

UNIVERSITÉ DE NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALE 3MPL

Année 2012

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Étude des défauts électriquement actifs dans les cellules solaires organiques

THÈSE DE DOCTORAT
Discipline : Science des matériaux

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Olivier HAAS

Le 20 Avril 2012, à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel devant le jury ci-dessous

Président M. JOUAN Pierre-Yves, *Professeur, Université de Nantes*
Rapporteurs M. RATIER Bernard, *Professeur, Université de Limoges*
M. HEISER Thomas, *Professeur, Université de Strasbourg*
Examineurs Mme CATTIN Linda, *Maître de conférences HDR, Université de Nantes*
M. NGUYEN Thien-Phap, *Professeur, Université de Nantes*

Directeur de thèse : M. NGUYEN Thien-Phap, Professeur, Université de Nantes

Remerciements

Mes premiers remerciements sont pour mon directeur de thèse, Monsieur T. P. Nguyen, qui m'a accompagné dans mes recherches durant ces trois années et sans qui ce travail de thèse n'aurait certainement pas abouti de la même façon.

Je remercie l'Institut des Matériaux Jean Rouxel et son directeur, Monsieur G. Ouvrard, pour m'avoir donné la possibilité d'effectuer mes travaux de thèse au sein de son laboratoire ainsi que l'Université de Nantes pour m'avoir accueilli au sein de son campus.

Je remercie l'Agence Nationale de la Recherche pour avoir permis de financer mes travaux de thèse et je souhaite aussi remercier les membres de l'université de Limoges et Clermont-Ferrand avec qui j'ai eu la chance de travailler pour le projet Vistasolor.

Je remercie les rapporteurs de mon jury de thèse, Monsieur B. Ratier et Monsieur T. Heiser, ainsi que les membres de mon jury de thèse Madame L. Cattin et Monsieur P. Y. Jouan, pour m'avoir fait l'honneur d'évaluer l'ensemble de mes travaux de recherche.

Je remercie Monsieur J. L. Duvail ainsi que tous les membres de l'équipe de physique des matériaux et nanostructure avec qui j'ai eu le plaisir de travailler durant ces trois dernières années.

Je remercie les membres de mon groupe de recherche, particulièrement Frédéric Reisdorffer pour son aide et sa bonne humeur ! Je remercie Monsieur P. Le Rendu pour ses précieux conseils lors des différents projets menés ainsi que Cédric Renaud. Je remercie les doctorants qui se sont succédé durant ces trois ans, Jiang-Peng Zou, Yan Xu, Weiwei Wang ainsi que tous les stagiaires, doctorants et post-doctorants qui se sont associés à notre groupe durant ma thèse.

Je remercie tous ceux avec qui j'ai pu travailler, échanger et rigoler durant ces trois ans, Jean-Marc Lorcy, Victor Le Nader, Karim Makaoui, Fady El Haber, Thomas Begou, Karim El Hadj, Christophe Olivier, Sabrina Salmon, Vincent Guiot, Nela Buchtova, Ishaq Musa, Benoit Chavillon, Boryana Todorova, Florian Massuyeau.

Je remercie mes amis doctorants et coéquipiers au football, Kalid Ahmed Seid, Philipp Wagner, Abdel-Aziz El Mel, Alexandre Garreau, Cédric Michelet, Vincent Jouenne en souhaitant bon courage à ceux qui arrivent au terme de leur thèse.

Je remercie tout le personnel administratif ainsi que l'équipe technique de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel pour leur efficacité et leur gentillesse durant ces trois ans.

Je remercie enfin ma famille pour leur soutien durant ces trois années, mes amis, ma bande, et tout particulièrement celle qui a passé ces trois années à mes côtés.

Sommaire

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	11
<u>Chapitre I</u> La place des cellules solaires organiques dans la filière photovoltaïque.....	13
I.1 Contexte.....	14
I.1.1 Motivations.....	14
I.1.2 Les énergies renouvelables.....	16
I.1.3 L'énergie solaire et ses applications.....	17
I.2 Les dispositifs photovoltaïques à base de polymère.....	22
II.2.1 Les matériaux organiques conjugués.....	22
II.2.2 Les différents types de dispositifs photovoltaïques organiques.....	24
II.2.1 Optimisation et rendement des dispositifs P3HT:PCBM.....	26
II.2.2 Dégradation des dispositifs.....	32
Conclusion du chapitre I.....	37
Bibliographie du chapitre I.....	38
<u>Chapitre II</u> Transport et piégeage des charges dans les dispositifs organiques.....	45
II.1 Phénomènes de conduction.....	47
II.1.1 Génération des charges.....	47
II.1.2 Transport par sauts.....	47
II.1.3 Le courant limité par la charge d'espace.....	48
II.1.4 Effet Poole-Frenkel.....	50
II.2 Phénomènes d'injection.....	51
II.2.1 Effet d'Interface matériau organique / électrode métallique.....	51
II.2.2 Mécanismes d'injection.....	52

II.2.3 Effet thermoélectronique (ou effet Schottky).....	53
II.2.4 Effet tunnel à énergie constante.....	53
II.3 Le concept de piégeage.....	54
II.3.1 L'étude des pièges.....	54
II.3.2 Rôle du piégeage lors de l'injection de charges.....	55
II.3.3 Les mécanismes de piégeage.....	57
II.4 Les techniques de caractérisation des phénomènes de piégeage.....	59
II.4.1 Caractéristiques courant-tension I(V).....	59
II.4.2 Technique des courants thermiquement stimulés (TSC).....	61
II.4.3 Spectroscopie des pièges profonds par la charge (Q-DLTS).....	64
II.4.4 Autres techniques.....	69
II.5 Étude des pièges dans l'hétérojonction P3HT:PCBM.....	70
II.5.1 Origine des défauts.....	70
II.5.2 Les différents paramètres des pièges et leurs attributions.....	71
Conclusion du chapitre II.....	72
Bibliographie du chapitre II.....	73
<u>Chapitre III</u> Caractérisation des matériaux.....	79
III.1 Mise en œuvre des dispositifs.....	80
III.1.1 Élaboration de films P3HT:PCBM.....	80
III.1.2 Fabrication des cellules solaires organiques.....	81
III.1.3 Propriétés Physico-chimiques du P3HT ...	84
III.2 Effets de la dégradation et du vieillissement	87
III.2.1 Spectroscopie d'absorption	87
III.2.2 Spectroscopie Infrarouge.....	90

III.2.3 Photoluminescence	91
III.2.4 Spectrométrie de photoélectrons X (XPS)	93
III.3 Caractérisation du mélange P3HT:PCBM.....	98
III.3.1 Propriétés Physico-chimiques du mélange P3HT:PCBM.....	98
III.3.2 Influence du recuit du mélange P3HT:PCBM.....	101
III.3.3 Choix du solvant.....	103
III.3.2 Effets du ratio du mélange P3HT:PCBM sur la morphologie.....	108
Conclusion du chapitre III.....	123
Bibliographie du chapitre III.....	124
<u>Chapitre IV: Étude des défauts dans les cellules solaires organiques.....</u>	129
IV.1 Étude des défauts dans les dispositifs ITO/P3HT/Al.....	131
IV.1.1 Caractérisations électriques des dispositifs ITO/P3HT/Al.....	131
IV.1.2 Discussion sur la formation des défauts dans les dispositifs ITO/P3HT/Al.....	138
IV.2 Étude des défauts dans les dispositifs ITO/PEDOT:PSS/P3HT/Al... 	139
IV.2.1 Caractérisations électriques des dispositifs ITO/PEDOT:PSS/ P3HT/Al.....	139
IV.1.2 Discussion sur la formation des défauts dans les dispositifs ITO/PEDOT:PSS/P3HT/Al.....	142
IV.4 Étude des défauts dans les dispositifs ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM /Al.....	144
IV.4.1 Caractérisations électriques des dispositifs ITO/PEDOT:PSS /P3HT:PCBM/Al.....	144
IV.4.2 Composition du mélange P3HT:PCBM et ses défauts.....	156

IV.5 Conclusions sur les différentes attributions des paramètres de pièges.....	165
Conclusion du chapitre IV.....	168
Bibliographie du chapitre IV.....	169
CONCLUSION GENERALE	173
Production scientifique.....	177

Abréviations et annotations

ADEME: Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie

AFM: Microscopie à force atomique (atomic force microscopy)

β : Vitesse de chauffage utilisée en TSC

$c_{n,p}$: Taux de capture d'un électron (ou d'un trou) par un piège

d: Epaisseur de la couche active

DLTS: Spectroscopie des pièges profonds (deep level transient spectroscopy)

ΔQ : Variation de la charge mesurée en Q-DLTS

DRX: Diffraction des rayons X

ΔV : Tension de charge appliquée pendant une mesure Q-DLTS

E: Energie

ϵ_0 : Permittivité du vide

E_F : Niveau de Fermi

E_T : Energie d'activation des pièges

$e_{p(n)}$: Taux d'émission d'un électron (ou d'un trou) par un piège

ϵ_r : Permittivité relative du matériau

F: Champ électrique

Φ_b : Hauteur de la barrière de potentiel entre le semi-conducteur et l'électrode

FTIR: Infrarouge à transformée de Fourier (Fourier transform infrared spectroscopy)

GW: Gigawatt

h: Constante de Planck

HOMO: Orbitale moléculaire la plus haute occupée (highest occupied molecular orbitals)

I_{cc}: Courant de court circuit

IPCE: Taux de conversion des photons en électrons (internal photon to current efficiency)

IR: Infrarouge

ITO: Oxyde d'indium et d'étain

J: Densité de courant

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

k: Constante de Boltzmann

kWh: Kilowattheure

λ : Longueur d'onde

LUMO: Plus basse orbitale moléculaire inoccupée (lowest unoccupied molecular orbital)

μ : Mobilité des porteurs de charge

m^* : Masse effective des porteurs de charge

MEH-PPV: Poly[2-méthoxy-5-(2'-éthyle-héxyloxy)-1,4-phénylène vinylène]

MWh: Mégawattheure

ν : Fréquence des photons

n : Densité des électrons

N_C : Densité équivalente d'états dans la bande LUMO

NREL: National renewable energy laboratory

N_T : Densité totale des pièges

N_V : Densité équivalente d'états dans la bande HOMO

OFET: Transistor organique à effet de champ (organic field effect transistor)

OLED: Diode électroluminescente organique (organic light emitting diode)

OPVs: Cellules photovoltaïques organiques

p : Densité des trous

ψ : Probabilité d'occupation d'un piège par une charge électrique

P3HT: poly(3-hexylthiophène)

PBDTTT: Poly[4,8-bis-substituted-benzo[1,2-b :4,5-b']dithiophene-2,6-diyl-alt-4-substituted-thieno[3,4-b]thiophene-2,6-diyl]

PCBM: [6,6]-Phenyl C61 butyric acid methyl ester

PCDTBT : Poly[[9-(1-octylnonyl)-9H-carbazole-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl-2,5-thiophenediyl]

PCE: Rendement de conversion énergétique (power conversion efficiency)

PEDOT: poly(3,4-éthylènedioxythiophène)

PEDOT:PSS: Poly-3,4-éthylènedioxythiophène dopé au poly(styrène sulfonate)

PF: Polyfluorène

PL: Photoluminescence

PPV: Poly(p-phénylènevinylène)

PTB7 : poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl]]

q : Charge électronique

Q-DLTS: Spectroscopie des pièges profonds par la charge (charge based deep level transient spectroscopy)

S: Surface active de la cellule

SCLC: Courant limité par la charge d'espace (space charge limited current)

$\sigma_{n(p)}$: Sections efficaces de capture d'un électron (ou d'un trou)

σ_T : Variance de la distribution gaussienne des pièges

T: Température

τ : Fenêtre de temps mesurée en Q-DLTS

t_c : Temps de charge

TEM: Microscopie électronique à transmission (transmission electronic microscopy)

TFL: Limité par le remplissage des pièges (trap filled limited)

τ_m : Temps de relaxation des pièges

TSC: Courant thermiquement stimulé (thermally stimulated current)

TW: Terawatt

V: Tension de polarisation

V_{bi} : Potentiel de contact

V_{oc} : Tension de circuit ouvert (open circuit voltage)

V_{TFL} : Tension limite de remplissage des pièges

XPS: Spectroscopie de photoélectrons par rayons X (X-ray photoelectrons spectroscopy)

ZnO: Oxyde de zinc

Introduction générale

Notre planète est aujourd'hui à l'aube de changements climatiques qui risquent de fortement influencer la qualité de notre environnement. L'utilisation d'énergies propres et renouvelables semble aujourd'hui indispensable afin de remplacer nos anciens modes de production d'énergie et ainsi éviter un réchauffement significatif de la terre ajouté à la pollution de son atmosphère. L'énergie photovoltaïque existe déjà depuis de nombreuses années et ce mode de production d'énergie se compose aujourd'hui de différentes technologies présentant chacune des propriétés distinctes en fonction des matériaux utilisés.

Ce travail de thèse s'intéresse à une nouvelle alternative de production d'énergie solaire qui consiste à utiliser des matériaux organiques dont le but principal est de sensiblement diminuer le coût de production et donc atteindre un niveau compétitif avec les autres sources d'énergie que nous utilisons. Nous allons nous intéresser dans ce travail au phénomène de transport de charges au sein de tels dispositifs et plus particulièrement au piégeage de ces charges afin de mieux comprendre si un tel phénomène va fortement impacter les performances globales des cellules solaires organiques.

Ces études ont été effectuées conjointement au CNRS et à l'Université de Nantes au sein de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes. Ce travail a été mené en collaboration avec le laboratoire de recherche XLIM de l'université de Limoges chargé de la préparation des échantillons ainsi que le laboratoire LPMM de l'université de Clermont-Ferrand pour les études de dégradation et de vieillissement des dispositifs. Ce projet a été supporté par l'agence nationale de la recherche pour le programme Habisol dans le but d'intégrer les dispositifs photovoltaïques organiques dans les doubles vitrages.

Au cours de ce manuscrit de thèse, les différents thèmes abordés ont été divisés en quatre parties :

Le premier chapitre est une introduction globale sur les énergies renouvelables et plus particulièrement sur l'énergie photovoltaïque. En effet cette partie a pour but d'expliquer les différentes technologies liées à l'énergie solaire tout en insistant sur l'émergence de nouveaux

matériaux pour le photovoltaïque organique. Les matériaux, les différentes architectures ainsi que les procédés de mise en œuvre sont abordés pour mieux comprendre les enjeux mais aussi les avantages et inconvénients de cette nouvelle technologie.

Le second chapitre constitue un état de l'art des phénomènes de transport ainsi que de piégeage des porteurs de charge dans les cellules solaires organiques. Les différents types de conduction ainsi que les différents modèles rencontrés dans la littérature sont rassemblés dans cette partie. Nous étudions aussi les différents processus de piégeage depuis la formation des défauts jusqu'au piégeage des charges. Les différentes techniques de mesures que nous utiliserons lors de ce travail de thèse sont aussi expliquées.

Lors du troisième chapitre, la caractérisation des matériaux qui composent la couche active des cellules solaires organiques a été effectuée. Des études spectroscopiques ont permis de caractériser le P3HT ainsi que le PCBM après mise en œuvre mais aussi après vieillissement de la couche. L'influence de la composition du mélange P3HT:PCBM ainsi que l'utilisation de divers solvants a aussi été étudiée afin d'améliorer les différents paramètres de mise en œuvre des dispositifs.

La quatrième et dernière partie de ce manuscrit a été consacrée à l'étude des défauts électriquement actifs dans les cellules solaires organiques. Les caractérisations à l'aide des différentes techniques de mesures des pièges ont été effectuées sur différents dispositifs afin de pouvoir mieux comprendre la formation des pièges et ainsi attribuer les différents niveaux de pièges que nous avons mesurés.

Enfin, pour conclure ce travail nous ferons un bilan des avancées qui ont pu être faites durant ces trois années et une vision critique de nos résultats permettra de donner une idée des principaux axes de recherche à suivre afin de faire progresser la technologie du photovoltaïque organique.

*La place des cellules solaires organiques
dans la filière photovoltaïque*

I.1 Contexte

I.1.1 Motivations

Cette partie englobe une courte introduction des possibilités ainsi que des espérances que peuvent susciter l'énergie photovoltaïque. Déjà pleinement utilisée par les technologies de pointe, notamment pour ce qui est de la conquête de l'espace (figure I-1) dans lequel l'énergie solaire est quatre fois plus concentrée que dans l'atmosphère terrestre (réflexion et absorption des rayonnements par les diverses couches de l'atmosphère ainsi que par la surface de la Terre). L'énergie produite par le fait de capter les rayons incidents du soleil a permis grâce à l'utilisation des propriétés photovoltaïques du silicium d'apporter assez d'énergie à des sondes spatiales pour produire la puissance énergétique nécessaire afin de donner une autonomie suffisante pour le fonctionnement des appareillages électroniques mais tout cela fut développé sans soucis de coût de production au regard des crédits utilisés par le secteur de l'aérospatial.

