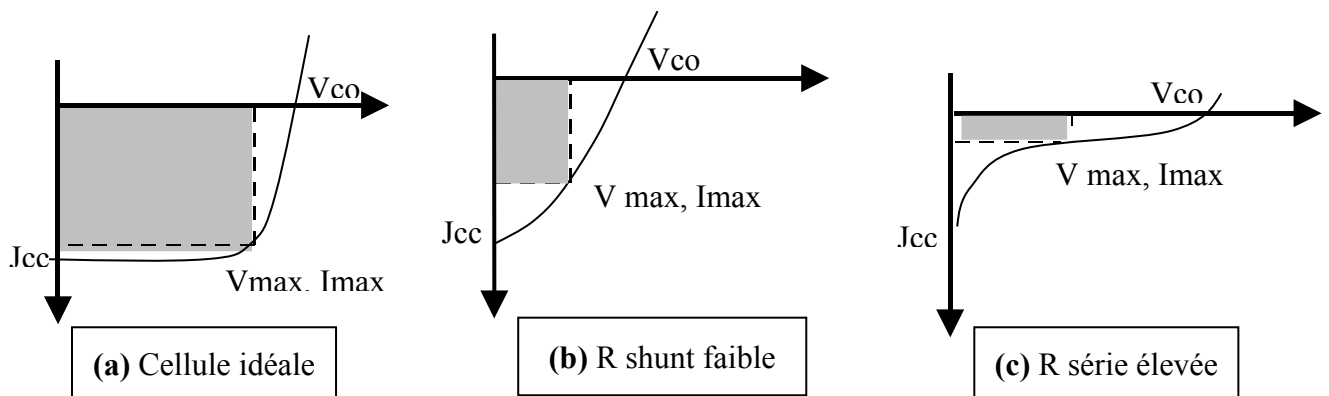


Figure II. 11 — Cas idéal (a), faible  $V_{oc}$  (b), faible  $J_{sc}$  (c).

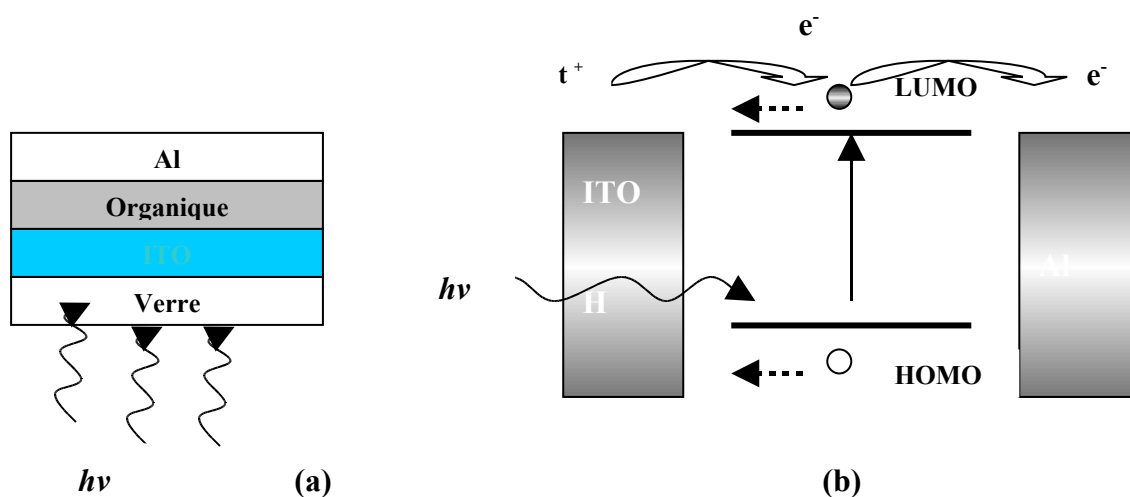
## II.6. Structure des cellules photovoltaïques organiques

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

### II.6.1 Structure monocouche (Structure Schottky)[31,32]

Dans les structures Schottky (métal-matériau organique-métal), seule la différence du potentiel interne ( $\Delta_{W_{int}}$ ) permet de dissocier l'exciton photogénéré comme il est représenté sur la figure II.11 (avec  $\Delta_{W_{int}} = W_{anode} - W_{cathode}$ ,  $\Delta_{W_{int}}$  est la différence entre les travaux de sortie de l'anode et de la cathode).

Ne pouvant que difficilement traverser la couche de matériau organique, les électrons sont piégés ou se recombinent avec les trous, donnant un résultat global médiocre dans une telle structure.



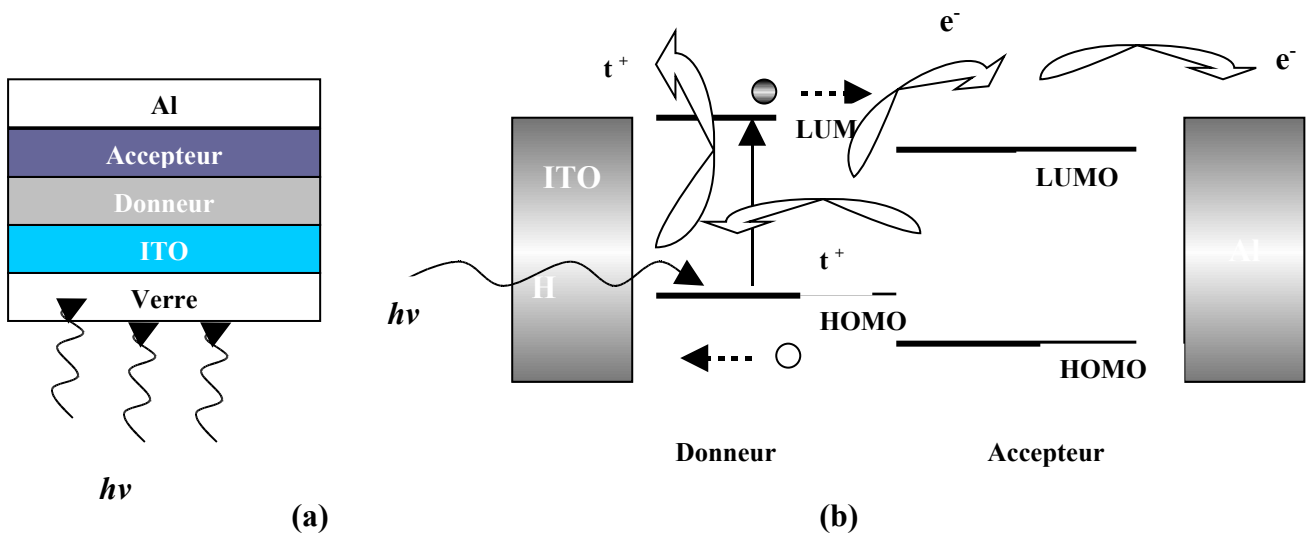
**Figure II.12** — (a)- Structure d'une cellule de type Schottky, (b)- Représentation des niveaux d'énergie d'un contact ITO/matériau organique/Al.



### I.6.2 Structure Bicouche

La structure d'une cellule bicouche est représentée sur la figure II-13. Pour se placer dans le cas d'une hétérojonction de type donneur(D) / accepteur(A), les électrodes sont choisies de telle sorte que l'on obtienne des contacts ohmiques avec les films organiques.

L'ITO est souvent utilisé comme électrode semi-transparente car, d'une part il présente une transmittance de plus de 85% dans le visible et d'autre part il présente un contact ohmique avec certains matériaux transporteurs de trous (phtalocyanine de cuivre(CuPc), pérylène(PTCDA)... ) [13, 33]. L'électrode supérieure est constituée de métaux comme l'aluminium, argent ou d'alliage Mg:Ag qui permettent d'obtenir un contact ohmique avec les matériaux de type accepteurs d'électrons [34, 35].



**Figure I.13** — (a)- Structure d'une cellule hétérojonction. (b)- Représentation des niveaux d'énergie d'un contact ITO/Donneur/Accepteur/Al.

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

Le champ électrique créée à cette interface est due à la différence entre le potentiel d'ionisation du donneur et l'affinité électronique de l'accepteur. Il permet la dissociation des excitons qui atteignent ce site.

Ainsi, les charges libres vont migrer séparément vers leurs électrodes respectives : les électrons, via l'accepteur, vers la cathode et les trous, via le donneur, vers l'anode.

Pour la réalisation de nos travaux, c'est à des cellules photovoltaïques basées sur cette structure que nous nous sommes particulièrement intéressés.

### II.6.3 Structure réseaux interpénétrés [36-41]

La structure réseaux interpénétrés, appelée aussi structure hétérojonction en volume, consiste en une couche composite de donneur (D) et d'accepteur (A) déposée entre deux électrodes (Figure II.14).

Le principal avantage de cette structure est que le mélange des matériaux (donneur - accepteur) permet de multiplier les zones interfaciales entre donneur et accepteur ce qui réduit ainsi les problèmes de pertes par recombinaison des excitons photogénérés loin de l'interface (recombinaison biomoléculaire).

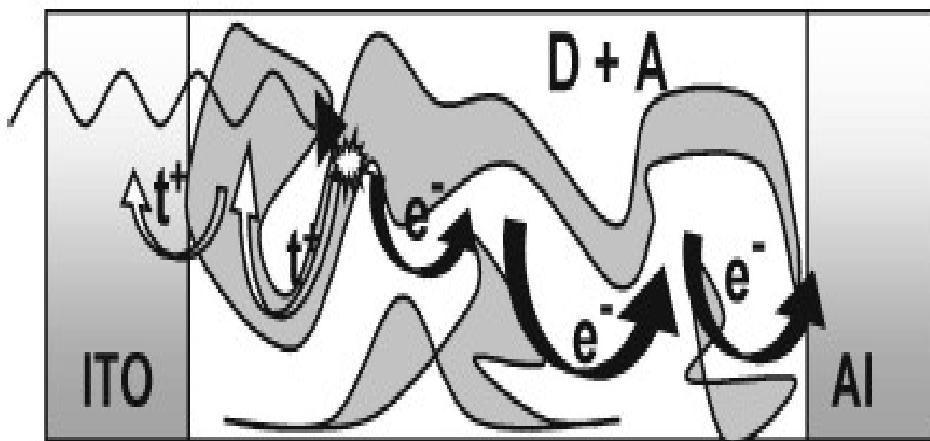


Figure II.14 — Structure d'une cellule à hétérojonction en volume

### II.6.4 Structure laminée [42]

Dans cette structure, le donneur et l'accepteur sont déposés sur l'anode (ITO) et la cathode (Al) respectivement (Figure II.15). Ensuite, les deux plaquettes obtenues sont mises en contact, en appliquant une légère pression au moment où l'une d'elles est portée à une température de 200°C.

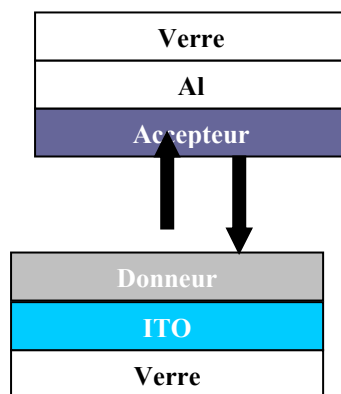


Figure II.15 — Structure laminée

La structure laminée présente l'avantage d'élaborer et de traiter indépendamment les deux couches organiques. Cependant la technique d'assemblage et le rendement peuvent limiter la commercialisation de ce type de cellules.

### I.7 Principales caractéristiques des cellules solaires organiques selon leur structure.

L'apparition de nouvelles structures de dispositifs associés à la synthèse de molécules organiques mieux adaptées aux cellules solaires ont entraîné une accélération du développement des cellules solaires organiques.

Le tableau II.1 résume les performances des différents types de structures, depuis les premières cellules photovoltaïques organiques jusqu'aux développements les plus récents.

Au cours de ces dernières années, les principaux changements observés pour les cellules organiques solides sont dus à l'insertion de films supplémentaires aux interfaces entre le donneur et l'ITO d'une part, et l'accepteur et la cathode d'autre part.

L'utilisation du poly(3,4-éthylène dioxythiophène) (PEDOT) dopé avec du poly(styrènesulfonate) (PSS) sur ITO entre dans la technologie des diodes électroluminescentes organiques (OLED). Il entraîne dans certains cas une augmentation du rendement de conversion d'énergie [43]. Des films de fluorure de lithium (LiF) ou de bathocuproïne (BCP), évaporés avant le dépôt de l'électrode supérieure, ont permis d'atteindre des rendements de 3,6 %.

L'utilisation d'une couche supplémentaire permet de protéger les couches actives lors de la métallisation souvent trop agressive pour les matériaux organiques. Le rôle du bathocuproïne (BCP) consiste également à confiner les excitons pour éviter qu'ils ne se dissocient à l'interface accepteur- métal [16].

Les hétérojonctions en volume ont également atteint un rendement de l'ordre de 2,5 % en remplaçant le toluène utilisé lors du dépôt à la tournette par du chlorobenzène. Ces améliorations sont attribuées à une meilleure séparation de phases due au changement de solvant [15]. Shaheen et col , ont publié un rendement de 2.5% [15,16] pour des cellules constituées d'un "mélange" MDMO-PPV; PCBM. Après optimisation des rendements de 5% ont même été annoncés. Par ailleurs, après optimisation des interfaces, des couches superposées CuPc/C<sub>60</sub> ont permis d'obtenir un rendement de 3.6% [16, 44]. Ceci montre que, sous certaines conditions, les structures en couches superposées permettent d'atteindre des rendements tout à fait respectables. Un rendement de 6% a été trouvé en 2007 avec les cellules hétérojonction en volume [41].

**Tableau I. 1** – Principales caractéristiques des cellules solaires organiques selon leur structure.

Structure du dispositif	Jcc (mA.cm <sup>-2</sup> )	Voc (V)	FF	η (%)	Pint (Mw/cm <sup>2</sup> )	Surface (cm <sup>2</sup> )	Réf.
<b>Cellule monocouche</b>							
Ag/mérocyanine/Al	0.18	1.2	0.25	0.62	78	1	[45]
ITO/MEH-PPV/Ca	6.1.10 <sup>-3</sup>	1.6	0.2	<0.03	<20	1	[46] [47]
<b>Hétérojonction (matériaux moléculaires)</b>							
ITO/CuPc/PTCBI/Ag	2.6	0.45	0.65	0.95	75	0.1	[13]
ITO/DM-PTCBI/H <sub>2</sub> PC/Au	2.7	0.40	0.56	0.76	78	0.1	[48]
ITO/PPV/C <sub>60</sub> /Al	3.6.10 <sup>-3</sup>	0.8	0.48	0.55	0.55	0.03	[49]
ITO/PEDOT : PSS/CuPc/ C <sub>60</sub> /BCP/Ag	18.8	0.58	0.52	3.6	150	7.85.10 <sup>-3</sup>	[50]
ITO/PEDOT : PSS/CuPc/ C <sub>60</sub> /CuPc/C60/BCP/Ag	18.8	0.58	0.52	3.6	150	7.85.10 <sup>-3</sup>	[16]
<b>Hétérojonction en volume</b>							
ITO/PEDOT:PSS/MDMO- PPV : PCBM/LiF/Al	5.25	0.82	0.61	2.5	80	0.1	[15]
ITO/MDMO-PV :PCBM/Al	7.2	0.94	0.46	3.1	100	0.02	[51]

**(1)** - Lumière monochromatique : λ = 488 nm

MDMO-PV : Poly (2 –méthoxy-5 (39,79-diméthyl)octyl) -p-phénylènevinylène)

MEH-PPV : Poly (2 –méthoxy-5 – (2'-éthylhexyloxy) -1, 4-phénylènevinylène)

En effet, les paramètres d'élaboration du film organique comme la température du substrat, le solvant, l'atmosphère, influencent la morphologie du film déposé et donc les performances de la cellule [52]. L'une des voies explorées pour éviter la ségrégation de phase lors du dépôt simultané du donneur et de l'accepteur est de synthétiser des molécules où le donneur et l'accepteur sont chimiquement liés [53].

Des rendements de 4,5 % ont été publiés par les chercheurs de Bell Labs sur des cellules fabriquées à partir de monocristaux de pentacène dopés avec un halogène [54].

Le développement de cellules constituées de couches dopées par du F<sub>4</sub>-TCNQ (tétrafluorotétracyano-p-quinodiméthane) pour le donneur et de la rhodamine pour l'accepteur et dont la structure se rapproche d'une cellule pin inorganique présentent actuellement des rendements comparables à ceux reportés dans le tableau II.1 [54].

## II.8 Etats actuels de la recherche.

Pour améliorer le rendement de conversion des cellules photovoltaïques organiques, chaque étape du fonctionnement doit être optimisée. Les trois principaux obstacles rencontrés dans les cellules qui utilisent des matériaux solides sont liés :

- À des coefficients d'absorption faible et à un spectre d'absorption qui ne couvre qu'une bande plus ou moins large en longueur d'onde ;
- Aux faibles valeurs des mobilités des porteurs,
- Aux problèmes de stabilité de ces matériaux et donc de vieillissement rapide des composants.

Les stratégies développées pour résoudre le premier de ces trois points concernent essentiellement la chimie des molécules. L'un des principaux objectifs à l'heure actuelle est de construire des composants qui absorbent sur tout le spectre visible.

Comme le coefficient d'absorption est prédéfini par le gap des matériaux choisis, il convient d'élaborer des cellules avec différentes couches ayant chacune un domaine d'absorption complémentaire à celui de sa voisine.

Pour augmenter la mobilité des charges, l'une des solutions envisagées consiste à utiliser des matériaux dont les molécules ont la forme de disques (molécules discotiques). Dans cette classe de matériaux, ceux qui possèdent une phase cristal liquide sont préférés car ils présentent des degrés d'ordre variés, typiquement représentatifs du solide cristallin.

En même temps, ils possèdent la fluidité et la malléabilité des liquides, ce qui permet la formation de couches très orientées qui offrent tout un éventail de propriétés anisotrope (en particulier la mobilité des porteurs).

Des mobilités de trous de  $10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  ont été mesurées dans des phases colonnaires ordonnées [55,56]. Quelques cellules ont été produites à partir de cristaux liquides, mais l'organisation des molécules reste encore à l'état de recherche [57].

Le problème de stabilité est souvent rencontré dans les composants organiques actifs dans les cellules photovoltaïques. Il est principalement associé à la nature des molécules sensibles à l'oxygène (photo-oxydation) et à la vapeur d'eau, mais aussi aux réactions chimiques qui se produisent entre les électrodes et les films organiques. La durée de vie des composants ne devient suffisante que lorsque les matériaux organiques sont protégés par une couche protectrice lors de l'utilisation réelle des composants [58].

Des études sont actuellement menées sur chacun des aspects des cellules photovoltaïques organiques : chimie, physique, etc. La compréhension du fonctionnement de ces composants est cependant loin d'atteindre celle des cellules en silicium. Ces dernières années, des progrès ont été faits pour améliorer les performances des cellules photovoltaïques organiques d'où l'espoir de les voir commercialisées à court ou moyen terme [59].

## II.8 Références Bibliographiques

- [1] B. Brousse, Réalisation et caractérisations de cellules photovoltaïques organiques obtenues par dépôt physique, (2004).
- [2] [jcboulay.free.fr/astro/sommaire/astrophysique/univers/galaxie/etoile/systeme\\_solaire/soleil/page\\_soleil.htm](http://jcboulay.free.fr/astro/sommaire/astrophysique/univers/galaxie/etoile/systeme_solaire/soleil/page_soleil.htm).
- [3] N.A.Sharp, NOAO/NSO/Kitt Peak FTS/AURA/NSF.
- [4] <http://www-istp.gsfc.nasa.gov/istp/outreach/images/Solar/Events/erupt2.jpg>
- [5] ASTM D 3565, Standard Test Method for Tableware Pattern Removal by Mechanical Dishwasher Detergents, ASTM International.
- [6] United States Committee on Extension to the Standard Atmosphere, "U.S. Standard Atmosphere, 1976, National Oceanic and Atmospheric Administration, National Aeronautics and Space Administration, United States Air Force, Washington D.C, (1976).
- [7] <http://speclib.jpl.nasa.gov>.
- [8] C. Gueymard, Parameterized transmittance model for direct beam and circumsolar spectral irradiance, *Solar Energy*, Volume 71, Issue 5, Pages 325-346. (November 2001).
- [9] C. Gueymard, The sun's total and spectral irradiance for solar energy applications and solar radiation models, *Solar Energy*, Volume 76, Issue 4, , Pages 423-453. (April 2004).
- [10] A.E. Becquerel, Mémoires sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons. *C. R. . Acad. Sci., 9, 561-567* (1839).
- [11] D.M. Chapin, C.S. Fuller, G.L. Pearson, new silicon on junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *J. Appl. Phys., 25, 676-677*, (1954).
- [12] V.Y. Merritt. Organic Photovoltaic Materials: *Squarylium and Cyanine-TCNQ Dyes*. *IBM J. Res. Develop., 22, 353-371*, (1978).
- [13] C.W Tang. Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett., 48, 2, 183-185* (1986).



- [14] D.Wohrle et D.Meissner. Organic Solar Cells. *Adv. Mater.* 3, 3, 129-138, (1991).
- [15] S.E. Shaheen. C.J Brabec, N.S. Sariciftci, F.Padinger, T.Fromherz et J.C. Hummelen, 2.5 % efficient organic plastic solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 78, 6, 841-843, (2001).
- [16] P.Peumans et S.R.Forrest, Very-high-efficiency double heterostructure copper phthalocyanine /C<sub>60</sub> photovoltaic cells. *Appl. Phys. Lett.*, 79, 1, 126-128, (2001).
- [17] J.Xue, S.Uchida, B.P.Rand et S.R. Forrest. 4.2 % efficient organic photovoltaic cells with low series resistances. *Appl. Phys. Lett.*, 84, 16, 3013- 3015, (2004).
- [18] <http://www.solarbuzz.com/News/NewsEUTE11.htm>.
- [19] P. Campbell et M.A. Green, High performance light trapping textures for monocrystalline silicon solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 65, 1-4, 369-375, (2001).
- [20] I. Hiromitsu, Y. Murakami et T.IITO, Electric field in phthalocyanine/perylene heterojunction solar cells studied by electroabsorption and photocurrent measurements. *J. Appl. Phys.*, 94, 4, 2434-2439, (2003).
- [21] V.V.N. Ravi kisho, A. Aziz, K.L. Narashiman et N. Periazamy, On the assignment of the absorption bands in the optical spectrum of Alq<sub>3</sub>. *Synth. Met.*, 126, 2-3, 199-205, (2002).
- [22] Y. Nagamune, H. Watabe, F. Sogawa et Y. Arakawa– One-dimensional exciton diffusion in GaAs quantum wires. *Appl. Phys. Lett.*, 67, 11, 1535-1537, (1995).
- [23] T.A. Beierlein, B. Ruhstaller, D.J. Gundlach, H. Reil, S. Karg, C. Rost et W. Rieb, Investigation of internal processes in organic light-emitting devices using thin sensing layers. *Synth. Met.*, 138, 1-2, 213-221, (2003).
- [24] V. Bulovic et S.R. Forrest, Excitons in crystalline thin films of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride studied by photocurrent response. *Chem. Phys. Lett.*, 238, 1-3, 88-92, (1995).

- [25] M. Schott, Introduction to the physics of organic electroluminescence. *C. R. Acad. Sci. Série IV*, 1, 4, 381-402, (2000).
- [26] O.D. Jurchescu, J. Baas et T.T.M. Palstra, Effect of impurities on the mobility of single crystal pentacene. *Appl. Phys. Lett.*, 84, 16, 3061-3063, (2004).
- [27] J. Nelson, *Current Opinion in Solid State and Material Science* 6, 87 (2002)
- [28] H. Kaase, J. Metzdorf, *Measurment*, 4, 2, (1986)
- [29] L. Protin et S. Astier, Convertisseurs photovoltaïques. *Techniques de l'Ingénieur*, D3360, 08, (1997).
- [30] A. Ricaud, Photopiles solaires, première édition, Lausanne, Presses polytechniques et universitaires romandes, 332, (1997).
- [31] S. Glenis, G. Tourillon, F. Garnier, *Thin Solid Films*, 139, 221, (1986).
- [32] S. Glenis, G. Horowitz, G. Tourillon, F. Garnier, *Thin Solid Films*, 111, 93, (1984).
- [33] F. -R. Fan and L. R. Faulkner, *J. Chem. Phys.*, 69, 3341, (1978).
- [34] Y. Harima, K. Yamashita, H. Suzuki, *Appl. Phys. Lett.*, 45, 10, (1984).
- [35] K. Yamashita, Y. Matsumura, Y. Harima, S. Miura, H. Suzuki, *Chem. Lett.*, 489, (1984)
- [36] M. Hiramoto, H. Fukusumi, M. Yokoyama. *Appl. Phys. Lett.* 58 ,1062 (1991).
- [37] G. Yu, K. Pakboz, A. J. Heeger. *Appl. Phys. Lett.* 64, 3422 (1994).
- [38] C. J. Brabec. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 83 ,273 (2004).
- [39] Hummelen, B. W. Knight, F. Le Peq, F. Wudl, J. Yao, C. L. Wilkins. *J. Org. Chem.* 60 532 (1995).
- [40] C. J. Brabec., N. S. Sariciftci. J. C. Hummelen. *Adv. Func. Mater.* 11,15 (2001).
- [41] Kyungkon Kim, Jiwen Liu, Manoj A. G. Namboothiry, and David L. Carrolla, Roles of

- donor and acceptor nanodomains in 6% efficient thermally annealed polymer photovoltaics, *Applied physics letters*, 90, 163511, (2007).
- [42] S. Alem, R. de Bettignies, J.-M. Nunzi, and M. Cariou, *Appl. Phys. Lett.*, 84, 2178 (2004)
- [43] T.Aernouts, W.Geens,J.Poortmans,S.Borghs,R.Mertens, Extraction of bulk and contact components of the series resistance in organic bulk donor-acceptor-heterojunctions.*Thin Solid Films*, 403-404, 297-301 (2002).
- [44] T. Suzuti, Y. Shirota, J. Rostalski, D. Meissner. *Solar Energy Mater. Solar Cells*. 61 1 (2000).
- [45] D.L. Morel, A.K Ghost, T.J. Feng, E.L. Stogrin, P.E. Purwin et C. Fishman High-efficiency organic solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 32, 8, 495-497, (1978).
- [46] A.K. Ghost et T.J. Feng, Merocyanine organic solar cells. *J. Appl. Phys.*, 49, 12, 5982-5989, (1978).
- [47] G.Yu, C. Zhang et A.J. Heeger, Dual-function semiconducting polymer devices: Light-emitting and photodetecting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 64, 12, 1540- 1542, (1994).
- [48] M. Hiramoto, M. Suezaki et M. Yokoyama, Effect of thin gold interstitial-layer on the photovoltaic properties of tandem organic solar cell. *Chemistry. Lett.* 3, 327-330, (1990).
- [49] J.J.M. Halls, K.Pichler, R.H Friend, S.C Moratti et A.B. Holms, Exciton diffusion and dissociation in a poly(p-phenylenevinylene)/C<sub>60</sub> heterojunction photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.*, 68, 22, 3120-3122, (1996).
- [50] P.Peumans, S.R.Forrest, Efficient photon harvesting at high optical intensities in ultrathin organic double-heterostructure photovoltaic diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 76, 2650-2652 (2000).
- [51] C.M Ramdale, J.A.Barker, A.C.Arias, J.D.Mackenzi, R.H.Friend et N.C.Greenham, The origin of the open-circuit voltage in polyfluorene based photovoltaic devices. *J. Appl. Phys.* 92, 4266-4270 (2002).

- [52] J.M.Halls, A.C.Arias, J.D.Mackenzie, W.S.Wu, M.Inbasekaran, E.P.Woo, et R.H.. Fiend Photodiodes based on polyfluorene composites : influence of morphology. *Adv. Mat.*, 12, 7, 498-502 (2000).
- [53] J.F.Eckert, J.F.Nicoud, J.F.Nierengarten, S.G Liu, L.Echegoyen, F.Barigelletti, N.Armarioli, L.Ouali, V.V.Krasnikov et G.Hadziloannou.Fullerene-oligophenylenevinylene hybrids : synthesis, electronic properties, and incorporation in photovoltaic devices. *J. of Amer. Chem. Soc.*, 122, 7467-7479 (2000).
- [54] J.H.Schon, C.Kloc, E. Bucher et B.Batlogg, Efficient organic photovoltaic diodes based on doped pentacene. *Nature*, 403, 408-410 (2000).
- [55] D. Adam, P. Uhmacher, J. Simmer, L. Haussling, K. Siemensmeyer, K.H. Etzbach, H. Ringsdorf, D. Haarer. Fast photoconduction in the highly ordered columnar phase of a discotic liquid crystal. *Nature*, 371, 6493, 141-143, (1994).
- [56] A.Van de Craats P.G.Schouten et Warman J.M. Transport in liquid crystalline discotic materials studied by pulse-radiolysis time resolved microwave conductivity (PR-TRMC). *EKISHO*, 2, 1, 12-27 (1998).
- [57] A. Van De Craafts, P.G. Schouten, J.M. Warman. Transport in liquid crystalline discotic materials studied by pulse-radiolysis time resolved microwave conductivity (PR-TRMC). *EKISHO*, 2, 1, 12-27 (1998).
- [58] N. Karst and J. C. Bernède. On the improvement of the open circuit voltage of plastic solar cells by the presence of a thin aluminium oxide layer at the interface organic/aluminium. *phys. stat. sol. (a)* 203, No. 10, R70– R72, (2006).
- [59] <http://www.siemens.com/index.jsp>.

## **CHAPITRE III**

### **Dispositif expérimental et caractérisation des matériaux utilisés en cellules photovoltaïques**

#### **III .1. Introduction**

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la composition de nos cellules à base de matériaux organiques, comme cité dans le chapitre précédent ; une cellule photovoltaïque est principalement composée d'oxyde transparent conducteur (OTC) qui joue le rôle d'anode (électrode d'injection des trous), sur lequel nous déposons deux matériaux organiques en sandwich, le premier qui aura le rôle de donneur d'électrons (p), et le deuxième joue le rôle d'accepteur d'électrons (n) et nous finirons par déposer des contacts électriques par évaporation flash d'aluminium (qui forme la cathodes : électrode d'injection des électrons).

Une première partie sera consacrée aux techniques d'élaboration et de caractérisation physico-chimiques des matériaux utilisés ainsi qu'aux tests des cellules réalisées.

En seconde partie nous traiterons les étapes concernant la préparation, la gravure des OTC ainsi que leurs propriétés physico-chimiques, et à la troisième partie les différents matériaux organiques utilisés pour réaliser nos cellules et surtout leurs propriétés électriques, optiques, morphologiques et structurales.

## **III.2. Moyens de réalisation et de caractérisation des couches minces**

### **III.2.1. Dépôt de la couche organique à la tournette**

Les matériaux entrant dans la fabrication des cellules se présentent sous forme de poudres solubles dans certains solvants organiques. Une balance de précision permet de peser séparément ces poudres. Le dépôt des solutions est réalisé à la tournette (spin coating).

Cette méthode de dépôt, par centrifugation, peut être décomposée en trois grandes phases (Figure. III.1) :

- la première phase consiste à déposer le matériau organique en solution sur un substrat bien nettoyé à l'aide d'une pipette. Le substrat est fixe sur un plateau par un film adhésif. Pendant cette étape, la solution doit couvrir presque entièrement la surface pour ne pas avoir une surface partiellement couverte. Il faut aussi éviter les bulles d'air et déposer rapidement les solutions réalisées avec des solvants très volatils pour éviter d'avoir des auréoles sur les films ;

- la deuxième phase consiste en la mise en rotation et l'accélération du substrat, couvert de solution, jusqu'à la vitesse de rotation désirée. Cette étape permet à la solution de se répartir uniformément sur toute la surface du substrat grâce à la force centrifuge. Cette phase déterminera l'épaisseur du film;

- la troisième phase s'effectue à vitesse constante. Elle permet l'évaporation du solvant. Les traces de solvant résiduel sont éliminées en mettant l'échantillon dans une étuve à 150°C pendant quelques minutes.