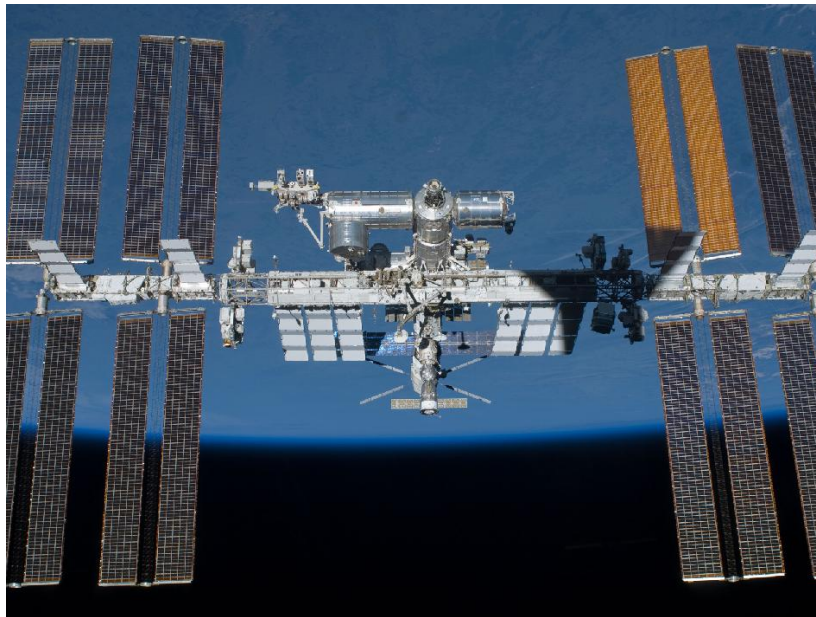


Figure I-1. Station spatiale internationale alimentée par des panneaux solaires [1]

D'autres applications plus communes ont aussi fait une révolution dans la gestion de nos besoins énergétiques que se soit pour produire sa propre électricité, pour subvenir chez soi à ses besoins énergétiques ou même pour des apports ponctuels d'énergie. On peut différencier chacun des dispositifs élaborés par l'homme, ou même la nature, par différentes catégories de capteurs, ou même les différencier dans le temps en plusieurs générations. Le

fait étant que le principe reste le même avec la conversion des photons en énergie électrique que l'on peut différencier d'un dispositif à l'autre, d'un point de vue physique, par le taux de conversion de photons en électrons. Dernièrement, l'énergie photovoltaïque a suscité beaucoup d'attraits que ce soit au niveau de la recherche fondamentale ou pour le développement des applications industrielles ; le but étant toujours d'accroître le rendement des dispositifs tout en réduisant le coût de fabrication. Cependant à l'aube de changements radicaux de nos modes de production énergétique, les contraintes de recyclage semblent avoir de plus en plus d'impact dans le choix énergétique. L'utilisation de polymères afin de développer des cellules photovoltaïques a permis de mettre en avant les nombreux avantages de l'utilisation de cette technologie tels que la diminution du coût, la facilité de mise en œuvre et la flexibilité (figure I-2)

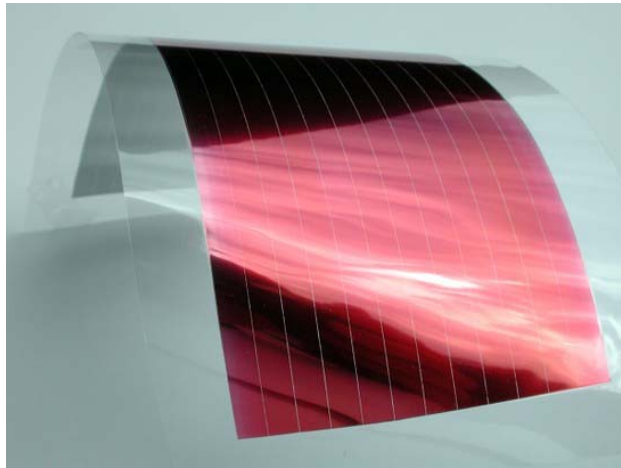


Figure I-2. Cellule solaire organique flexible [2]

Néanmoins, avec un rendement de conversion faible et une dégradation prématurée par rapport aux autres technologies il est difficile de dire si le photovoltaïque organique pourra réellement concurrencer un jour la filière silicium. Afin de mieux comprendre les mécanismes de dégradation il est important d'étudier les mécanismes physiques qui vont influencer sur la durée de vie des cellules. A partir des différentes théories sur les phénomènes de transport dans les dispositifs organiques il semble important de prendre en compte l'existence de défauts électriquement actifs dans les cellules solaires organiques. Nous nous intéresserons dans ce travail à l'étude des pièges dans les cellules photovoltaïques organiques. En effet, il existe très peu d'informations sur les phénomènes de piégeage ainsi que sur la caractérisation des défauts électriquement actifs dans les dispositifs photovoltaïques organiques utilisant une couche active composée d'un réseau interpénétré entre un accepteur d'électrons et un donneur

d'électrons. Ainsi le principal objectif est de comprendre pourquoi la formation de défauts dans le polymère joue un rôle essentiel dans les processus de transport de charges et éventuellement sur la dégradation des dispositifs. Mon travail s'effectue dans le cadre du projet ANR Vistasolor dont le but est d'améliorer la stabilité des cellules photovoltaïques organiques incluses dans du double vitrage en collaboration avec les universités de Clermont Ferrand et Limoges. Ce rapport présente le travail effectué pendant ma thèse depuis février 2009.

I.1.2 Les énergies renouvelables

La consommation énergétique mondiale a été plus que doublée entre aujourd'hui et les années 1970-1980. En 2030 nous aurons besoin d'accroître de 40% notre production énergétique afin de subvenir à la demande énergétique mondiale [3]. Les premières mises en garde sur l'épuisement des ressources fossiles et de la nécessité d'élargir le panel des énergies date des années 1950 [4]. Ainsi, dans le but principal d'acquérir une certaine indépendance énergétique, puis suite aux divers chocs pétroliers dans les années 1970, les gouvernements ont été obligés de s'intéresser à de nouvelles sources d'énergie en débloquant les fonds nécessaires à la recherche. De surcroît, les récents événements subvenus à la centrale nucléaire de Fukushima au Japon et qui font suite déjà à de précédents incidents survenus dans le passé comme l'explosion du réacteur de Tchernobyl en 1986 montrent bien les limites en terme de contrôle par l'homme et de fiabilité de la technologie nucléaire civile. Les énergies fossiles qui englobent le pétrole, le gaz naturel et le charbon, sont quant à elles pointées du doigt comme responsable de l'effet de serre (rejet de dioxyde de carbone (CO_2) et de dioxyde de soufre (SO_2)) et par conséquent du réchauffement climatique que connaît la planète depuis plusieurs décennies avec comme effet visible le réchauffement des pôles et donc la montée du niveau des océans. La France ayant fait le choix du nucléaire ne consomme que très peu de ces matières pour subvenir à ses besoins énergétiques mais d'autres pays tels que les Etats-Unis, ou la Chine génèrent à plus de 70% leur électricité via les énergies fossiles. Dans le but de trouver une alternative, les pays Européens ont signé un accord issu d'une directive de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) dans lequel ils s'engagent à ce que 20% de l'énergie totale produite en Europe soit issue des énergies renouvelables en 2020 [5]. Cependant chaque pays possède différents objectifs à atteindre en fonction de sa production en énergies renouvelables déjà existante ainsi que de ses possibilités à en installer de nouvelles. Ainsi en France, en 2008, la part des énergies renouvelables était de 11% et l'objectif à atteindre en 2020 se situe à 23 %. Les pays les

moins développés en termes d'énergies renouvelables ont quant à eux un objectif à atteindre de l'ordre de 10% [6]. Les énergies renouvelables représentaient en France fin 2009 entre 12 et 13% de l'énergie totale consommée avec un pourcentage différent pour chaque type d'énergie (chauffage (16%), électricité (15%), carburants (5%)), ce qui correspond à peu près à 20 millions de tonnes d'équivalent pétrole. Tout cela se traduit par la présence de près de 4000 éoliennes installées sur le territoire français au début 2010 produisant près de 5000 MW_c d'électricité, l'énergie photovoltaïque produisant quant à elle entre 200 et 300 MW_c. Dans le monde, le total de la production d'électricité issue des énergies renouvelables s'élevait à 280 GW_c, contre 160 GW_c en 2004 avec en tête la Chine, les Etats-Unis et l'Allemagne selon le « Renewable Energy Policy Network for the 21st Century » (REN21), organisme qui gère le partage et les connaissances sur les énergies renouvelables afin d'en accélérer le développement. Il est important d'ajouter que le secteur éolien a produit 1,8% de la consommation électrique des français sur les neufs derniers mois de l'année 2010. Enfin l'utilisation de l'énergie solaire indique que la production a été multipliée par quatre par rapport à la même période que nous avons connue en 2009 avec une puissance totale du parc photovoltaïque français au 30 septembre de plus de 700 MW_c ce qui représente une augmentation près de 140 % depuis la fin de l'année 2009 [7].

Face aux diverses dépendances énergétiques, les énergies renouvelables possèdent un certain nombre d'avantages tel que leur complémentarité. Ces énergies sont propres et suivent globalement la voie de la protection de l'environnement. Cependant il reste plusieurs points à résoudre notamment leur intégration dans le paysage urbain et rural. En effet, il faut aujourd'hui plusieurs années avant de voir se réaliser un projet éolien. De plus, l'utilisation de ces technologies dans le but de produire de l'énergie peut être limitée par le manque de « matière première » que ce soit le vent pour le secteur éolien ou le soleil pour le photovoltaïque. Enfin, leur installation peut aussi créer certaines nuisances ainsi que des problèmes de gestion (Smart Grid) qui ne manquent pas d'être débattues dans les régions françaises.

I.1.3 L'énergie solaire et ses applications

La lumière peut être décrite par l'énergie E apportée par les photons. Ces photons peuvent être différenciés par leur énergie, leur fréquence et leur couleur. On associe la fréquence des photons ν à la constante de Planck h pour décrire cette énergie (équation I-1).

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{I-1})$$

En traversant l'atmosphère, l'énergie solaire est fortement absorbée par les différentes particules qui sont présentes dans l'atmosphère mais l'énergie totale reçue par la terre reste cependant très supérieure à nos besoins énergétiques. Afin de quantifier cette énergie il faut donc tenir compte du concept de masse d'air (AMx) et évaluer cette perte d'énergie avec la formule donnée par l'équation I-2.

$$AM = (\sin \theta)^{-1} \quad (\text{I-2})$$

La valeur θ est l'angle incident du rayonnement solaire, les caractéristiques photovoltaïques des dispositifs sont la plupart du temps évaluées sous AM 1,5, ce qui correspond à un angle incident proche de 48° et une intensité lumineuse de 100 mW/cm^2 (figure I-3), une exposition plein sud représente quand à elle une puissance générée aux alentours de $1,4 \text{ MWh/m}^2/\text{an}$, l'énergie totale délivrée par le soleil étant elle de l'ordre de 10^5 TW .

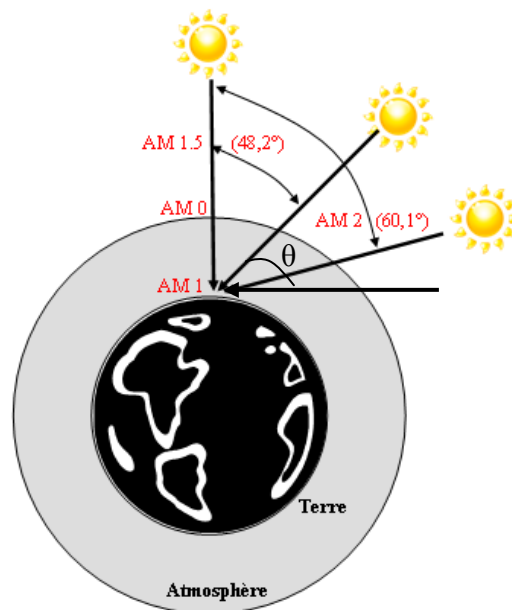


Figure I-3. L'incidence du soleil sur la Terre

La France possède un gisement solaire contrasté mais tout de même placé au cinquième rang européen et le territoire est doté d'une très bonne capacité de production photovoltaïque au sud d'une ligne allant de la Rochelle jusqu'au Alpes du nord (figure I-4) [8]. Il serait possible de produire toute l'énergie électrique nationale en utilisant la totalité des

surfaces des toits exposés au sud. Enfin, le Grenelle de l'environnement avait fixé en 2008 à 1% la part de l'énergie photovoltaïque dans la consommation nationale ; Même si ce chiffre paraît aujourd'hui très ambitieux, on peut espérer que les prochaines décisions iront dans le sens d'une augmentation de ce chiffre étant donné le potentiel élevé de l'énergie photovoltaïque.

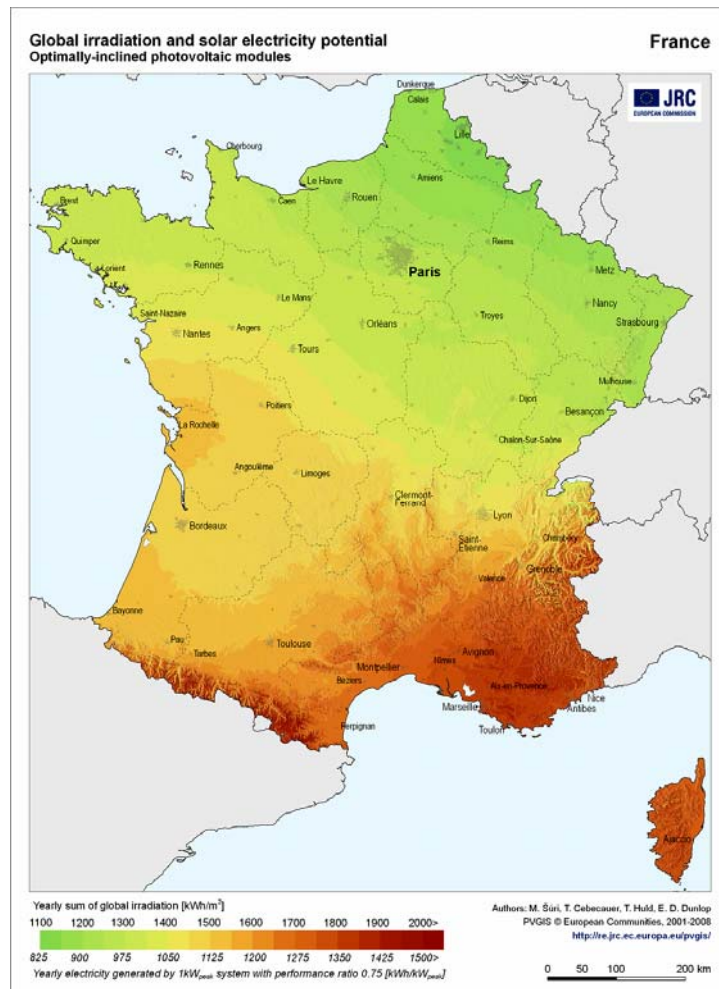


Figure I-4. Gisement solaire de la France [8]

L'effet photovoltaïque fut découvert en 1839 par Alexandre Edmond Becquerel en mettant en évidence la production de courant par une électrode de platine plongée dans un électrolyte. A partir de cela, des rendements de 6% ont été obtenus en 1954 [9] à partir de dispositifs à base de silicium (laboratoire Bell) ou des dispositifs à base de diséléniure de cuivre et indium du type Cu₂S/CDs (air Force). La première utilisation de l'énergie photovoltaïque dans le but d'équiper des particuliers fut mise en œuvre pour alimenter un logement en 1973 à l'université Delaware aux Etats-Unis. Depuis un grand nombre de technologies se sont distinguées et le graphique I-4 ci-dessous produit par le « National Renewable Energy Laboratory » (NREL) montre l'évolution des meilleurs rendements

officiels des diverses technologies de l'énergie photovoltaïque [7].

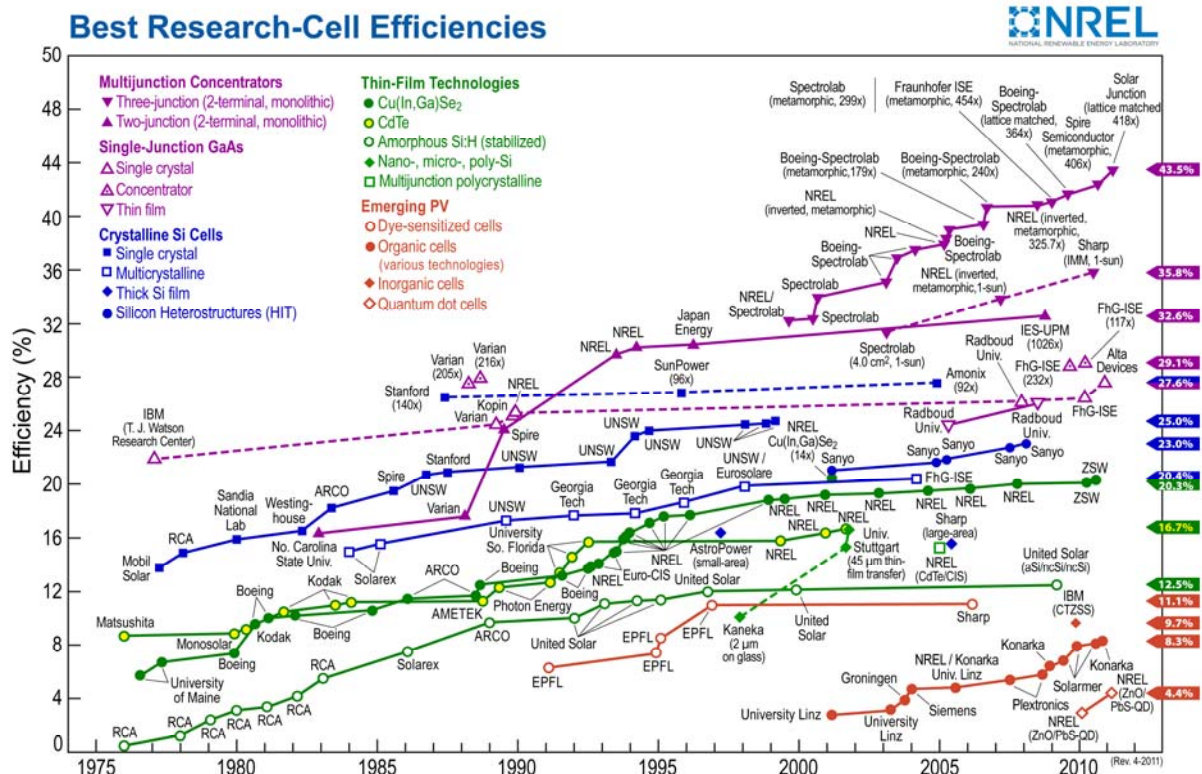


Figure I-5. Rendements maximums déclarés des différentes technologies de l'énergie photovoltaïque [7]

À partir de l'invention des premiers dispositifs utilisant l'énergie photovoltaïque, le graphique de la figure I-5 permet de constater une absence de "sauts technologiques" hormis pour les résultats apportés par NREL en utilisant la technologie des concentrateurs multi-jonction entre 1989 et 1993. Ces innovations traduisent le désir d'accroître le rendement global de conversion et atteindre une parité tarifaire avec l'énergie fournie par le réseau domestique en augmentant le rapport kWh/coût grâce à la découverte de nouveaux matériaux tout en diminuant le coût de production. Dans ce marché très concurrentiel de l'énergie, il est important de différencier le photovoltaïque "local" avec lequel on peut comparer les prix de production avec les énergies du réseau domestique et le photovoltaïque dit "isolé" avec lequel il serait plus judicieux de comparer les prix avec celui des carburants qui permettent d'apporter l'énergie de manière isolée. Ainsi l'énergie photovoltaïque semble avoir les meilleurs atouts pour une production isolée même si à plus long terme une utilisation dans le réseau domestique semble une alternative envisageable.

Depuis la découverte des possibilités de conversion des radiations solaires en

électricité par des jonctions p-n en silicium, des études d'élaboration de nouveaux matériaux afin de créer de nouveaux dispositifs ont été menées et il a ainsi été possible de créer l'effet photovoltaïque grâce à des matériaux organiques [10]. Depuis une vingtaine d'années le développement de ces dispositifs a suscité beaucoup d'intérêt que ce soit dans le domaine de la physique ou de la chimie et malgré de relativement faibles rendements de conversion aux alentours de 7% [11] observés jusqu'à maintenant, l'incorporation de polymères pour élaborer la couche active des cellules photovoltaïques comporte de nombreux avantages. En effet, l'utilisation de polymères dopés ou semi-conducteurs pourrait entraîner une diminution du coût de la matière première pour la mise en œuvre de dispositifs photovoltaïques tout en utilisant des matières organiques. Enfin la flexibilité et la transparence des dispositifs pourraient engendrer de nombreuses applications industrielles de ce type de panneau solaire en les intégrant sur tout types de surfaces plates ou courbées, notamment pour l'habitat. Afin d'augmenter les performances de ces dispositifs et rendre l'énergie photovoltaïque compétitive par rapport aux autres sources d'énergie, il est primordial de comprendre les facteurs physiques et chimiques qui influencent la stabilité à long terme de ces dispositifs pour être capable, par la suite, d'optimiser le choix et l'utilisation des matériaux [12-17].

L'application la plus envisageable de l'utilisation de cellules solaires organiques est celle mise en œuvre par le procédé « Roll to roll », à la manière de l'impression des journaux, qui s'effectue par le dépôt d'une seule couche active, l'avantage de la flexibilité s'acquiert quand à lui dans le procédé [18-19]. Avec cette technique on peut penser réaliser de grandes surfaces et on évalue aujourd'hui que pour une surface de 50 m² le coût de production serait aux alentours de 4,8 euros/W ce qui implique donc la nécessité d'utiliser la plus grande surface possible (figure I-6).



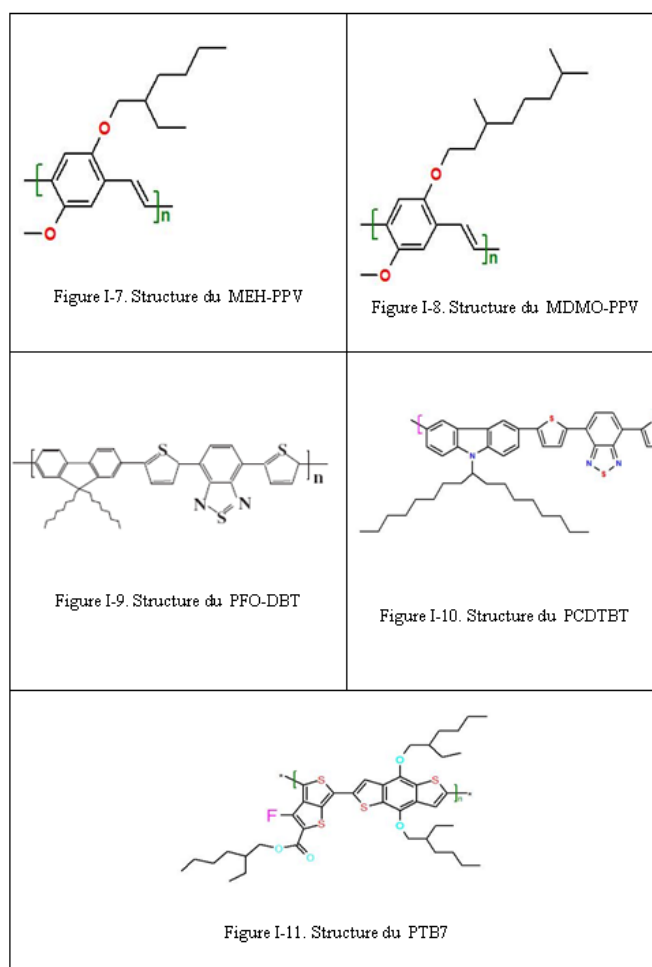
Figure I-6. Applications possibles du photovoltaïque organique [20]

I.2 Les dispositifs photovoltaïques à base de polymère

I.2.1 Les matériaux organiques conjugués

Cette partie fait le point sur les différents polymères utilisés pour réaliser des cellules solaires organiques. Un polymère est un isolant constitué par la répétition d'un monomère. Nous allons nous intéresser aux polymères semi-conducteurs obtenus par dopage (oxydation ou réduction) ou par injection de charges, à l'intérieur desquels les porteurs (électrons et trous) vont être transportés par le biais d'une matrice polymère. Ces polymères se caractérisent par la présence d'électrons π délocalisés et que l'on nomme polymères π conjugués. Dans un premier temps furent étudiés les polymères issus du poly(p-phenylène vinylène) (PPV) [21] présentant une mobilité assez faible et une sensibilité importante à l'oxygène, avec comme exemples de dérivés utilisés pour la réalisation de dispositifs organiques le poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene] (MEH-PPV) (figure I-7) ainsi que le poly[2-methoxy-5(3',7'-dimethyloctyloxy)1,4-phenylenevinylene] (MDMO-PPV) (figure I-8). Des rendements de 2,5% ont été rapportés par Shaheen et al. lors de l'utilisation de ce polymère pour élaborer des cellules organiques [22]. Les matériaux de la famille des polyfluorènes ont aussi été très largement étudiés notamment pour la réalisation de diodes électroluminescentes organiques (OLED) ainsi que pour la réalisation de cellules photovoltaïques de deuxième génération. On peut citer le poly[2,7-(9,9-dioctyl-fluorene)-alt-5,5-(4,7'-di-2-thienyl-2',3'-benzothiadiazole) PFO-DBT (figure I-9) présentant un rendement de conversion de 2,24% [23]. Mais l'émergence des polymères issus de la famille des polythiophènes a rapidement concentré la recherche autour de ces matériaux présentant des caractéristiques plus appropriées aux performances recherchées avec une mobilité des porteurs favorable à de bonnes performances en termes de rendements photovoltaïques [24-26]. Nous développerons dans la partie II.2.1 les caractéristiques du polymère ayant été utilisé lors de nos investigations : Le poly(3-hexylthiophène) régiorégulier (P3HT). Cependant il était important de faire un état de l'art des avancées de la recherche concernant les polymères semi-conducteurs issus des polythiophènes utilisés pour la réalisation de dispositifs organiques. En effet, un grand nombre de polymères à faible gap issus de cette famille ont été synthétisés dans l'espérance d'accroître les rendements de conversion. Le poly[[9-(1-octylnonyl)-9H-carbazole-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl-2,5-thiophenediyl] (PCDTBT) (figure I-10) [27-29] a permis de réaliser des dispositifs présentant un rendement de conversion de l'ordre de 6,1% par les résultats de Park et al. [30]. Le poly[4,8-bis-substituted-benzo[1,2-b :4,5-b']dithiophene-2,6-diyl-alt-4-substituted-thieno[3,4-

b]thiophene-2,6-diyl] (PBDTTT), par greffage de différents groupes fonctionnels dans le but de modifier les niveaux d'énergie du polymère, a démontré des rendements de conversion de 6,77% [31]. Enfin, le poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl]] (PTB7) (figure I-11), issu des thieno[3,4-b]thiophène-benzodithiophene a démontré sur des dispositifs du type ITO/PEDOT :PSS/PTB7:PCBM/Ca/Al des rendements de conversion de 7,4% [11]. Ce résultat reste le plus haut rendement publié jusqu'à aujourd'hui pour une structure du type hétérojonction en volume à base de polymère. D'autres résultats au-delà de 8% sont apparus dans des communiqués issus de groupes désirant commercialiser des panneaux solaires organiques mais sans aucune publication officielle ni indication précise sur la technologie ainsi que les matériaux employés [32], ce qui ne permet pas à ce jour de tenir compte de ces résultats.



L'ensemble de ces polymères sont aujourd'hui disponibles dans le commerce [33]. La recherche dans le domaine des polymères et des cellules photovoltaïques organiques a démontré depuis une vingtaine d'années de rapides progrès techniques. Cette technologie fait suite au développement des diodes électroluminescentes organiques en utilisant des polymères conducteurs non pas pour produire de la lumière mais du courant. Afin d'augmenter les performances de ces dispositifs et rendre l'énergie photovoltaïque compétitive par rapport aux autres sources d'énergie il est primordial de comprendre les facteurs physico-chimiques qui influencent la stabilité dans le temps lors de l'utilisation de ces matériaux.

II.2.2 Les différents types de dispositifs photovoltaïques organiques

Il existe une multitude de technologies différentes qui intègrent des matériaux organiques. Diverses architectures sont envisageables pour un même matériau pour créer l'effet photovoltaïque. Voici une revue de ces différents dispositifs :

- Les cellules solaires nanocristallines à colorant ou « cellules Graëtzel ».

Ce type de dispositif, du nom de son inventeur Mickael Graëtzel [34], tente d'imiter la nature en reproduisant le processus bioénergétique de la photosynthèse utilisé par les plantes. Dans la nature, le principal colorant absorbant de photons est la chlorophylle qui sert à convertir l'énergie solaire en matière organique. Les cellules solaires organiques utilisent de la même manière un colorant afin d'absorber les rayons lumineux. Le transport de charges est quant à lui assuré au sein d'une couche d'oxyde de titane nano-poreux (TiO_2) et la régénération des électrons par l'intermédiaire d'un électrolyte de type iodure (figure I-12).

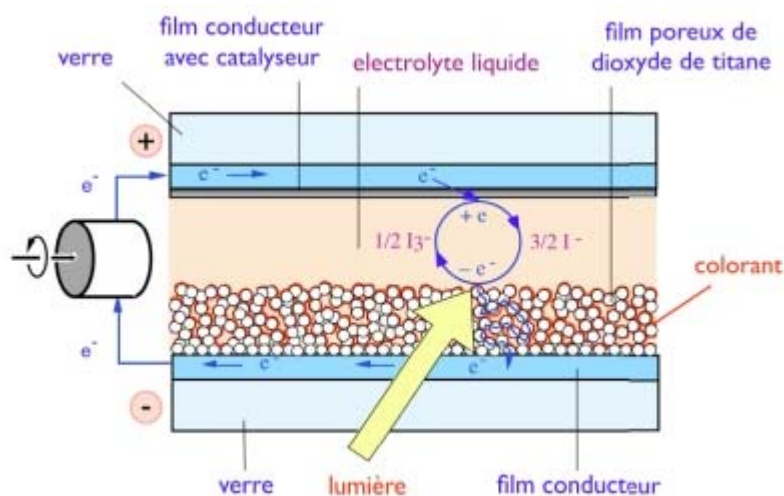


Figure I-12. Schéma du principe de fonctionnement d'une cellule Graëtzel [35]

Ces cellules solaires présentent les mêmes avantages que les cellules solaires organiques présentées précédemment (faible coût de production, facilité de mise en œuvre, flexibilité...). Cependant la dégradation s'avère aussi être un réel problème rencontré notamment à cause de l'instabilité de l'électrolyte dans le temps qui peut présenter des risques d'évaporation et même d'explosion dans certains cas.

- Les dispositifs Electrode-Isolant-Electrode avec un seul type de semi-conducteur (n ou p)

Après la découverte des propriétés semi-conductrices des polymères, l'idée est venue d'intercaler cette couche dite « active » entre deux électrodes métalliques afin d'en étudier le comportement électrique. Ce dispositif qui s'apparente à une structure de type « Schottky » se distingue tout d'abord par sa facilité de mise en œuvre. Lors de son fonctionnement, le potentiel qui est créé entre les deux électrodes suite à la création des excitons engendre la migration des trous vers l'électrode négative et celle des électrons vers l'électrode positive. C'est ce type de dispositif que nous utiliserons au début de nos investigations des pièges dans les cellules solaires organiques du type ITO/P3HT/Al (figure I-13) afin d'étudier les paramètres des pièges. Dans la littérature, une large gamme de polymères a pu être testée dans ce type de dispositifs afin d'en évaluer les caractéristiques pour ensuite les intégrer dans des cellules solaires organiques (PPV, P3HT...) [36].

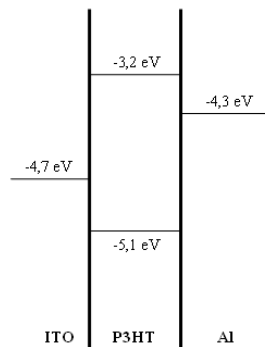


Figure I-13. Exemple de dispositif du type électrode-isolant-électrode

- Les dispositifs hétérojonction bicouche

Ces dispositifs sont caractérisés par la création d'une jonction de type donneur-accepteur (jonction P/N) afin de faciliter la dissociation et le transport des charges aux différentes électrodes. Cela s'apparente à un empilement des deux couches dans lesquels les électrons et les trous se déplacent de manière distincte. Cependant cette configuration va avoir

tendance à limiter l'interface donneur/accepteur et donc diminuer la probabilité de séparation des excitons. On peut quand même concevoir que ce processus va être favorisé pour un dispositif de type interdigité par rapport à un dispositif de type planaire en raison d'une plus grande surface consacrée à l'interface entre les deux matériaux (figure 1-14). Cette représentation très schématique et idéale reste très compliquée à mettre en œuvre.

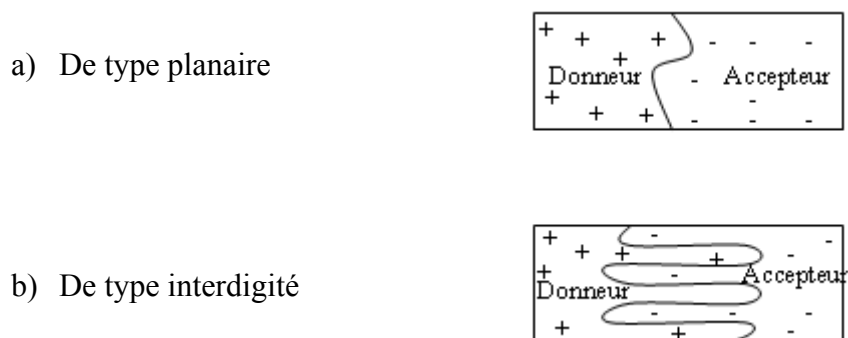


Figure I-14. Hétérojonctions de type planaire et interdigité

- Les dispositifs à hétérojonction en volume

Ces dispositifs constituent aujourd'hui l'une des architectures les plus performantes pour la réalisation de dispositifs organiques dans lequel les deux matériaux sont interpénétrés. Ce type d'architecture augmente considérablement les interfaces donneurs/accepteurs contrairement aux structures du type bicouche. Nous allons détailler ce type de dispositifs dans la partie suivante de ce premier chapitre.

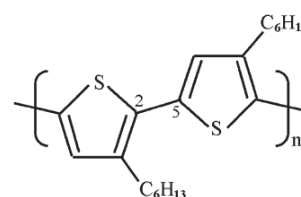
II.2.1 Optimisation et rendement des dispositifs à base de P3HT:PCBM

La cellule solaire organique la plus largement étudiée dans le but d'atteindre des rendements de conversion au-delà de 5% (figure I-16) est composée d'un substrat de verre, sur lequel on dépose une couche d'oxyde conducteur d'indium et d'étain « ITO ». On dépose ensuite une couche de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) et de poly(styrène sulfonate) de sodium (PSS) qui forme le « PEDOT:PSS » afin de favoriser l'injection des trous au niveau de l'électrode en réduisant la barrière de potentiel entre le P3HT et l'ITO. La couche active est composée d'un polymère de type donneur : poly(3-hexylthiophène) régiorégulier (P3HT RR) et d'un matériau accepteur dérivé du fullerène : [6,6]-phényl-C61-butyrates de méthyle (PCBM) (figure I-15). Les fullerènes et le PCBM ont une très forte affinité avec les électrons (mobilité des électrons de l'ordre $3 \text{ cm}^2/\text{V/s}$) [37] et il existe

plusieurs types de dérivés de fullerène employés dans ces dispositifs tels que le PC₆₀BM (ici étudié) et le PC₇₀BM ou PC₇₁BM, utilisés dans la figure I-19 pour créer des cellules tandem afin d'élargir la plage d'absorption des différents matériaux du dispositif. Le P3HT est quant à lui, un matériau dopé de type p, intrinsèque à l'état pur, ce qui indique que les trous sont les porteurs majoritaires et est pourvu d'une mobilité des trous d'à peu près 1 cm²/V/s.