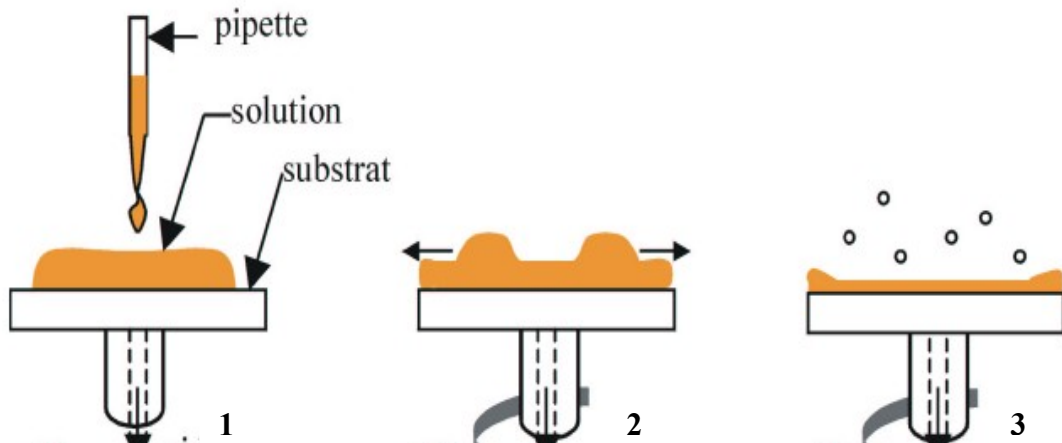
L'épaisseur de la couche déposée à la tournette dépend principalement de l'accélération et la vitesse de rotation et la concentration de la solution  $c$ . Elle est donnée par la loi suivante [1].

$$L \propto \frac{c^2}{\sqrt{\Omega}} \dots \dots (III.1)$$

L : épaisseur de la couche déposée

C : concentration de la solution

$\Omega$  : vitesse de rotation

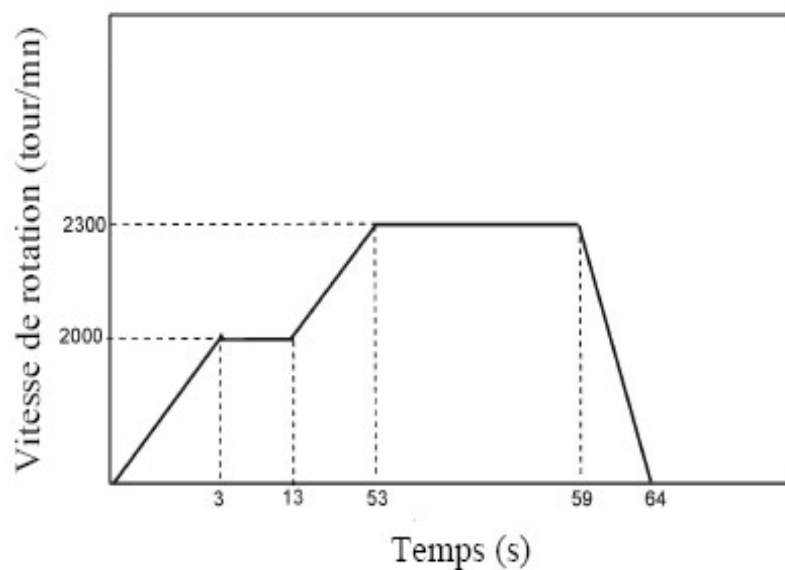


**Figure III. 1** — Les différentes phases de dépôt à la tournette :

- (1) dépôt de la solution sur le substrat. (2) accélération du substrat et expulsion du fluide.
- (3) évaporation du solvant à vitesse constante.

D'autres paramètres peuvent influencer sur l'épaisseur et l'uniformité de la couche déposée tels que le type de solvant utilisé, le volume de la solution versée sur le substrat, la mouillabilité de la surface et la température.

La vitesse de rotation, en fonction du temps, utilisée pour le dépôt des couches organiques est présentée sur la figure III.2.



**Figure III.2** — Paramètres de dépôt à la tournette de la couche organique [2].





La platine de l'enceinte comporte des traversées étanches permettant :

- Mettre les échantillons sur les porte-substrats dans l'enceinte.
- le passage des bougies pour le chauffage des creusets et des substrats.
- la communication avec le groupe de pompage.

Il existe aussi une enceinte en verre pyrex spéciale pour les dépôts des matériaux organiques.

L'enceinte est également équipée d'une balance à quartz qui permet le contrôle in situ de l'épaisseur et de la vitesse de dépôt.

L'évolution du vide est contrôlée par deux jauges à vide, l'une, primaire de type Pirani, et l'autre, secondaire de type Penning.

Une représentation schématique du dispositif est donnée sur la figure. III.3.

### III.2.2.2 Processus d'évaporation des matériaux

Les couches minces organiques sont obtenues par sublimation sous vide. Le matériau à déposer est chauffé par effet joule sous vide (à une pression de l'ordre de  $2.10^{-6}$  mbar) dans des creusets spéciaux soumis à un fort ampérage. Après évaporation ou sublimation, il va ensuite se condenser sur le substrat en formant un film homogène dont l'épaisseur et la vitesse de dépôt sont contrôlées grâce à une balance à quartz.

Le principe de mesure de cette dernière est basé sur la variation de la fréquence de vibration d'un cristal piézoélectrique par une surcharge en masse du cristal. Pour cela, il est nécessaire de connaître la densité du matériau et la distance entre le creuset et le quartz, associée au facteur géométrique.

### III.2.2.3 Creusets utilisés pour les dépôts des couches minces

Les creusets de dépôts sont différents selon la nature du matériau à évaporer (Figure. III.4).

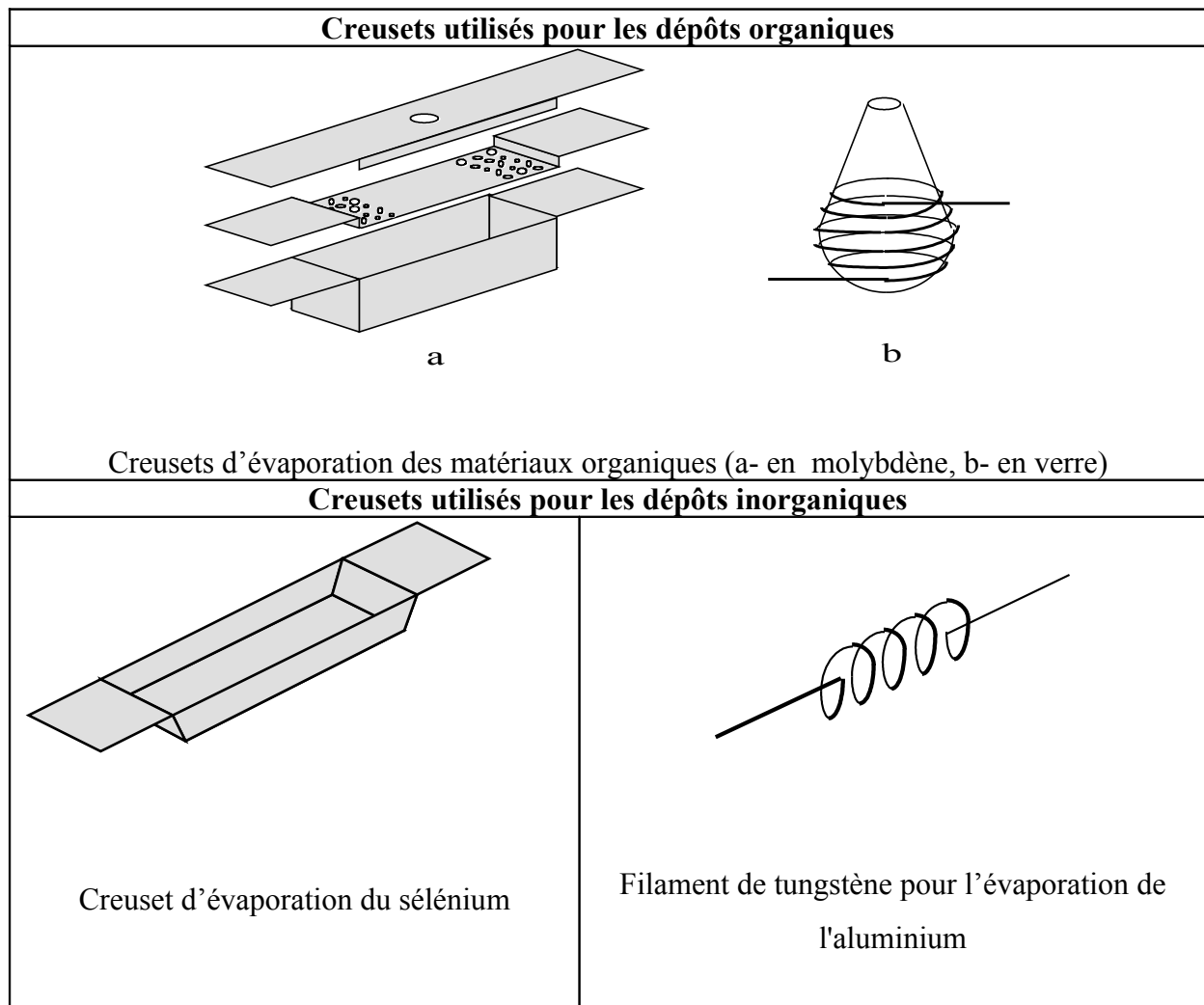


Figure III.4 — Creusets utilisés pour les dépôts des couches minces

### III.2.3 Caractérisations structurales et optiques

#### III.2.3.1 Diffraction de rayons X.

Pour étudier la cristallinité des échantillons, nous disposons d'un système analytique de diffraction de rayons X du type DIFFRACT AT V3.1 Siemens Instrument associé à un programme graphique EVA. Le diffractomètre utilise une radiation monochromatique  $\text{CuK}_\alpha$ . Le temps d'accumulation était de  $5 \text{ s}^\circ$  avec une résolution de  $0,03^\circ$ .

### **III.2.3.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et Analyse par microsonde électronique (microanalyse).**

L'observation de la morphologie des couches a été faite à l'aide d'un microscope électronique à effet de champ JEOL 6400F après dépôt d'une très fine couche de platine.

La microanalyse a été faite à l'aide d'un microscope électronique à balayage JEOL 5600LV équipé d'un système de microanalyse à rayons X PGT dans lequel les rayons X sont détectés par un cristal de germanium. Les échantillons sont préalablement recouverts d'une très fine couche de carbone. L'incertitude sur les mesures était de l'ordre de 1 %.

### **III.2.3.3 Microscopie à force atomique (AFM)**

La microscopie à force atomique, notée AFM pour Atomic Force Microscopy, est une technique de microscopie à sonde locale (champ proche) de haute résolution qui permet, entre autres, d'acquérir des images tridimensionnelles de la surface d'un matériau à l'échelle atomique.

Le principe de fonctionnement du microscope à force atomique est basé sur la détection de faibles forces inter-atomiques (capillaires, électrostatiques, Van der Waals, frictions...) qui s'exercent entre les atomes d'une pointe fine (sonde) associée à un levier (cantilever) de constante de raideur fixée et la surface d'un échantillon, située à une distance de quelques nanomètres.

### **III.2.3.4 Absorption optique.**

Le spectromètre utilisé est à double faisceau de type CARRY 2300. L'appareil couvre la gamme 185 – 3152 nm donc ultra-violet (UV), visible et proche infra-rouge (IR). Sa résolution en longueur d'onde est de 0,5 nm.

Il est muni de deux détecteurs : un photomultiplicateur UV-visible et d'un détecteur au sulfure de plomb pour le proche IR. Les sources sont une lampe au deutérium l'UV (185 – 340 nm) et une lampe au tungstène halogène pour la gamme visible et proche IR (340 – 3152 nm).

Les couches analysées sont déposées sur des substrats NaCl tandis que les spectres d'absorption des poudres sont obtenus soit sur des pastilles formées d'un mélange de poudre

de KBr avec les poudres étudiées soit sur une solution de tétrahydrofurane (THF) dans laquelle sont dissoutes de très faibles quantités des poudres à étudier.

### III.2.3.5 Mesures courant-tension (I-V)

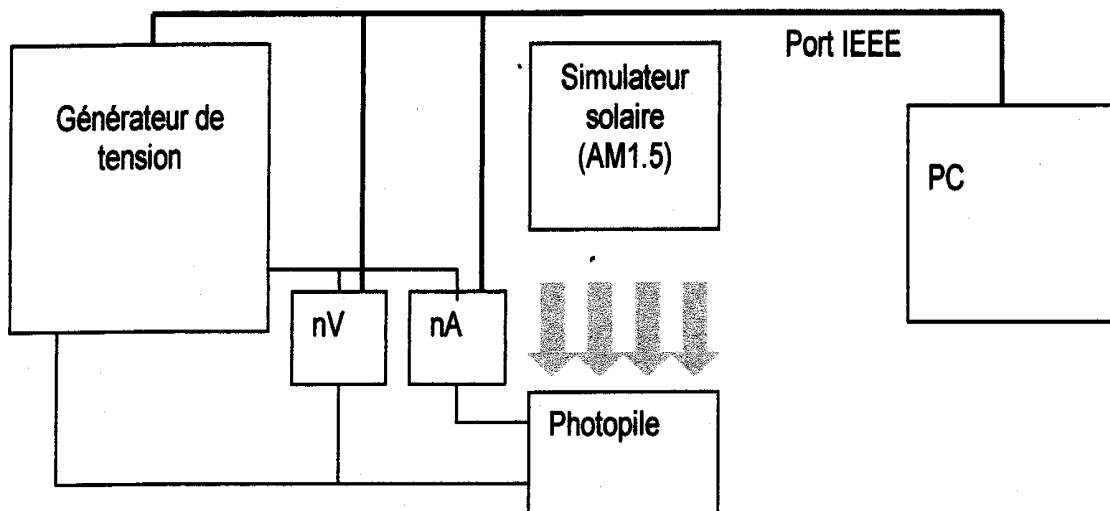
Les caractéristiques courant-tension ont été mesurées à l'aide d'un multimètre Keithley 2601. Ce multimètre est piloté par un ordinateur sous un programme Lab View, nous permettant de choisir les valeurs maximale et minimale de la tension appliquée, le nombre de points d'acquisition pour chaque tension, le pas d'incrément.

Ce programme nous donne aussi accès aux paramètres photovoltaïques ( $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF,  $\eta$ ,  $R_s$  et  $R_{sh}$ ) par un ajustement polynomial des points de mesure (I, V).

Les caractéristiques I-V sont réalisées dans l'obscurité et sous 'éclairage polychromatique.

Pour les mesures sous éclairage, nous disposons d'un simulateur solaire (ORIEL) équipé d'une lampe de 200-500 W aux halogénures métalliques.

Le dispositif de mesure  $I = f(V)$  est présenté sur la figure III.5 :



**Figure III.5** — Schéma du montage expérimental pour les mesures de photocourant des cellules photovoltaïques.

Toutes ces techniques d'élaboration et de caractérisation des échantillons que nous venons de présenter nous ont permis d'obtenir les résultats expérimentaux que nous allons exposer et discuter dans les parties qui suivent.

### **III.3. Les oxydes transparents conducteurs (OTC).**

Un excellent oxyde transparent conducteur (OTC) est défini par une forte conductivité électrique combinée avec une faible absorption dans le visible. En général, ces deux caractéristiques sont liées à l'épaisseur de la couche déposée. Par exemple, elles dépendent de la taille des grains, qui, usuellement croît avec l'épaisseur du film.

Les OTC les plus connus sont les oxydes d'indium, de cadmium, d'étain, de zinc et de gallium. Couramment les oxydes sont dopés par un métal.

La qualité des couches minces d'oxyde transparent conducteur est primordiale de point de vue morphologie et optoélectrique, pour cela on procède systématiquement à des traitements et une sélection avant les dépôts des matériaux organiques.

#### **III.3.1 Propriétés et préparation des oxydes transparents conducteurs (OTC)**

Les substrats sont des plaques d'épaisseur d'environ 1mm, recouvertes sur l'une des faces d'une couche mince conductrice et transparente (OTC), cette couche est déposée sur une lame de verre sodocalcique ordinaire.

Nous avons utilisé différentes oxydes, nous recensons celles qui sont préparées au laboratoire le ZnO et le SnO<sub>2</sub> (spray) et acheté commercial l'ITO et le SnO<sub>2</sub> de Solems.

##### **III.3.1.1. Propriétés structurales**

Les résultats de DRX obtenus pour les oxydes transparents conducteurs que nous avons employés sont portés dans le Tableau III .1.

L'identification de la structure de ces oxydes a été fondée sur la position des raies les plus intenses de la série hkl, en particulier la raie principale observée sur les diffractogrammes (Figure III.6). La position des principaux pics correspond assez bien à celle donnée par la littérature.

OTC	ITO	ZnO	SnO <sub>2</sub> (spray)	SnO <sub>2</sub> (solems)
2 θ /degrés	30.39	34.26	37.84	26.53

**Tableau III .1 – Raies principales des Rayons X des différents OTC**

### Chapitre III : Dispositif expérimental et caractérisation des matériaux utilisés en cellules photovoltaïques

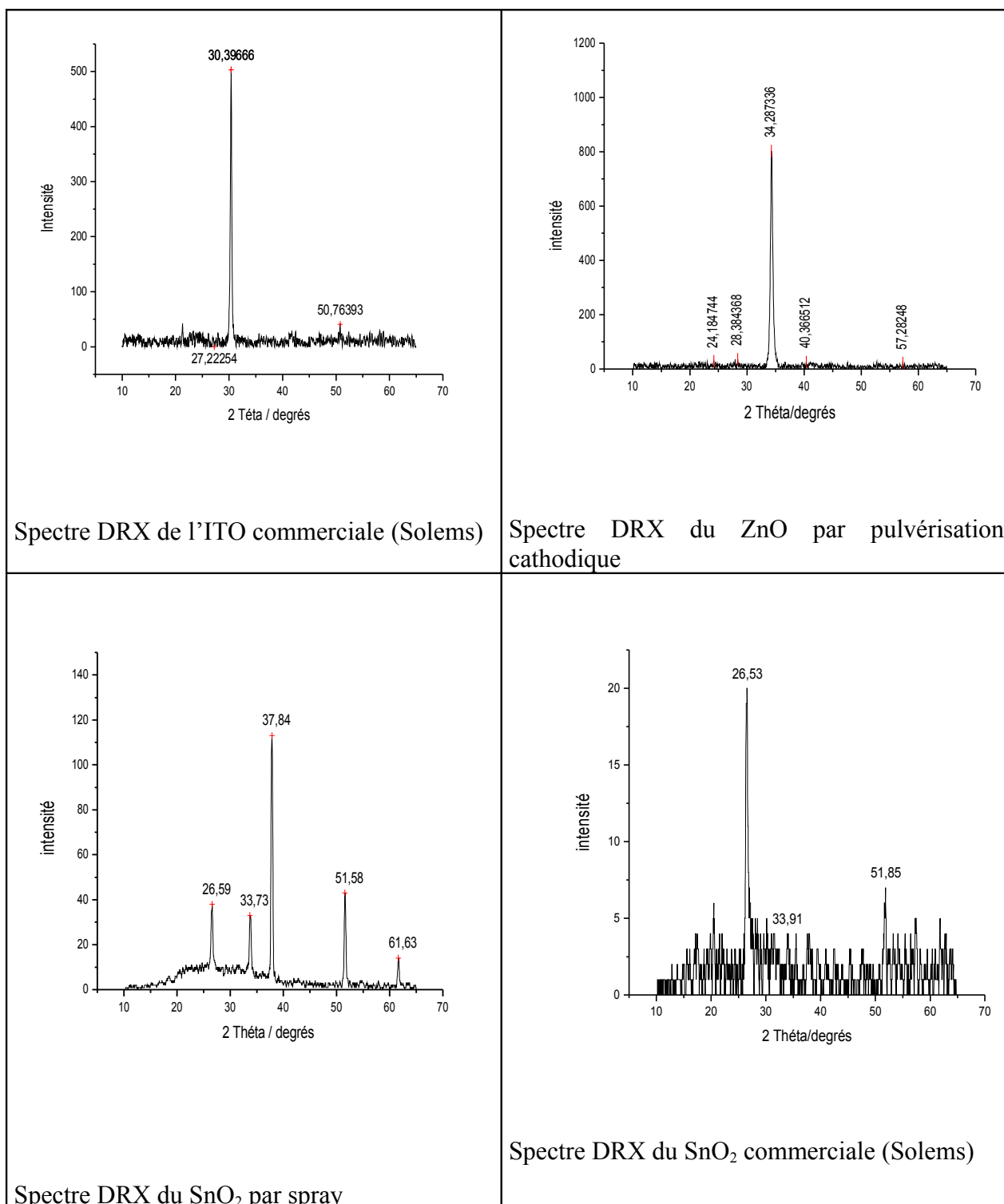


Figure III.6 — Spectres DRX des différents oxydes transparents conducteurs

### III.3.1.2 quelques Propriétés électrique

Nous constatons que la résistivité et la de mobilité des substrats d'ITO (Tableau III.2) sont meilleures que celle des substrats de ZnO. SnO<sub>2</sub> (spray et commerciale) Cependant, les substrats de ZnO, SnO<sub>2</sub> réalisés au laboratoire, ne nécessitent pas de nettoyage particulier s'ils sont utilisés directement. . L'oxyde d'étain (spray) présente une densité de porteur plus élevé.

Nous pouvons conclure que la conductivité est suffisante pour les utiliser comme électrode inférieure conductrice et transparente.

	Résistivité ( $\Omega.cm$ )	Densité de porteurs $cm^{-3}$	Mobilité des porteurs $cm^2.(v.s)^{-1}$
<b>ITO commerciale (solems)</b>	$3,3.10^{-3}$	$4 \times 10^{20}$	33
<b>ZnO par pulvérisation cathodique</b>	$1.7 \times 10^{-3}$	–	–
<b>SnO<sub>2</sub> (spray)</b>	$4,6 \times 10^{-4}$	$9,6 \times 10^{20}$	14
<b>SnO<sub>2</sub> commerciale (solems)</b>	$4.31 \times 10^{-4}$	$1.35 \times 10^{21}$	10.7

Tableau III.2 – Propriétés électriques des OTC

### III.3.1.3 Propriétés optiques

Les spectres de transmission optique des films d'OTC sont caractérisés par une transmission élevée dans le domaine du visible avec une valeur moyenne dépassant 90% et une absorption très importante dans le domaine de l'infrarouge pour tous les oxydes (Figure III.7).

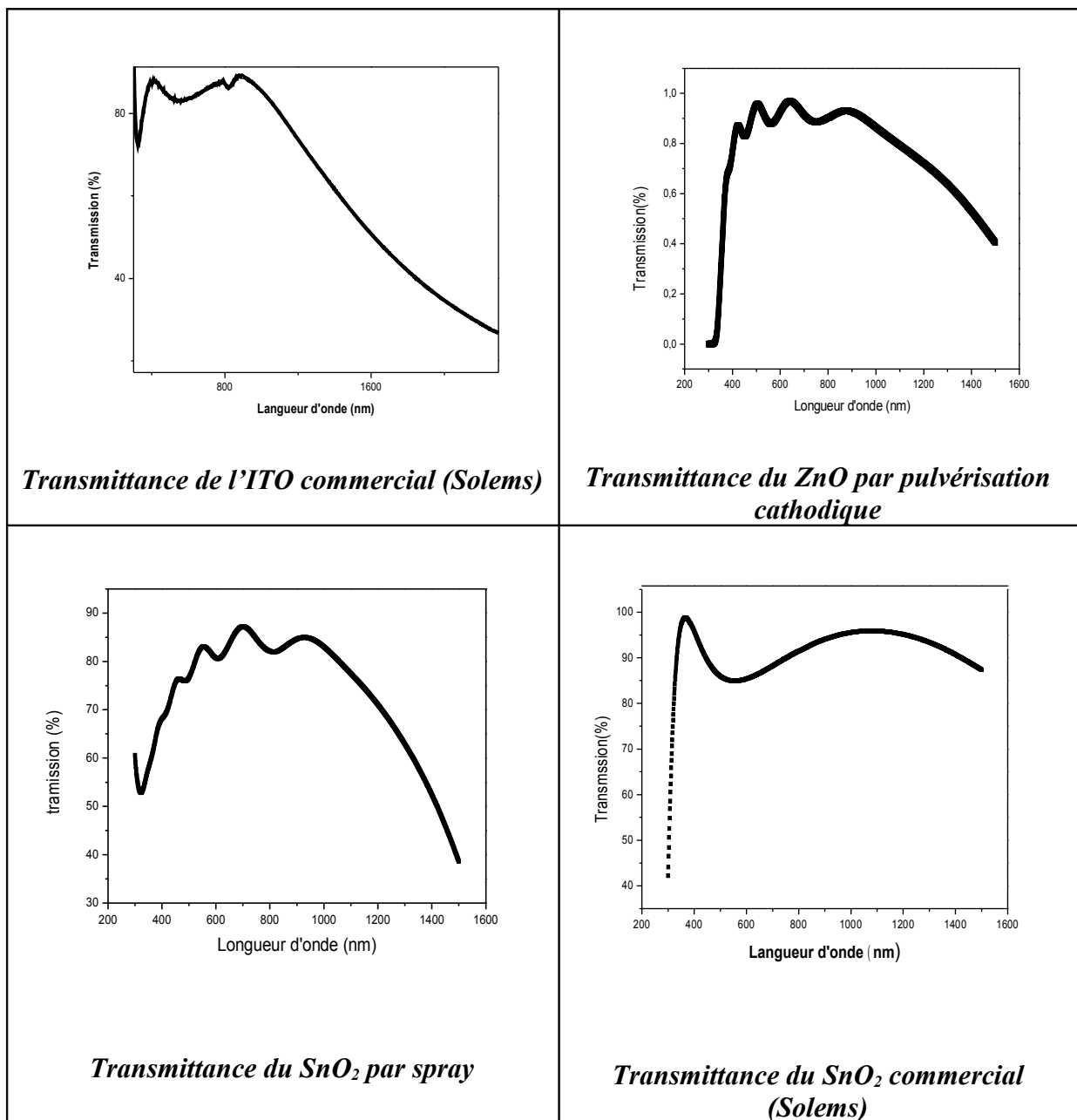
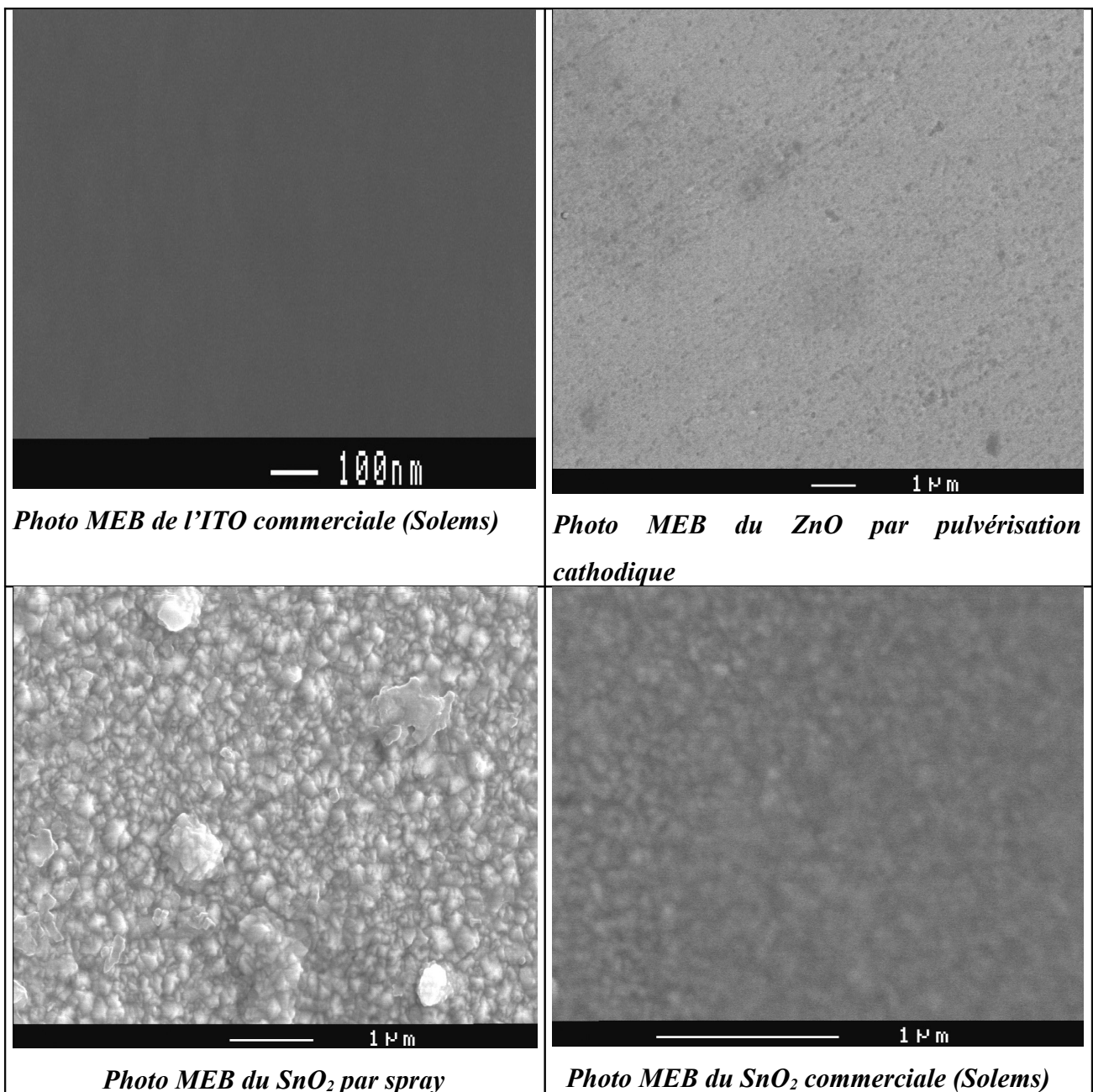


Figure III.7 — Spectres de transmission optique des OTC utilisés pour la réalisation des cellules photovoltaïques.

### III.3.1.4 Propriétés morphologiques

La visualisation de la surface des oxydes transparents conducteurs réalisés au MEB révèle que la couche d'ITO apparaît lisse, homogène et très compacte, le ZnO présente une morphologie hétérogène avec la présence des amas à la surface (Figure III.8).





**Figure III.8** – Photos MEB des OTC utilisés pour la réalisation des cellules photovoltaïques.

Le SnO<sub>2</sub> spray montre une structure morphologiquement différente. Nous observons la forme pyramidale de la texture des cristallites du SnO<sub>2</sub> sur lequel il est déposé. Cette structure orientée a été constatée par d'autres auteurs [3,4].

La visualisation de sections des oxydes transparents conducteurs permet aussi d'évaluer leurs épaisseurs.

### III.3.2. Gravure des oxydes transparents conducteurs

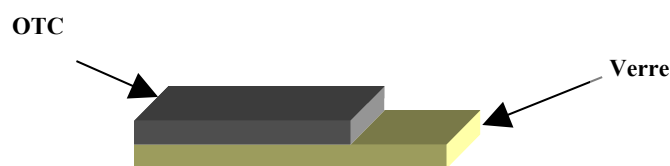
Pour éviter les problèmes de court-circuit lors de la prise de contact électrique de nos structures, nous avons procédé à la gravure des substrats d'OTC, une fois gravées, ces dernières ont été nettoyées.