De nombreuses voies de synthèse ont été utilisées afin d'obtenir une très grande variété de polymères π -conjugués dans le but d'améliorer leur performance. Que ce soit pour le P3HT ou d'autres polymères, il s'agit de former des liaisons carbone-carbone, qui peuvent être simples ou multiples. On peut nommer parmi les différents modes de synthèse les méthodes directes : la polymérisation par couplage oxydant du monomère (que ce soit par voie électrochimique ou par voie chimique), la polymérisation par réaction de couplage (organométallique), catalysée ou non par un métal de transition et les méthodes par lesquelles le polymère est obtenu grâce à l'utilisation d'un polymère précurseur [38]. Ces méthodes permettent d'obtenir différents types de P3HT avec la possibilité d'influencer la régiorégularité, la masse moléculaire ainsi que la pureté du polymère.

Donneur: Poly(3-hexylthiophène) régiorégulier (P3HT RR)



Accepteur: [6,6]-phényl-C61-butyrate de méthyle (PCBM)

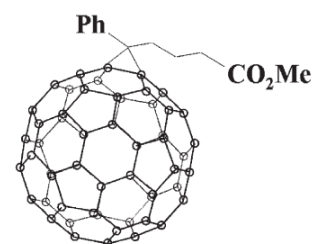


Figure I-15. Structures du P3HT et du PCBM

Afin d'intégrer la deuxième électrode, une cathode en métal est en général déposée par évaporation. Il est important de tenir compte des paramètres de mise en œuvre des différentes couches, notamment la nature du P3HT et du PCBM (pureté, régiorégularité du P3HT...), les concentrations en phase liquide, le rapport du mélange P3HT:PCBM, l'épaisseur des couches et enfin le recuit thermique (température et durée) qui va favoriser l'absorption des photons

par la couche active grâce à un arrangement des chaînes du polymère conjugué [39]. La figure I-16 représente une cellule du type ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al après sa mise en œuvre.

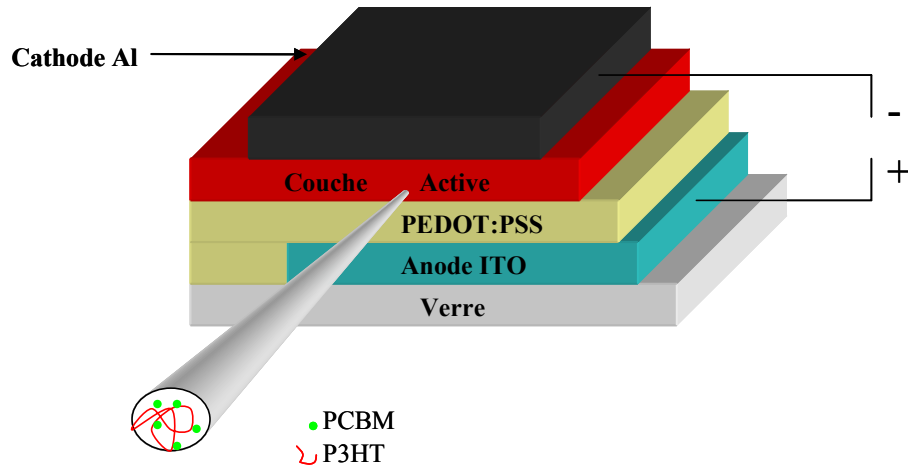


Figure I-16. Structure d'une cellule du type ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al

On peut expliquer les phénomènes d'injection et de transport de charges grâce au diagramme de bandes (figure I-17), qui montre de manière schématique comment les électrons et les trous sont transportés aux électrodes après avoir été séparé par la couche active.

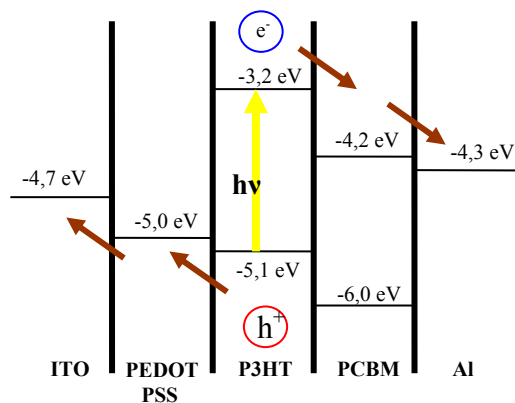


Figure I-17. Diagramme de bandes d'une cellule du type ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al sous illumination

Le schéma ci-après (figure I-18) nous montre le principe de fonctionnement d'une hétérojonction en volume. Tout d'abord les photons sont absorbés par la couche active avec

l'éjection d'un électron depuis l'orbitale moléculaire occupée la plus haute (HOMO) vers l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (LUMO) et la création d'un exciton composé d'une paire électron-trou. Ces excitons se caractérisent par une durée de vie limitée et si cette durée est suffisante pour que l'exciton puisse se séparer à l'interface donneur-accepteur alors il apparaît une séparation des paires électrons-trous. Une partie des charges vont donc se séparer au niveau des interfaces puis diffuser par sauts vers les électrodes tandis que les autres vont se recombiner et donc ne participent pas à la génération du photo-courant.

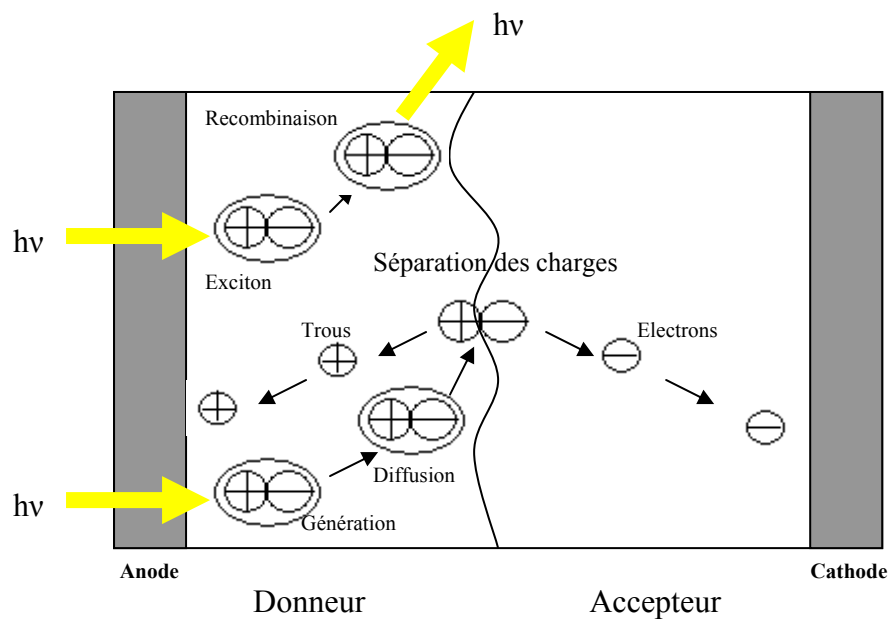


Figure I-18. *Processus physiques d'une cellule du type ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al sous illumination*

Afin d'optimiser le rendement de conversion des cellules organiques polymère/fullerène il est important de choisir des polymères à faible gap qui présentent une forte absorbance, une mobilité des porteurs élevée et qui génèrent un maximum de porteurs de charges (séparation). Cela implique de trouver l'épaisseur idéale pour la couche active afin de permettre une absorption suffisante des photons tout en permettant après dissociation des paires de permettre aux électrons et trous d'être transportés vers les électrodes. Ainsi, pour permettre une dissociation efficace des excitons au sein de l'hétérojonction, les matériaux donneurs et accepteurs doivent être proche l'un de l'autre. La distance de diffusion maximale pour les excitons est ~ 10 nm [40] tandis que l'épaisseur de la couche active doit être

comparable à la profondeur de pénétration du faisceau incident, c'est-à-dire comprise entre 80 et 200 nm pour les semi-conducteurs organiques. Il est donc primordial de bien étudier ces paramètres lors de la mise en œuvre des dispositifs. Les meilleures performances sont obtenues pour une association de PCBM (fullerène dérivé du C₆₀) avec un polymère présentant un faible gap. Des équipes de recherche ont aussi réussi à créer des dispositifs photovoltaïques tandems qui présentent un rendement supérieur à 6%. Le fonctionnement de ces dispositifs repose sur l'utilisation de deux matériaux d'absorption complémentaire qui provoque donc une absorption de photons plus large dans le spectre solaire. Le type de dispositifs ci-dessous (figure I-19) utilise l'association de deux dérivés de fullerène séparés par une couche d'ITO et deux couches tampons. Les rendements rapportés sur de telles cellules organiques sont de l'ordre de 5% [41].

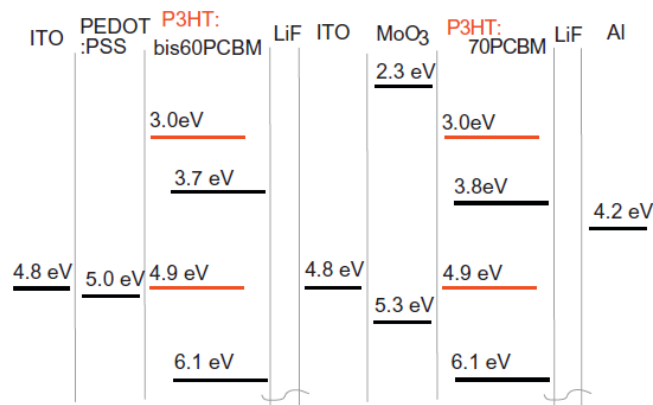


Figure I-19. Diagramme des niveaux d'énergie d'un exemple de dispositif tandem

Steim et al. [42] ont aussi proposé d'intégrer une couche ayant une interface capable de sélectionner les charges (PTE). Ces cellules organiques sont de la forme ITO/PTE/TiO_x/P3HT:PCBM/PEDOT/AG. Récemment des cellules solaires inversées (P3HT:PCBM) ont démontré une détérioration de seulement 10% de leurs capacités pour une exposition équivalente de 18 mois à une illumination continue [43]. Enfin l'idée d'établir une couche active possédant un polymère lié directement à un matériau accepteur d'électrons fait aussi l'objet de plusieurs études sous le nom du « concept du double câble ».

Le rendement des cellules solaires a été amélioré, entre autre, grâce à l'augmentation de la densité du courant de court-circuit (I_{cc}). En effet cette valeur représente le courant photo-généré et va dépendre de l'intensité lumineuse appliquée sur une surface donnée. Cependant

l'interprétation d'une autre caractéristique importante, la tension de circuit ouvert (V_{oc}), reste controversée mais est liée à la différence d'énergie dans le polymère entre la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) et la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO). Ainsi la tension de circuit ouvert pour une cellule de type polymère-PCBM peut être estimé par l'équation (I.3) [44].

$$V_{oc} = (1/e)(|E^{Donneur} HOMO| - |E^{PCBM} LUMO|) - 0.3V \quad (I.3)$$

Le taux de conversion de photons en électrons (IPCE) des cellules organiques de haute performance montre des résultats au-delà de 80 % dans la région du visible mais sans grande augmentation de V_{oc} . La commercialisation future de ces dispositifs dépend donc de l'augmentation de ce paramètre [14]. Les caractéristiques électriques nous sont données pour chaque dispositif en faisant l'exploitation des courbes I-V. Un exemple d'étude nous est donné ci dessous (figure I-20) [45].

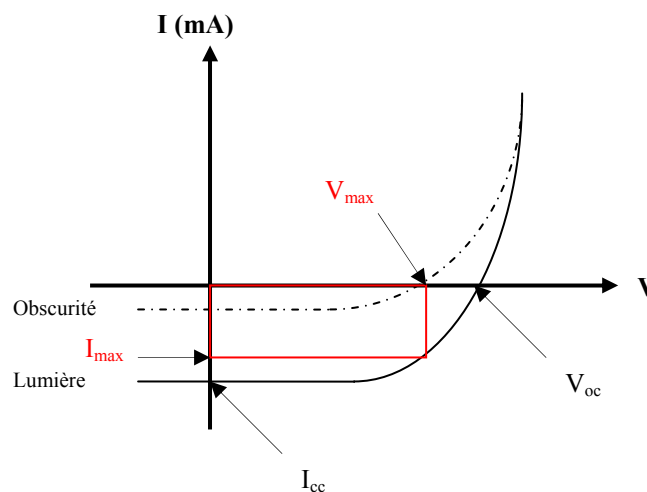


Figure I-20. Courbe I-V et grandeurs caractéristiques d'une cellule photovoltaïque organique

En utilisant les valeurs I_{max} et V_{max} qui définissent le rectangle de puissance maximum (en rouge sur la figure I-20), l'équation I.4 permet d'accéder à la valeur de la puissance maximale (P_{max}) du dispositif avec la relation I.4:

$$P_{max} = I_{max} \times V_{max} \quad (I.4)$$

En connaissant la puissance lumineuse incidente P_i (W/cm^2) on peut calculer la valeur du rendement de conversion (η) de la cellule photovoltaïque (équation I.5) :

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_i} \quad (\text{I.5})$$

Afin d'évaluer les pertes dues au transport et aux recombinaisons on utilise le facteur de forme FF, idéalement égal à 1, et dont l'expression est donnée par l'équation I.6 en fonction de P_{\max} , I_{sc} et V_{oc} .

$$FF = \frac{P_{\max}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad (\text{I.6})$$

Le rendement s'exprime aussi par la valeur du rendement quantique externe (EQE) qui se traduit par le rapport entre le nombre d'électrons générés dans le circuit externe sur le nombre de photons incidents. Si on considère λ la longueur d'onde d'excitation et $Ee(\lambda)$ l'éclairement pour une longueur d'onde λ on obtient la relation (I.7) suivante :

$$EQE = \frac{I_{sc}(\lambda).hc}{Ee(\lambda).e\lambda} \quad (\text{I.7})$$

II.2.2 Dégradation des dispositifs

La dégradation des cellules solaires organiques liée à des facteurs extrinsèques est principalement due aux réactions avec l'eau et l'oxygène lors d'une exposition prolongée à l'air, ce qui se traduit par une dégradation chimique des dispositifs. L'encapsulation des cellules photovoltaïques joue un rôle essentiel en tant que barrière contre l'eau et l'oxygène mais l'utilisation du verre pose des problèmes de flexibilité pour les dispositifs. L'exposition à l'air d'une cellule solaire organique non encapsulée montre indépendamment de l'illumination qu'il apparaît une diminution de l'efficacité de la cellule [46]. Des études de l'évolution de l'intensité de court-circuit des cellules photovoltaïques lors de leurs dégradations au cours du temps nous sont montrées sur la figure I-21 pour deux atmosphères différentes et une illumination continue. Les performances restent plus élevées lors d'une exposition continue pour des dispositifs maintenus sous atmosphère contrôlée non oxygénée (Azote).

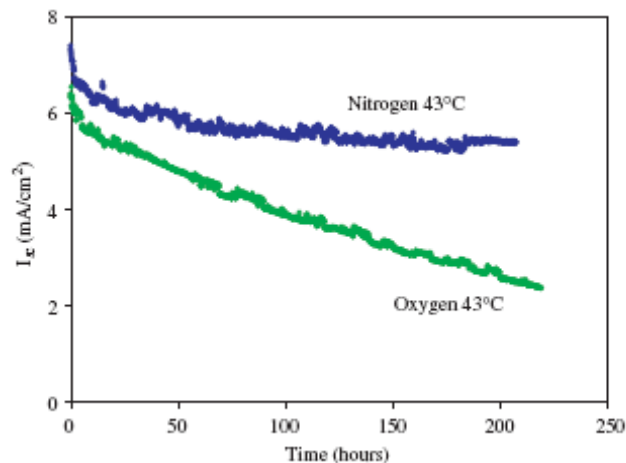


Figure I-21. Evolution de la densité de courant mesurée sur une cellule photovoltaïque organique du type ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al au cours du temps [43]

Cependant il existe aussi des causes de dégradation qui font suite à diverses réactions et/ou diffusion de molécules au sein même des différentes couches et/ou interfaces. On peut remarquer une rapide dégradation dès les premières heures, due à une oxydation de la cathode en aluminium à l'interface Al-polymère, suivie d'une stabilisation en particulier pour une atmosphère sous azote [47]. Des résultats montrant des différences de dégradation ont aussi été obtenus pour une augmentation de la température et l'effet de la température est un paramètre très important pour étudier et mieux comprendre le comportement des polymères [48]. La dégradation du polymère peut s'effectuer quant à elle par la rupture des liaisons C=S [49]. Il a aussi été prouvé que la dégradation du P3HT traduite par une diminution de l'absorption de la couche active, de la photoluminescence et aussi de la mobilité des porteurs de charge est principalement causée par une réduction de la longueur de conjugaison des chaînes polymères ainsi qu'à une diminution de la cristallinité. On peut remarquer que la valeur de l'intensité de court circuit (I_{sc}) reste à peu près constante durant 50 heures mais présente ensuite une forte décroissance exponentielle avant de s'annuler. Gevorgyan et al.[47] ne donnent pas de véritable explication à ce phénomène mais affirment cependant que beaucoup de paramètres sont à prendre en compte. Des mesures de transport de charges indiquent que l'absorption de l'eau augmente la résistivité de l'interface couche active/PEDOT:PSS mais n'affecte pas la mobilité des charges de la couche active [50]. Le PEDOT:PSS semble jouer un rôle important dans la dégradation des dispositifs. En effet, dans la littérature il a été démontré que l'incorporation puis la diffusion des particules d'eau était

favorisée par la présence de la couche de PEDOT:PSS sur des dispositifs à base de MDMO-PPV. D'autres études [51-52] ont aussi démontré que la présence et le rôle de la couche de PEDOT:PSS favorisent aussi la dégradation des dispositifs mais que ce comportement est aussi dépendant de la température de recuit. Il est possible d'étudier la dégradation des cellules photovoltaïques organiques en utilisant des méthodes destructives ou non qui permettent de mieux comprendre les mécanismes de détérioration. Certaines méthodes permettent d'identifier les mécanismes de dégradation dans le volume (Spectroscopie UV-vis ; Infrarouge, diffraction des rayons X...) et d'autres vont permettre des analyses de surface (TOF-SIMS, XPS, AFM, SEM...) pour notamment mieux comprendre les phénomènes d'absorption et de diffusion des agents extérieurs. Il va être ensuite possible de tirer des informations sur les modifications chimiques ou morphologiques dans le matériau. De récents résultats montrent qu'il est possible de créer des dispositifs ayant un temps de vie élevé (supérieur à un an) [53] en utilisant une couche active du type P3HT:PCBM, sans pertes de performances. Cependant il existe des incertitudes concernant les travaux qui étudient les mécanismes de dégradation accéléré des cellules photovoltaïques organiques avec des difficultés pour corrélérer le rendement des dispositifs avec le type d'encapsulation utilisé, les conditions de vieillissement et le comportement des polymères lors de variations de température. La méthode spectroscopique TOF-SIMS qui est une méthode qui permet de caractériser la composition chimique et moléculaire à l'extrême surface des cellules solaires organiques. Il a été montré que dans ces dispositifs l'oxygène se diffuse via l'électrode d'aluminium lors de l'illumination. L'effet de ces molécules sur les dispositifs reste cependant encore incertain [54]. Enfin la couche d'ITO est aussi mise en cause dans la dégradation et des études préconisent sa suppression en rendant la couche de PEDOT:PSS conductrice [55].

Les cellules solaires organiques nécessitent une protection par encapsulation contre différents facteurs de dégradation tels que l'oxygène. La technique la plus simple consiste à isoler la couche active de l'atmosphère extérieure en apposant sur le dessus un substrat transparent tel qu'une lame de verre. Afin d'obtenir un dispositif flexible il est aussi possible d'utiliser une couche polymère transparente tel que le polyéthylène téréphtalate (PET) ou le polyéthylène naphthalate (PEN) mais avec une protection moindre que celle apporté par le verre sur un substrat rigide [56]. Les différents facteurs qui imposent une protection par encapsulation sont représentés dans le diagramme ci-dessous (figure I-22), nous avons indiqué la pression atmosphérique comme un des ces facteurs cependant peu d'études en ont étudié l'impact.

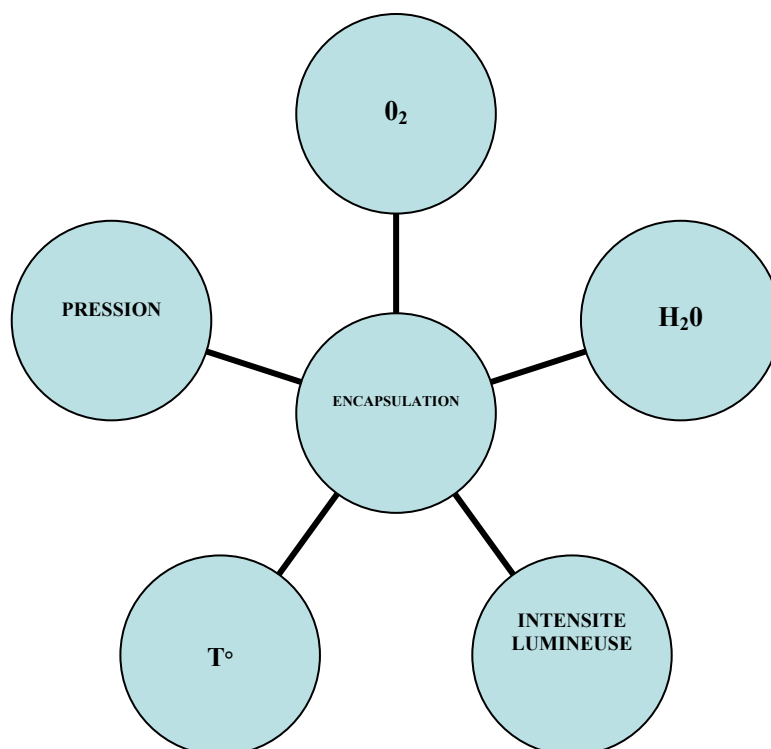


Figure I-22. Les facteurs de dégradation nécessitant l'encapsulation des dispositifs

Certains matériaux sont plus vulnérables que d'autres et il est donc important de sélectionner des polymères ayant de bonnes propriétés optiques et électroniques ainsi qu'une bonne résistance aux dégradations photochimiques. La dégradation de la couche active peut ainsi être expliquée par un « vieillissement électrique ». En effet lorsqu'un polymère semi-conducteur est soumis continuellement à une tension électrique le matériau excité se retrouve dans un état de non-équilibre ce qui va provoquer un changement de ses propriétés tel qu'un changement d'état, une délocalisation où un piégeage des charges. La durée de vie de ce matériau va dépendre de « l'activité électrique » qui va lui être imposée pendant une durée déterminée. La durée de vie des dispositifs est donc étroitement liée à l'affinité des contacts électriques qui contrôlent l'injection des porteurs telle que la compatibilité entre l'électrode métallique et le PEDOT:PSS. Le chapitre suivant va nous permettre de mieux comprendre ces phénomènes de transport et l'étude des phénomènes de piégeage dans les matériaux. De même le ratio de P3HT:PCBM, que nous étudierons plus longuement dans le troisième chapitre, semble influencer sur la dégradation des dispositifs. Un accroissement de la quantité de PCBM favorise la stabilité de la couche active mais en diminue les performances. Enfin nous serons amenés à étudier la présence de défauts électriquement actifs dans ces dispositifs afin

de pouvoir mieux prédire le comportement des dispositifs lors des tests de durée de vie et de voir si le piégeage des porteurs peut être considéré comme une cause de dégradation des dispositifs.

Conclusion

L'énergie photovoltaïque s'avère donc être un atout majeur dans le panel des énergies renouvelables. Cette technologie possède encore une grande marge de progression et un potentiel très important pour l'exploitation du « gisement solaire » de la planète. Cette filière simple de mise en œuvre et d'exploitation possède la particularité de pouvoir s'intégrer de manière esthétique sous tous types de surface présentant une exposition aux radiations solaires et sans forcément être connecté à un quelconque réseau. Cette énergie semble être aussi une chance pour les pays en voie de développement. Cependant l'énergie solaire ne représente pour l'instant qu'une infime partie de l'énergie totale consommée dans le monde et même si l'on peut aujourd'hui produire de grandes quantités d'énergie il nous est aujourd'hui impossible de stocker cette énergie produite. Dans cette filière l'utilisation des matériaux organiques et polymères depuis plus d'une décennie afin de produire l'effet photovoltaïque a démontré des rendements pouvant atteindre jusqu'à 7 % en laboratoire [57]. Il est cependant important de ne pas se baser sur certains résultats qui ne reflètent pas la réalité car il est nécessaire de prendre en compte les facteurs de procédé, de coût, par exemple en remplaçant l'ITO qui représente aujourd'hui 25% du coût total de la cellule, ainsi que de retarder la dégradation des dispositifs.

Bibliographie du chapitre I

- [1] <http://www.nasa.gov/>. Image disponible le 26/07/2011 sur http://www.nasa.gov/mission_pages/shuttle/shuttlemissions/sts134/multimedia/gallery/2011-05-29.html
- [2] <http://www.photovoltaique-organique.com/>. Image disponible le 26/07/2011 sur <http://www.photovoltaique-organique.com/cellule-photovoltaique-organique/>
- [3] <http://www.iea.org/>
- [4] K. Hubbert, *Drilling and Production Practice* 95 (1956). “Nuclear energy and fossil fuels”
- [5] <http://www.ademe.fr/>
- [6] <http://www.energy.eu>
- [7] <http://www.nrel.gov/>
- [8] <http://re.jrc.ec.europa.eu/> Image disponible le 26/07/2011 sur http://re.jrc.ec.europa.eu/pvgis/cmmaps/eu_opt/pvgis_solar_optimum_FR.png
- [9] D. M. Chapin, C. S. Fuller et G. L. Pearson, *J. Appl. Phys.* **25** (1954) 676. “A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power”.
- [10] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **48** (1986) 183. “Two-layer organic photovoltaic cell”.
- [11] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.-T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray et L. Yu, *Adv. Mater.* **22** (2010) E135. “For the bright future-bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7,4%”.

- [12] T. P. Nguyen, *Surf. Coat. Technol.* **206** (2011) 742. “Polymer-based nanocomposites for organic optoelectronic devices. A review”.
- [13] B. C. Thompson et J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 58. “Polymer-fullerene composite solar cells”
- [14] P. A. Troshin, R. N. Lyubovskaya et V. F. Razumov, *Nanotechnologies in Russia* **3** (2008) 242. “Organic solar cells: Structure, materials, critical characteristics, and outlook”.
- [15] W. Cai, X. Gong et Y. Cao, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* **94** (2010) 114. “Polymer solar cells: Recent development and possible routes for improvement in the performance”
- [16] T. Kietzke, *Advances in OptoElectronics* (2007), “Recent advances in organic solar cells”
- [17] A. C. Mayer, S. R. Scully, B. E. Hardin, M. W. Rowell et Michael D. McGehee, *Materials Today* **10** (2007) 33. “Polymer-based solar cells”.
- [18] C. N. Horth, S. A. Choulis, P. Schilinsky et C. J. Brabec, *Adv. Mater.* **19** (2007) 3973. “High photovoltaic performance of inkjet printed polymer:fullerene blends”.
- [19] F. C. Krebs, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* **93** (2008) 394. “Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques”.
- [20] <http://www.konarka.com/> Image disponible le 26/07/2011 sur <http://www.konarka.com/index.php/power-plastic/material-characteristics/>
- [21] H. Hoppe et N. S. Sariciftci, *J. Mater. Res.* **19** (2004) 1924. “Organic solar cells: An overview”.
- [22] S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz et J. C. Hummelen, *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 841. “2.5% efficient organic plastic solar cells”

- [23] Q. Zhou, Q. Hou, L. Zheng, X. Deng, G. Yu et Y. Cao, *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 1653. “Fluorene-based low band-gap copolymers for high performance photovoltaic devices”.
- [24] S. Beaupré, P.-L. T. Boudreault et M. Leclerc, *Adv. Mater.* **22** (2010) E6. “Solar-energy production and energy-efficient lighting: photovoltaic devices and white-light-emitting diodes using poly(2,7-fluorene), poly(2,7-carbazole), and poly(2,7-dibenzosilole) derivatives”.
- [25] Y. Zou, A. Najari, P. Berrouard, S. Beaupré, B. R. Aïch, Y. Tao et M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 5330. “A thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione-based copolymer for efficient solar cells”.
- [26] C. Piliego, T. W. Holcombe, J. D. Douglas, C. H. Woo, P. M. Beaujuge et J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 7595. “Synthetic control of structural order in n-alkylthieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione-based polymers for efficient solar cells”.
- [27] C. Soci, I.W. Hwang, D. Moses, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, C. J. Brabec, et A. J. Heeger, *Adv. Func. Mater.* **17** (2007) 632. “Photoconductivity of a low-bandgap conjugated polymer”.
- [28] D. Mühlbacher, M. Scharber, M. Morana, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, et C. Brabec, *Adv. Mater.* **18** (2006) 2884. “High photovoltaic performance of a low-bandgap polymer”.
- [29] N. Blouin, A. Michaud et M. Leclerc, *Adv. Mater.* **19** (2007) 2295. “A low-bandgap poly(2,7-Carbazole) derivative for use in high-performance solar cells”.
- [30] S. H. Park, A. Roy, S. Beaupré, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee et A. J. Heeger, *Nature Photon.* **3** (2009) 297. “Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%”.
- [31] H.-Y. Chen, J. Hou, S. Zhang, Y. Liang, G. Yang, Y. Yang, L. Yu, Y. Wu et G. Li, *Nature Photon.* **3** (2009) 649. “Polymer solar cells with enhanced open-circuit voltage and efficiency”.
- [32] <http://www.solarmer.com/>

[33] <http://www.1-material.com/>

[34] B. O'Regan et M. Grätzel, *Nature* **353** (1991) 737. "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films".

[35] <http://www.epfl-ecal-lab.ch/>. Image disponible le 26/07/2011 sur <http://www.epfl-ecal-lab.ch/page-59127-fr.html>

[36] A. J. Campbell, D. D.C. Bradley et D. G. Lidzey, *Opt. Mater.* **9** (1998) 114. "Charge trapping in polymer diodes".

[37] E. V. Hauff, V. Dyakonov et J. Parisi, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* **87** (2005) 149. "Study of field effect mobility in PCBM films and P3HT:PCBM blends"

[38] A. J. Attias, *Technique de l'Ingénieur E* **1862** (2002) 1. "Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques".

[39] J. A. Renz, T. Keller, M. Schneider, S. Shokhovets, K. D. Jandt, G. Gobsch et H. Hoppe, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* **93** (2008) 508. "Multiparametric optimization of polymer solar cells: A route to reproducible high efficiency".

[40] J. Piris, T. E. Dykstra, A. A. Bakulin, P. H. M. V. Loosdrecht, W. Knulst, M. T. Trinh, J. M. Schins, et L. D.A. Siebbeles, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 14500. "Photogeneration and ultrafast dynamics of excitons and charges in P3HT/PCBM blends".

[41] J. Sakai, K. Kawano, T. Yamanari, T. Taima, Y. Yoshida, A. Fujii et M. Ozaki, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* **94** (2010) 376. "Efficient organic photovoltaic tandem cells with novel transparent conductive oxide interlayer and poly (3-hexylthiophene): Fullerene active layers".

[42] R. Steim, S. A. Choulis, P. Schilinsky et C. J. Brabec, *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008) 093303. "Interface modification for highly efficient organic photovoltaics".

- [43] B. Zimmermann, U. Würfel et M. Niggemann, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* **93** (2009) 491. “Longterm stability of efficient inverted P3HT:PCBM solar cells”.
- [44] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger et C. J. Brabec, *Adv. Mater.* **18** (2006) 789. “Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells-towards 10% energy-conversion efficiency”.
- [45] A. Moliton et J. M. Nunzi, *Polym. Int.* **55** (2006) 583. “How to model the behaviour of organic photovoltaic cells”.
- [46] Q. L. Song, M. L. Wang, E. G. Obbard, X. Y. Sun, X. M. Ding, X. Y. Hou et C. M. Li, *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 251118. “Degradation of small-molecule organic solar cells”.
- [47] S. A. Gevorgyan, M. Jørgensen et F. C. Krebs, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* **92** (2008) 736. “A setup for studying stability and degradation of polymer solar cells”.
- [48] W. Bagiensky et M. C. Gupta, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* **95** (2011) 933. “Temperature dependence of polymer/fullerene organic solar cells”.
- [49] P. K. Reddy, P. J. Goutam, D. K. Singh, A. K. Ghoshal et P. K. Iyer, *Polym. Degrad. Stabil.* **94** (2009) 1839. “Mechanistic investigation, kinetic modeling and analysis parameters of poly(3-hexylthiophene) degradation to fullerenes”.
- [50] K. Kawano, R. Pacios, D. Poplavskyy, J. Nelson, D. D.C. Bradley et J. R. Durrant, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* **90** (2006) 3520. “Degradation of organic solar cells due to air exposure”.
- [51] M. Manceau, A. Rivaton, J.-L. Gardette, S. Guillerez et N. Lemaître, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* **95** (2011) 1315. “Light-induced degradation of the P3HT-based solar cells active layer”.
- [52] M. Manceau, S. Chambon, A. Rivaton, J. L. Gardette, S. Guillerez et N. Lemaître, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* **94** (2010) 1572. “Effects of long-term UV-visible light irradiation in the absence of oxygen on P3HT and P3HT:PCBM blend”.

[53] J. A. Hauch, P. Schilinsky, S. A. Choulis, R. Childers, M. Biele et C. J. Brabec, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* **92** (2008) 727. “Flexible organic P3HT:PCBM bulk-heterojunction modules with more than 1 year outdoor lifetime”.

[54] K. Norrman, N.B. Larsen et F.C. Krebs, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* **90** (2006) 2793. “Lifetimes of organic photovoltaics: Combining chemical and physical characterisation techniques to study degradation mechanisms”.

[55] M. Girtan et M. Rusu, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* **94** (2010) 446. “Role of ITO and PEDOT:PSS in stability/degradation of polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells”.

[56] M. Jørgensen, K. Norrman et F. C. Krebs, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* **92** (2008) 686. “Stability/degradation of polymer solar cells”.

[57] C. J. Brabec, S. Gowrisanker, J. J. M. Halls, D. Laird, S. Jia et S. P. Williams, *Adv. Mater.* **22** (2010) 3839. “Polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells”.