Nous distinguons deux types de gravures :

- la gravure sèche (Reactive Ion Etching) [5-10]  
- la gravure chimique, qui est une technique simple et efficace a été utiliser pour la préparation des couches minces d'OT est décrite selon ce protocole [2]:

- Protection de la surface à conserver, par un ruban adhésif aux dimensions de l'électrode souhaitée.
- Mettre du zinc en poudre sur la partie non cachée par le ruban adhésif.
- Faire agir avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique (HCl 10N à température ambiante pendant quelque secondes.
- Rinçage de l'échantillon avec l'eau distillée.
- Retrait du ruban adhésif et suppression des traces de colle avec un solvant (l'acétone).
- Sélectionner les couches d'OTC dont le bord est bien net.

Le schéma de la gravure d'ITO est présenté sur la figure III.9



**Figure III.9** — Substrat OTC après gravure

### III.3.3 Traitements des surfaces des substrats

Le nettoyage se révèle d'une extrême importance dans la mesure de sa contribution aux propriétés des couches minces formées sur ces substrats [11,12] ; de telles propriétés influent aussi significativement sur les caractéristiques optoélectroniques des couches

photovoltaïques basées sur ces couches, comme l'ont montré par ailleurs. [13]. Dans le cas de substrats d'oxyde d'indium et d'étain (ITO), plusieurs techniques sont utilisées, nous citons :

Des solutions chimiques, eau régale [14, 15] ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) [15,16], des plasmas oxygène [14-17], argon [18, 15], hydrogène [18], des traitements UV ozone [15].

Au cours de ce travail un effort important a été fait sur la préparation de surface de l'anode ITO dans le but d'optimiser l'injection des trous. En effet, nous avons utilisé un traitement dénommé (RCA) décrit en littérature [19] qui consiste à mettre les substrats d'ITO dans un Bêcher contenant de l'eau distillée et de l'ammoniaque que ne le portons à une température de 80°C. Une fois cette température est atteinte, nous versons de l'eau oxygénée, et nous laissons les substrats en solution pendant 20mn tout en contrôlant la température.

Les proportions respectives d'eau distillée, d'ammoniaque (25% en concentration) et d'eau oxygénée (30% en concentration) sont 5/1/1 en volume. Ce nettoyage est indispensable pour avoir une interface de bonne qualité.

Les substrats sont ensuite bouillis dans de l'eau distillée pendant 5mn puis séchés sous un flux d'argon afin de retirer toute trace d'humidité néfaste au dépôt. L'utilisation de l'eau bouillante est utile, permet de décoller le reste des impuretés de la surface et un séchage rapide des substrats.

Après le nettoyage, l'ITO est immédiatement mis dans une enceinte de dépôt sous vide.

Pour les autres oxydes, il est suffisant de les nettoyer avec un détergent (savon) et les sécher à l'argon.

#### III.4. Caractérisation des matériaux organiques utilisés dans la réalisation des cellules photovoltaïques.

Les matériaux organiques sont généralement classés en deux catégories selon la valeur de leur masse moléculaire. Les polymères sont formés de chaînes macromoléculaires entremêlées dans la phase amorphe.

Chaque chaîne est formée par la répétition de  $n$  unités monomériques, la valeur de  $n$  pouvant varier de quelques unités pour les oligomères et jusqu'à plusieurs milliers pour les polymères.

La structure des petites molécules ne présente pas cette répétition régulière du même motif. Leur masse moléculaire est généralement inférieure à environ 1 000 g. Dans les dépôts de nos cellules solaires nous avons travaillé avec la deuxième catégorie des matériaux à faible poids moléculaire.

Nous présentons ci-dessous la nomenclature des produits organiques intervenant dans la réalisation des cellules photovoltaïques et leurs niveaux d'énergie ainsi que d'autres caractéristiques, telles que la température de sublimation et leur masse moléculaire.

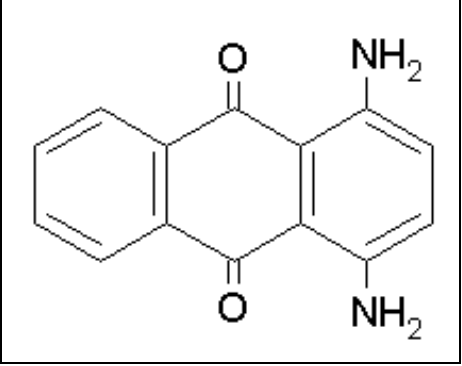
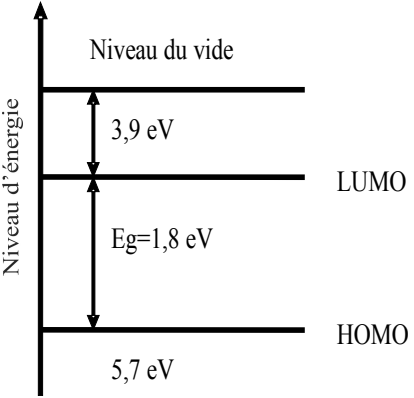
### III.4.1 Le 1,4-diaminoanthraquinone [1,4)-DAAQ]

La molécule d'anthraquinone est plane et centro-symétrique, les deux anneaux extérieurs du benzène sont des hexagones réguliers. La distance entre les atomes de carbone est de 1,50 Å. Sa structure cristalline a été déterminée en 1948 [20], puis affinée en 1960 [21]. C'est une structure cristalline monoclinique dont les paramètres sont les suivants:

$$\begin{array}{ll} a = 15,810 \text{ \AA} & b = 3,942 \text{ \AA} \\ c = 7,865 \text{ \AA} & \beta = 102^{\circ}43' \end{array}$$

La molécule du (1,4)-DAAQ dérive du (9,10)-AQ, deux fonctions amines sont substituées à deux atomes d'hydrogène, ses propriétés sont présentées dans le tableau III.3.

### Chapitre III : Dispositif expérimental et caractérisation des matériaux utilisés en cellules photovoltaïques

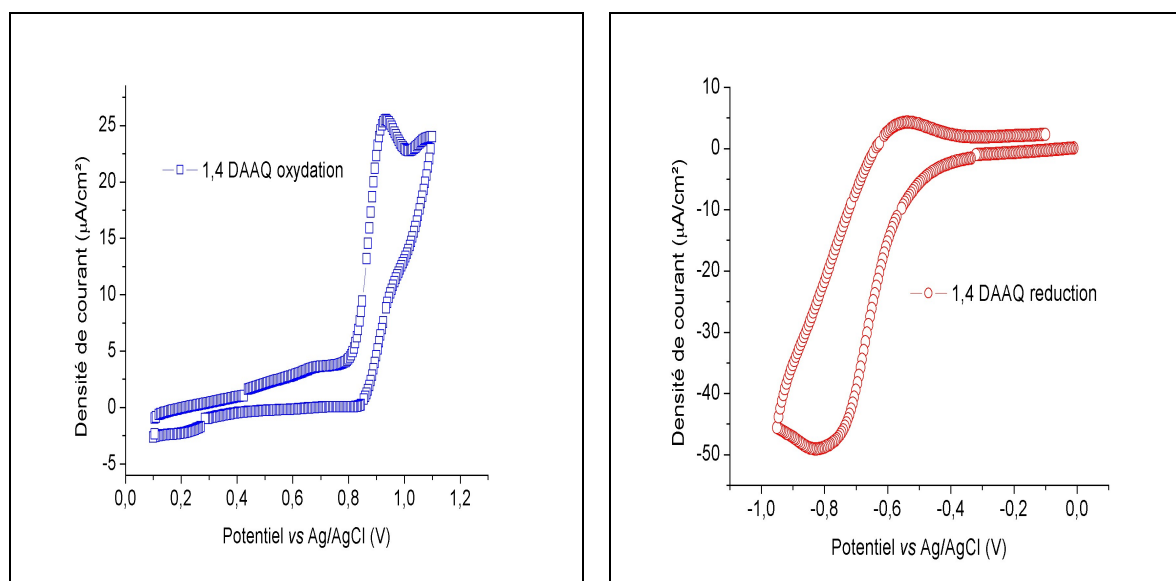
Nomenclature et caractéristiques		Structure chimique et niveaux énergétiques [22]
Nom usuel	(1,4)-DAAQ	
Nom complet	(1,4)-diaminoanthraquinone	
Formule chimique	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	
Poids moléculaire	238,24g/mol	
Température de Sublimation (pression de 10 <sup>-6</sup> mbar)	265- 269°C	

**Tableau III.3** — Présentation de (1,4)-diaminoanthraquinone

#### III.4.1. 2 Mesure des niveaux HOMO et LUMO par électrochimie

Les niveaux énergétiques HOMO et LUMO de 1,4-diaminoanthraquinone sont présentés dans le tableau III.3. Ces résultats ont été obtenus à partir des mesures d'oxydation et de réduction de ce matériau par électrochimie [23].

La figure. III.10 montre les résultats des mesures des pics d'oxydation et de réduction par électrochimie du (1,4)-DAAQ. Ces résultats permettent de déduire les valeurs des potentiels d'énergie des HOMO et LUMO de cette molécule.



**Figure III.10** — Mesures par électrochimie des potentiels : (a) - oxydation  
(b)- réduction du (1,4)-DAAQ [23]

Nous pouvons voir que le pic d'oxydation du 1,4 DAAQ est à 0.935 V, et que le pic de réduction est à  $-0.827$  V. Les calculs pour obtenir les valeurs des HOMO, LUMO et les bandes interdites ont été effectués ailleurs [23]. Nous avons portés les résultats de ces calculs dans le tableau III.4.

Molécule	1,4 DAAQ	
	oxydation	réduction
Pic de potentiel vs Ag/AgCl	0.935 V	-0.827 V
	HOMO	LUMO
Niveau d'énergie	5.63 eV	3.87 eV
Bande interdite	1.76 eV	

**Tableau III.4** — Résultats obtenus à partir des mesures d'oxydation et de réduction du (1,4)-DAAQ [23]

### III.4.1.3 Absorbance.

Sur la figure III.11, le spectre de la densité optique d'une couche de (1,4)-DAAQ mince déposée par sublimation sur un substrat de verre est visualisé. Nous pouvons voir que Les couches minces de (1,4)-DAAQ absorbent dans le visible et le maximum de l'absorbance se situe à une longueur d'onde d'environ 590 nm avec une énergie de seuil autour de 1.8 eV.

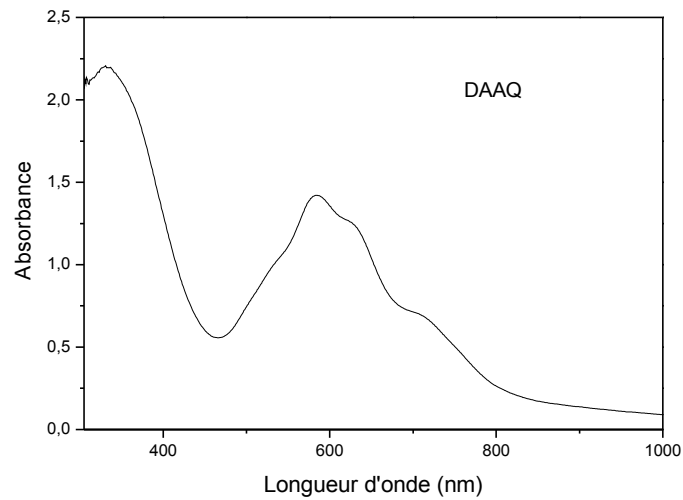


Figure III.11 – Spectre d'absorbance d'une couche mince de (1,4)-DAAQ

#### III.4.1. 4 Microscopie électronique à balayage (M.E.B).

Nous constatons d'après les photographies du (1,4)-DAAQ (Figure. III.12), que la morphologie des couches obtenues par évaporation sous vide présente des fibres de plusieurs centaines de nanomètres de longueur sur l'ensemble de sa surface,

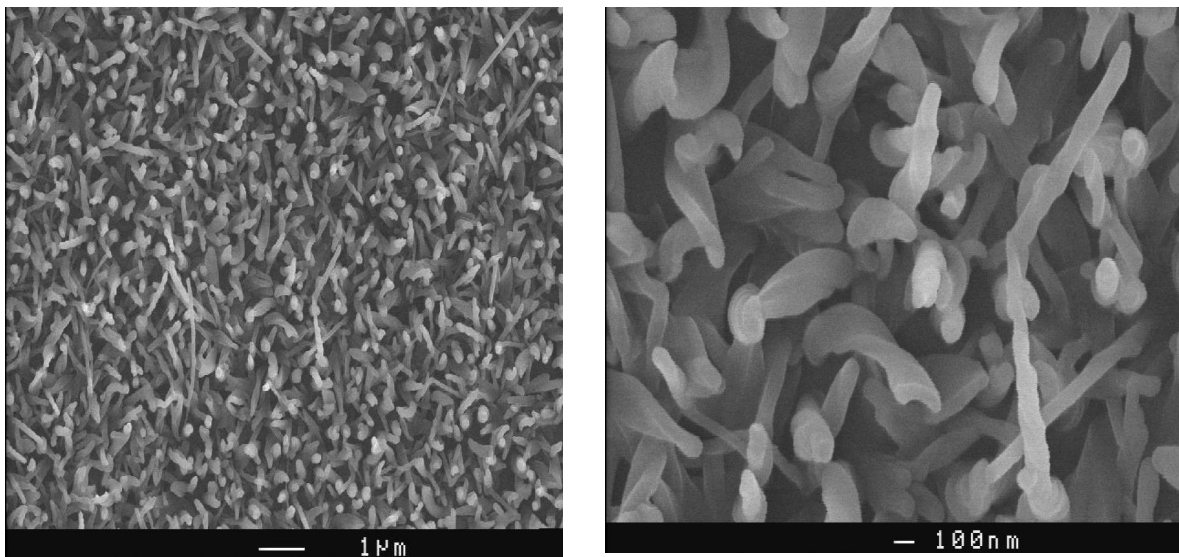


Figure III.12 – Photos MEB à différent grossissements de la surface des couches de (1,4)-DAAQ [23]

#### III.4.1.5 Microscopie à force atomique (AFM)

L'étude de la morphologie des couches minces par microscope à force atomique (annexe 1.3) confirme les résultats obtenus par le MEB. En effet, nous pouvons constater d'après les images du (1,4)-DAAQ (Figure. III.13), que les couches obtenues laissent apparaître des excroissances distribuées de façon aléatoire dans une matrice relativement lisse et homogène.

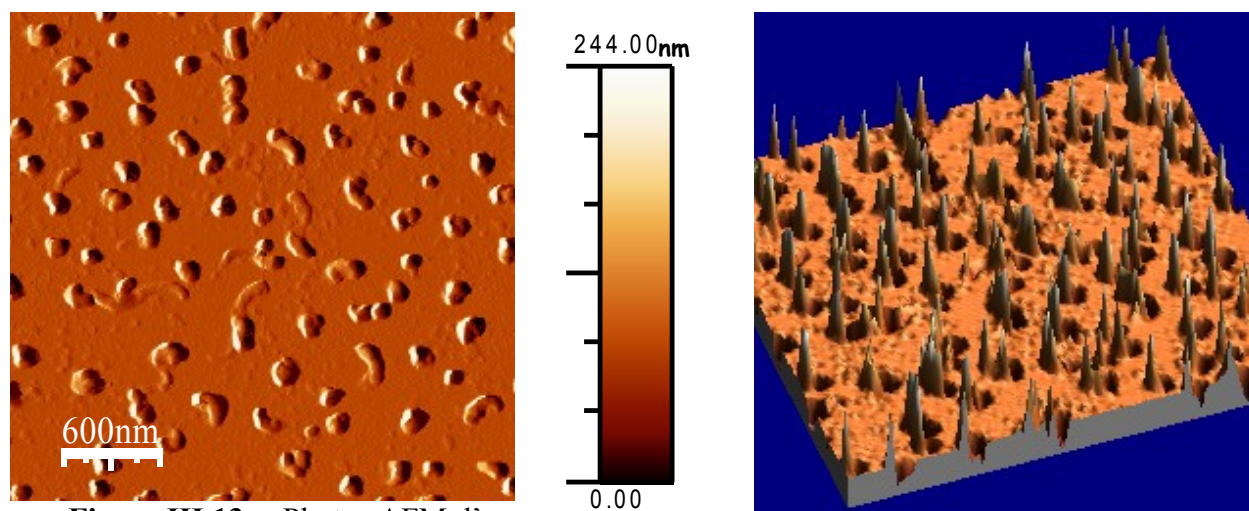


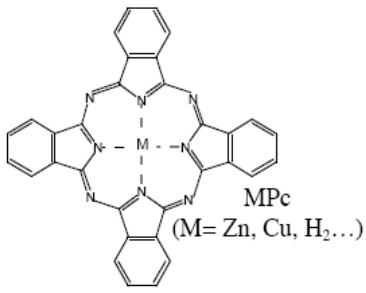
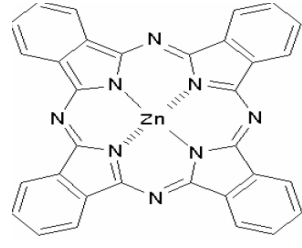
Figure III.13 — Photos AFM d'une couche mince de 1(,4)-DAAQ [24]

#### III.4.2 La phthalocyanine de zinc (ZnPc)

Les phthalocyanines sont des composés organiques aromatiques et semi-conducteurs. Elles sont stables chimiquement et physiquement. Elles sont utilisées comme pigments et colorants dans l'industrie du textile. La phthalocyanine de Zinc (ZnPc) est un matériau organométallique photosensible, sa structure chimique ainsi ses propriétés physico-chimiques sont présentées dans le tableau III.5.



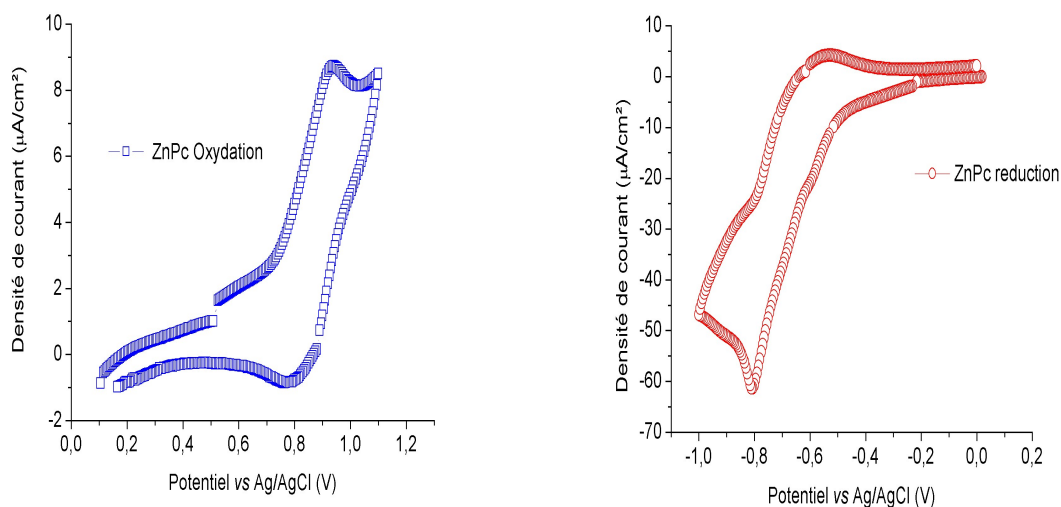
## Chapitre III : Dispositif expérimental et caractérisation des matériaux utilisés en cellules photovoltaïques

Nomenclature et caractéristiques		Structure chimique et niveaux énergétiques [22]
Nom usuel	<b>ZnPc</b>	
Nom complet	Phtalocyanine de Zinc	
Formule chimique	$C_{32}H_{16}N_8Zn$	
Poids moléculaire	577.4g/mol	
Température de sublimation (pression de $10^{-6}$ mbar)	420°C	

**Tableau 5** — Présentation des caractéristiques de phtalocyanine de Zinc

### III.4.2.1 Mesure des niveaux HOMO et LUMO par électrochimie

La figure. III.14 montre les résultats des mesures des pics d'oxydation et de réduction par électrochimie du ZnPc. Ces résultats permettent de déduire les valeurs des potentiels d'énergie des HOMO et LUMO de cette molécule.



**Figure III.14** — Mesures par électrochimie des potentiels : d'oxydation (à gauche) et de réduction (à droite) du ZnPc [23]

Nous pouvons voir que le pic d'oxydation de cette molécule est à 0.935 V, et que le pic de réduction est à  $-0.827$  V. Les calculs pour obtenir les valeurs des HOMO, LUMO et les bandes interdites ont été effectués et les résultats sont présentés dans le Tableau III.6.

Molécule	ZnPc	
	oxydation	réduction
Pic de potentiel vs Ag/AgCl	0.940 V	-0.807 V
Niveau d'énergie	HOMO 5.64 eV	LUMO 3.89 eV
Bande interdite	1.75 eV	

**Tableau III.6** — Résultats obtenus à partir des mesures d'oxydation et de réduction du ZnPc [23].

### III.4.2.2 Absorbance

Le film de ZnPc présente une large bande d'absorption entre 500 et 800 nm (Figure. III.15). Le maximum du pic à 696 nm est attribué à la première transition  $\pi-\pi^*$  dans le macrocycle phtalocyanine [23,25] et un épaulement à 625 nm peut être expliqué comme étant la deuxième transition  $\pi-\pi^*$ . Nous remarquons qu'il couvre la quasi-totalité du spectre du visible.

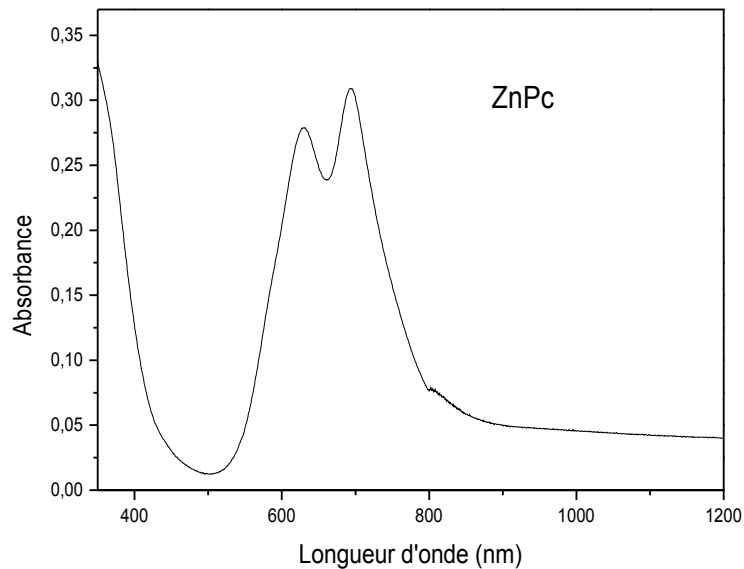


Figure III.15 – Spectre de densité optique d'une couche mince de ZnPc

### III.4.2.3. Microscopie électronique à balayage (M.E.B).

Les photos MEB de la couche de ZnPc obtenue par évaporation thermique présentées sur la figure. III.16 présente une morphologie homogène, des amas sont distribués aléatoirement dans une matrice lisse et homogène.

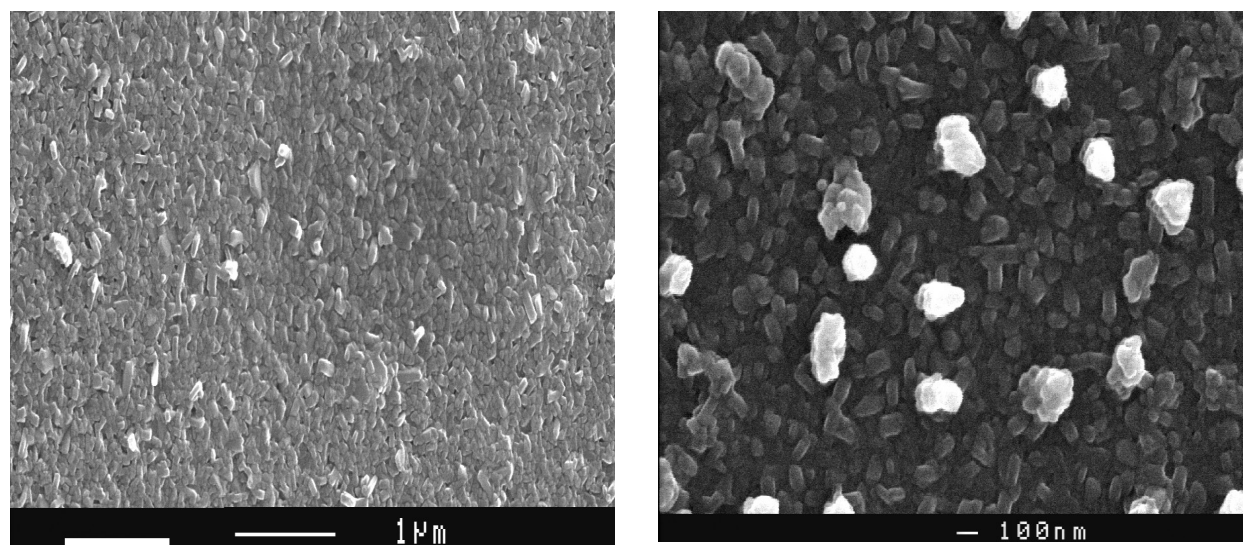


Figure III.16 – Photos MEB d’une surface de ZnPc

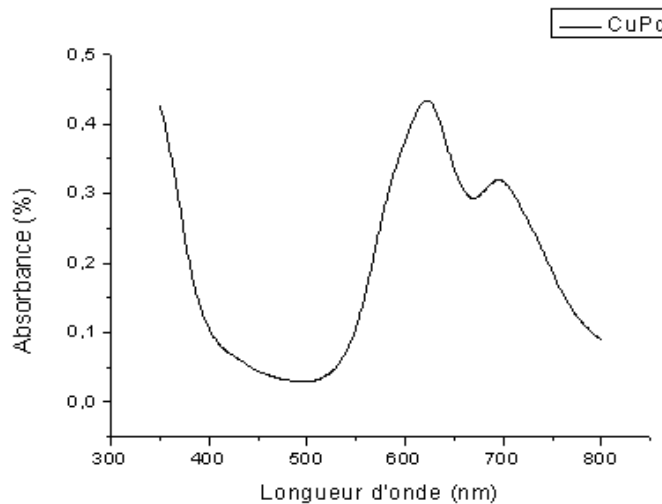
### III.4.3 La phthalocyanine de Cuivre (CuPc)

Nomenclature et caractéristiques		Structure chimique et niveaux énergétiques [22]
Nom usuel	CuPc	
Nom complet	Phtalocyanine cuivre de	
Formule chimique	$C_{32}H_{16}N_8Cu$	
Poids moléculaire	575.5g/mol	
Température de sublimation (pression de $10^{-6}$ mbar)	420°C	

Tableau III.7 – Présentation des caractéristiques de phtalocyanine

### II.4.3.1 Absorbance.

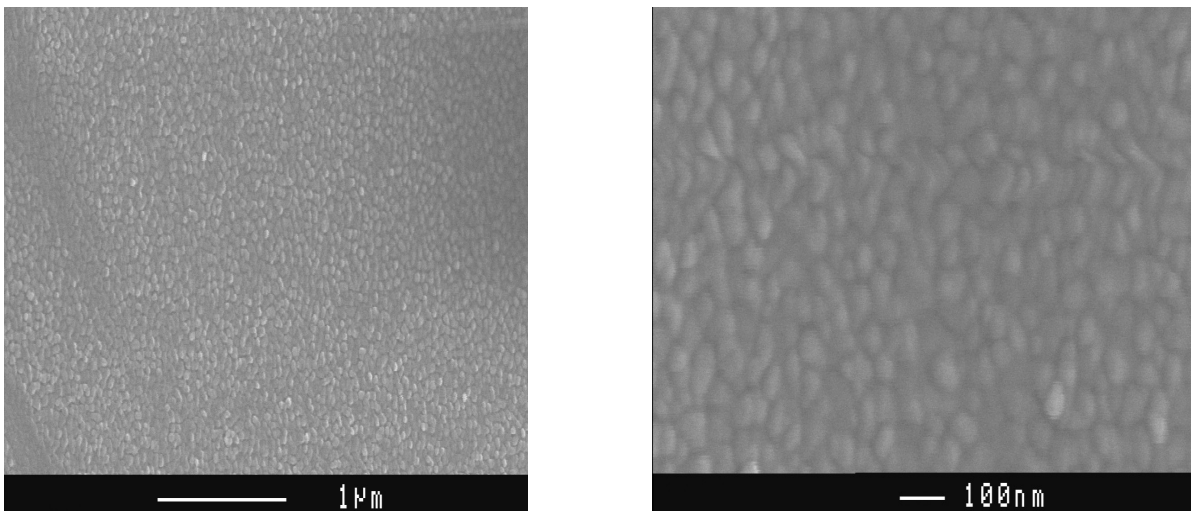
Une caractérisation optique a été effectuée sur les couches minces de CuPc. Comme on peut le voir sur la figure. III.17, qui donne les mesures de densité optique en fonction de la longueur d'onde, les couches minces de CuPc absorbent dans le domaine du visible et le maximum de l'absorbance se situe à une longueur d'onde d'environ 650 nm.



**Figure III.17** – Spectre de densité optique d'une couche mince de CuPc

### III.4.3.2. Microscopie électronique à balayage (M.E.B).

Les photos MEB de la couche de ZnPc obtenue par évaporation thermique présentées sur la figure III.18. Nous remarquons que les couches obtenues sont compactes et très homogènes.



**Figure III.18** – Photos MEB à différent grossissement de la surface des couches CuPc

### III.4.3.3 Microscopie à force atomique (AFM)

L'étude de la morphologie des couches minces réalisées à l'aide d'un microscope à force atomique confirme les photos MEB (Figure III.19) en effet les couches obtenues sont compactes et très homogènes :

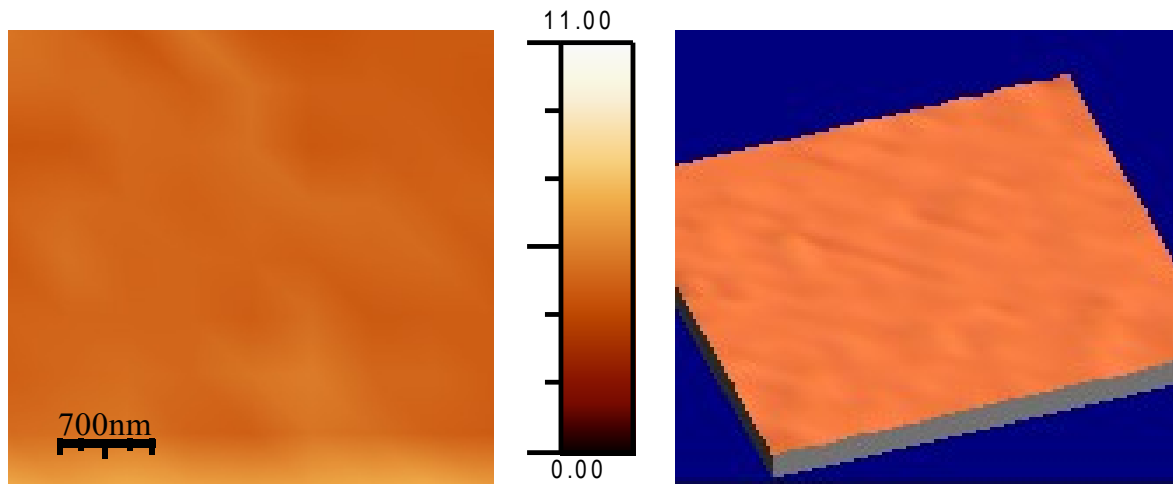


Figure III.19 – Photo AFM d'une couche mince de CuPc [24]

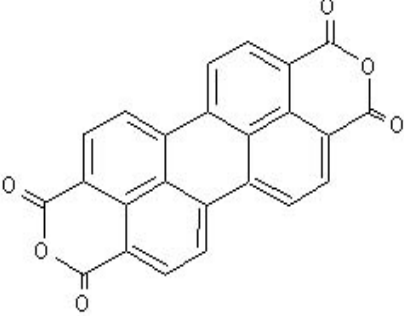
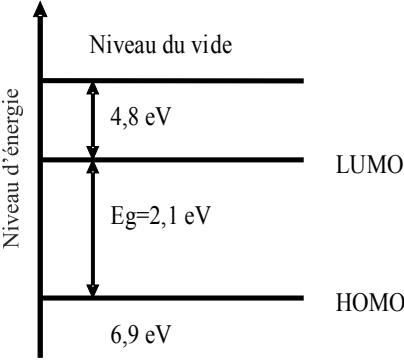
### III.4.4 La 3, 4, 9,10 pérylènetétracarboxylique dianhydride (PTCDA)

L'étude de propriété photoconductrice du pérylène a été découverte en 1972 lors de l'application de différents dérivés du pérylène à la xérogaphie [26]. En effet ces composés absorbent presque la totalité de la région visible.