*Transport et piégeage des charges dans
les dispositifs organiques*

Introduction

Les polymères ont une structure particulière qui influe sur les différents processus physiques qui se déroulent dans le matériau. La création de défauts dans ce matériau va quant à elle influencer directement le processus de transport de charges. La présence de pièges dans les semi-conducteurs organiques va dépendre de la qualité des films ainsi que de la pureté du polymère. Il existe une grande quantité d'informations, souvent controversées dans la littérature, sur les phénomènes de piégeage ainsi que sur la caractérisation des défauts électriquement actifs dans les dispositifs photovoltaïques organiques utilisant une couche active composée d'un réseau interpénétré entre un accepteur d'électrons et un donneur d'électrons. Le principal objectif de ce travail est de comprendre si la formation de défauts dans le polymère joue un rôle essentiel dans les processus de transport de charges au sein de la couche active et par la suite pouvoir contrôler la formation de ces défauts lors de la mise en œuvre de ces dispositifs. Cependant cette étape reste difficile à maîtriser compte tenu des techniques utilisées telles que l'évaporation sous vide ou le spin-coating (dépôt à la tournette) [1]. L'étude de la mobilité des porteurs de charge est essentielle pour l'étude des pièges dans les semi-conducteurs organiques afin d'évaluer la vitesse des porteurs [2]. En effet, ces matériaux possèdent une faible mobilité comparée à celle des semi-conducteurs inorganiques. D'autres paramètres tels que la régiorégularité (avec un impact sur la mobilité des trous) ou la pureté du polymère sont à prendre en compte afin d'obtenir les meilleures performances possibles. Le recuit thermique va lui aussi fortement influencer sur le paramètre de mobilité [3]. Pour l'étude des pièges nous allons nous intéresser aux mécanismes de transport de charge : Les polymères employés dans les cellules solaires organiques possèdent une grande variété de défauts qui peuvent être divisés en deux catégories différentes [4-5] :

- Les défauts chimiques : présence d'impureté, mauvaise synthèse, oxydation...
- Les défauts de structure : rupture de chaînes, dislocation, lacunes...

L'étude des pièges dans les dispositifs organiques consiste à déterminer les différents paramètres de pièges tels que la nature des pièges (à électrons ou à trous), la densité de pièges, la section efficace de capture ainsi que l'énergie d'activation qui représente le niveau d'énergie dans le gap optique du polymère. Nous allons aussi étudier les différents mécanismes de conduction [6]. Il est aussi important d'étudier le lien entre le transport de

charges et la structure des matériaux [7]. Enfin, certaines études visent maintenant à lier le processus de piégeage à celui de dégradation des dispositifs [8].

II.1 Le phénomène de conduction

II.1.1 Génération de charges

Pour atteindre une génération de charge suffisante dans le but de créer un photocourant, la couche active des cellules solaires doit absorber la plus grande plage possible du spectre solaire. Suite à l'absorption d'un photon, un exciton est créé dans la couche active. L'exciton diffuse ensuite à l'interface entre le donneur et l'accepteur où il est dissocié. Les matières organiques utilisées pour la réalisation de dispositifs sont caractérisées par de faibles valeurs de constante diélectrique ($\epsilon_r = 3$). L'arrangement désordonné des molécules ou des segments de la chaîne du donneur et l'accepteur vont limiter la longueur de délocalisation des porteurs de charge. Par conséquent, on s'attend à une forte attraction de Coulomb entre un électron et un trou photogénérés à l'interface donneur-accepteur. L'électron et le trou peuvent ensuite subir une recombinaison interne ou se dissocier en porteurs de charges libres lorsque les transporteurs vont échapper à leur attraction mutuelle de Coulomb.

II.1.2 Transport par sauts

Le mécanisme de transport par sauts peut se résumer, dans le cas d'une hétérojonction en volume, à une série de sauts entre les barrières de potentiel de chaque matériau [9], comme indiqué sur la figure II-1. On différencie néanmoins deux types de conduction des porteurs : Le transport par sauts ainsi que le transport par piégeage multiple. Cette conduction peut donc être induite par des sauts successifs des porteurs entre des états localisés. En effet, pour chaque site on associe une fonction d'onde qui, en relation avec la mécanique quantique, s'apparente à une probabilité de présence. Lorsque ces sites sont assez proches il se produit un recouvrement non négligeable des fonctions d'onde, ce qui s'associe à une forte probabilité de passage d'un site à l'autre. Ce type de transport a été démontré par des études courant-tension sur des dispositifs à base de P3HT [10]. Elle peut aussi être le résultat de piégeages multiples (figure II-2).

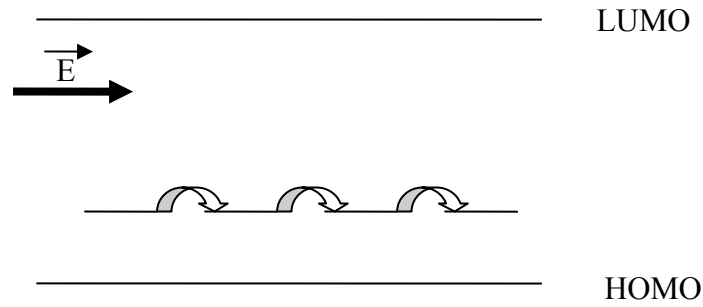


Figure II-1 : Mécanisme de transport par sauts

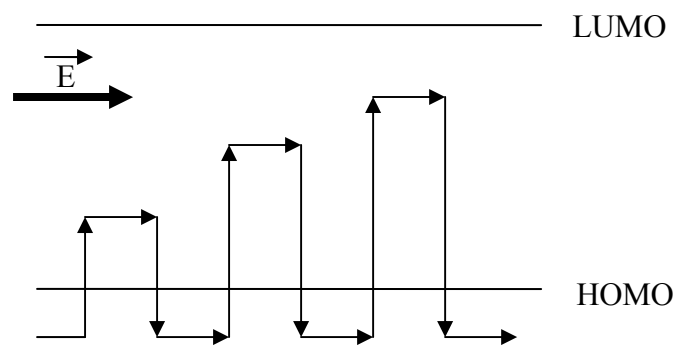


Figure II-2 : Mécanisme de transport par piégeage multiple

II.1.3 Le courant limité par la charge d'espace

Les polymères utilisés pour la mise en œuvre des dispositifs organiques ont une densité de courant limitée par la charge d'espace à cause de la faible quantité de porteurs libres. Le déplacement sous un effet de champ électrique E suit la loi d'Ohm (équation II.1) si l'on considère un nombre de charges quasi-libres dans un semi-conducteur [11].

$$j = qn_0\mu E \quad (\text{II.1})$$

Si la quantité de charges injectées est plus grande que le nombre de charges présentes dans le polymère il apparaît une perturbation dans l'équilibre électronique avec la création d'une zone de charge d'espace dans la couche active. Il apparaît ensuite une opposition entre un champ électrique résultant et l'injection des porteurs. Ainsi le courant n'est plus limité par l'injection des porteurs mais par leur mobilité dans la couche active.

Afin de pouvoir exprimer ces grandeurs, il est nécessaire de résoudre l'équation de Poisson (équation II.2) :

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{-\rho}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (\text{II.2})$$

Avec ρ la densité de charge associée au courant J sur une distance x et V l'expression du potentiel.

Pour la résolution de cette équation nous allons considérer le modèle de Mott-Gurney représenté dans la figure II-3 ci-dessous [12].

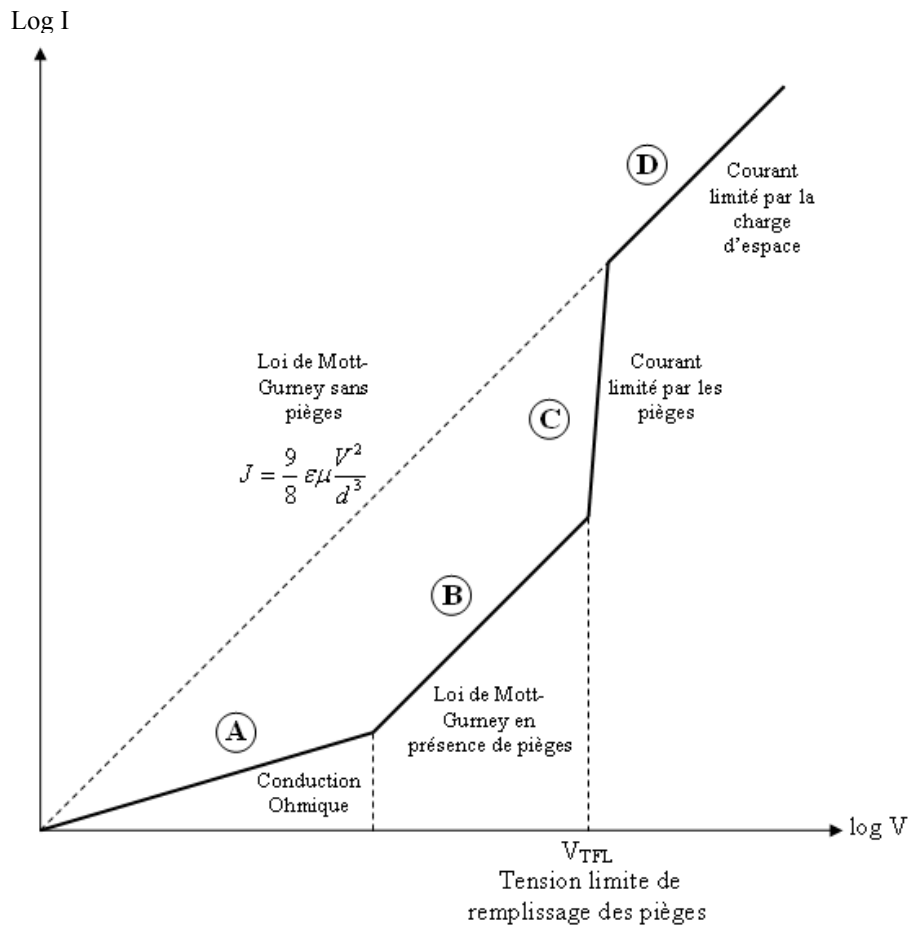


Figure II-3 : Les quatre régimes de la caractéristique courant-tension limité par la charge d'espace.

Il existe deux possibilités d'exprimer le courant en fonction de la tension appliquée. Tout d'abord si l'on considère un régime stationnaire dans lequel il existe ni porteurs intrinsèques, ni pièges, alors le courant s'écrit selon l'équation II.3 [13-14] :

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon_r \varepsilon_0 \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (\text{II.3})$$

avec d l'épaisseur de la couche active et V la tension appliquée.

Si l'on considère maintenant qu'il existe des pièges dans le matériau on peut exprimer le courant appliqué de la manière suivante en considérant que $\theta = \frac{\eta}{\eta_t}$ = fraction de porteurs injectés libres par rapport au porteurs piégés (équation II.4) [15-16].

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon_r \varepsilon_0 \theta \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (\text{II.4})$$

II.1.4 Effet Poole-Frenkel

On considère ce modèle lorsque l'on est en présence de pièges dans la couche organique. Lorsqu'un matériau est polarisé, une augmentation du champ électrique F donne lieu à la libération des électrons piégés, ce qui va alors permettre leur émission soit dans la bande de conduction, soit dans un piège voisin. De la même manière que dans le cas de l'émission thermiquement assistée, les électrons doivent franchir une barrière de potentiel dont la forme peut dépendre du champ électrique appliqué. On peut exprimer le courant par la relation suivante:

$$J_{PF} = B_0 T^2 \exp\left(\frac{\beta_{PF} F^2}{kT} - \frac{E_T}{kT}\right) \quad (\text{II.5})$$

Dans cette expression, B_0 est une constante et β_{PF} est le coefficient de Poole-Frenkel donné par la relation suivante en considérant β_s le coefficient de Schottky [17] :

$$\beta_{PF} = 2\left(\frac{q^3}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r}\right)^{\frac{1}{2}} = 2\beta_s \quad (\text{II.6})$$

On peut remarquer que cette loi de Poole-Frenkel est de la même forme que celle trouvée lors de l'émission Schottky (cf. II.2.3). La différence de valeur de la constante β est due au fait que dans le cas de la loi de Poole-Frenkel c'est la force Coulombienne qui intervient. La réduction de la barrière de potentiel par le champ électrique est montrée dans la figure II-4.

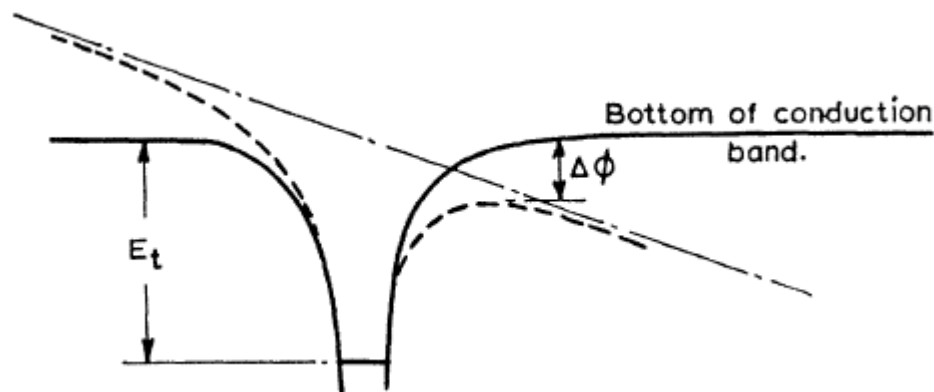


Figure II-4 : Mécanisme de l'effet Poole-Frenkel par réduction de l'énergie d'ionisation

$$\text{avec } \Delta\phi = \beta_{PF} \sqrt{F} \quad [24]$$

II.2 Phénomène d'injection

II.2.1 Effet d'interface matériau organique / électrode métallique

Le contact réalisé entre la couche active et l'électrode métallique constitue une interface entre deux matériaux différents. Les semi-conducteurs organiques peuvent être caractérisés par la présence de paires électrons-trous tandis que le métal contient lui seulement des électrons comme porteurs. Le passage du courant électrique à travers un dispositif dépend donc des mécanismes d'injection tout comme le mécanisme de transport dans le volume. L'étude du contact entre la couche active et l'électrode métallique est primordiale pour la suite de notre étude. En effet, à la suite du transfert de charges, celles-ci sont soit collectées au niveau des électrodes, soit elles vont se recombiner avec une charge de signe opposé. Le choix de l'aluminium est justifié par le fait que le contact doit être de type Schottky afin de permettre les phénomènes de séparation et collecte de charges. La présence de pièges aux interfaces a un impact sur les mécanismes d'injection de charges et il est possible que le transfert de charge ait lieu entre le métal et le niveau de pièges à l'interface lorsque la densité de pièges est élevée. Enfin, une étude SIMS a révélé lors d'une étude de l'interface matériau

organique/électrode métallique qu'une petite quantité non négligeable de molécules d'aluminium diffuse dans la couche active lors du recuit du polymère [4]. Cette diffusion va renforcer l'instabilité de l'interface.

II.2.2 Mécanismes d'injection

Pour les matériaux tels que les polymères dopés, il existe plusieurs mécanismes de conduction électrique susceptibles de créer du courant. Ce courant est lié à la création d'un flux de porteurs qui est contrôlé soit par des phénomènes de volume au sein du polymère, soit par des phénomènes d'interface polymère-électrode métallique.

Le schéma de bande à l'interface électrode métallique polymère (figure II-5) permet d'expliquer les mécanismes d'injection [18].

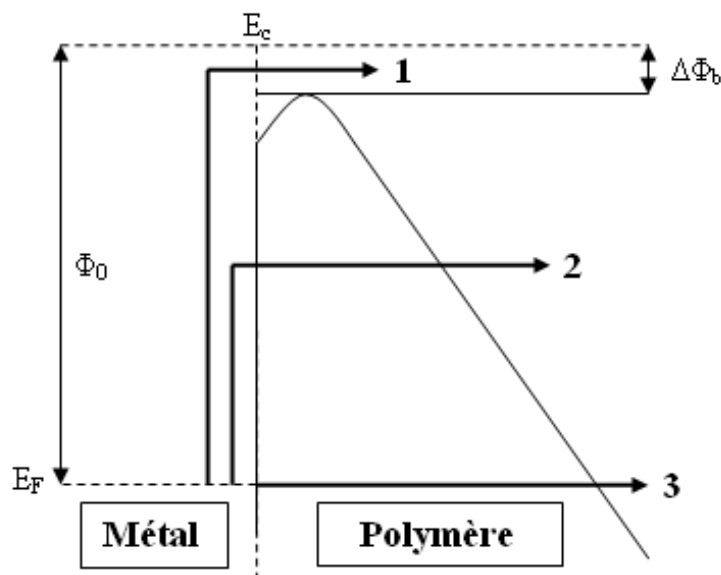


Figure II-5: Diagramme de bande à l'interface électrode métallique-diélectrique

Cette représentation pour laquelle un champ électrique a été appliqué à une jonction polymère/métal indique trois possibilités pour un électron situé au niveau de Fermi E_F de pénétrer dans le polymère semi conducteur et ainsi atteindre la bande de conduction afin de participer au transport. Dans cette représentation Φ_0 représente la hauteur de barrière lorsque le champ appliqué est nul ($\Phi_0 = E_c - E_F$) et $\Delta\Phi_b$ représente la diminution de la barrière de contact causée par l'effet thermoélectronique (ou effet Schottky) donné par la relation suivante [19] :

$$\Delta\Phi_b = \beta_s F^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.7}) \quad \text{avec} \quad \beta_s = \left(\frac{q^3}{4\varepsilon_r \varepsilon_0}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.8})$$

II.2.3 Effet Schottky

Pour représenter l'injection des porteurs au niveau des interfaces, on utilise l'effet Schottky. Le passage d'électrons ayant une énergie suffisante s'effectue au-dessus de la barrière de potentiel du polymère qui s'exprime $(\Phi_0 - \Delta\Phi_b)$ selon le passage 1 de la figure II-5 [20] qui est lui-même lié à trois facteurs : la hauteur de barrière en l'absence de champ appliqué (Φ_0) , la différence de potentiel qui est appliquée au dispositif ainsi que la force électrostatique créée par les porteurs. Afin d'exprimer la densité de courant pour représenter l'injection des porteurs aux interfaces on utilise la relation de Richardson-Schottky qui s'exprime selon l'équation II.9 en considérant A la constante de Richardson-Schottky, les paramètres Φ_0 et $\Delta\Phi_b$ sont donnés dans le paragraphe précédent.

$$J = AT^2 \exp\left[\frac{-(\Phi_0 - \Delta\Phi_b)}{kT}\right] \quad (\text{II.9})$$

Ainsi on considère avec cette représentation que les porteurs de charge vont être entraînés hors de l'électrode grâce à l'existence d'un champ électrique.