La molécule du (3,4,9,10)-pérylènetétracarboxylique dianhydride (PTCDA) présentée dans le tableau III.8 est plate de structure cristalline monoclinique dont les paramètres sont :

$$\begin{aligned} a &= 3.74 \text{ \AA} & b &= 11.96 \text{ \AA} \\ c &= 17.34 \text{ \AA} & \beta &= 98.8^\circ \end{aligned}$$

Tenant compte de cette propriété, nous avons utilisé le dérivé du pérylène à savoir le (3,4,9,10)-pérylènetétracarboxylique dianhydride (PTCDA) dans la réalisation des couches minces.

Nomenclature et caractéristiques		Structure chimique et niveau énergétique [23,24]
Nom usuel	PTCDA	
Nom complet	(3,4,9,10)-pérylène-tétracarboxylique dianhydride	
Formule chimique	$C_{24}H_8O_6$	
Poids moléculaire	372g/mol	
Température de sublimation (pression de $10^{-6}$ mbar)	300°C	

**Tableau III.8**— Présentation des caractéristiques de 3, 4, 9,10 pérylène-tétracarboxylique dianhydride

#### III.4.4.1 Absorbance.

Des mesures de densité optique effectuées le PTCDA présentent une forte absorption entre 400 et 600 nm avec des pics à 555, 374, et un pic à 491 nm très intense (Figure III.20).

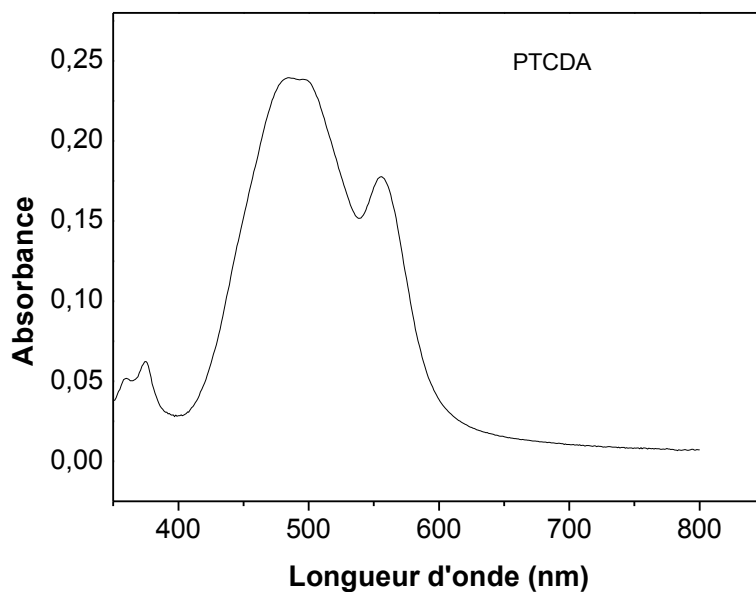


Figure III.20 – Spectre de densité optique d'une couche mince de PTCDA

#### III.4.4.2 Microscopie électronique à balayage (M.E.B).

Les couches minces ont été observées à l'aide d'un microscope électronique à balayage. La figure.III.21 montre que les couches minces sont poreuses et formées de micrograins.

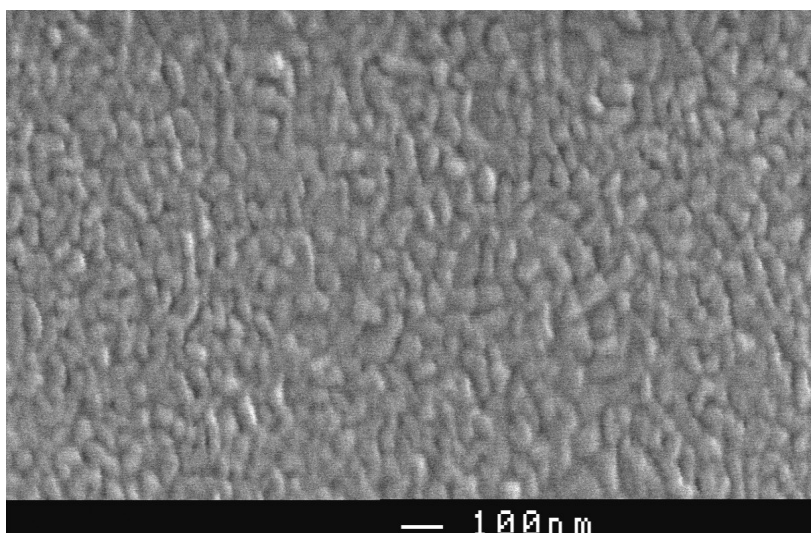
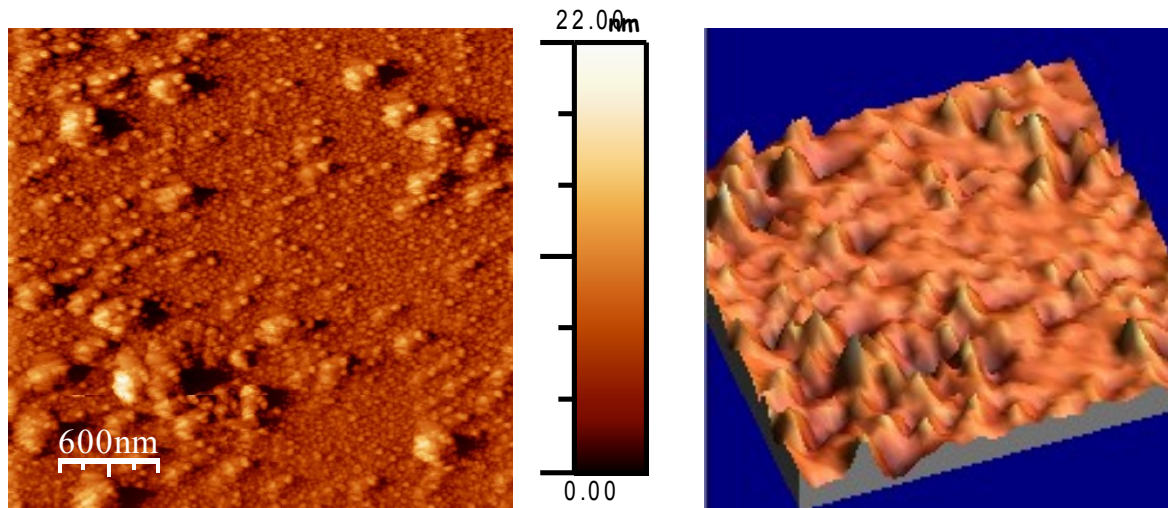


Figure III.21 – Photos MEB à différent grossissement de la surface des couches PTCDA



### III.4.4.3 Microscopie à force atomique (AFM)

Les couches minces observées à l'aide d'un microscope à force atomique montre que la morphologie de la couche mince de PTCDA (Figure. III.22) obtenue par évaporation thermique présente des amas de taille variable distribués aléatoirement sur la surface.

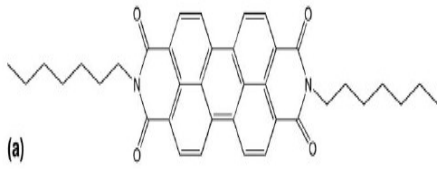
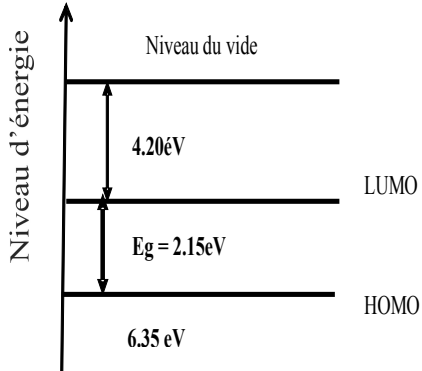


**Figure III.22** — Photos AFM d'une couche mince de PTCDA [24].

### III.4.5 (N, N')-diheptyl-(3, 4, 9,10)- tétracarboxylique diimide pérylène (PTCDI-C7)

Depuis leur découverte en 1913, les dérivés du pérylène comme le pérylène 3,4, 9, 10-tétracarboxylique dianhydride (PTCDA) ou le pérylène 3, 4, 9, 10- tétracarboxyliquediimide (Dime-PTCDI) sont intensivement utilisés comme pigments. Depuis peu, la possibilité de les utiliser dans des composants optiques et électroniques a suscité de nombreux thèmes de recherche, essentiellement dans le développement de diodes organiques photo-émettrices et les cellules solaires. Le PTCDI-C7 est un pérylène synthétisé par des collègues du laboratoire de synthèse organique au chili avec une substitution de 7 carbones.

## Chapitre III : Dispositif expérimental et caractérisation des matériaux utilisés en cellules photovoltaïques

Nomenclature et caractéristiques		Structure chimique et niveaux énergétiques [27]
Nom usuel	PTCDI-C7	 <p>(a)</p>
Nom complet	(3,4,9,10)-pérylène-tétracarboxylique bis-benzimidazole	
Formule chimique	$C_{38}H_{38}N_2O_4$	
		

**Tableau III.9** — Présentation des caractéristiques de (3,4,9,10)-pérylène-tétracarboxylique bis-benzimidazole

### III.4.5.1 Absorbance.

Les spectres d'absorption de PTCDI-C7 en couche mince et en solution dans le chloroforme sont présentés sur la figure.III.23. Dans le cas de PTCDI-C7 en solution, trois pics à 460, 488 et 526 nm sont clairement visibles et bien résolus. Dans le cas de PTCDI-C7 en couche mince, le spectre d'absorbance est moins résolu comparativement au PTCDI-7 en solution. Toutefois, deux pics et un épaulement sont clairement visibles. Le premier pic est situé à 488 nm avec un épaulement aux environs de 526 nm et le deuxième pic à 564 nm.

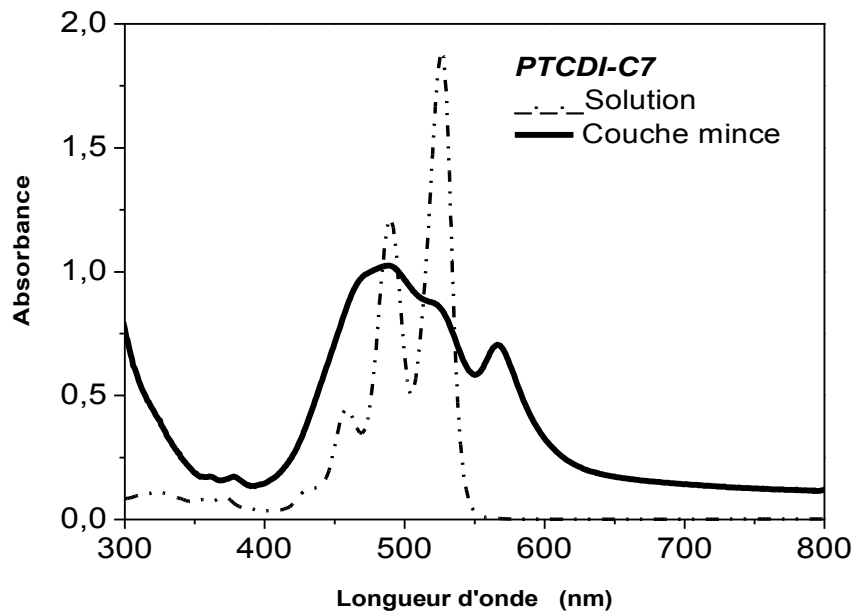


Figure III.23 – Spectre de densité optique d'une couche mince de PTCDI-C7

#### III.4.5.2 Microscopie électronique à balayage (M.E.B).

L'étude de la morphologie des couches minces du PTCDI-C7 réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage sont compactes et très homogènes. (Figure. III.24).

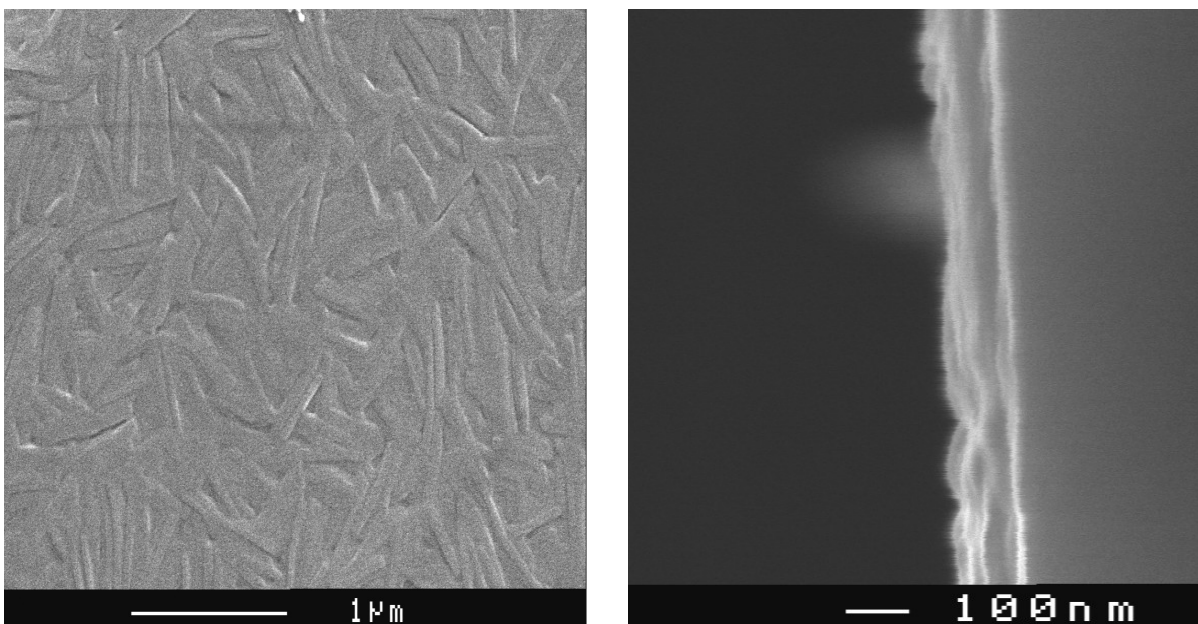
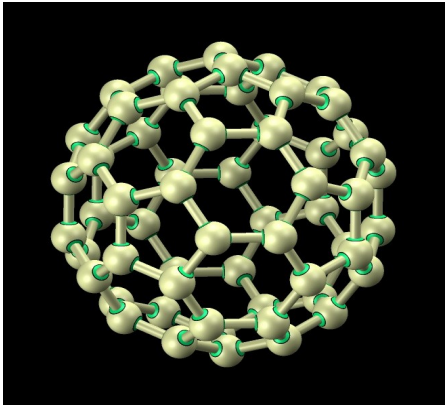
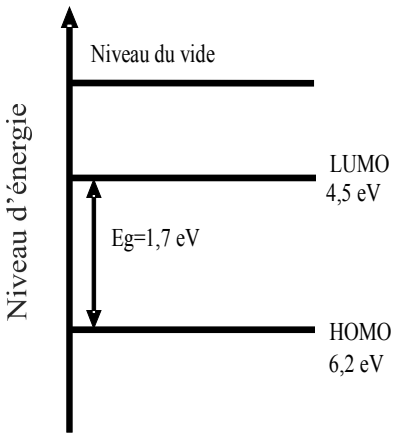


Figure III.24 – Photos MEB d'une surface et une coupe d'une couche PTCDI-7

**III.4.6 Fullérène (Buckminsterfullerène ou C<sub>60</sub>).**

Les fullerènes sont des molécules organiques composées entièrement d'atomes de carbone. Ils sont solubles dans les solvants organiques et ont une forme sphérique. Ces molécules ont été découvertes en 1985 [28-31] qui se sont rendu compte qu'ils étaient en présence d'une nouvelle structure du carbone qui n'avait pas de point commun avec le graphite ou le diamant.

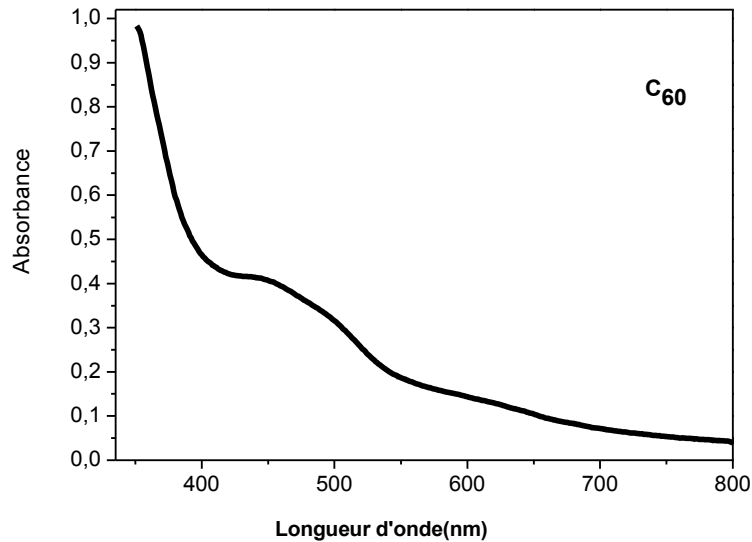
Le buckminsterfullerène (C<sub>60</sub>) est le plus petit fullerène stable. Ce composé a la forme d'un icosaèdre tronqué, c'est en fait la réplique exacte d'un ballon de football sa structure chimique est présenté au tableau III.9.

Nomenclature et caractéristiques		Structure chimique et niveaux énergétiques [28]
Nom usuel	C <sub>60</sub>	
Nom complet	buckminsterfullerène	
Formule chimique	C <sub>60</sub>	
Poids moléculaire	720.24g/mol	
Température de sublimation (pression de 10 <sup>-6</sup> mbar)	420 °C	

**Tableau III.10 — buckminsterfullerène**

### **III.4.6.1 Absorbance.**

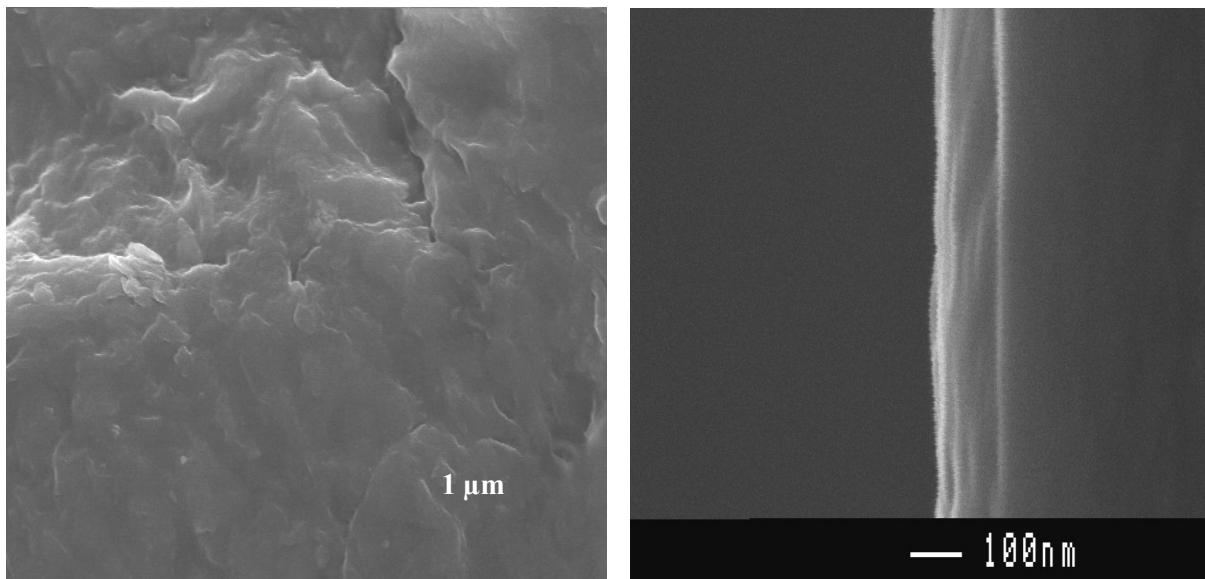
Les couches minces de  $C_{60}$  absorbent peu dans le visible et le maximum de l'absorbance se situe à une longueur d'onde d'environ 450 nm (Figure III.25).



**Figure III.25** – Spectre de densité optique d'une couche mince de  $C_{60}$

### **III.4.6.2 Microscopie électronique à balayage (M.E.B).**

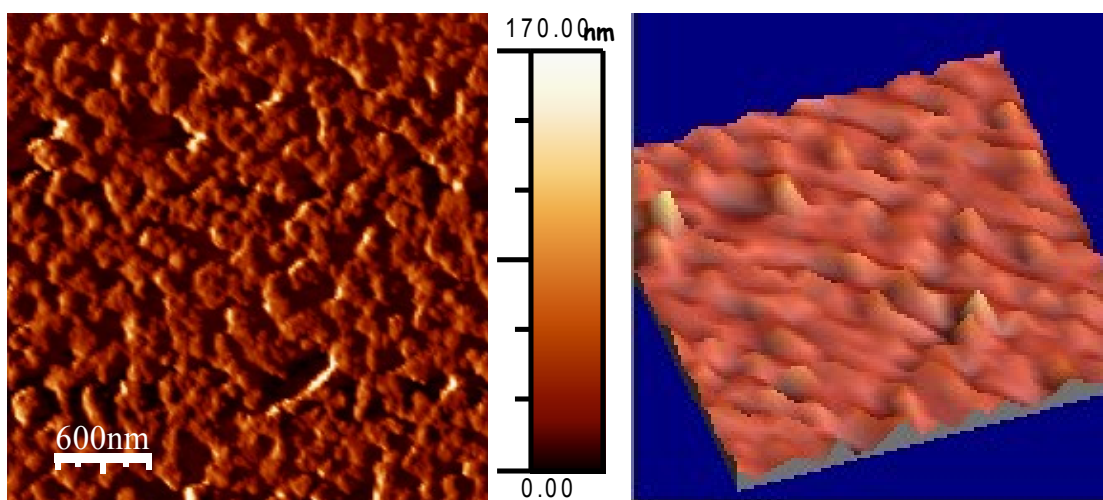
Les couches obtenues par évaporation sous vide sont compactes et recouvrent toute la surface du substrat (Figure. III.26).



**Figure III.26** – Photos MEB d’une surface et une coupe d’une couche de  $C_{60}$

#### III.4.6.3 Microscopie à force atomique (AFM)

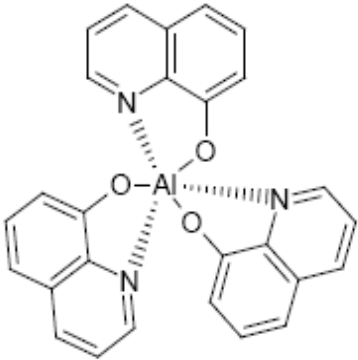
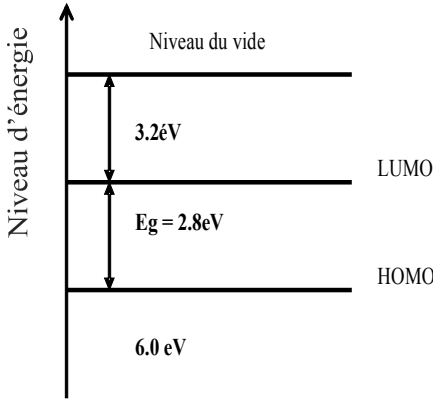
Les couches minces observées à l’aide d’un microscope à force atomique montre que morphologie de la couche mince de  $C_{60}$  (Figure. III.27) obtenue par évaporation sous vide présente une certaine rugosité.



**Figure III.27** – Photos AFM d’une couche mince de  $C_{60}$  [24]

**III.4.7 Tri (8-hydroxyquinoline) aluminium(Alq<sub>3</sub>)**

Le tri (8-hydroxyquinoline) aluminium ou L'Alq<sub>3</sub> est un complexe métallique de la famille des chélates dans lequel le métal central est lié aux ligands par l'intermédiaire de liaisons semi-polaires. La lumière émise est de couleur verte avec une longueur d'onde comprise entre 530 et 550 nm. Les propriétés d'Alq<sub>3</sub> sont présentées dans le tableau III.11.

Nomenclature et caractéristiques		Structure chimique et niveaux énergétiques [32]
Nom usuel	Alq <sub>3</sub>	
Nom complet	Le Tri (8-hydroxyquinoline) aluminium	
Formule chimique	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> NO	
Poids moléculaire	460g/mol	
Température de sublimation (pression de 10 <sup>-6</sup> mbar)	150°C	

**Tableau III.11** – Tri (8-hydroxyquinoline) aluminium

**III.4.7.1 Absorbance.**

Des mesures de densité optique ont été effectuées (Figure. III.28), Les couches minces de Alq<sub>3</sub> absorbent peu dans le domaine de visible (673nm) et le maximum au proche ultra-violet avec une longueur d'onde d'environ 395 nm.

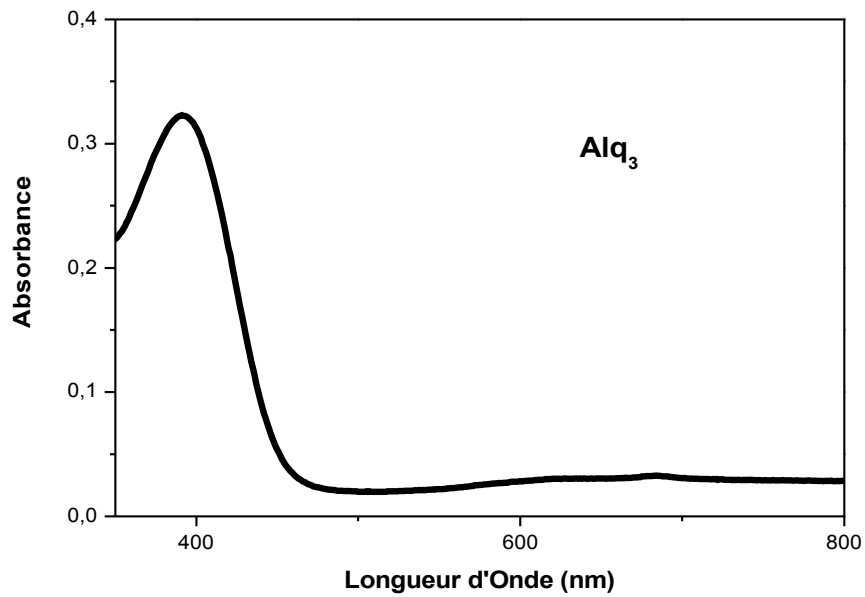


Figure III.28 – Spectre de densité optique d'une couche mince d'Alq<sub>3</sub>

#### III.4.7.2 Microscopie électronique à balayage (M.E.B).

La morphologie des couches minces d'Alq<sub>3</sub> a été étudiée par microscopie électronique à balayage. D'après la visualisation de ces couches, nous constatons qu'elles sont homogènes et recouvrent parfaitement le substrat (Figure. III.29).

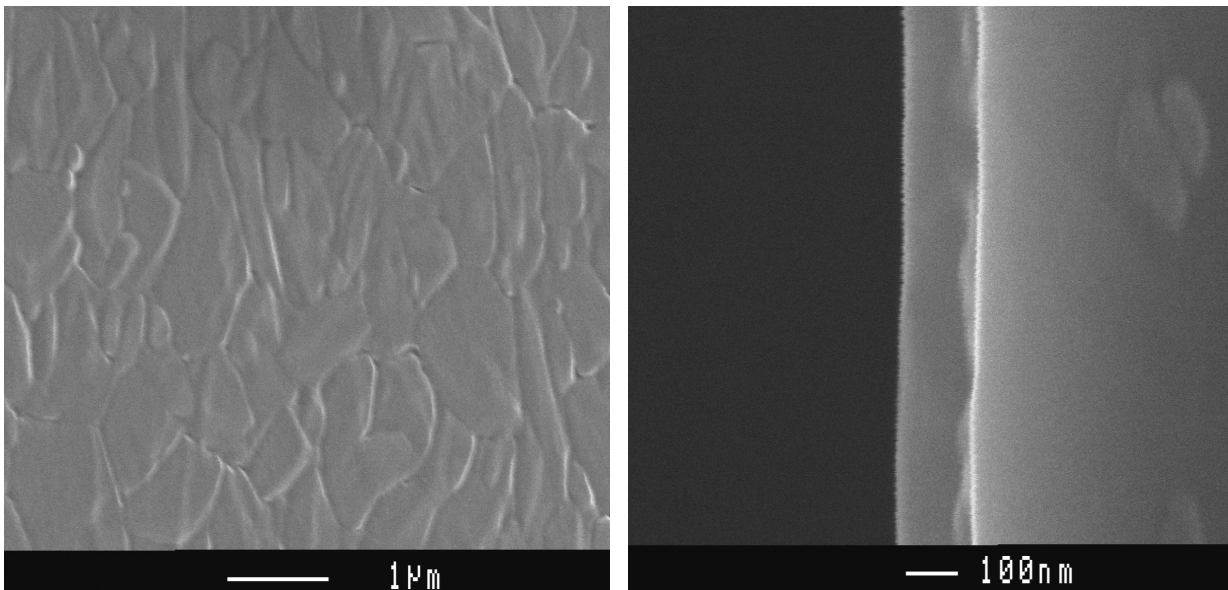


Figure III.29 – Photos MEB d'une surface et une coupe d'une couche Alq<sub>3</sub>



III.4.8 Le 2-(4-biphénylyl)-5-phényl-1,3,4-oxadiazole (PBD)

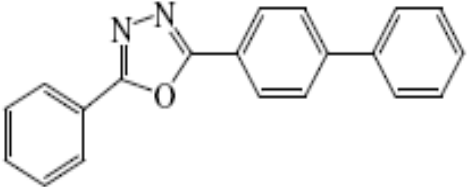
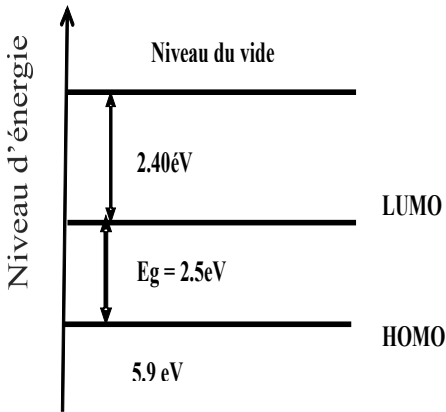
Nomenclature et caractéristiques		Structure chimique et niveaux énergétiques [33]
Nom usuel	PBD	
Nom complet	2-(4-biphénylyl)-5-phényl-1,3,4-oxadiazole	
Formule chimique	$C_{20}H_{14}N_2O$	
Poids moléculaire	298.34 g/mol	
Température de sublimation (pression de $10^{-6}$ mbar)	167 et 169°C	

Tableau III.12— 2-(4-biphénylyl)-5-phényl-1,3,4-oxadiazole ( PBD)

III.4.2.8.b. Microscopie électronique à balayage (M.E.B).

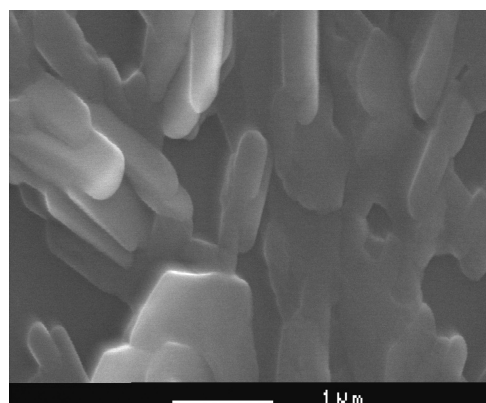
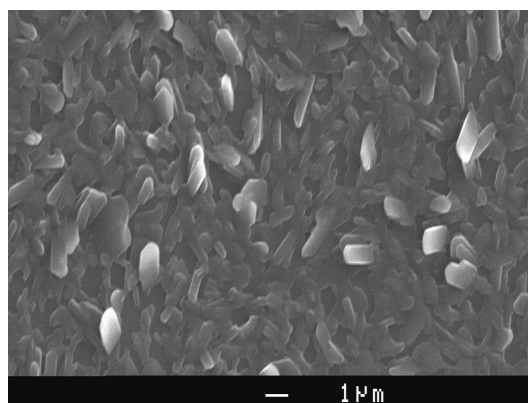


Figure III.30 – Photos MEB de la surface du PBD

### **III.5 Conclusion**

Au préalable, à toute réalisation de cellules photovoltaïques organiques, des mesures physico-chimiques sont nécessaires pour évaluer le degré d'altérabilité des matériaux pendant le dépôt. Nous avons montré que les couches minces obtenues sont souvent amorphes et de bonne qualité. Tenant compte des performances de ces couches minces, nous allons procéder à la fabrication de différentes structures de cellules photovoltaïques organiques.

### III.6 Références bibliographiques

- [1] D. Meyerhofer, characteristics of resist films produced by spinning, *J. Appl. Phys*, 49, 3993, (1978).
- [2] S.Alem-Boudjimiline Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques plastiques, thèse de Doctorat, université de Anger, (2004).
- [3] A. Smith, J. M.Laurent, D. S.Smith, J. P.Bonnet, R. R.Clemente, "Relation between solution chemistry and morphology of SnO<sub>2</sub> - based thins films deposited by a pyrosol process, *Thin solid films* 266, (1995).
- [4] A. Yapi, Contribution a l'obtention de couches minces de polycarbazol par électrochimie pour la réalisation de composants électriques, Thèse de doctorat université Nantes, (2001).
- J. P. Molloy, S.J. Maguire, Laverty and J.A. McLaughlin The reactive ion etching of transparent electrodes for flat panel displays using Cl<sub>2</sub>/Ar Plasmas *J. Electrochem. Soc.* 142, 4285, (1995).
- [5] J. Molloy, P. Maguire, S.J. Laverty and J.A. McLaughlin Etching characteristics of tin oxide thin films in argon chlorine radio frequency plasma *J. Vac. Sci. Technol. A* 14, 3010, (1996).
- [6] M. Yokoyama, J.W. Li, S.H. Su and Y.K. Su Characteristics of indium tin oxide thin film etched by reactive ion etching *Jap. J. Appl. Phys.* 33, 7057-7060, (1994).
- [7] I. Adesida, D.G. Balleger, J.W. Seo, A. Ketterson, H. Chang and K.Y. Cheng Etching of indium tin oxide in methane/hydrogen plasmas *J. Vac. Sci. Technol. B* 9 3551, (1991).
- [8] L.Y. Tsou Reactive ion etching of indium tin oxide with hydrogen bromide *J. Electrochem. Soc.* 140, 2095, (1993)
- [9] M. Takabatake, Y. Wakui and N. Konishi Indium tin oxide dry etching using HBr gas for thin film transistor liquid crystal displays *J. Electrochem. Soc.* 142, 2470, (1995).
- [10]

- [11] Taoudi. Lhassan , "Synthèse électrochimique et caractérisation physico-chimique comparative de couches minces de polycarbazole",Thèse de Doctorat, Université de Nantes, (1998
- [12] Y. Hamada Adachi, C. Tsutsumi, T.Saito. "Organic electroluminescent devices with bright blue emissive "Optoelectronics Devices and Technologies 7-1, 83-93, (1992).
- [13] L. Tang, H. Shinar, J. Resto, S. Z. Weisz "Effects of aquaregia treatment on indium-tin-oxide substrates on the behavior of double layered organic light-emitting-diodes" *Appl. Phys. Lett.* 70, 2741, (1997).
- [14] J.S. Kim, F. Cacialli, A. Cola, G. Gigli and R. Cingolani Increase of charge carriers density and reduction of Hall mobilities in oxygen-plasma treated indium tin oxide anodes *Appl. Phys. Lett.* 75, 19, (1999).
- [15] J.S. Kim, R.H. Friend and F. Cacialli Improved operational stability of polyfluorene based organic light emitting diodes with plasma treated indium tin oxide anodes *Appl. Phys. Lett.* 74, 3084, (1999).
- [16] F. Nuesch, L.J. Rothberg, E.W. Forsythe, Q.T. Le and Y. Gao A photoelectron spectroscopy study on the indium tin oxide treatment by acids and bases *Appl. Phys. Lett.* 74, 880, (1999).
- [17] Q.T. Le, F. Nuesch, L.J. Rothberg, E.W. Forsythe and Y. Gao Photoemission study of the interface between phenyl diamine and treated indium tin oxide *Appl. Phys. Lett.* 75, 1357, (1999).
- [18] F. Nuesch, L.J. Rothberg, E.W. Forsythe, and Y. Gao Importance of indium tin oxide surface acido basicity for charge injection into organic materials based light emitting diodes *J Appl. Phys.* 87, 7973, (2000).
- [19] W. Kern, D.A. Puotinen, *R. C. A. Rev.* 187, (1970).
- [20] S.N. SEN. *science and culture*, 5, 717-719, (1948).

- [21] Murty B.V.R. *Acta. Cryst.* 10, 5445-5465, (1960).
- [22] V. Djara, J.C. Bernède, Effect of the interface morphology on the fill factor of plastic solar cells, *Thin Solid Films* 493, 273–277, (2005).
- [23] H.Derouiche, Etude de couches minces de matériaux organiques et application a la réalisation de cellule solaire, Thèse de Doctorat de l'université de Nantes, (2004).
- [24] N. Karst, J.C. Bernède, *Phys. Sol.* (a) 203 R70. (2006).
- [25] A. Davidson. The effect of the metal atom on the absorption spectra of phthalocyanine. *J. Chem. Phys.* 77(1), 162, (1982).
- [26] R. J. Regensburger, J. J. Jakubowski; *U.S. Patent.* 3,904,407 (1975).
- [27] J. Yong, Kim. A.J. Bard Organic donor/acceptor heterojunction photovoltaic devices based on zinc phthalocyanine and a liquid crystalline perylene diimide. *Chemical Physics Letters* 383, 11–15, (2004).
- [28] P. W. Fowler, *Chem. Phys. Lett.*, 131, 444; (1986).
- [29] P. W. Fowler and C. M. Quinn, *Theor.Chim. Acta*, 70, 333. (1986).
- [30] L. W. Tutt, A. Kost, *Nature*, 356, 225. (1992).
- [31] <http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/fullerene>
- [32] M. Cölle, W. Brütting, Thermal, structural and photophysical properties of the organic semiconductor Alq<sub>3</sub>, *phys. stat. sol.* (a) 201, No. 6, 1095–1115, (2004).
- [33] De-Wei Zhao, Zheng Xu, Fu-Jun Zhang, Shu-Fang Song, Su-Ling Zhao, Yong Wang, Guang-Cai Yuan, Yan-Fei Zhang, Hong-Hua Xu The effect of electric field strength on electroplex emission at the interface of NPB/PBD organic light-emitting diodes *Applied Surface Science* 253, 4025–4028, (2007).

# Chapitre IV

## IV.I Introduction

Après avoir décrit le dispositif expérimental et les techniques de caractérisation des matériaux utilisés pour la réalisation des cellules photovoltaïques au chapitre III, nous allons développer dans ce chapitre, l'étude sur l'amélioration des interfaces électrodes-matériaux organiques. Notre travail a été articulé en premier sur l'influence de différents paramètres technologiques et en particulier le rôle de l'épaisseur de la tri-(8-hydroxyquinoline) ( $\text{Alq}_3$ ) et la formation de la couche  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en comparant les courbes expérimentales d'I-V dans l'obscurité et sous illumination. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons étudié le dépôt d'une couche ultra-mince métallique à l'interface OTC/donneur d'électrons. Nous avons centré surtout notre étude sur l'interface ITO/donneur d'électrons, cependant d'autres oxydes transparents conducteurs (OTC), tels que : l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ), et l'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ), ont été aussi testés, les résultats obtenus ont été très inférieurs à ceux obtenus avec l'ITO.

Nous avons utilisé des cellules photovoltaïques organiques à base de structures multicouches OTC/CuPc/ $\text{C}_{60}$ / $\text{Alq}_3$ /Al. Bien que, les cellules solaires organiques à hétérojonctions ont atteint un développement remarquable avec des taux de conversion allant jusqu'à 6% [1,2], toutefois, elles sont encore limitées par leur faible efficacité. Cette efficacité est directement liée à la valeur de la tension du circuit ouvert ( $V_{oc}$ ), le courant de court-circuit ( $I_{sc}$ ) et le facteur de forme (FF). Ces valeurs sont liées aux différentes propriétés des films organiques utilisés, et de leur épaisseur aux électrodes des cellules.

Des études ont montré que l'introduction de couches aux interfaces accepteur d'électrons / cathode, permettent d'améliorer fortement la performance des dispositifs [3-4]. Cependant, à l'interface anode (ITO) / donneur d'électrons, plusieurs tentatives ont été faites et des expériences ont montré que la reproductibilité des résultats demande toujours une amélioration de l'interface de l'oxyde transparent conducteur (OTC). Ce dernier présente une

chimie de surface difficile à contrôler [5]. Habituellement, une mince couche de poly(éthylène dioxythiophène) dopé avec du polystyrène d'acide sulfonique (PEDOT:PSS), est déposée sous forme de film sur l'ITO avant les dépôts organiques. L'insertion d'une couche de PEDOT:PSS entre l'anode d'ITO et la couche active joue un rôle de couche tampon tout en favorisant une meilleure collecte des charges (trous). Cette couche diminuerait la diffusion d'oxygène et d'indium vers la couche active organique et limite les porosités d'interface dues à la rugosité de surface de l'ITO. Toutefois, le PEDOT: PSS présente des inconvénients, il se dégrade sous l'éclairage UV, il introduit de l'eau dans la couche active, et il est légèrement acide [6]. Il ne permet pas d'obtenir des résultats très reproductibles et n'est pas très stable dans le temps.

L'objectif de ce travail a été consacré à l'amélioration des interfaces électrodes/matériaux organiques. Nous montrons que le rôle de la couche tampon d'Alq<sub>3</sub> après son optimisation, permet d'améliorer sensiblement l'efficacité à l'interface matériau organique / aluminium (cathode), aussi, la présence d'une fine couche d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à l'interface organique/ aluminium produit une meilleure efficacité des cellules solaires. Dans le cas des interfaces OTC/ matériau organique, le dépôt de film ultra-mince de métal a permis d'avoir une bonne reproductibilité des dispositifs et une amélioration de leurs performances.

### **IV.2 Etude sur l'interface matériau organique accepteur d'électrons/cathode d'aluminium**

#### **IV. 2.1 Procédure expérimentale**

##### **IV. 2.1.1 Traitement chimique et dépôt sous vide**

Les substrats ont été nettoyés à l'aide de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, selon le protocole décrit en littérature [7,8], et traités ensuite à la température de 80°C avec une solution de H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) - NH<sub>4</sub>OH (25%) (5:1:1 en volume) durant 20 min, suivie par un rinçage à l'eau distillée bouillante pendant 5 min. L'utilisation de l'eau bouillante a été révélée utile pour obtenir des surfaces dépourvues d'impuretés. Les substrats ont été séchés par un flux d'argon, puis chargés dans l'enceinte à vide (10<sup>-4</sup> Pa).

Pour des raisons de pureté des matériaux organiques, les cellules ont été obtenues après, au moins, cinq cycles d'évaporation des produits organiques. CuPc, ZnPc, C<sub>60</sub>, PTCD, PTCDI - C7 et (1,4)-DAAQ. Les couches organiques sont déposées dans l'enceinte à vide par sublimation. La structure chimique des différentes molécules organiques utilisées a été présentée au chapitre III.

La vitesse de dépôt est 0,05 nm/s pour toutes les molécules organiques et 10 nm/s pour l'aluminium métallique, qui est déposé par l'intermédiaire d'un masque de 1,5 mm par 6 mm de surface. Puis, soit sans casser le vide, soit cinq minutes après la rupture du vide, nous procédons à une encapsulation de la cellule à l'aide d'une couche de sélénium amorphe, épaisse d'environ 100 nm, elle est thermiquement évaporée, sous vide, à une vitesse de 0,1 nm/s. Souvent, entre l'accepteur d'électrons et l'aluminium, nous évaporons un film mince de LiF. Les films ont été déposés sous vide à une pression de  $2 \cdot 10^{-4}$  Pa. Les taux et l'épaisseur de dépôt des couches minces ont été estimés in situ avec un moniteur de quartz. Le taux de dépôt et les épaisseurs des différents matériaux utilisés ont été choisies après optimisation.

### IV. 2.1.2 Matériaux utilisés

Les cellules photovoltaïques sont à base de petites molécules organiques avec la structure suivante : verre / oxyde transparent conducteur / donneur d'électron / accepteur d'électrons / aluminium / couche protectrice, avec ou sans couches d'interface entre les matériaux organiques et l'électrode d'aluminium.

L'oxyde transparent conducteur utilisé est l'oxyde d'étain et d'indium (ITO), le donneur est la phtalocyanine de cuivre (CuPc) ou la phtalocyanine de zinc (ZnPc), l'accepteur est soit le fullerène (C<sub>60</sub>), soit le (3, 4, 9, 10)-tétracarboxylique-dianhydre-pérylène (PTCDA), soit la (1,4)-diaminoanthraquinone (1,4)-DAAQ, soit le (N, N')-diheptyl-(3, 4, 9, 10)-tétracarboxylique diimide pérylène (PTCDI - C7). Tous les produits sont de grande pureté et ont été fournis par Aldrich.

Nous avons noté la couche de protection P<sub>I</sub> dans le cas où les cellules sont immédiatement revêtues après dépôt d'aluminium et P<sub>A</sub> lorsque le vide est cassé 5 minutes avant son dépôt dans l'enceinte à vide. Cette couche de protection est du sélénium amorphe.



### **IV. 2.1.3 Méthodes d'analyse**

L'épaisseur des films organiques a été vérifiée par des mesures AFM et / ou par la visualisation au MEB (Chapitre III). Les mesures optiques ont été effectuées à la température ambiante à l'aide d'un spectromètre. Les caractérisations électriques ont été effectuées avec un appareil de contrôle automatisé de mesures I-V, dans l'obscurité et sous éclairage AM1.5 à l'aide d'un simulateur solaire (Chapitre III).

## **IV. 2.2 Résultats expérimentaux**

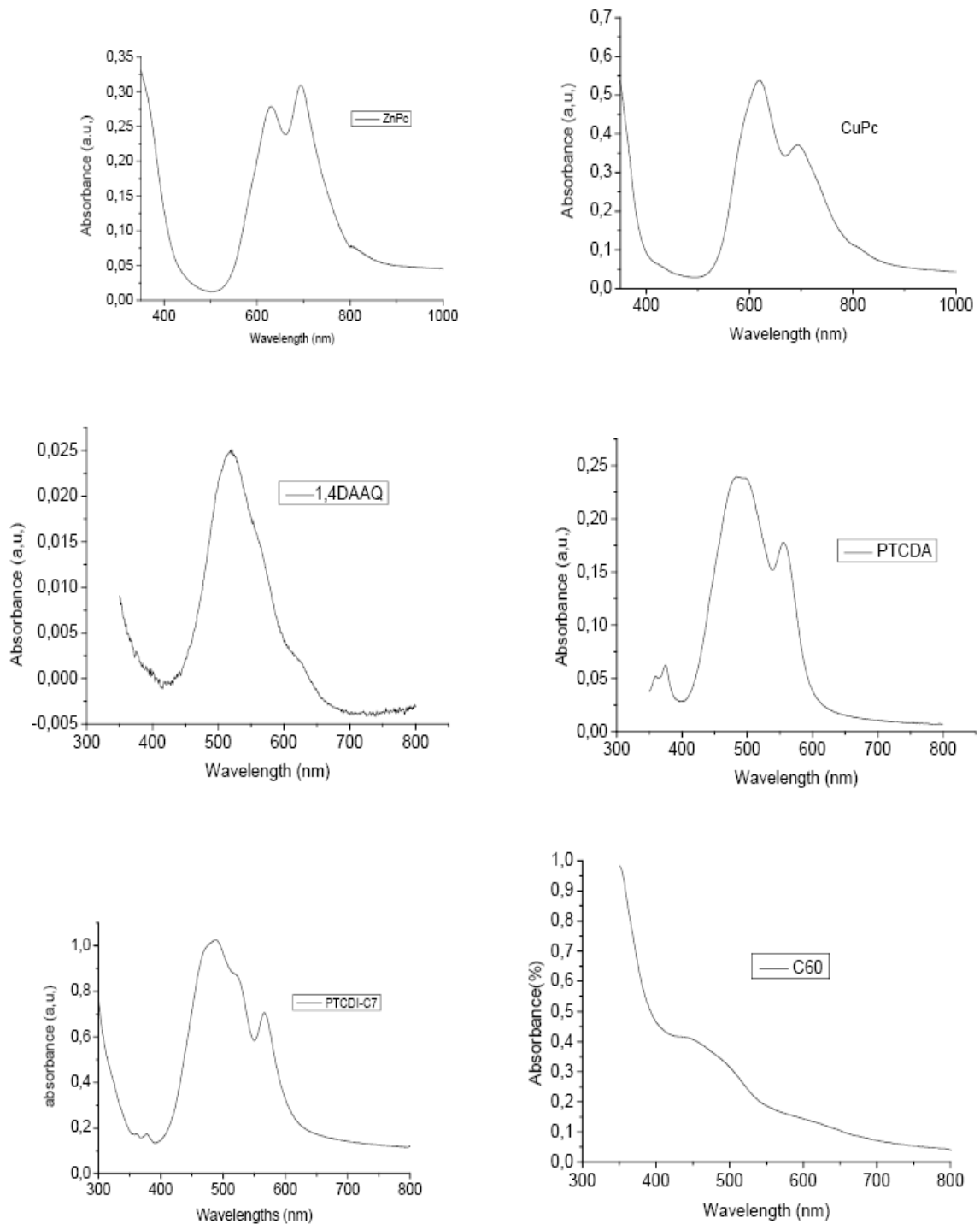
### **IV.2.2.1 Absorption des couches minces organiques**

Les résultats des spectres d'absorption des différentes couches minces organiques ont été présentés dans le chapitre III, toutefois, nous les avons reproduits ici afin de permettre au lecteur de les comparer plus aisément (Figure IV.1). Nous pouvons constater que tous les films recouvrent au moins en partie, le spectre solaire. L'absorption dans les spectres des accepteurs d'électrons apparaît vers le bleu, elle est relativement décalée par rapport aux spectres de la MPC (M = Cu ou Zn). En conséquence, l'association des MPC avec l'un de ces accepteurs d'électrons couvre une grande partie du spectre visible, ce qui est d'un grand intérêt pour les cellules solaires.

### **IV. 2.2.2 Rôle de la couche de sélénium**

Concernant ce type de cellules photovoltaïques, différents auteurs ont postulé la présence d'une mince couche d'oxyde d'aluminium sous l'électrode de l'aluminium lorsque les dispositifs sont soumis à une contamination par l'oxygène [9, 10]. Afin de prévenir un tel effet, nous avons procédé à l'encapsulation des cellules photovoltaïques. Nous avons étudié au début l'effet d'une couche de sélénium amorphe sur la contamination des couches par de l'oxygène [11].

Nous avons déposé en couche mince du sélénium contenant de l'arsenic (4%) sur la zone active de la cellule solaire de manière à l'encapsuler et ainsi la protéger contre la contamination de l'oxygène. La couche mince de sélénium est amorphe lorsqu'on la dépose par évaporation thermique sur un substrat. Il est à noter que sans arsenic le sélénium cristallise progressivement à température ambiante et l'oxygène peut diffuser aux joints de grains ce qui entraînerait une oxydation rapide des couches minces organiques [12].



**Figure IV.1** — Spectres d'absorption des matériaux organiques utilisés dans les cellules solaires

## Chapitre IV : Réalisation des cellules solaires et optimisation des interfaces électrodes-matériaux organiques.

---

Nous avons montré que, si, à la fin du processus de dépôt des cellules photovoltaïques et avant de rompre le vide, une couche de sélénium amorphe est déposée comme couche encapsulante, il n'y a aucun oxygène dans le semi-conducteur et l'oxydation d'aluminium est limitée à celle produite pendant le dépôt thermique [13].

De fait il n'y a pas de diffusion de l'oxygène par le film d'aluminium, ni formation d'oxyde d'aluminium dû à la contamination de l'interface semi-conducteur organique /aluminium. Dans la suite de notre travail, un tel processus d'encapsulation sera appelé  $P_1$ .

Les travaux précédents ont montré que la présence d'une couche extrêmement mince de LiF à l'interface matériau organique /Al peut améliorer les performances électroniques des composants à base de matériaux organiques [14].

### IV. 2.3 Cellules solaires à base des couples: CuPc/PTCDA et ZnPc/PTCDA

Un film mince de PEDOT:PSS (poly-(3,4)-éthylènedioxythiophène : polystyrène d'acide sulfonique) (figure IV.2) a été déposé par la tournette (spincoating) entre l'anode d'ITO et le donneur d'électrons pour favoriser une meilleure collecte des charges (trous) [6].

Les structures suivantes seront adoptées pour la suite de notre étude :

Verre/ITO/ PEDOT:PSS /CuPc /accepteur/LiF/Al/ $P_1$

Verre/ITO/ PEDOT:PSS /ZnPc /accepteur/LiF/Al/ $P_1$

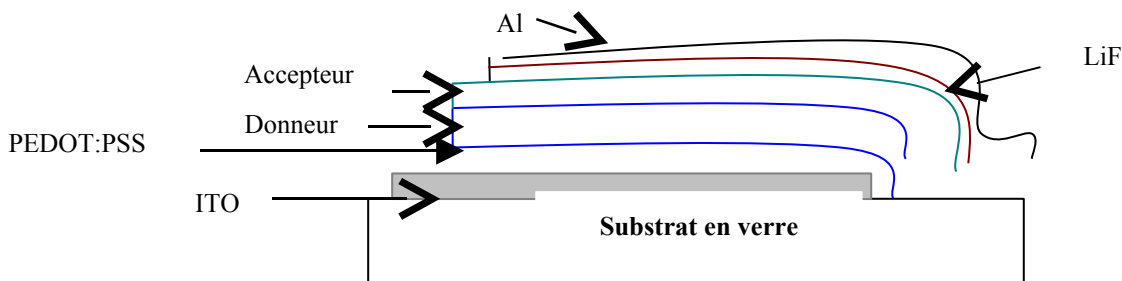


Figure IV.2 — Architecture d'une cellule photovoltaïque

#### IV. 2.3.1 Optimisation des couches minces des couples donneur/ accepteur

En premier, nous avons varié l'épaisseur du donneur (CuPc) entre 20nm et 70nm tout en gardant l'épaisseur de l'accepteur (PTCDA) fixée à 30 nm, les meilleures performances de la cellule solaire ont été obtenues avec l'épaisseur 65nm (figure IV.3).

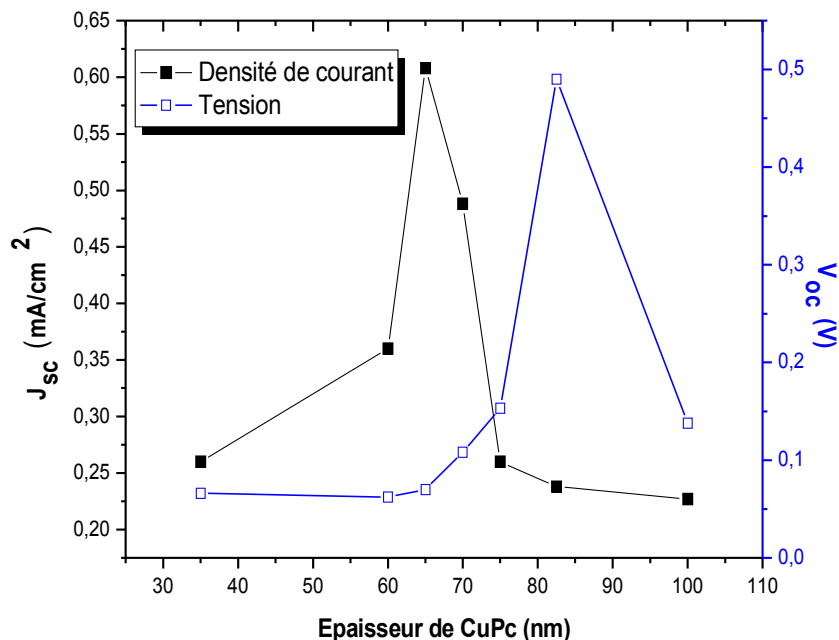


Figure IV.3 — Optimisation de la couche mince de CuPc

De même, nous avons varié l'épaisseur du film de l'accepteur PTCDA de 15nm à 40nm tout en gardant l'épaisseur constante du CuPc à 65nm. Pour le PTCDA. L'évolution de la tension de circuit ouvert et de l'intensité de court circuit en fonction de l'épaisseur de PTCDA est représentée sur le graphique (figure IV.4). Le meilleur résultat a été obtenu avec une épaisseur de film à 24nm.

Avec PTCDI-C7 l'épaisseur optimum était 45nm. Dans le cas de (1,4)-DAAQ, les caractéristiques de la cellule ont diminué rapidement quand l'épaisseur dépasse les 10 nm, ce qui sera discuté ultérieurement.

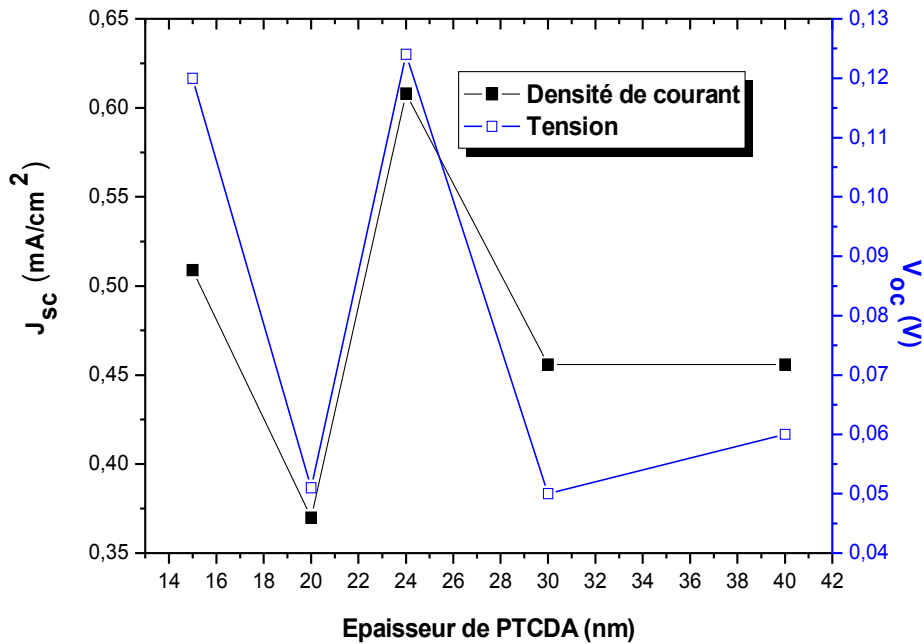


Figure IV.4 — Optimisation de la couche mince de PTCDA

#### IV. 2.3.2 Mesures des caractéristiques (I-V)

Le résultat obtenu le plus étonnant pour toutes ces familles de cellules solaires est leur petit  $V_{oc}$ . En effet, nous remarquons que les valeurs de  $\Delta$  (HOMO<sub>D</sub>-LUMO<sub>A</sub>) sont très supérieures aux  $V_{oc}$  mesurés (Tableau IV.1) sur ces cellules encapsulées d'après le processus P<sub>I</sub>, et que ces valeurs de  $V_{oc}$  sont inférieures à celles rapportées dans la littérature [15-16]. Pour autant, nous pouvons voir que, globalement, la valeur de  $V_{oc}$  augmente avec la valeur de  $\Delta$  (HOMO<sub>D</sub>-LUMO<sub>A</sub>).

**Chapitre IV : Réalisation des cellules solaires et optimisation des interfaces électrodes-matériaux organiques.**

D( Donneur)			A (Accepteur)			
Molécule	ZnPc	CuPc	PTCDA	PTCDI-7	C <sub>60</sub>	DAAQ
<b>LUMO (eV)</b>	3.8	3.5	4.8	4.3	4.4	3.9
<b>HOMO (eV)</b>	5.2	5.2	6.9	6.3	6.0	5.7
<b>Niveaux d'énergie (gap)</b>	1.4	1.7	2.1	2.0	1.6	1.7
<b><math>\Delta(\text{HOMO}_D - \text{LUMO}_A)</math>, (eV)</b>			0.4	0.9	0.8	1.3
<b>Voc (V)</b>	ZnPc/A		0.2	0.25 - 0.32		0.6
		CuPc/A	0.125	0.17-0.19	0.25-0.4	0.5

**Tableau IV.1** — Variations de la différence  $\Delta$  ( $\text{HOMO}_D - \text{LUMO}_A$ ) des couples donneurs d'électrons / accepteurs électrons et de la tension du circuit ouvert ( $V_{oc}$ ) des cellules solaires : \* Verre/ ITO/ PEDOT: PSS /CuPc /Accepteur / LiF /Al / P<sub>1</sub>.

\* Verre/ITO/ PEDOT: PSS /ZnPc /Accepteur / LiF /Al / P<sub>1</sub>.

Nous savons que le caractère donneur ou accepteur de chacun des matériaux organiques du couple donneur/accepteur, dépend des valeurs relatives des HOMO et des LUMO des matériaux concernés. Par exemple, le CuPc, qui est, considéré en général comme un donneur d'électrons, a été utilisé comme accepteur d'électrons avec un dérivé de la triphénylamine qui est donneur d'électrons [17]. Par conséquent, dans le but d'améliorer l'efficacité des cellules solaires, un film mince de (1,4) - DAAQ a été introduit entre le CuPc et le PTCDA. Effectivement, les valeurs mesurées de HOMO et de LUMO du (1,4)-DAAQ, ont été estimées par voltamètre cyclique [18]. Nous pouvons voir sur la figure IV.5 que le (1,4)-DAAQ peut être considéré comme un accepteur par rapport au CuPc et un donneur pour PTCDA.