II.2.4 Effet tunnel à énergie constante

L'effet tunnel à énergie constante repose sur le fait qu'un électron présent dans la couche de l'anode métallique a la probabilité non nulle de passer à un instant donné de l'autre côté de la barrière de potentiel [21-22] (passage 3 de la figure II-5). Ainsi la probabilité non nulle va permettre à certains électrons de passer à travers la barrière de potentiel sans avoir besoin d'une énergie nécessaire pour la franchir, d'où l'effet tunnel. L'effet tunnel est lié à la théorie de la mécanique quantique pour lequel on va considérer l'équation de Schrödinger à une dimension. La densité de courant est donnée par la relation II.10 :

$$J = \frac{A^* T^2}{\phi_b} \left(\frac{qF}{\eta kT} \right)^2 \exp\left(-\frac{2\eta\phi_b^{\frac{3}{2}}}{3qF}\right) \quad (\text{II.10})$$

Φ_b représente la barrière de potentiel entre le semi-conducteur et l'électrode ; les deux constantes A^* et η sont données par les relations :

$$A^* = \frac{4\pi q m^* k^2}{h^3} \quad (\text{II.11})$$

$$\eta = \frac{4\pi\sqrt{2m^*}}{h} \quad (\text{II.12})$$

Le passage 2 de la figure II-5 représente quant à lui l'effet tunnel ou "Fowler-Nordheim" avec un apport d'énergie. Ainsi l'effet Schottky et l'effet tunnel contribuent tous les deux de manière simultanée à l'injection des charges. Cependant une augmentation de la température va avoir tendance à favoriser l'effet Schottky tandis qu'une élévation de la différence de potentiel va favoriser l'effet tunnel [23].

III.3 Le concept de piégeage

III.3.1 L'étude des pièges

L'étude des pièges va nous permettre d'avoir accès à un certain nombre d'informations telles que :

- Etude des phénomènes de piégeage et de transport de charges
- Présence de pièges due à la structure du polymère (rupture de chaînes, agrégation de chaînes...) ou à la présence d'impuretés chimiques (oxydation, diffusion...) dans le matériau
- Détermination des paramètres de pièges:
 - . La nature des pièges: à électrons ou à trous
 - . Le niveau d'énergie E_T (eV)
 - . La section efficace de capture σ (cm^2)
 - . La densité de pièges N_T (cm^{-3})

L'exploitation des paramètres de pièges va nous permettre dans le chapitre IV de relier ces informations avec les phénomènes physiques qui s'opèrent dans le matériau.

La figure II-6 indique une représentation schématique des puits de potentiel que l'on peut envisager pour expliquer comment sont répartis les différents niveaux de pièges dans le gap du semi-conducteur.

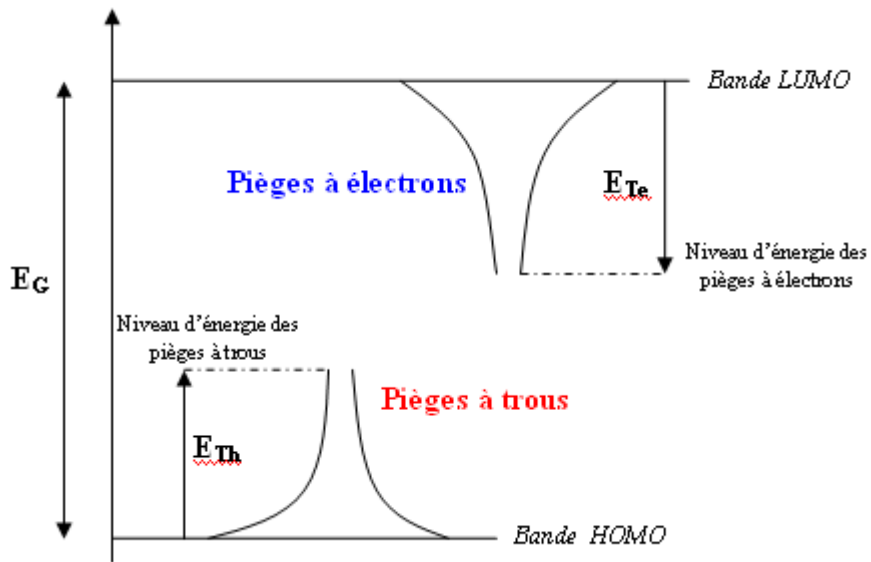


Figure II-6 : Répartition des différents niveaux de pièges dans le gap du semi-conducteur

L'énergie d'activation ainsi que la section efficace de capture des pièges vont influencer la probabilité de capture de charges dans le matériau ainsi que la probabilité d'émission des charges piégées.

III.3.2 Rôle du piégeage lors de l'injection de charges

Le phénomène de piégeage peut s'expliquer en considérant une zone de charge d'espace. La zone de charge d'espace est en général associée à l'espace occupé par des charges positives et des charges négatives dans laquelle la probabilité qu'un piège capture un électron obéit à une distribution de Fermi-Dirac donnée par la relation ci dessous :

$$f_n(E) = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{E - E_{Fn}}{kT}\right]} \quad (\text{II.13})$$

La probabilité qu'un piège capture un trou suit quant à elle la loi suivante :

$$f_n(E) = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{E_{Fp} - E}{kT}\right]} \quad (\text{II.14})$$

En comparant la valeur du niveau d'énergie des différents pièges, ceux-ci peuvent être différenciés en pièges "profonds" et "peu profonds". Les pièges peu profonds sont ceux dont les niveaux d'énergie sont localisés au-dessus du niveau de Fermi E_{Fn} pour les pièges à électron, et les pièges dont les niveaux d'énergie sont situés en dessous du niveau de Fermi E_{Fp} pour les pièges à trou.

Le niveau de Fermi, étant dépendant de la température, peut être considéré comme le potentiel thermodynamique. Si deux matériaux ayant des niveaux de Fermi différents sont mis en contact, la différence des niveaux de Fermi (qui ont tendance à s'aligner) crée alors une différence de potentiel ce qui va provoquer un déplacement de charge d'un matériau à l'autre. Ainsi les courbes courant-tension vont fortement dépendre de la concentration et de la distribution des pièges dans ces matériaux qui auront été mis en contact. La figure II-7 ci-dessous représente l'injection des électrons en présence de pièges profonds et peu profonds tandis que la figure II-8 représente l'injection de trous en présence du même type de pièges.

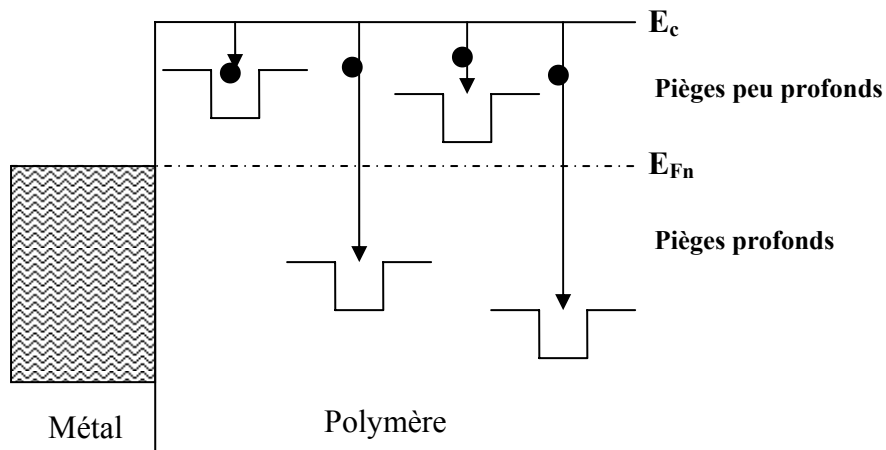


Figure II-7 : Schéma d'injection des électrons dans un semi conducteur en présence de pièges profonds et peu profonds.

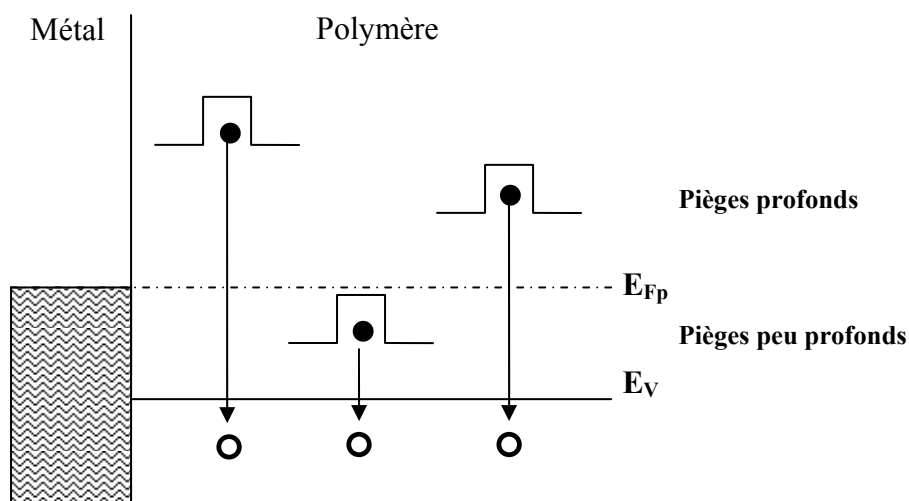


Figure II-8: Schéma d'injection des trous dans un semi-conducteur en présence de pièges profonds et peu profonds

En l'absence de pièges le courant est limité par la charge d'espace et est donné par la loi de Mott-Gurney pour laquelle on ne tient pas compte des effets des porteurs générés thermiquement.

III.3.3 Les mécanismes de piégeage

Le piégeage peut être considéré comme un processus de stockage d'énergie du fait qu'il concentre en un endroit (piège) les électrons et les trous. Ces charges peuvent être libérées par un apport suffisant d'énergie (thermique, optique...). Après la capture des porteurs les pièges peuvent se comporter en tant que centre de piégeage ou centre de recombinaison. Ces pièges peuvent être considérés comme des sites ayant des charges positives, négatives ou neutres lorsqu'ils sont remplis ou vides. On peut donc les regrouper en trois types de centres d'attraction coulombiens : centre coulombien attractif, centre coulombien répulsif et centre coulombien neutre. Les processus de piégeage et de dé-piégeage sont récapitulés dans le tableau suivant : M représente un piège, e représente un électron et h représente un trou [24].

Type de centre de piégeage Coulombien	Type de porteur piégé	Processus de piégeage et de-dépiégeage		Remarques
		Charge avant piégeage	Charge après piégeage	
Attractif	Electron	$M^+ + e$	M^0	Ce phénomène de dé-piégeage est relatif à l'effet Poole-Frenkel
		$\xrightleftharpoons[\text{dé-piégeage}]{\text{piégeage}}$		
Attractif	Trou	$M^- + h$	M^0	
		$\xrightleftharpoons[\text{dé-piégeage}]{\text{piégeage}}$		
Neutre	Electron	$M^0 + e$	M^-	
		$\xrightleftharpoons[\text{dé-piégeage}]{\text{piégeage}}$		
Neutre	Trou	$M^0 + h$	M^+	
		$\xrightleftharpoons[\text{dé-piégeage}]{\text{piégeage}}$		
Répulsif	Electron	$M^- + e$	M^{--}	Double donneurs ou doubles accepteurs
		$\xrightleftharpoons[\text{dé-piégeage}]{\text{piégeage}}$		
Répulsif	Trou	$M^+ + h$	M^{++}	
		$\xrightleftharpoons[\text{dé-piégeage}]{\text{piégeage}}$		

Tableau II-1 : Processus de piégeage et de dépiégeage pour différents types de pièges.

La variation du potentiel d'énergie des trois types de pièges coulombiens peuvent être schématisés de la manière dont nous l'avons schématisé sur la figure II-9 avec r_c le rayon critique de capture :

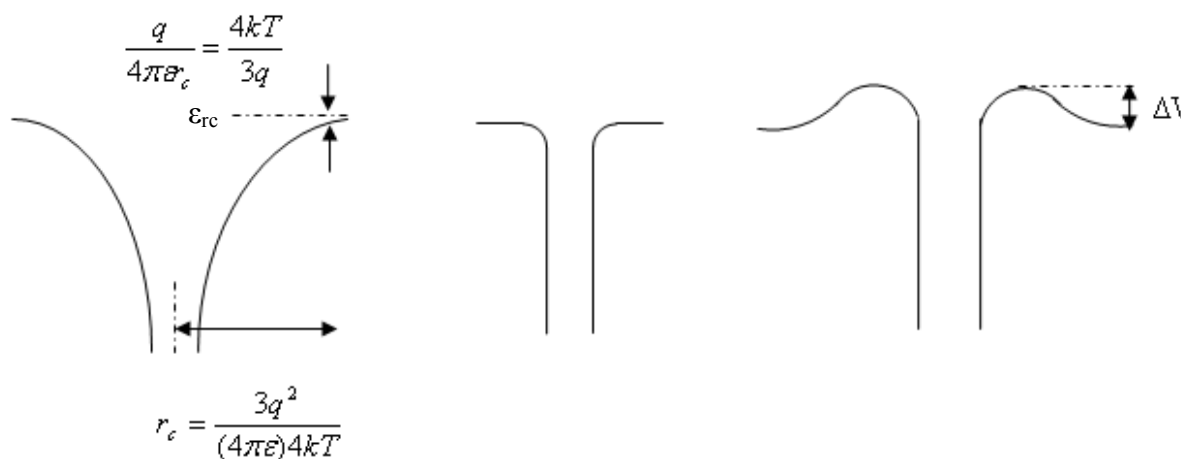


Figure II-9 : Distribution du potentiel d'ionisation autour d'un piège pour un piège du type attractif (1), neutre (2) et répulsif (3)

On peut alors estimer la section efficace de capture pour les centres attractifs grâce à l'estimation de r_c et en fonction de la température, qui représente le rayon critique de capture par la relation suivante [19] :

$$(\sigma)_{attractive} = \pi r_c^2 = \frac{9\pi q^4}{(4\pi\epsilon)^2 16(kT)^2} \quad (\text{II.15})$$

Ainsi les pièges vont donc jouer un rôle essentiel dans les mécanismes de conduction. Le fonctionnement du processus de capture dans les matériaux organiques tel que dans le mélange P3HT:PCBM sera abordé dans la partie II.5 de ce chapitre.

II.4 Les techniques de caractérisation

II.4.1 Caractéristiques courant-tension I(V)

Des tests courant-tension sous illumination sont couramment utilisés afin de déterminer les paramètres des dispositifs photovoltaïques (densité de courant de court-circuit, tension de circuit ouvert, facteur de forme ainsi que le rendement du dispositif. Afin d'interpréter les différents phénomènes de piégeage dans les cellules solaires organiques, des tests courant-tension dans l'obscurité seront effectués. L'interprétation de ces courbes est envisagée par l'utilisation des différents modèles de la littérature (SCLC...) [25] mais les informations qui vont permettre l'interprétation de ces courbes restent limitées et approximatives pour la détermination des différents paramètres de pièges. En effet, nous ne serons en mesure que de donner une énergie d'activation et une densité de pièges alors que nous le verrons par la suite pour les autres techniques utilisées, nous allons pouvoir identifier différents niveaux de pièges pour un seul et même dispositif. Cette étude viendra donc en complément des informations que nous aurons trouvées à l'aide des techniques Q-DLTS et TSC. Il existe dans la littérature des études de courant-tension afin de déterminer un certain nombre de paramètres de pièges [26-27]. Une étude courant-tension en température sera menée dans le chapitre 4.

Ainsi pour interpréter le phénomène de piégeage et donner une estimation globale des paramètres de piégeage des charges dans les cellules solaires organiques on procède à une analyse courant-tension en température. La figure II-10 indique un exemple de mesures avec l'évolution des courbes en fonction d'une diminution de la température. L'exploitation des

résultats va être réalisée grâce à l'étude des pentes de chaque courbe tracée en log-log pour chaque température.