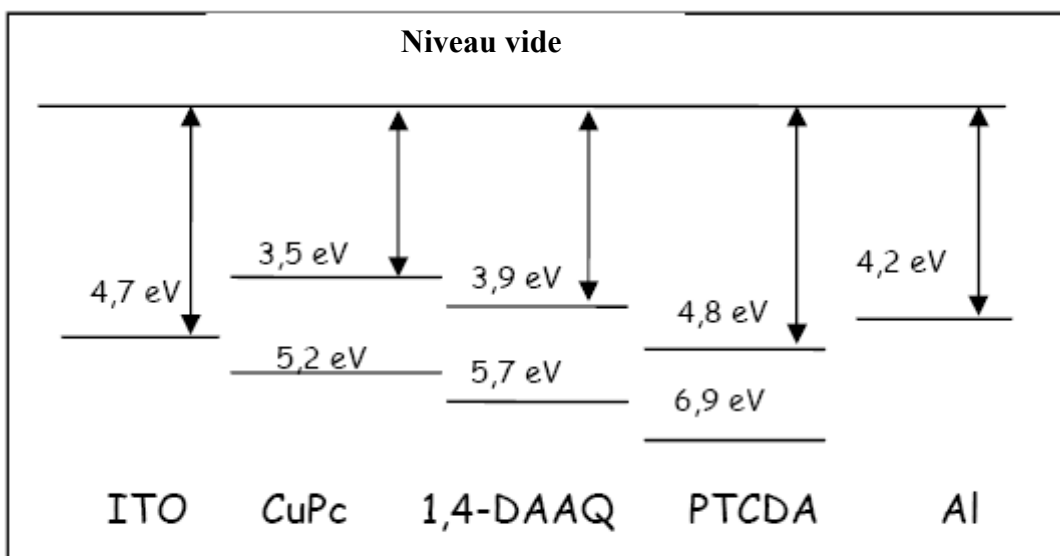


Figure IV.5 — Structure de bande du système ITO/CuPc/(1,4)-DAAQ/PTCDA/Al

Puisque le maximum de l'absorbance de (1,4)-DAAQ est situé entre ceux de CuPc et du PTCDA (Figure IV.6), la superposition de ces trois couches pourrait améliorer la couverture du spectre solaire, ce qui pourrait augmenter le courant de court-circuit  $I_{sc}$  et aussi améliorer la valeur de  $V_{oc}$ .

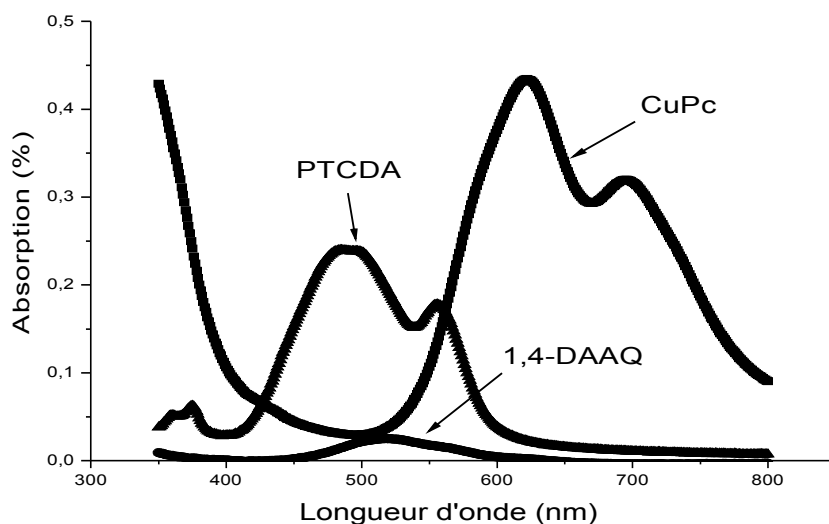


Figure IV.6 — Spectres d'absorbance des couches minces qui composent la cellule:

ITO / PEDOT:PSS / ZnPc / (1,4)-DAAQ / PTCDA / LiF / Al

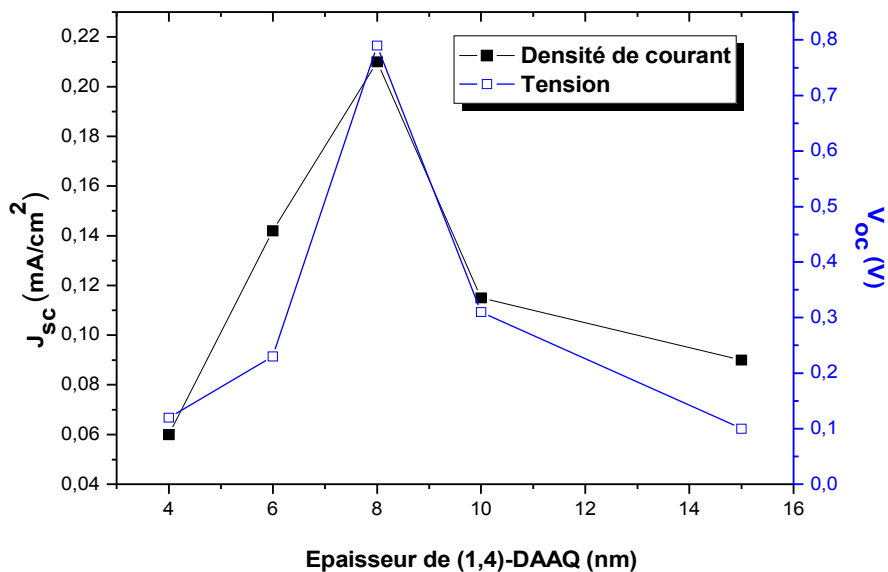
#### IV. 2.3.3 Optimisation de la couche mince de (1,4)-DAAQ

Soit la cellule de structure suivante :

Verre / ITO / CuPc (65nm)/(1,4)-DAAQ (*X nm*) / PTCDA (25nm)/ LiF / Al / P<sub>1</sub>

L'épaisseur optimum de cette structure a été déterminée expérimentalement. Nous avons fait varier l'épaisseur de (1,4)-DAAQ en gardant les épaisseurs de CuPc et de PTCDA constantes et égales à leurs valeurs optimales. Les résultats obtenus sont réunis sur la figure IV.7 et nous constatons que l'optimum de cette épaisseur est de 8 nm seulement.

Les spectres d'absorption correspondant aux différents films avec leurs épaisseurs optimales et celui des films superposés sont présentés par les figures IV.6 et IV.8 respectivement. Nous constatons que l'absorption de (1,4)-DAAQ est très faible pour le film d'épaisseur de 8 nm, ce qui justifie la faible augmentation du courant  $J_{sc}$  (Tableau IV.2). Afin de comprendre la limitation de telle épaisseur, nous avons visualisé un film mince de (1,4)-DAAQ par microscopie AFM.



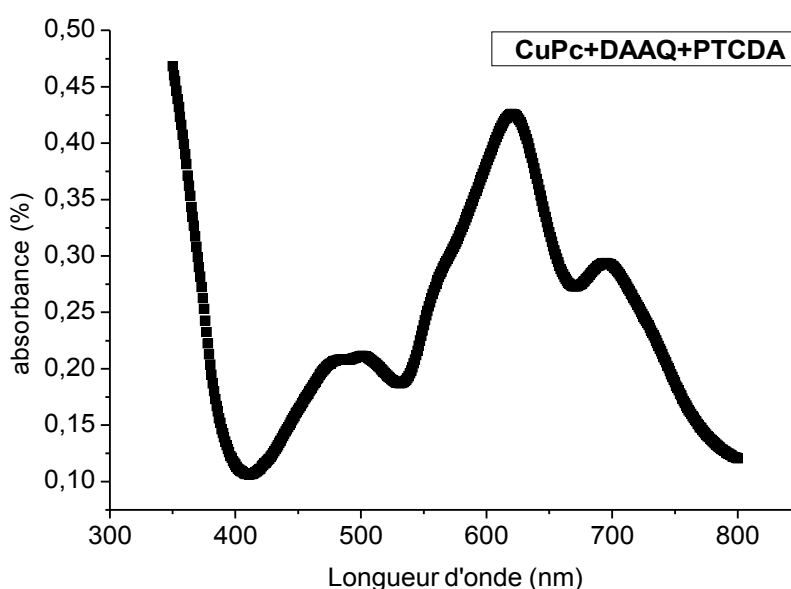
**Figure IV.7** — Optimisation de la couche mince de (1,4)-DAAQ

Dispositifs	CuPc/ PTCDA	CuPc/(1,4)-DAAQ/ PTCDA
$V_{oc}$ (V)	0.125	0.21



Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	0.61	0.79
% η	0.085	0.1

**Tableau IV.2** — Paramètres photovoltaïques des cellules sous illumination AM 1.5



\* ITO /PEDOT:PSS /ZnPc /PTCDA /LiF/ Al/ P<sub>i</sub>

\* ITO /PEDOT:PSS /ZnPc /(1,4)-DAAQ /PTCDA /LiF /Al /P<sub>i</sub>

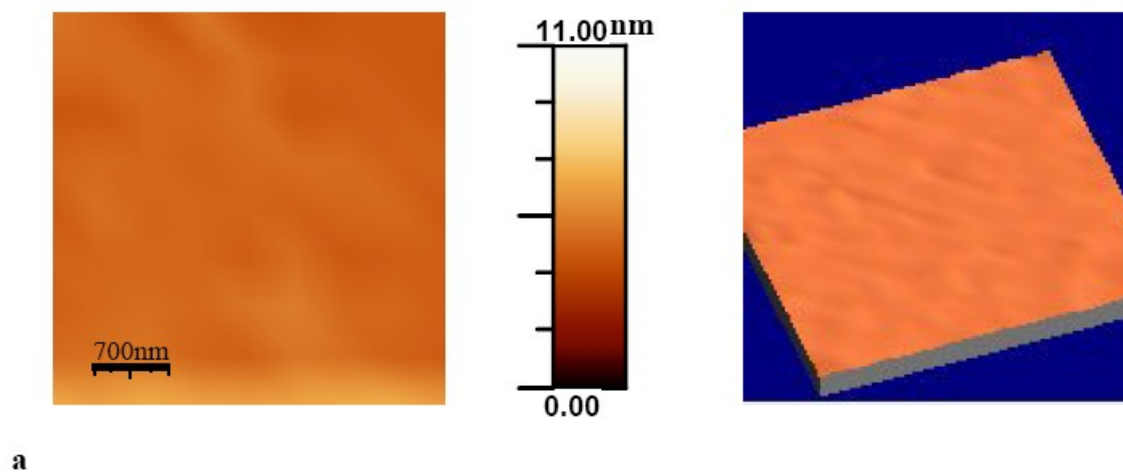
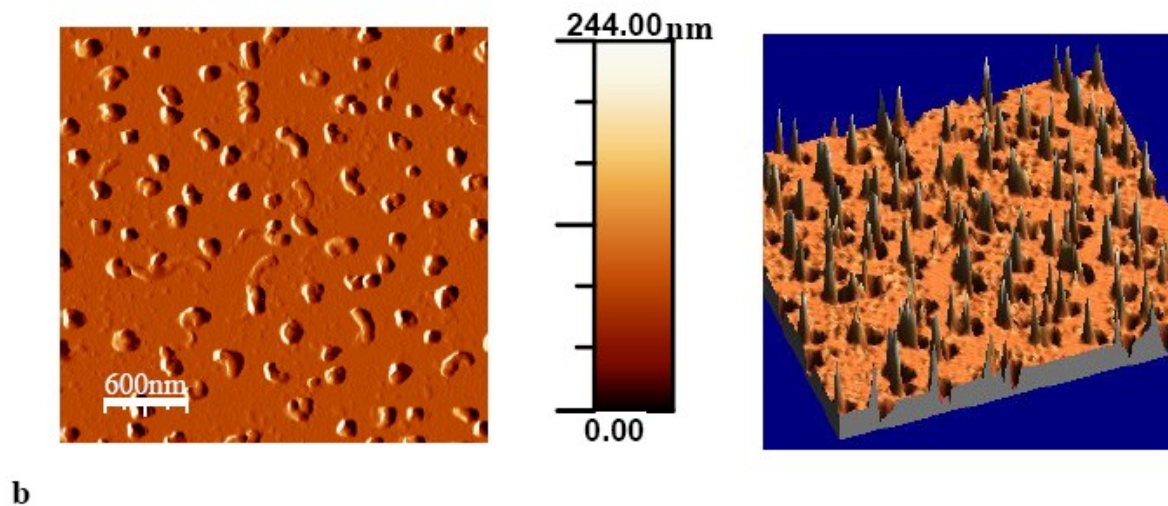
**Figure IV.8** — Spectre d'absorbance des couches superposées qui composent la cellule :

ITO / PEDOT:PSS / ZnPc /(1,4)-DAAQ /PTCDA /LiF /Al

#### IV. 2.3.4 Morphologie des couches de /(1,4)-DAAQ à différentes épaisseurs

La morphologie des couches minces a été étudiée par microscope à force atomique (AFM). D'après la figure IV.6, nous pouvons constater que les images des couches (1,4)-DAAQ sont très hétérogènes. Des fibrilles sont nettement visibles et la longueur de ces fibrilles augmente avec l'épaisseur du film, ce qui explique la dégradation rapide de la performance de la cellule avec l'accroissement de l'épaisseur. Toutefois, nous constatons que

cette couche mince permet d'améliorer sensiblement le Voc (Tableau IV.2), qui peut être attribuée au désordre du film de (1,4)-DAAQ, car il peut augmenter la résistance shunt des cellules photovoltaïques.



**Figure IV.9** – Images AFM des films types du (1,4)-DAAQ

#### IV. 2.3.5 Amélioration du Voc

Il y a une possibilité pour améliorer le Voc par l'introduction d'une couche mince non conductrice. En effet, des études ont montré que la pose d'une mince couche  $Al_2O_3$  à l'interface entre le semi-conducteur organique et l'électrode d'aluminium produit un Voc plus élevé [10,11]. Récemment, des travaux réalisés sur des cellules solaires de type ITO /PEDOT:PSS /CuPc /accepteur /Al/ P [19], ont confirmé que la non encapsulation permet d'avoir un Voc plus grand.

#### IV. 2.3.6 Effet d'une couche mince $Al_2O_3$

Nous avons examiné l'effet d'une couche mince de  $Al_2O_3$  déposée à l'interface accepteur/Al sur la valeur du Voc, tout en utilisant un autre processus d'encapsulation.

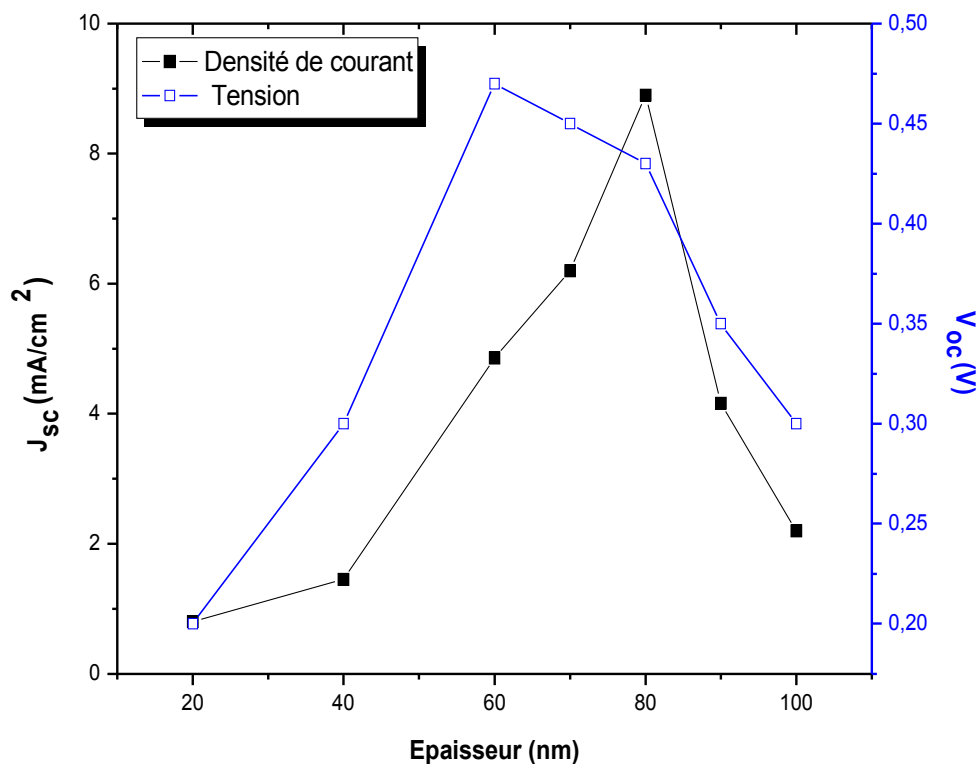
DISPOSITIFS		ZnPc/ PTCDA	ZnPc/ PTCDI- C7	ZnPc/ DAAQ	CuPc/ PTCDA	CuPc/ DAAQ	CuPc/ PTCDI- C7	CuPc/ C <sub>60</sub>
$\Delta$ (HOMO <sub>D</sub> - LUMO <sub>A</sub> ), (eV)		0.4	0.9	1.3	0.4	1.3	0.9	0.8
P <sub>I</sub>	Voc (V)	0.2	0.25-0.32	0.6	0.125	0.5	0.17-0.19	0.25-0.4
	J <sub>SC</sub>		0.6	0.02	0.60	0.03	0.50	4.42
	$\eta\%$		0.034	0.0015	0.085	0.002	0.03	0.03
P <sub>A</sub>	Voc (V)	0.6	0.6	0.9-1	0.5	0.9	0.55-0.6	0.5-0.6
	J <sub>SC</sub>	12	0.65	0.02	0.025	0.04	0.90	4.43
	$\eta\%$	0.01	0.05	0.002	0.02	0.004	0.075	0.55

**Tableau IV.3** – Tension du circuit ouvert des différentes cellules solaires en fonction du processus d'encapsulation (P<sub>I</sub>/P<sub>A</sub>)

Après le dépôt de toutes les couches minces des cellules PV, nous avons cassé le vide pendant cinq minutes avant un nouveau cycle du vide pour le dépôt de sélénium. Ce processus d'encapsulation a été appelé P<sub>A</sub>. Nous avons plus tôt étudié l'effet d'une couche

protectrice de sélénium amorphe sur la contamination de l'oxygène des sous-couches [20]. Les résultats obtenus ont montré qu'après 5 minutes d'exposition à l'air d'une structure semi-conducteur /Al, qu'il y a diffusion de l'oxygène le long des joints de grains, entraînant une oxydation complète des premières couches d'aluminium à l'interface semi-conducteur organique /A

L'information principale que nous pouvons retenir du tableau IV.3, est que lorsque le vide est cassé (processus P<sub>A</sub>), les valeurs du Voc obtenues pour ces cellules solaires sont systématiquement plus élevées que dans le cas d'encapsulation sans casser le vide (processus P<sub>I</sub>). Les meilleurs résultats ont été obtenus avec une épaisseur 65nm de C<sub>60</sub> après optimisation (Figure IV.10).



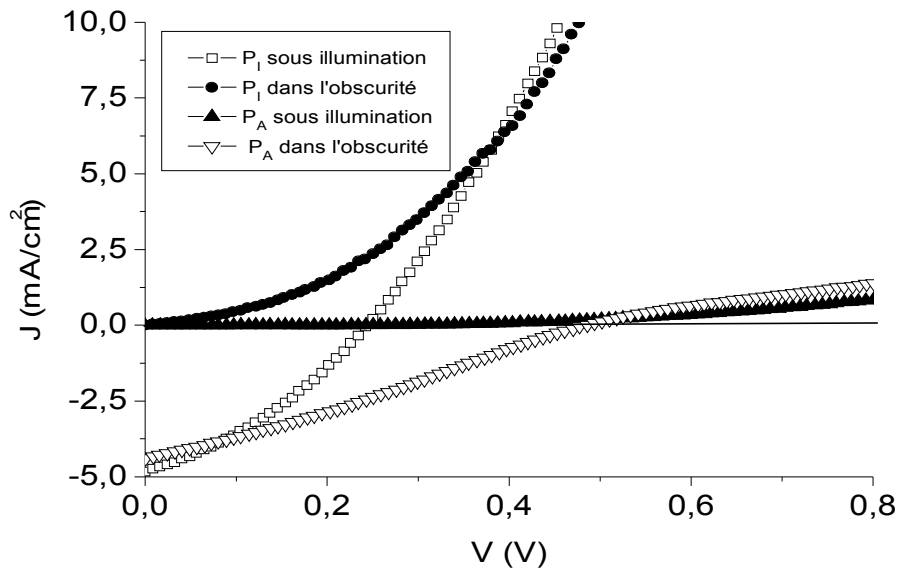
**Figure IV.10** — Optimisation de l'épaisseur de C<sub>60</sub>

Il convient de noter que dans le présent travail, la présence de LiF permet principalement d'accroître le courant, alors que l'augmentation du Voc suit légèrement. D'ailleurs, avec ou sans LiF, la même variation du Voc a été observée quand les processus d'encapsulation changent ( $P_I$  ou  $P_A$ ). Par conséquent, la différence dans les valeurs du Voc devrait être attribuée qu'à la présence d'une fine couche d' $Al_2O_3$  à l'interface accepteur organiques / aluminium. Cette étude confirme bien l'hypothèse émise ailleurs [21] dans laquelle la présence d'une mince couche de  $Al_2O_3$  située à l'interface entre le semi-conducteur organique et l'électrode d'aluminium augmente le Voc.

### IV. 2.3.7 Discussion

L'influence de la couche mince d' $Al_2O_3$  à l'interface a pu être liée à une augmentation de la résistance shunt  $R_{sh}$ , également la présence de ce film isolant empêche n'importe quelle inter-diffusion entre le matériau organique et l'aluminium. En effet, une augmentation de  $R_{sh}$  améliore la valeur du Voc [22]. Les pentes au point du court-circuit sont les valeurs inverses de la résistance shunt de l'arrangement de circuit équivalent d'une pile solaire [23], donc une évaluation de la variation de  $R_{sh}$  estimée suivant le processus d'encapsulation peut être obtenue à partir des courbes expérimentales. Par exemple, dans le cas des cellules solaires à base du couple CuPc/ $C_{60}$ , les mesures de la résistance  $R_{sh}$  dans les processus  $P_I$  et  $P_A$  sont respectivement 90  $\Omega$  et 170  $\Omega$  (Figure IV.11). Par conséquent, l'augmentation de Voc peut être attribuée, au moins en partie, à l'augmentation de la résistance série.

Il a été montré dans le cas des dérivés de fullerène [22] une corrélation de Voc directement avec la force d'accepteur, tandis qu'il est peu sensible au travail d'extraction de l'électrode en raison de la fixation du niveau de Fermi entre les fullerenes et les métaux par l'intermédiaire d'états de surface du fullerène. Dans notre cas, il peut être proposé que l'électron au contact direct accepteur/aluminium induit une telle fixation du niveau de Fermi d'où la petite valeur de Voc. Cependant, quand la couche métallique d'aluminium est séparée de l'organique par une couche mince d'oxyde, il n'y a plus de fixation du niveau de Fermi.



**Figure IV.11** — Courbes caractéristiques I-V des cellules PV : ITO/CuPc/C<sub>60</sub>/Al/P  
avec  $P=P_I$  et  $P=P_A$

#### IV. 2.3.8 Conclusion

Différents couples de donneur d'électrons/accepteur d'électrons ont été examinés dans les piles solaires organiques basées sur une hétérojonction. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec les couples CuPc/C<sub>60</sub>. L'utilisation de différents couples donneur/accepteur confirme que la tension de circuit ouvert augmente avec la valeur de  $\Delta$  (HOMO<sub>D</sub>-LUMO<sub>A</sub>). Par ailleurs, nous avons montré que quand le processus d'encapsulation in situ est employé, il n'y avait pas de contamination par l'oxygène à l'interface de l'accepteur d'électrons et l'aluminium. Alors les valeurs de la tension de circuit ouvert sont plus petites que celles produites dans la littérature.

Cependant, lorsque les cellules solaires sont mises cinq minutes en contact avec l'air ambiant avant d'être encapsulées, les valeurs mesurées du Voc sont plus grandes et se situent dans la gamme des valeurs prévues. Cette amélioration des caractéristiques des cellules a été attribuée à la présence d'une fine couche d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à l'interface de l'accepteur organique et l'aluminium. Cette couche d'alumine augmente la valeur de résistance en série et empêche que de fortes réactions chimiques ne se produisent entre l'organique et l'aluminium

## **IV.2.4 Cellules solaires à base CuPc/C<sub>60</sub>**

Une des possibilités pour augmenter encore le rendement est d'améliorer l'interface entre l'accepteur d'électron et l'Aluminium en y ajoutant une couche fine de par exemple d'Alq<sub>3</sub> ou PBD afin de diminuer la différence de travail de sortie entre l'électrode et la couche organique et augmenter la tension de circuit ouvert. L'originalité du travail effectué lors de cette partie réside dans la formation d'une couche d'alumine entre l'accepteur d'électrons et la cathode d'aluminium.

### **IV. 2.4.1 Procédure expérimentale**

Toutes nos investigations ont été portées sur des cellules solaires organiques fabriquées par les mêmes procédés de dépôts décrits précédemment. Concernant la tri-(8-hydroxyquinoline) (Alq<sub>3</sub>), le taux des dépôts était de 0,1 nm/s. En vue de déterminer la meilleure épaisseur de la couche bloquante d'excitons, l'épaisseur X de cette couche, a été réglée de 6,5 nm à 13,5 nm. L'épaisseur des films organiques a été vérifiée avec un microscope à force atomique (AFM).

Dans cette étude nous allons utiliser différentes cellules solaires organiques de structures suivantes :

Verre / ITO (100 nm) / CuPc (65 nm) / C<sub>60</sub> (80 nm) / Al (100 nm) / P et

Verre / ITO (100 nm) / CuPc (65 nm) / C<sub>60</sub> (80 nm) / Alq<sub>3</sub> (x nm) / Al (100 nm) / P,

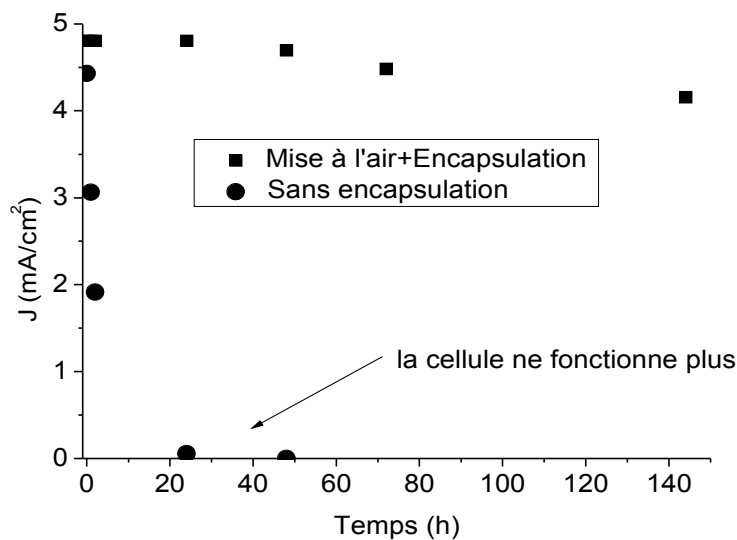
Avec P = P<sub>1</sub> ou P<sub>A</sub>

### **IV. 2.4.2 Résultats expérimentaux**

#### **IV.2.4.2.1 Comparaison des performances des cellules solaires organiques immédiatement encapsulées (P<sub>1</sub>) et non encapsulées (P<sub>A</sub>).**

Dans un premier temps, l'idée était de comparer l'évolution du temps de réponse des cellules verre/ITO/CuPc/C<sub>60</sub>/Al immédiatement encapsulées (P<sub>1</sub>) et pas du tout encapsulé (P<sub>A</sub>), c'est-à-dire des cellules sans aucun contact avec l'oxygène et des cellules conservées à l'air ambiant sans aucune protection.

Les cellules  $P_I$  et  $P_A$  ont été réalisées dans les mêmes conditions, la seule différence est que l'une est couverte avec le sélénium Se et l'autre non. La tension du circuit ouvert ne varie pas fortement avec le temps écoulé, alors que le courant de court-circuit change (Figure IV.12). Nous pouvons voir que les dispositifs non-encapsulés sont morts après un jour à l'air, tandis que, après seulement deux heures, le  $J_{sc}$  est déjà divisé par 2,3. Les dispositifs enrobés d'une couche amorphe de sélénium de 100 nm montrent une amélioration significative de la stabilité. Après 24 h d'exposition à l'air ambiant, le  $J_{sc}$  du dispositif encapsulé n'a pas diminué, après 48 h, la diminution du  $J_{sc}$  n'est que de 2% et 6,5% après 72 h. Après 144 h d'exposition à l'atmosphère, le  $J_{sc}$  décroît de 10% environ.



**Figure IV.12** – Dépendance temps/courant de court-circuit des cellules solaires (■) avec et (●) sans encapsulation de la couche

Ces différents comportements dus au processus d'encapsulation qui peuvent être attribués à la protection, ou pas, contre la contamination des cellules PV par l'oxygène. Des études antérieures [11] ont montré plus tôt l'effet d'une couche protectrice de sélénium amorphe sur la contamination des couches par l'oxygène dissout. En effet, lors de l'exposition à l'air d'une structure semi-conducteur organique/Al après 5mn, nous avons constaté une diffusion de l'oxygène le long des frontières de la couche d'aluminium jusqu'à la couche du semi-conducteur organique avec une oxydation complète des premières couches d'aluminium à l'interface semi-conducteur organique /Al. [13].



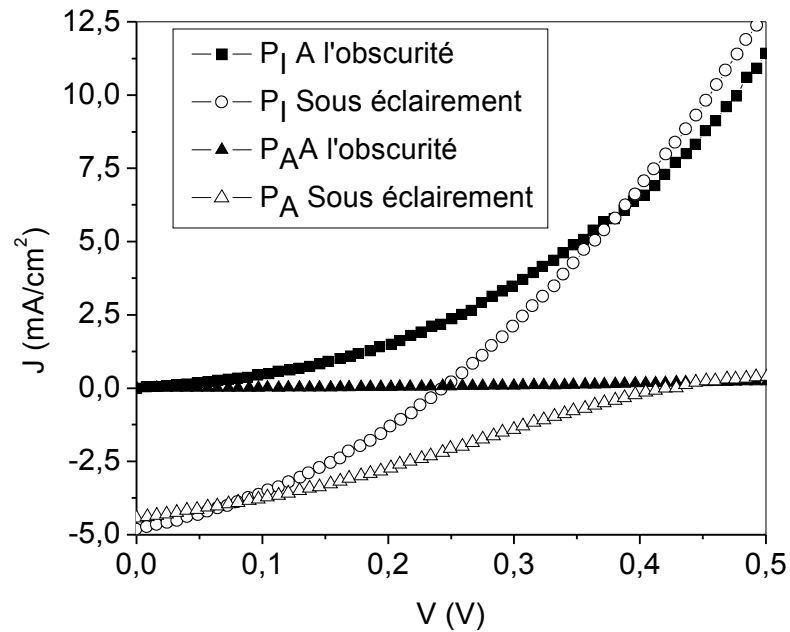


Figure IV.13 – Courbes I-V des différentes cellules solaires obtenues sous illumination AM1.5 de  $100 \text{ mW/cm}^2$  :

- verre/ITO/CuPc/C<sub>60</sub>/Al/P<sub>1</sub>
- verre /ITO/CuPc/C<sub>60</sub>/Al/P<sub>A</sub>

Dispositifs	CuPc/C <sub>60</sub> /P <sub>1</sub>	CuPc/C <sub>60</sub> /P <sub>A</sub>
J <sub>cc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	4.82	4.45
V <sub>oc</sub> (V)	0.23	0.43
FF	0.36	0.28
η maximum	0.40	0.55

Tableau IV.4 – Caractéristique  $J=f(V)$  des différentes cellules solaires

Dans la figure IV.13, nous pouvons voir les courbes I-V de deux cellules qu'il y a dépendance entre la tension du circuit ouvert  $V_{oc}$  et le processus d'encapsulation. Des résultats similaires ont été obtenus avec d'autres accepteurs organiques tels que les (3, 4, 9, 10)-tétracarboxylique dianhydride (PTCDA) ou (1,4)-diaminoanthraquinone (1,4-DAAQ). Cette augmentation de  $V_{oc}$ , a été attribuée à la formation de  $Al_2O_3$  à l'interface de l'accepteur organique et l'aluminium, [19,24].

Une telle efficacité de la couche amorphe de sélénium explique la stabilité des performances de cellules encapsulées. Toutefois, comme il sera démontré plus loin, les dispositifs Verre /ITO/CuPc/ $C_{60}$ /Al immédiatement encapsulés produisent un  $V_{oc}$  faible tandis que ceux en contact, au moins quelques minutes, avec de l'air sont plus élevés. C'est pourquoi nous avons décidé de poursuivre nos travaux en étudiant des cellules encapsulées immédiatement ( $P_I$ ) et des cellules encapsulées après 5 mn de contact avec l'air ( $P_A$ ) avec une couche .

### IV.2.4.2.2 Étude de la cellule :

Verre/ITO(100nm)/CuPc(65nm)/ $C_{60}$ (80nm)/Alq<sub>3</sub>(x nm) /Al(100nm)/P ;

Avec  $P = P_I$  ou  $P = P_A$

Comme dit plus haut, par l'introduction d'une couche d'excitons bloquant entre le fullerène et la cathode en aluminium, les dispositifs organiques basés sur le CuPc et le  $C_{60}$  ont montré une plus grande efficacité (Figure IV.13., Tableau IV.4). De toute évidence, cette couche joue un rôle très important, qui a été attribué à sa capacité à bloquer le transport des excitons [3].

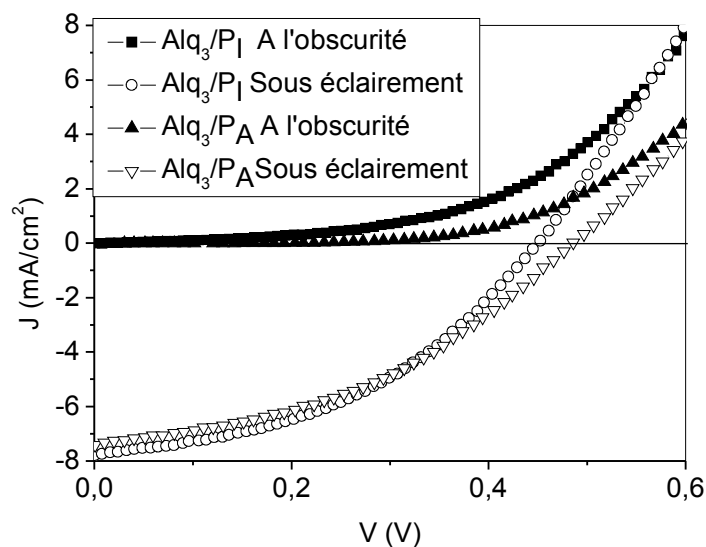


Figure IV.14 – Courbes I-V des différentes cellules solaires obtenues sous illumination AM1.5 de  $100 \text{ mW/cm}^2$  :

- verre/ITO/CuPc/C<sub>60</sub>/Alq<sub>3</sub>/Al/P<sub>1</sub>
- verre /ITO/CuPc/C<sub>60</sub>/ Alq<sub>3</sub>/Al/P<sub>A</sub>

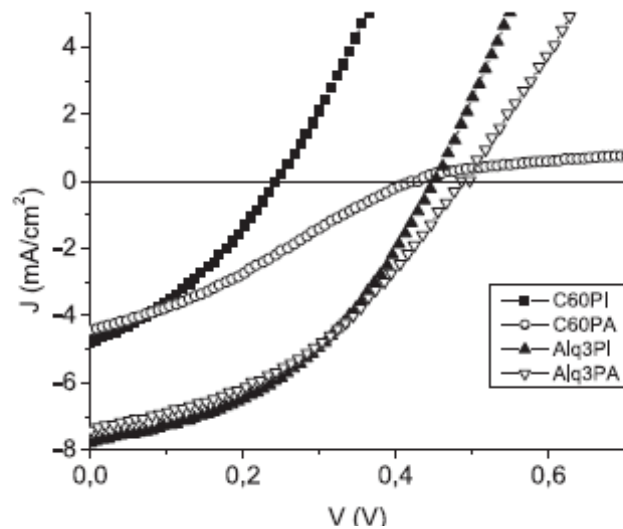
Dispositifs	CuPc/C <sub>60</sub> /Alq <sub>3</sub> /P <sub>1</sub>	CuPc/C <sub>60</sub> /Alq <sub>3</sub> /P <sub>A</sub>
J <sub>cc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	7.80	7.41
V <sub>oc</sub> (V)	0.44	0.48
FF	0.44	0.41
η maximum	1.50	1.45

Tableau IV.5 – Performances d’une structure ITO/CuPc (25nm)/C<sub>60</sub> (45nm)/Al/P. P=P<sub>1</sub> ou P=P<sub>A</sub>

Dispositifs	...C <sub>60</sub> /Al/ P <sub>1</sub>	...C <sub>60</sub> /Al/ P <sub>A</sub>	..C <sub>60</sub> /Alq <sub>3</sub> /P <sub>1</sub>	..C <sub>60</sub> /Alq <sub>3</sub> /P <sub>A</sub>
J <sub>cc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	4.82	4.45	7.80	7.41
V <sub>oc</sub> (V)	0.23	0.43	0.44	0.48
FF	0.36	0.28	0.44	0.41
η	0.40	0.55	1.50	1.45
R series (Ω)	30	113	25	33
R shunt (Ω)	90	165	180	185

Tableau IV.6 – Paramètres photovoltaïques des différents dispositifs (P<sub>1</sub>, P<sub>A</sub>) sous illumination AM 1.5

En outre, à la lumière des résultats présentés ci-dessus, Nous avons étudié l'influence d'une couche de blocage  $\text{Alq}_3$  sur les performances des cellules encapsulée selon les processus  $P_1$  ou  $P_A$ . En même temps, des expériences ont été faites pour étudier l'influence de l'épaisseur  $\text{Alq}_3$  sur les performances des cellules verre/ITO/CuPc/ $\text{C}_{60}$ / $\text{Alq}_3$ /Al/P.

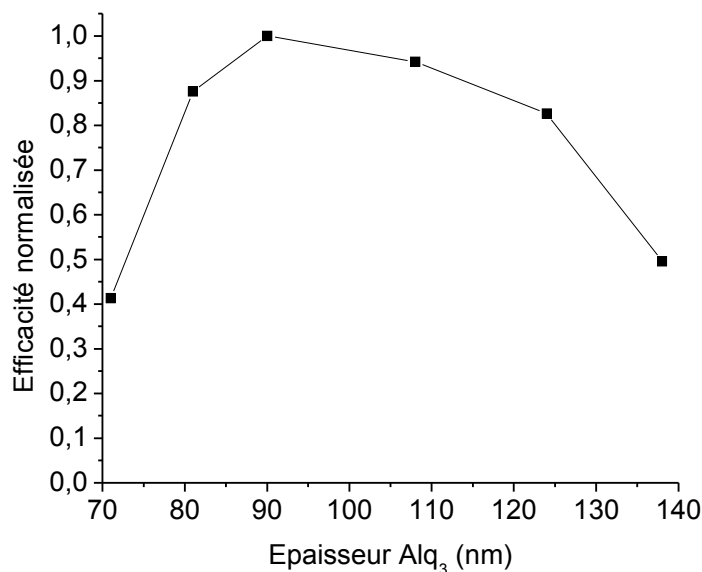


**Figure IV.15** — Courbes I-V des différentes cellules solaires obtenues sous illumination AM1.5 de  $100 \text{ mW/cm}^2$

- (■) - Verre /ITO (100 nm)/CuPc (65 nm)/ $\text{C}_{60}$ (80 nm)/ Al(100 nm)/  $P_1$
- (○) - Verre /ITO (100 nm)/CuPc (65 nm)/ $\text{C}_{60}$  (80 nm)/Al(100 nm)/  $P_A$
- (▲) -Verre /ITO (100 nm)/CuPc (65 nm)/ $\text{C}_{60}$ (80 nm)/ $\text{Alq}_3$ (9 nm)/Al(100 nm)/  $P_1$
- (Δ) -Verre / ITO (100 nm)/CuPc(65 nm)/ $\text{C}_{60}$ (80 nm)/ $\text{Alq}_3$ (8 nm)/Al (100 nm)/  $P_A$

Les courbes typiques I-V sous éclairissement (AM1.5) présentés sur la figure IV.15 montrent que les processus d'encapsulation ne changent pas fortement les performances des cellules. Nous constatons que ni le  $V_{oc}$ , ni l' $I_{cc}$  ne diffèrent de façon significative lorsqu'il y a changement dans le processus d'encapsulation de  $P_1$  à  $P_A$  (5mn après rupture du vide).

L'effet de l'épaisseur de l' $\text{Alq}_3$  sur l'efficacité normalisée du dispositif, est illustré sur la figure IV.16 où sont reportés les rendements en fonction de l'épaisseur  $\text{Alq}_3$ . Nous remarquons que les meilleurs rendements sont obtenus lorsque l'épaisseur d' $\text{Alq}_3$  est comprise entre 8 et 11 nm quel que soit le processus d'encapsulation.



**Figure IV.16** — Effet de l'épaisseur d'Alq<sub>3</sub> sur l'efficacité du dispositif des cellules solaires : verre/ITO (100nm)/CuPc (65nm)/C<sub>60</sub> (80nm)/Alq<sub>3</sub>(x nm)/Al (100nm)/P,

#### IV.2.4.3 Discussion

L'effet du processus d'encapsulation dû à la présence d'une couche mince Alq<sub>3</sub> à l'interface organique/aluminium, réalisé sans casser le vide (processus P<sub>1</sub>) a montré qu'il n'y a pas du tout de couche formée entre l'aluminium et le C<sub>60</sub> ou l'Alq<sub>3</sub>. Il a été montré que pour de tels contacts il y a en vérité une action covalente entre les films d'Alq<sub>3</sub> et C<sub>60</sub> avec l'aluminium [25].

La présence d'une couche mince de LiF entre l'aluminium et les films organiques empêche les liens covalents de se former à l'interface. Quand les dispositifs sont encapsulés selon le processus P<sub>A</sub> que nous avons montré plus tôt [11,15] qu'une couche mince d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présente à l'interface du film organique /aluminium. Il y a donc, par analogie, l'effet de LiF, nous pouvons supposer qu'il n'y a aucune action covalente entre les films organiques et d'Al.

Si cette couche isolante Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est assez fine, le photocourant ne peut être sérieusement affecté, ce qui est vérifié dans les échantillons avec Alq<sub>3</sub> (Tableau IV.4). Dans le

cas des dispositifs sans  $\text{Alq}_3$ , il y a une augmentation de la résistance de série ( $R_s$ ) quand le vide est cassé avant l'encapsulation. Par conséquent, il y a une diminution du facteur de forme et du courant de court-circuit (Tableau IV.4).

Une telle augmentation de  $R_s$  pourrait être attribuée à la diffusion de l'oxygène par l'aluminium, qui induit la formation d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  à l'interface  $\text{Al}/\text{C}_{60}$  et également à la contamination du  $\text{C}_{60}$  par de l'oxygène. L'étude de l'effet de l'oxygène sur la conductivité  $\text{C}_{60}$  a montré que lorsque le  $\text{C}_{60}$  est exposé à l'air, la conductivité diminue énormément [26]. Par conséquent, nous supposons qu'une diminution de conductivité de  $\text{C}_{60}$  est due à l'imprégnation facile du film d'aluminium par l'oxygène. Nous pouvons voir dans le tableau V.1, que la cellule : Verre /ITO/CuPc/ $\text{C}_{60}$ /Al/ $\text{P}_A$  présente des valeurs inférieures d' $I_{cc}$  et de FF, mais une meilleure efficacité que celle de la cellule : verre /ITO/CuPc/ $\text{C}_{60}$ /Al/ $\text{P}_1$ .

Effectivement, comme nous avons montré dans le tableau V.2, la résistance de série de ces cellules est plus petite puisqu'elles n'ont pas été contaminées par l'oxygène, qui conduit à de meilleurs FF et  $I_{cc}$ , et leur  $V_{oc}$  plus petit. Cette petite valeur du  $V_{oc}$  peut être, en partie, attribuée à la diminution de la résistance de shunt due à l'absence de la couche  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Il se peut également qu'il est lié à l'action covalente entre  $\text{C}_{60}$  avec l'aluminium.

Dans le cas des cellules avec  $\text{Alq}_3$ , et quelque soit le processus d'encapsulation, il y a une augmentation du  $V_{oc}$ . Il y a aussi l'action covalente de l'Al présent à la fois sur les matériaux organiques ( $\text{C}_{60}$  et  $\text{Alq}_3$ ) [25], la tension du circuit ouvert dépend seulement de la présence de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  quand il n'y a pas d' $\text{Alq}_3$ , nous pouvons conclure que cette action covalente n'est pas déterminante sur le  $V_{oc}$ .

Le tableau IV.4 montre que la couche d' $\text{Alq}_3$  augmente la résistance shunt, qui s'explique en partie par l'augmentation du  $V_{oc}$ .  $\text{Alq}_3$  est un conducteur d'électrons, les niveaux de conduction en dessous de son LUMO s'expliquent par le fait que le transport d'électrons n'est pas affaibli. Effectivement, nous avons montré que le transport d'électron dans ces couches ne devrait pas être via le niveau de LUMO, de plus, la différence des niveaux de la LUMO de  $\text{C}_{60}$  et  $\text{Alq}_3$  implique que l'électron doit dépasser une grande barrière d'énergie pour atteindre la cathode d'Al en cas de transport d'électrons par l'intermédiaire des niveaux de LUMO [25].

L'influence du processus d'encapsulation sur les performances de ces cellules est faible. La présence d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  augmente sensiblement la résistance shunt et le Voc. En même temps, il y a une faible diminution de l' $I_{cc}$  et du FF. On peut dire aussi que le  $\text{C}_{60}$  au contact de l'air est contaminé. Effectivement, le film  $\text{C}_{60}$  couvert par la couche bloquante des excitons  $\text{Alq}_3$  au contact l'air (une heure), l'oxygène diffuse [27], ce qui nous permet d'accroître la couche mince  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en cassant le vide pendant 5 minutes sans la dégradation de la conductivité  $\text{C}_{60}$ .

### IV.2.4.4 Conclusion

Nous avons vérifié que l'utilisation d' $\text{Alq}_3$  comme couche mince d'excitons bloquant permet d'améliorer l'efficacité des cellules solaires bicouches à base de  $\text{CuPc}/\text{C}_{60}$ . En absence d' $\text{Alq}_3$ , l'efficacité la plus élevée des dispositifs a été obtenue avec le processus de  $\text{P}_A$ , attribuée à la formation d'une fine couche d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  à l'interface  $\text{C}_{60}/\text{Al}$ .

Dans le cas des dispositifs avec  $\text{Alq}_3$ , cette couche améliore l'efficacité de la jonction donneur / accepteur, aussi elle améliore l'efficacité de la séparation des charge en bloquant la diffusion d'excitons vers la cathode et en augmentant la résistance shunt.

Quand le processus le  $\text{P}_A$  est utilisé, la fine couche d' $\text{Alq}_3$  empêche toute contamination de  $\text{C}_{60}$  par l'oxygène lors de la rupture du vide et l'efficacité est similaire à celle obtenue sans casser le vide. Cependant, il n'existe pas d'indication d'une quelconque amélioration liées à la séparation chimique organique / métal par  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , d'ailleurs ici aussi le courant court circuit est légèrement plus petit lorsque le processus  $\text{P}_A$  est utilisé. Nous pouvons conclure que cette diminution devrait être principalement liée à l'effet de la couche d'alumine et non pas à la contamination de l'oxygène  $\text{C}_{60}$ .

## IV. 3 Etude sur l'amélioration de l'interface anode/matériau organique

### IV. 3.1 Réalisation des cellules photovoltaïque

Les oxydes transparents conducteurs (OTC) utilisés dans la réalisation des cellules photovoltaïques organiques ont été recouverts par une couche mince de métal déposée par évaporation sous vide à la pression de  $2 \cdot 10^{-4}$  Pa. L'or, le cuivre et le nickel ont été déposés à l'interface OTC/ donneur d'électrons et l'épaisseur de ce film varie de 0,3 à 1,2 nm. Finalement, les structures utilisées étaient les suivantes :

- Verre /ITO (100nm)/M (X nm)/CuPc (45nm)/C<sub>60</sub> (40nm)/Alq<sub>3</sub> (9nm)/Al (80nm)/ P.
- Verre /ZnO:Al/Au(X nm)/CuPc/C<sub>60</sub>/Alq<sub>3</sub>/Al.
- Verre /SnO<sub>2</sub>/Au(X nm)/CuPc/C<sub>60</sub>/Alq<sub>3</sub>/Al.

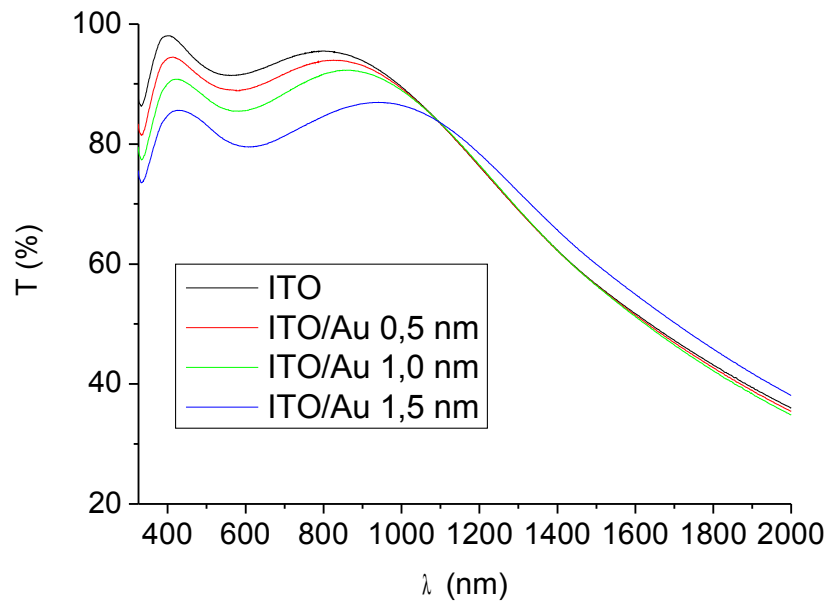
## **IV. 3.2 Résultats expérimentaux**

### **IV. 3.2.1. Réalisation de cellules solaires ayant pour anode ITO/Au**

#### **IV. 3.2.1.1 Mesures d'absorbance et morphologie de la structure ITO/Au**

Dans tous les cas l'épaisseur des films de l'ITO était de l'ordre de 200 nm, et de résistance 15Ω par carré. L'ITO est un semi-conducteur dégénéré à large bande interdite et présente une forte transmission supérieure 90% dans le spectre visible (Figure IV.15). En fait, la transmission est importante dans la gamme  $400 < \lambda < 1000$  nm. ). Nous notons que la transmission de l'anode ITO /Au dans la région verte diminue lorsque l'épaisseur de la couche de l'or augmente. Les valeurs moyennes de transmission des films ITO entre 400 nm et 1000nm sont 93,5%, 93%, 88,5% et 83,5%, respectivement, quand ils sont recouverts de 0, 0,5, 1,0 et 1,5 nm d'or. Cette diminution de transmission de la lumière visible à travers le film mince de métal peut expliquer, au moins en partie, la baisse de rendement des cellules solaires organiques quand l'épaisseur de l'or dépasse 0.6 nm





**Figure IV.17** — Spectres en transmission de l'ITO couvert d'or de différentes épaisseurs.

La morphologie de la surface des films de l'ITO avant et après le dépôt d'or a été visualisée par la microscopie à force atomique (Figure IV.18) et la microscopie électronique à balayage (Figure IV.19). Les mesures AFM illustrées sur la figure IV.18, montrent que sur une superficie de  $4 \text{ mm}^2$ , la rugosité moyenne mesurée est égale  $0,8 \text{ nm}$ . Cette faible rugosité de la surface de ces films a été corroborée par la visualisation au MEB (Figure IV.19). L'étude de l'AFM montre que les dépôts d'or n'ont pas un effet important sur la morphologie d'ITO.

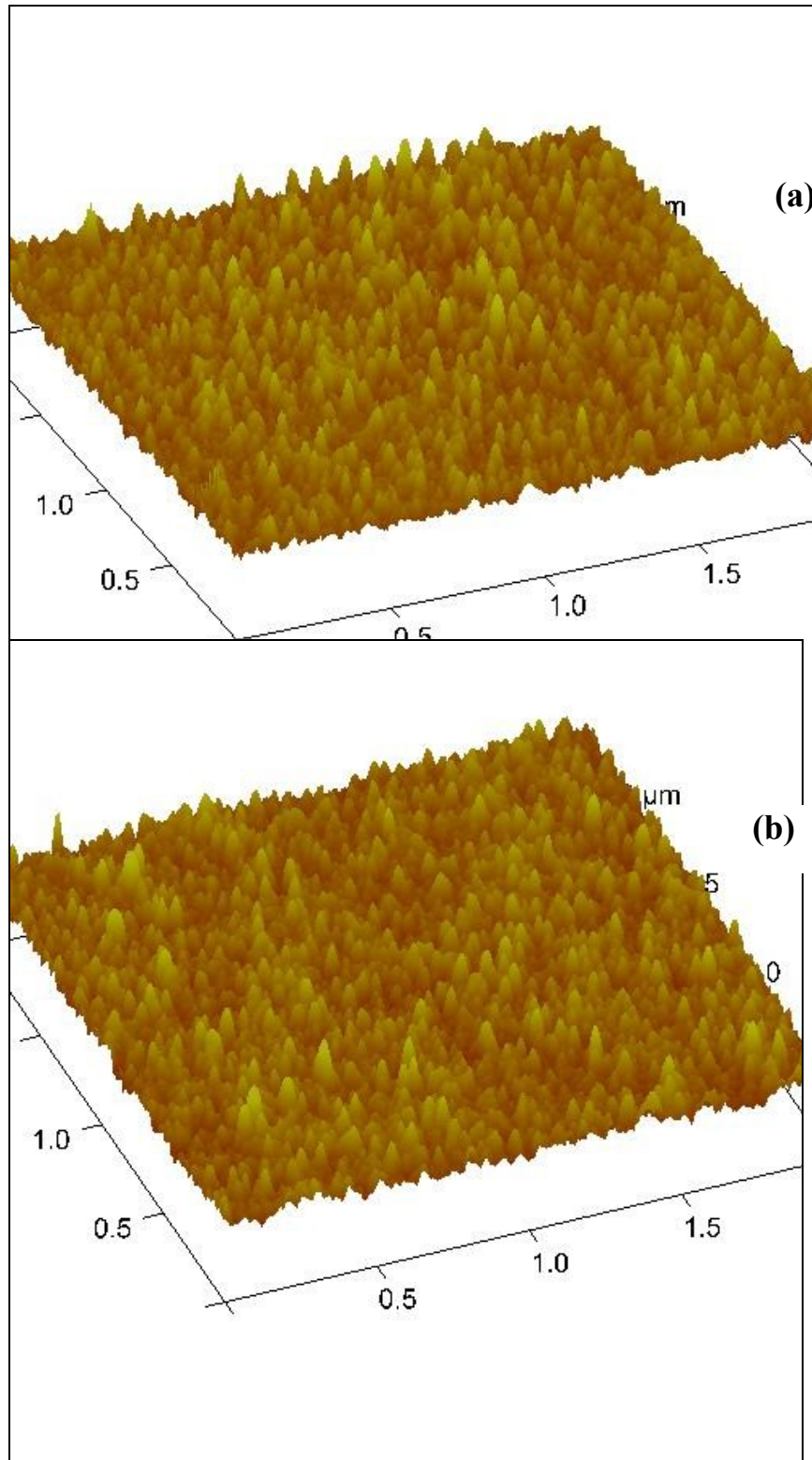
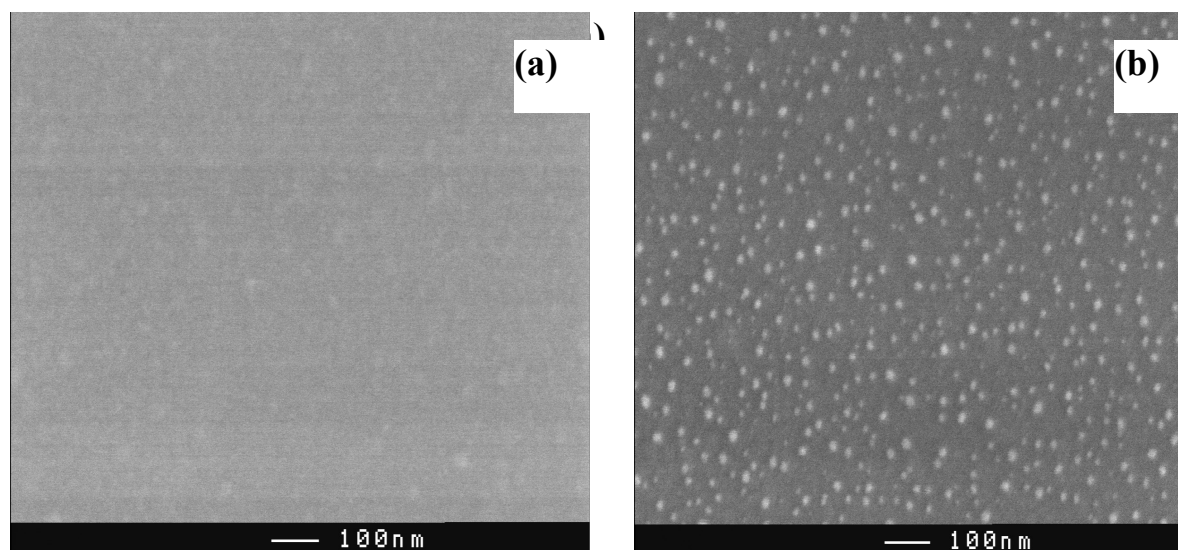


Figure IV.18 — Images AFM des films : (a)- ITO seul, (b)- ITO/Au

En effet, la rugosité mesurée de l'électrode (0,8 nm) étant supérieure à l'épaisseur de la pellicule d'or. Ceci suggère que le métal précieux (Au) ne peut pas former de film continu à la surface de l'ITO, ceci est d'ailleurs mis en évidence par la visualisation au MEB (Figure IV.19).

Nous distinguons clairement des nano spots avec des tailles 10 nm environs, distribués de façon aléatoire sur l'anode d'ITO



**Figure IV.19** — Images MEB de l'anode : *(a)* - ITO seul et *(b)*- ITO couvert avec une fine couche d'or de 0.5 nm.

#### **IV. 3.2.2. Caractérisation des cellules solaires organiques**

Nous pouvons voir sur les figures IV.18 et IV.19 et dans le tableau IV.1 que la présence d'une très fine pellicule d'or augmente de façon significative les dispositifs réalisés. De plus, si l'or améliore systématiquement les performances des cellules l'ordre de grandeur de l'amélioration induite par l'insertion d'une couche ultra-mince d'or dépend de l'ITO utilisé.

En effet, l'efficacité des cellules de l'ITO varie d'un lot d'échantillons à l'autre (figures IV.18 et IV.19), quoique ces échantillons soient livrés par le même fournisseur et quoique rien dans les caractérisations classiques de ces couches (transmission optique, conductivité, rugosité de surface) ne permettent de prévoir des résultats différents. Le tableau IV.5 nous

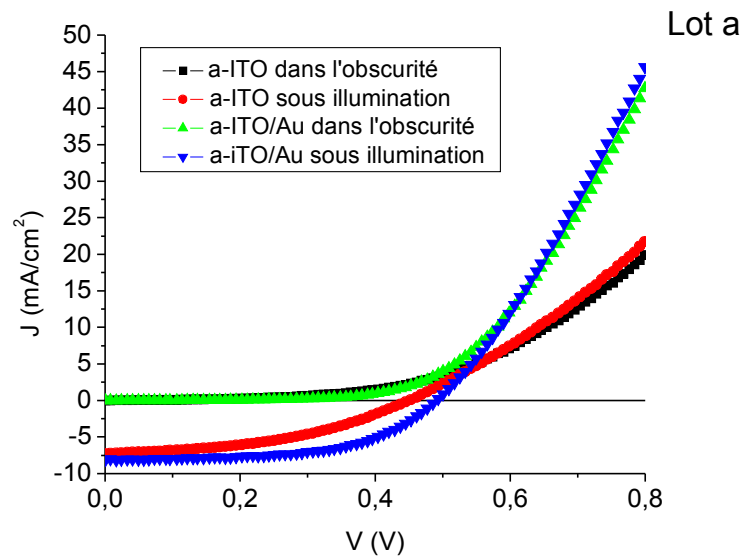
permet de constater que l'introduction d'une très mince pellicule d'or (0.5nm d'épaisseur) entre l'anode et l'accepteur d'électrons entraîne une augmentation de 50% de la performance de la cellule dans le cas du lot a. Nous remarquons aussi que le rendement est 3 fois plus élevé dans le cas de l'ITO du lot a tout cela en comparaison avec les résultats obtenus avec l'ITO seul. Cela signifie que l'amélioration des performances des cellules induite par une couche ultra-mince d'or est, grosso modo, inversement proportionnel à la performance de l'anode sans or. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau IV.7. Nous pouvons constater que le meilleur film, est celui obtenu avec une épaisseur d'or égale à  $0,5 \pm 0,2$  nm.

Lot	Anode	Jcc (mA/cm <sup>2</sup> )	Vco (V)	FF	$\eta$ %
<b>a</b>	ITO	7.31	0.45	0.44	1.45
	ITO/Au (0.5nm)	8.09	0.49	0.56	2.25
<b>b</b>	ITO	6.80	0.40	0.25	0.67
	ITO/Au (0.5nm)	8.34	0.45	0.50	1.86

**Tableau IV.7** — Données photovoltaïques des dispositifs avec anode ITO/Au sous illumination AM 1.5 de 100 mW/cm<sup>2</sup>.

Épaisseur Au (nm)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	V (V)	FF	$\eta$
0 (ITO/PEDOT :PSS)	5.70	0.527	0.40	1.20
0.3	6.32	0.500	0.54	1.70
0.6	6.61	0.500	0.55	1.81
0.9	6.95	0.480	0.49	1.63
1.2	6.07	0.493	0.53	1.58
1.5	5.55	0.48	0.49	1.31

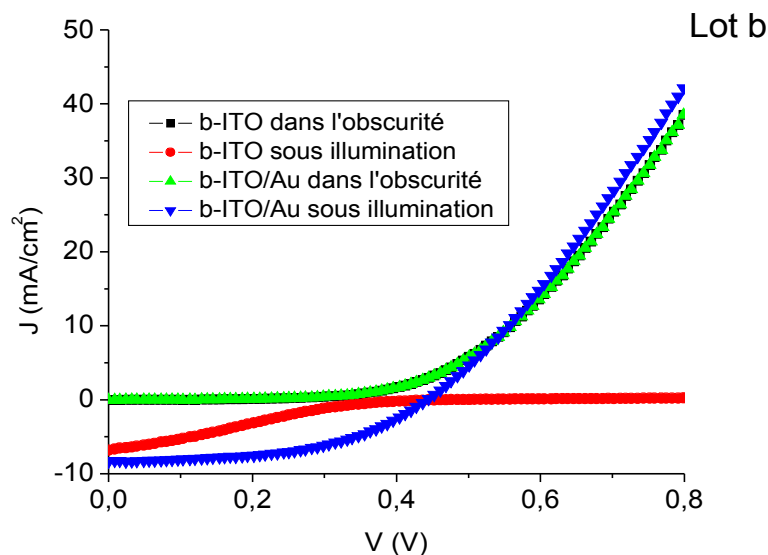
**Tableau IV.8** — Données photovoltaïques des dispositifs avec l'anode ITO/Au pour différentes épaisseurs d'or sous illumination AM 1.5 de 100 mW/cm.



**Figure IV.20** — Caractéristiques I-V des différentes cellules solaires obtenues à partir *du lot a*

\* Verre /ITO /CuPc /C<sub>60</sub> /Alq<sub>3</sub>/Al / P (■) dans l'obscurité, (●) sous illumination AM1.5 de 100 mW/cm<sup>2</sup>.

\* Verre /ITO/Au (0.5nm) //CuPc /C<sub>60</sub> /Alq<sub>3</sub>/Al / P (▲) dans l'obscurité, (▼) sous illumination AM1.5 de 100 mW/cm<sup>2</sup>.



**Figure IV.21** — Caractéristiques I-V des différentes cellules solaires obtenues à partir *du lot b*

\* Verre /ITO /CuPc /C<sub>60</sub> /Alq<sub>3</sub>/Al / P (■) dans l'obscurité, (●) sous illumination AM1.5 de 100 mW/cm<sup>2</sup>.

\* Verre /ITO/Au (0.5nm) //CuPc /C<sub>60</sub> /Alq<sub>3</sub>/Al / P (▲) dans l'obscurité, (▼) sous illumination AM1.5 de 100 mW/cm<sup>2</sup>.

### **IV. 3.2.2 Réalisation de cellules solaires à base ITO/Ni et ITO/Cu**

Notre technique de modification de surface n'a pas été limitée seulement à l'or comme couche métallique ultra-mince, d'autres métaux tels que : Ni, Cu, ont été appliqués comme couche ultra-mince sur l'oxyde transparent conducteur (ITO). Cependant, jusqu'à présent, l'or a été le mieux approprié dans notre étude. Généralement, les rendements de conversion obtenus, ont été plus faibles que dans le cas de l'or. Par exemple, dans le cas d'une très fine couche de Ni déposée sur ITO (Tableau IV.9), la tension du circuit ouvert, Voc, subit une diminution rapide de 0,49 V à 0.03V, lorsque l'épaisseur du film de métal passe de 0 nm à 1,5 nm. La même tendance a été constatée dans le cas du Cu.

<b>Epaisseur Ni (nm)</b>	<b>Jsc (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Voc (V)</b>	<b>FF</b>	<b>η(%)</b>
0	4.62	0.490	0.48	1.09
0.6	8.37	0.435	0.39	1.42
0.6 (Ni: Cr10%)	5.05	0.488	0.36	0.89
0.8	6.1	0.365	0.31	0.7
1.5	0.08	0.03		< 10 <sup>-2</sup>

**Tableau IV.9** – Données photovoltaïques des dispositifs avec anode ITO/ Ni pour différentes épaisseurs de nickel sous illumination AM 1.5 de 100 mW/cm<sup>2</sup>.

### **IV. 3.2.3 Propriétés électriques des Anodes**

Les bons résultats obtenus dans la conversion d'énergie des cellules solaires organiques suite au dépôt d'un film ultra-mince d'or à l'interface ITO/ donneur organique (anode), nous ont poussés à mener des investigations pour chercher à mettre en évidence les modifications possibles issues de la présence de cette très fine pellicule d'or. En effet, les propriétés électriques (conductivité et l'effet Hall) de l'ITO et de l'ITO modifié par la fine couche d'or ne montrent pas de différence significative. Typiquement, la conductivité est  $\sigma = 1.8 \cdot 10^3 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , la densité des porteurs  $n = 7 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  et la mobilité des porteurs  $\mu = 16.5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Ce résultat est en bon accord avec l'étude sur ZnO recouvert avec une fine couche métallique (Ag) [27]. De fait, les résultats de cette étude ont montré qu'il n'y avait pas d'amélioration significative de la conductivité jusqu'à ce que l'épaisseur du film soit

supérieure à 30 nm. Dans notre cas, l'épaisseur du film métallique (Au) ne dépasse pas les 0.5nm, ce qui est largement inférieur.

#### **IV. 3.2.4 Discussion des résultats**

Comme nous avons déjà mentionné au début, la chimie de surface de l'ITO est difficile à maîtriser et les modifications de la surface de l'anode ITO par des films de polymères conducteurs tels que PEDOT: PSS, ont été un succès dans l'optimisation des OLED et des technologies PV car ils permettent d'améliorer l'état de surface de l'ITO. Cependant, le PEDOT: PSS présente des inconvénients liés à sa constitution chimique et au processus de dépôt qui introduit des impuretés de la solution aqueuse. Par conséquent, il était intéressant de travailler sur d'autres modifications de l'anode ITO.

Ici, nous avons montré que le film ultra-mince de l'or déposé sur l'anode ITO améliorerait le rendement des cellules solaires, n'est pas continu, ce qui exclut tout effet de séparation physique, et il est trop mince pour réduire la rugosité de l'ITO. De plus son efficacité est optimale lorsqu'il est suffisamment fin pour éviter d'importantes pertes de lumière (Figure IV.17). Les pentes au point du court-circuit et à la tension en circuit ouvert sont des valeurs inverses de la résistance shunt ( $R_{sh}$ ) et de la résistance série ( $R_s$ ) d'un schéma de circuit équivalent respectif de cellules solaires (Chapitre II page 32). L'estimation des valeurs de  $R_s$  et  $R_{sh}$  est présentée dans le tableau IV.10. Nous constatons que le film ultra-mince de l'or induit une forte diminution de  $R_s$  et une augmentation de  $R_{sh}$ , ce qui explique l'amélioration du rendement des cellules et ceci est d'autant plus vrai que l'ITO seul donne de mauvais résultats.

<b>Lot</b>	<b>a</b>		<b>b</b>	
Anode	ITO	ITO/Au	ITO	ITO/Au
$R_s$ (ohm)	245	120	5025	150
$R_{sh}$ (ohm)	1920	39520	770	6390

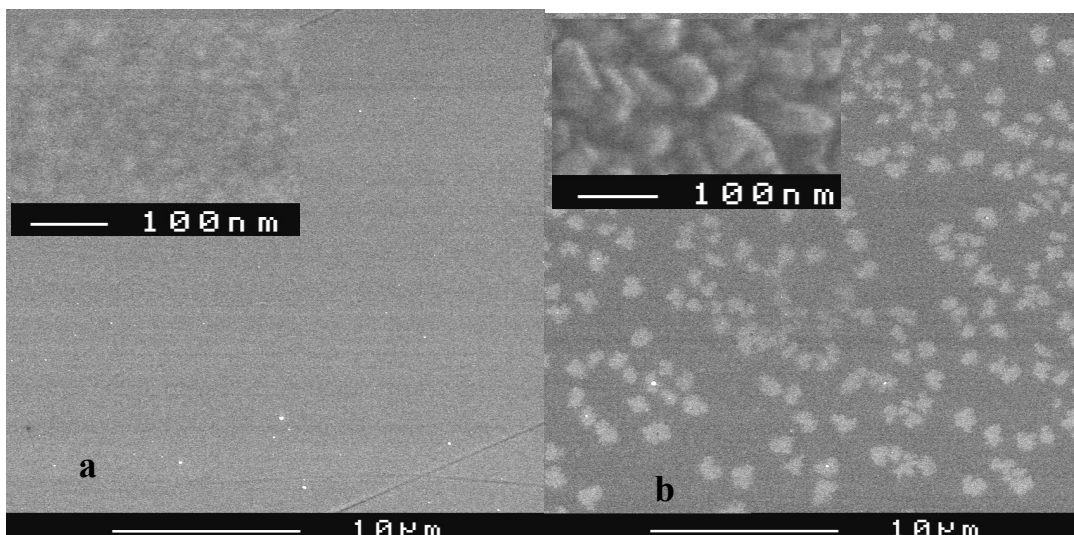
**Tableau IV.10** — Estimation des valeurs des résistances  $R_s$  et  $R_{sh}$  déduites des courbes de caractéristiques (I-V) mesurées sous illumination AM1.5 de 100 mW/cm<sup>2</sup>, pour une épaisseur de couche ultra-mince d'or de 0.5 nm.

D'une manière générale, l'abaissement des valeurs  $V_{oc}$  peut découler des trous, inhomogénéités à l'interface, qui court-circuitent les cellules photovoltaïques et diminuent la valeur de  $R_{sh}$ , tandis que la perte importante d'énergie photovoltaïque (faible  $I_{cc}$  et FF) provient des valeurs élevées de  $R_s$ .

#### **IV. 3.2.5 Réalisation de cellules solaires à base ZnO:Al/Au**

##### **IV. 3.2.5.1 Morphologie de la structure ZnO:Al/Au**

La morphologie de la surface des films de ZnO:Al avant et après le dépôt d'or a été visualisée par la microscopie à force atomique et la microscopie électronique à balayage (Figure IV.22). Tout comme dans le cas de l'ITO, l'étude de l'AFM montre que les dépôts d'or n'ont pas un effet important sur la morphologie ZnO:Al. Les mesures AFM montrent que sur une superficie de  $4 \text{ mm}^2$ , la rugosité mesurée pour ZnO:Al/Au (0.5nm) est égale 1.46 nm et que cette rugosité de l'électrode est supérieure à l'épaisseur de la couche d'or. Ceci suggère que l'or ne peut pas former de film continu à la surface de ZnO:Al, qui est directement mis en évidence par la visualisation au MEB (Figure IV.22). Nous distinguons clairement des amas de taille  $1 \mu\text{m}$  environ distribués de façon aléatoire sur l'anode ZnO:Al

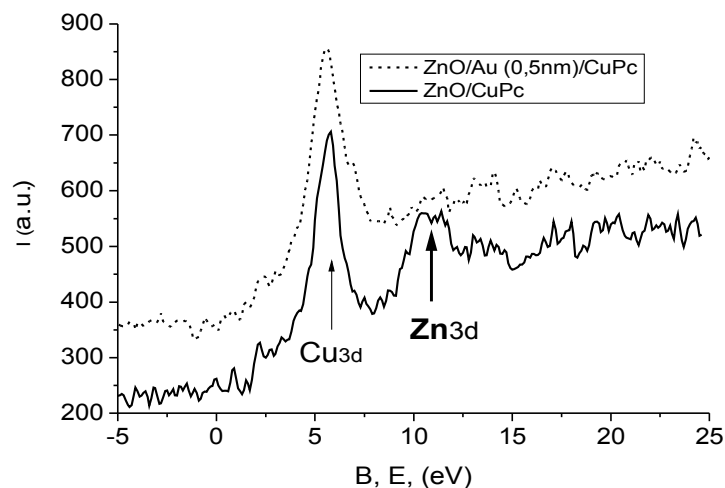


**Figure IV.22** — Images MEB des anodes :

**(a)**- ZnO:Al/donneur ( CuPc :12nm) et **(b)**- ZnO:Al/Au (0.5nm)/ donneur ( CuPc :12nm)



Comme l'illustre la figure IV.23, cet effet est directement mis en évidence par l'analyse XPS. Effectivement, après le dépôt d'un film 12 nm d'épaisseur de CuPc sur les différentes anodes (ZnO:Al et ZnO:Al /Au (0,5 nm)), du Zn a été détecté par l'analyse XPS à la surface de l'anode ZnO:Al, alors dans le cas de l'anode modifiée ZnO:Al/Au, les deux éléments (Au et Zn) n'ont pas été visibles.

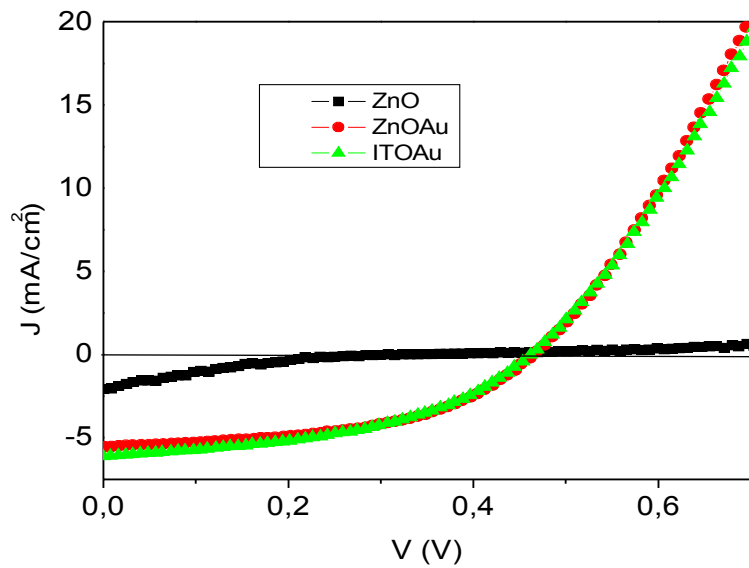


**Figure IV.23** — Spectres XPS de la position de Zn2p, des structures ZnO:Al/CuPc et ZnO:Al/Au/CuPc.

#### **IV. 3.2.5.2 Caractérisation des cellules solaires organiques**

Les caractéristiques typiques  $J=f(V)$  des dispositifs obtenues sous éclairement AM 1.5 ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ) sont présentés sur la figure IV.24.

Nous constatons que le rendement photovoltaïque des dispositifs ZnO: Al/ Au est très nettement amélioré par rapport à celui de ZnO: Al seul, en effet, le rendement de conversion énergétique est multiplié par 10. Nous pouvons remarquer que les performances des cellules solaires utilisant l'anode ZnO:Al/Au sont de même ordre de grandeur que celles qui utilisent l'anode ITO / Au



**Figure IV.24** — Caractéristiques électriques sous illumination AM 1.5 de 100 mW/cm<sup>2</sup> d'une cellule de type : (♦) verre/ZnO:Al/Au (0.5nm)/CuPc/C<sub>60</sub>/Alq<sub>3</sub>/Al (■) verre/ ZnO:Al /CuPc/C<sub>60</sub>/Alq<sub>3</sub>/Al et (▲) verre/ITO/Au (0.5nm)/CuPc/C<sub>60</sub>/Alq<sub>3</sub>/Al

Une étude systématique de l'influence de l'épaisseur des couches minces de métal a été fait avec Au. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau IV.11. Nous pouvons constater que le meilleur film, est celui obtenu avec une épaisseur d'or égale à  $0,5 \pm 0,2$  nm

<b>Epaisseur Au (nm)</b>	0	0.3	0.6	0.9	1.2
<b>Rendement <math>\eta</math> (%)</b>	0.10	1.25	1.40	1.00	0.90

**Tableau IV.11** — Variation de l'efficacité des cellules solaires en fonction de l'épaisseur du film d'or.

Nous avons mesuré les spectres de transmission optique de ZnO:Al seul et ZnO:Al/Au avec des couches d'or d'épaisseurs différentes (0.5, 1.0 et 1.5 nm). Les valeurs moyennes de transmission des films entre les longueurs d'ondes 300 nm et 1000 nm sont 91,2%, 90,7%, 88% et 82% respectivement aux épaisseurs d'or 0, 0,5, 1,0 et 1,5 nm. Ces

## Chapitre IV : Réalisation des cellules solaires et optimisation des interfaces électrodes-matériaux organiques.

---

résultats expliquent, au moins en partie la baisse du rendement des cellules solaires quand l'épaisseur de l'or dépasse 0.5nm.

L'estimation des valeurs de  $R_s$  et  $R_{sh}$  est présentée dans le tableau IV.12. Nous constatons que le film ultra-mince de l'or induit une forte diminution de  $R_s$  et une augmentation de  $R_{sh}$ , ce qui explique l'amélioration du rendement des cellules solaires organiques.

<b>Anode</b>	<b>ZnO:Al</b>	<b>ZnO:Al/Au</b>	<b>ITO/Au</b>
$R_s$ ( $\Omega$ )	7290	200	160
$R_{sh}$ ( $\Omega$ )	600	4170	8000

**Tableau IV.12** — Estimation des valeurs des résistances  $R_s$  et  $R_{sh}$  déduites des courbes caractéristiques (I-V) mesurées sous illumination AM1.5 de 100 mW/cm<sup>2</sup>, pour une épaisseur de couche ultra-mince d'or de 0.5 nm

### IV. 3.2.4.3 Discussion des résultats

Nous pouvons constater que, d'une part la présence de la couche très fine d'or améliore considérablement les performances des cellules photovoltaïques dont l'anode est en ZnO:Al et d'autre part que ces performances sont semblables à celle obtenues avec de l'ITO lui même couvert d'or (Tableau IV.13). Moyennée sur plusieurs séries d'échantillons le rendement énergétique d'une cellule avec une électrode ZnO:Al /Au est multipliée par 10 par rapport à celui obtenu sans l'ajout d'or.

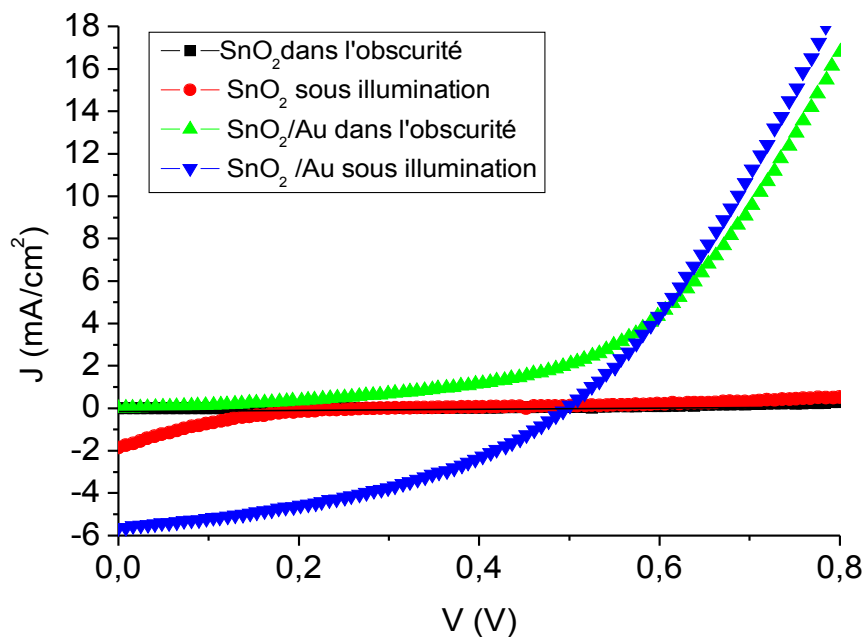
<b>Anode</b>	<b>J<sub>cc</sub> mA/cm<sup>2</sup></b>	<b>V<sub>co</sub> (V)</b>	<b>FF</b>	<b><math>\eta</math> %</b>
ZnO:Al	2.07	0.32	0.10	0.11
ZnO :Al/Au (0.5nm)	5.55	0.47	0.48	1.27
ITO/Au (0.5nm)	6.1	0.45	0.47	1.30

**Tableau IV.13** — Données photovoltaïques des dispositifs avec anodes OTC/ Métal sous illumination AM 1.5 de 100 mW/cm<sup>2</sup>, pour des cellules réalisées dans le même cycle de dépôts

Pour une couche de 1nm de Cu, l'amélioration mesurée est du même ordre de grandeur, cependant certaines cellules présentent un Voc sensiblement inférieur à la valeur habituelle qui est de l'ordre de 0.45-0.5 V.

A noter qu'une amélioration importante du rendement est aussi obtenue après dépôt d'une couche de 0.6 nm d'argent sur le ZnO :Al

Nous avons ébauché une étude de même type avec le SnO<sub>2</sub>. L'exemple de la figure IV.23 montre le résultat obtenu pour des structures verre/SnO<sub>2</sub>/Au(X nm)/CuPc/C<sub>60</sub>/Alq<sub>3</sub>/Al avec X = 0 nm et X = 0.5nm. Nous pouvons voir que, comme dans le cas du ZnO, l'amélioration apportée par la fine couche d'or est spectaculaire. Le rendement moyen des cellules solaires est augmenté ici encore d'un ordre de grandeur. Nous ne présentons pas de tableau des résultats, car les performances sont à l'image de celles décrite dans le tableau IV.11.



**Figure IV.25** — Caractéristiques électriques sous éclairnement AM 1.5 de 100 mW/cm<sup>2</sup> d'une cellule de type :

\* verre/SnO<sub>2</sub>/Au (0.5nm)/CuPc/C<sub>60</sub>/Alq<sub>3</sub>/Al : (▲) dans l'obscurité ; (▼) sous illumination

\* verre/SnO<sub>2</sub>/CuPc/C<sub>60</sub>/Alq<sub>3</sub>/Al (■) dans l'obscurité ; (◆) sous illumination

Comme nous pouvons le constater grâce aux résultats énoncés dans ce paragraphe, cela montre que notre procédé permet de substituer le ZnO et le SnO<sub>2</sub> à l'ITO, l'amélioration apportée étant très supérieure dans le cas du ZnO et du SnO<sub>2</sub>.

### IV.3.4 Conclusion

Il est bien connu que les travaux d'extractions élevés et reproductibles sont difficiles à obtenir avec l'ITO, rendant les contacts ohmiques difficiles à réaliser avec le donneur d'électrons. Le métal avec son travail d'extraction élevé permet d'avoir un contact ohmique. En outre, la chimie de surface de l'OTC est difficile à contrôler, ce qui explique la différence dans les efficacités obtenues à partir des cellules solaires fabriquées avec différents lots d'ITO. Dans tous les cas, l'introduction d'un film ultra-mince d'or (0.5nm d'épaisseur) entre l'anode et l'accepteur d'électrons entraîne une amélioration importante des performances des cellules solaires organiques. Nous avons montré que cette amélioration est inversement proportionnelle aux qualités initiales de l'oxyde transparent conducteur (ITO) utilisé comme anode.

Les résultats obtenus avec l'anode ZnO: Al/Au sont spectaculaires. En effet, le rendement de conversion d'énergie est dix fois plus grand que celui obtenu pour les mêmes cellules solaires sans couche métallique intercalée (Au). Ces cellules solaires d'anode ZnO: Al/Au réalisent des performances du même ordre de grandeur que celles qui utilisent des anodes en ITO/Au.

Le métal en contact avec les semi-conducteurs organiques améliore énormément l'efficacité photovoltaïque globale, le métal joue un rôle important dans le processus de transfert de charge doit être plus étudié à l'échelle nanométrique. Il est clair que des études supplémentaires sont nécessaires afin de séparer les effets de la fine couche métallique sur la morphologie des couches de ceux sur la structure de bandes de l'interface OTC/organique.

## **IV.5 Références bibliographiques**

- [1] G. Yu, H. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger, *Science* 270 ,1789 (1995).
- [2] J. Xue, S. Uchida, B.P. Rand, S.R. Forrest, *Appl. Phys Lett.* 85 ,5757 (2004).
- [3] P. Peumans, S.R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* 79 ,126 (2001).
- [4] C.J. Brabec, S.E. Shaheen, C. Winder, N.S. Sariciftci, P. Denk, *Appl. Phys. Lett.* 80 1288 (2002).
- [5] N.R. Armstrong, C. Carter, C. donley, A. Simmonds, P. Lee, M. Brumbach, B. Kippelen, B. Domercq, S. yoo, *Thin Solid Films*, 445 , 342 (2003).
- [6] B. Johnev, M. Vogel, K. Fostiropoulos, B. Mertesacker, M. Rusu, M.C. Lux-Steiner, A. Weidinger, *Thin Solid Films* 488, 270 (2005).
- [7] T. Osada, Th. Kugler, P. Bröms, W.S. Salanek, *Synth. Met.* 96 77 (1998).
- [8] W. Kern, D.A. Puotinen, R. C. A. Rev. 187, (1970) .
- [9] Fu-Ren Fan, L.R. Faulkner, *J. Chem. Phys.* 69 (1978) 3334 and 69, 3341 (1978)
- [10] V.P. Singh, B. Parsarathy, R.S. Singh, A. Aguilera, J. Anthony, M. Payne, *Sol. Energy Mater. & Sol. Cells* 90, 798 (2006).
- [11] A. Latef, J.C. Bernède, *Phys. Stat. Sol. (a)* 124, 243 (1991).
- [12] G. Safoula, C.Suresh, K.Napo, K.Alimi, “Growth and properties of amorphous films of pure, chlorine and arsenic-doped selenium” *journal of non crystalline solids* 169 126-132 (1994).
- [13] J. Kim, J.J. Weimer, Z. Zukic, D.G. Too, *J. Vac. Techn. A12*, 3062 (1994).
- [14] L.S. Hung, C.H. Chen, *Mater. Sci. Eng.* R39,143 (2002).

- [15] T. Osada, Th. Kugler, P. Bröms, W.S. Salanek, *Synth. Met.* 96, 77 (1998).
- [16] P. Peumans, A. Yakimov, S.R. Forest, *J. Appl. Phys.* 93, 3693 (2003).
- [17] L.L. Chen, W.L. li, H.Z. Wei, B. Chu, B. Li, *Sol. Energy Mater. & Sol. Cells* 90, 1788 (2006).
- [18] F. Brovelli, B.L. Rivas, J. C. Bernède, M.A. Del Valle, F.R. Diaz, Y. Berredjem, *Polymer Bulletin*, 521–527, 58 (2007).
- [19] N. Karst, J.C. Bernède, *Phys. Sol. (a)* 203, R70 (2006).
- [20] Z.R. Hong, Z.H. Huang, X.T. Zeng, *Chem. Phys. Lett.* 425 (2006) 62.
- [21] V.P. Singh, R.S. Singh, B. Parsarathy, A. Aguilera, J. Anthony, M. Payne, *Appl. Phys. Lett.* 64, 082106 (2005).
- [22] C.J. Brabec, V. Dyakonov, J. Parisi, N.S. Sariciftci (Eds.), *Organic Photovoltaics. Concepts and Realisation*, Springer-Verlag, Berlin, (2003).
- [23] B. Brousse, B. Ratier, A. Moliton, *Synth. Met.* 147, 293 (2004).
- [24] Y. Berredjem, N. Karst, L. Cattin, A. Lakhdar-Toumi, A. Godoy, G. Soto, F. Diaz, M.A.Del Valle, M. Morsli, A. Drici, A. Boulmokh, A.H. Gheid, A. Khelil, J.C. Bernède. The open circuit voltage of encapsulated plastic photovoltaic cells, *Dyes and Pigments* doi: 10.1016/j.dyepig.2007.11.005 (2007)
- [25] S.K.M. Jönson, W.R. Salaneck, M. Fahlman, *J. Appl. Phys.* 98, 014901, (2005).
- [26] A. Hamed, Y.Y. Sun, Y.K. Tao, R.L. Meng, P.H. Hor, *Phys. Rev. B* 47, 10873, (1993).
- [27] Q.L. Song, F.Y. Li, H. Yang, H.R. Wu, X.Z. Wang, W. Zhou, J.M. Zhao, X.M. Ding, C.H. Huang, X.Y. Hou, *Chem. Phys. Lett.* 416, 42, (2005).
- [28] B. Brousse, B. Ratier, A. Moliton, *Synth. Met.* 147, 293 (2004).
- [29] DR Sahu, S.-Y. Lin, J.-L. Huang, *Appl. Surf. Sciences*, 253 (2007) 4886

## Conclusion générale

L'objectif de notre travail était la réalisation et la caractérisation des cellules solaires à base de matériaux organiques. Une stratégie a été proposée et étudiée pour produire des cellules ayant un grand rendement de conversion. Des investigations sur l'origine du photocourant, sur l'examen des interfaces donneur/accepteur et sur l'étude de l'influence des divers paramètres qui gouvernent les performances des cellules ont été effectuées.

L'ensemble des analyses effectuées (diffraction de rayons X, microscopie électronique à balayage, microanalyse, microscopie à force atomique, mesures électriques) a permis de caractériser de façon assez précise les couches minces.

Au préalable, à toute fabrication de cellules solaires organiques, des mesures physico-chimiques sont nécessaires pour évaluer le degré d'altérabilité des matériaux utilisés lors du dépôt. Nous avons montré que les couches minces obtenues sont souvent amorphes et de bonne qualité. Tenant compte des performances de ces couches minces, nous avons procédé à la fabrication de différentes structures de cellules solaires organiques.

Pour ce faire, différents couples de donneur d'électrons/accepteur d'électrons ont été examinés dans les cellules solaires organiques basées sur l'hétérojonction. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec les couples CuPc/C<sub>60</sub>. L'utilisation de différents couples donneur/accepteur laisse confirmer que la tension de circuit ouvert augmente avec la valeur de  $\Delta$  (HOMO<sub>D</sub>-LUMO<sub>A</sub>). D'ailleurs, nous avons montré quand le processus d'encapsulation in situ est employée, il n'y avait pas de contamination par l'oxygène à l'interface de l'accepteur d'électrons et l'aluminium. Les valeurs de la tension de circuit ouvert sont plus petites que celles produites dans la littérature. Cependant, lorsque les cellules solaires sont mises cinq minutes en contact avec l'air ambiant avant d'être encapsulées, les valeurs mesurées du Voc sont plus grandes et se situent dans la gamme des valeurs prévues. Cette amélioration des caractéristiques des cellules a été attribuée à la présence d'une fine couche d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à l'interface de l'accepteur organique et l'aluminium. Cette couche d'alumine augmente la valeur de



résistance série et empêche que de fortes réactions chimiques ne se produisent entre l'organique et l'aluminium.

Nous avons vérifié que l'utilisation d' $\text{Alq}_3$  comme couche mince d'excitons bloquant permet d'améliorer l'efficacité des cellules solaires bicouches à base de  $\text{CuPc}/\text{C}_{60}$ . En absence d' $\text{Alq}_3$ , l'efficacité la plus élevée des dispositifs a été obtenue avec le processus de  $\text{P}_A$ , attribuée à la formation d'une fine couche d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  à l'interface  $\text{C}_{60}/\text{Al}$ . Dans le cas des dispositifs avec  $\text{Alq}_3$ , cette couche améliore l'efficacité de la jonction donneur / accepteur, aussi elle améliore l'efficacité de la séparation des charge en bloquant la diffusion d'excitons vers la cathode et en augmentant la résistance shunt.

Lorsque le processus le  $\text{P}_A$  est utilisé, la fine couche d' $\text{Alq}_3$  empêche toute contamination de  $\text{C}_{60}$  par l'oxygène lors de la rupture du vide et l'efficacité est similaire à celle obtenue sans casser le vide. Cependant, il n'existe pas d'indication d'une quelconque amélioration liées à la séparation chimique organique / métal par  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , d'ailleurs ici aussi le courant court circuit est légèrement plus petit lorsque le processus  $\text{P}_A$  est utilisé. Nous pouvons conclure que cette diminution devrait être principalement liée à l'effet de la couche d'alumine et non pas à la contamination de l'oxygène  $\text{C}_{60}$

Dans tous les cas, l'introduction d'un film ultra-mince d'or (0.5nm d'épaisseur) entre l'anode et l'accepteur d'électrons a entraîné une amélioration importante des performances des cellules solaires organiques. Nous avons montré que cette amélioration est inversement proportionnelle aux qualités initiales de l'oxyde transparent conducteur (ITO) utilisé comme anode. Les résultats obtenus avec l'anode  $\text{ZnO}: \text{Al}/\text{Au}$  ont été spectaculaires. En effet, le rendement de conversion d'énergie est dix fois plus grand que celui obtenu pour les mêmes cellules solaires sans couche métallique intercalée (Au). Ces cellules solaires d'anode  $\text{ZnO}: \text{Al}/\text{Au}$  réalisent des performances du même ordre de grandeur que celles qui utilisent des anodes en  $\text{ITO}/\text{Au}$ .

Pour conclure, cette fine couche métallique en contact avec les semi-conducteurs organiques a énormément amélioré l'efficacité photovoltaïque globale, le métal joue un rôle important dans le processus de transfert de charge doit être plus étudié à l'échelle nanométrique. Il est clair que des études supplémentaires sont nécessaires afin de séparer les effets de la fine couche métallique sur la morphologie des couches de ceux sur la structure des bandes de l'interface OTC/organique.