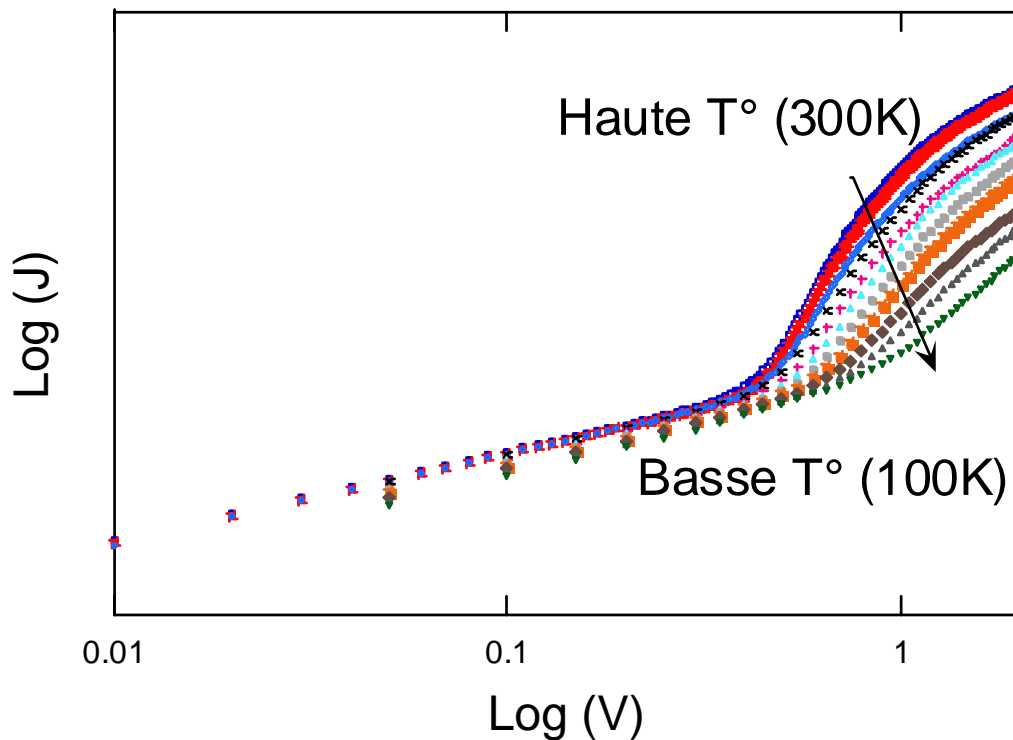


Figure II-10 : Evolution des courbes courant-tension (log-log) en fonction de la température

Afin de déterminer les paramètres de piégeage, On trace tout d'abord la courbe $\log(J)=f(\log V)$. On calcul la pente m de la région caractéristique B du remplissage des pièges pour chaque température (c'est-à-dire là où la pente est la plus élevée). On trace la courbe de variation de m en fonction de la température. Cette droite est décrite par l'équation II.16 :

$$\ln\left(\frac{K}{d^{2m+1}}\right) = m\left[\ln\left(\frac{\epsilon}{qd^2}\right) - \ln(N_T) + \ln(2)\right] + [\ln(N_{HOMO}) + \ln(\mu q / d) + \ln(2)] \quad (\text{II.16})$$

On calcule ensuite le coefficient K pour chaque températures et l'approximation du courant est donné par la relation II.17 :

$$J = KV^{m+1} \quad (\text{II.17})$$

Ces valeurs permettent de tracer l'évolution de K en fonction de m pour une couche active dont l'épaisseur est connue (figure II-11).

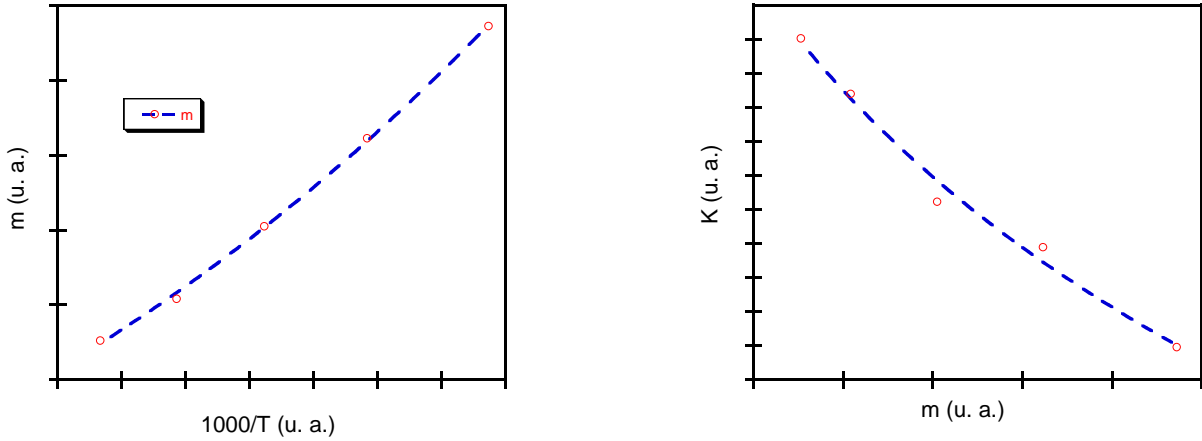


Figure II-11 : Evolution de m en fonction de la température (figure de gauche) et de K en fonction de m (figure de droite)

Ainsi à partir de la pente S de la droite de l'évolution du facteur K en fonction de m (figure II-11) on peut calculer la densité de pièges N_t avec la relation II.18 [27]:

$$N_T = \frac{2\varepsilon}{qd^2e^{-S}} \quad (\text{II.18})$$

II.4.2 Courants Thermiquement Stimulés

La technique des courants thermiquement stimulés est une technique simple d'utilisation qui permet de déterminer un certain nombre de paramètres de pièges [28]. On réalise un cycle en température afin de déterminer la relaxation des charges capturées par les pièges. Après une polarisation initiale, la première phase est celle de la descente en température à vitesse constante correspondant au remplissage des pièges. L'échantillon est ensuite court-circuité ce qui implique une relaxation des charges libres. La remontée en température va elle correspondre à la relaxation des charges piégées et la mesure du courant

fait faire apparaître un certain nombre de pics [29]. On décompose le spectre TSC à partir de la formule de Cowell-Woods (équation II.19) [30].

Le calcul de l'énergie d'activation est possible à partir de la méthode de la pente initiale, qui correspond au vidage d'une partie des pièges, et celui de la densité de pièges à partir de l'intégration du pic. Il y a aussi des possibilités d'effectuer des mesures de TSC fractionnel pendant lequel on réalise des cycles en température.

Le schéma de principe de ces mesures est indiqué sur la figure II-12 avec la décomposition en trois phases distinctes et une représentation du spectre TSC obtenu.

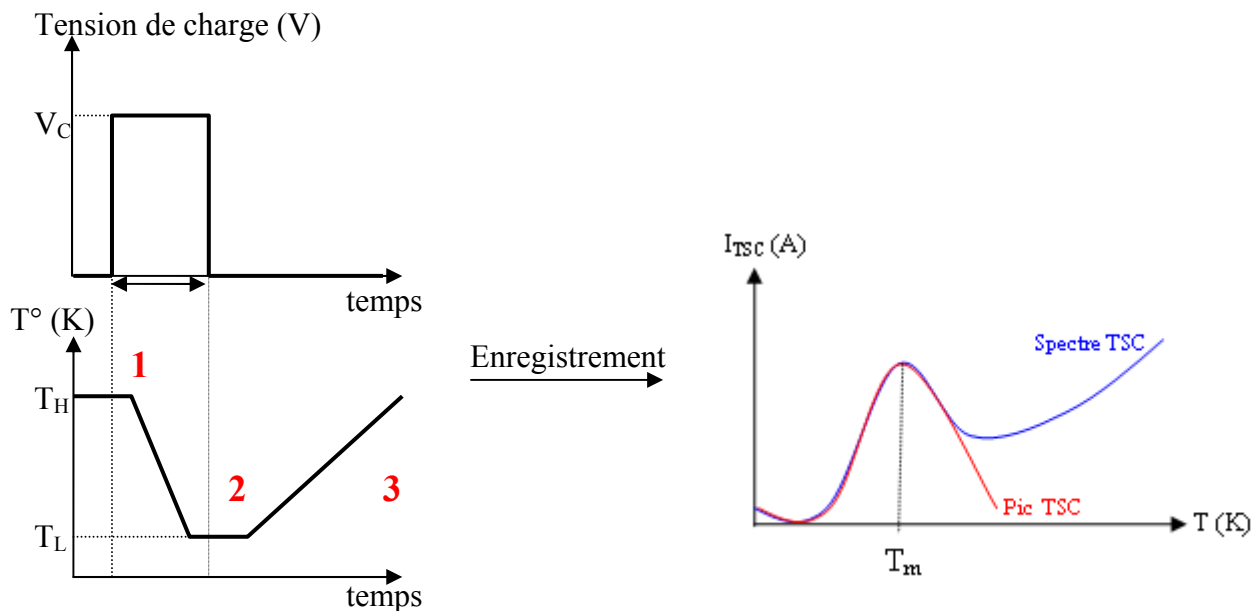


Figure II-12 : Schéma de principe d'une mesure TSC

Chaque mesure de courant thermiquement stimulé suit un protocole bien défini et répété pour chaque mesure. L'exploitation des résultats demande une décomposition des spectres que nous obtenons. En considérant qu'il n'y a pas de repiégeage, le spectre TSC d'une série de pièges discrets située à un niveau E_t du bord de LUMO ou de HOMO est décrit par l'équation de Cowell-Woods [31] :

$$I(T) = N_i \tau e \mu \nu \exp \left\{ -\frac{E_T}{kT} - \int_{T_0}^T \frac{\nu}{\beta} \exp\left(-\frac{E_T}{kT}\right) dT' \right\} \quad (\text{II.19})$$

où N_i est la densité de pièges remplis, τ est la durée de vie d'un électron (ou trou) libre, μ est la mobilité des électrons (ou trous), β est vitesse de chauffe, T_0 est la température de remplissage des pièges et ν est fréquence d'échappement d'une charge piégée.

$$\nu = N_c \nu_{Th} \sigma \quad (\text{II.20})$$

où N_c est la densité d'état effective de la bande LUMO, ν_{Th} : la vitesse thermique des charges libres et σ la section efficace de capture du piège.

Si on suppose que ν est indépendante du temps c'est-à-dire que la section efficace de capture varie en fonction de la température ($\sigma \propto T^{-2}$) et que la variation de μ et τ est sur toute la gamme de température du spectre TSC, on peut alors écrire l'équation II.19 sous la forme suivante :

$$I(T) = A \exp \left\{ -t + B \int_{t_0}^t \exp(-t) t^{-2} dt \right\} \quad (\text{II.21})$$

où $t = E_i/kT$ et A et B sont des constantes : $A = n_i \tau e \mu \nu$ et $B = \nu E_i/\beta k$, En intégrant par partie l'intégrale de l'équation II.21 on obtient une série convergente de la forme :

$$I(T) = A \exp \left[-t - B \left\{ \exp(-t) t^{-2} - 2 \exp(-t) t^{-3} - 3 \times 2 \exp(-t) t^{-4} \dots \right\}_{t_0}^t \right] \quad (\text{II.22})$$

On peut réduire l'équation en ne considérant que le premier terme de la série :

$$I(T) = A \exp \left[-t - B \left\{ \exp(-t) t^{-2} \right\}_{t_0}^t \right] \quad (\text{II.23})$$

Si t_0 est plus grand que t dans la gamme de températures du spectre TSC alors la limite inférieure peut aussi être négligée. On a alors :

$$I(T) = A \exp \left[-t - B \left\{ \exp(-t) t^{-2} \right\} \right] \quad (\text{II.24})$$

Avec $A = n_i \tau e \mu v$ et $B = vE/\beta k$

La dérivée de l'équation II.24 est égale à 0 quand $t = t_m = Et/kT_m$ ce qui équivaut au maximum de la courbe.

Finalement on peut écrire la relation $B = \exp(t_m) t_m^3 / (t_m + 2)$

Ce qui permet de déduire v la fréquence d'échappement à partir de $B = vE/\beta k$:

$$v = (\beta/E_t) \exp(t_m) t_m^3 / (t_m + 2) \quad (\text{II.25})$$

Le paramètre de fréquence d'échappement est un paramètre clef qui en d'autres termes peut permettre d'évaluer la fréquence de vidage des pièges dans un temps donné.

II.4.3 Spectroscopie des pièges profonds par la charge (Q-DLTS)

La technique d'observation des pièges appelée DLTS (Deep-Level Transient Spectroscopy) dans les semi-conducteurs à été expliquée pour la première fois par les travaux de D. V. Lang en 1974 [32]. Les premiers travaux ont été réalisés sur des matériaux de type GaAs en utilisant le principe de remplissage puis de relaxation des pièges à une température donnée. Cette technique présentait déjà une bonne sensibilité et l'exploitation des résultats permettait déjà de déterminer l'énergie d'activation, la densité de pièges ainsi que leurs sections efficace de capture. Cette technique de caractérisation des pièges à été ensuite étendue à d'autres matériaux tels que le silicium employé dans les panneaux photovoltaïques de première génération pour des mesures à haute température (450-800°C). Cependant la spectroscopie des pièges profonds à ensuite évolué pour être employée en tant que spectroscopie des pièges profonds par la charge. Cette technique a été employée par l'équipe de Poliakov et al. depuis 1987 [33]. Les techniques de caractérisation des pièges dans les dispositifs électroniques organiques reposent sur la mesure des charges relaxées par les pièges qui ont préalablement été remplis. La technique de spectroscopie des pièges profonds par la charge (Q-DLTS) est particulièrement adaptée aux semi-conducteurs organiques du fait de leur faible mobilité. Cette technique consiste à appliquer une tension à un dispositif durant un temps de charge déterminé afin de remplir les pièges. L'échantillon est ensuite court-circuité et nous mesurons la charge transitoire relaxée dans une fenêtre de temps choisie. Le décalage des différents temps de relaxation en fonction de la température et la décomposition des

spectres pour identifier les différents niveaux de pièges permettront de déterminer les paramètres de pièges.

Les mesures Q-DLTS peuvent être décomposées en deux phases principales :

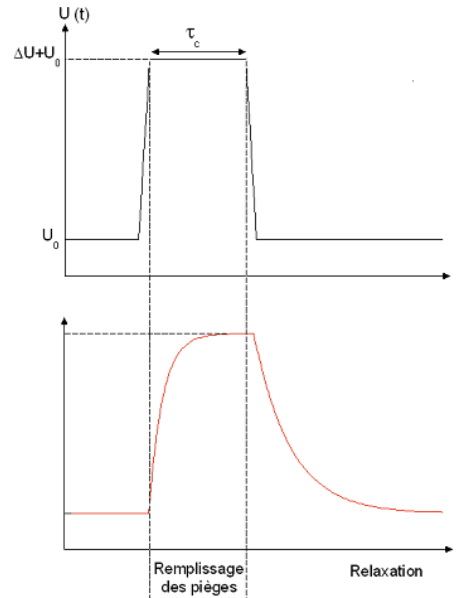


Figure II-13 : Schéma de principe d'une mesure Q-DLTS

Cette figure explique le principe de la technique Q-DLTS pour une température donnée [34-35]. Tout d'abord, on applique une tension ΔV durant un temps de charge τ_c , dans le but de procéder au remplissage des pièges. Puis l'échantillon est ensuite court-circuité ce qui correspond à la relaxation des charges préalablement piégées ($\Delta V = 0$).

On mesure la variation de charge transitoire $Q(t)$ aux instants t_1 et t_2 qui définissent la fenêtre de temps τ [36] comme l'indique la relation suivante :

$$\tau = \frac{t_2 - t_1}{\ln\left(\frac{t_2}{t_1}\right)} \quad (\text{II.26})$$

L'apparition d'un pic Q-DLTS résulte de la relaxation d'une charge capturée par un piège. En augmentant le temps de charge τ_c , des pics Q-DLTS apparaissent et croissent jusqu'à saturation [37]. La figure II.14 ci-dessous nous permet d'observer un exemple d'évolution des courbes Q-DLTS en fonction de l'augmentation du temps de charge. On peut déduire grâce à l'évolution de ces courbes la présence de différentes composantes qui apparaissent au fur et à mesure de l'augmentation du temps de charges.

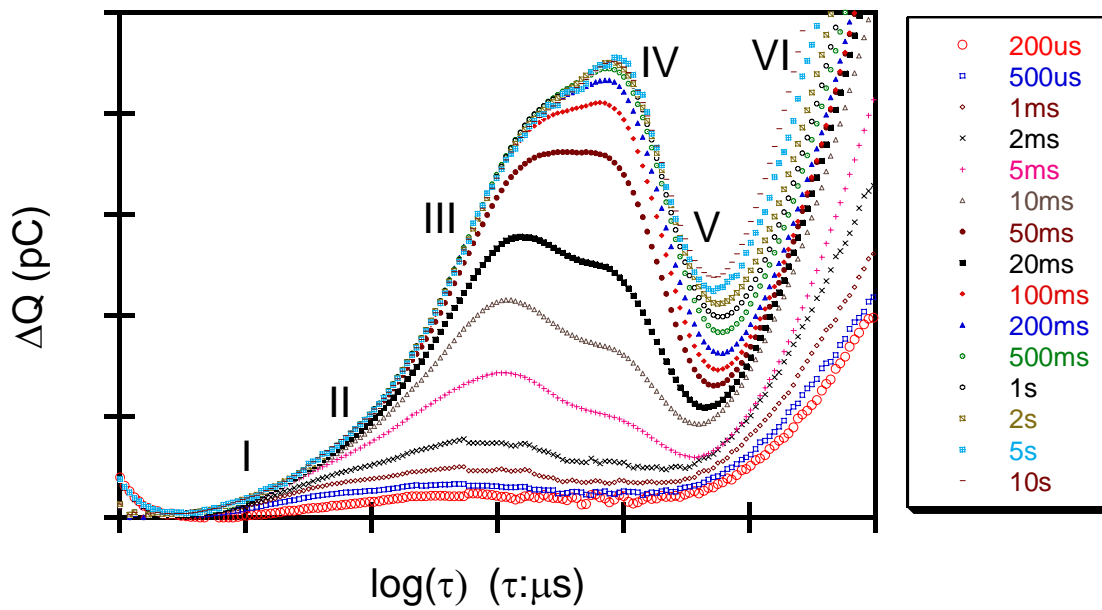


Figure II-14 : Schéma de principe d'une mesure Q-DLTS

La déconvolution des spectres est en général effectuée pour chaque température et pour un temps de charge t_c de 1s. Cette déconvolution en plusieurs composantes est effectuée en utilisant l'équation II.27 qui exprime la variation de charge ΔQ en fonction de la fenêtre de temps τ [38].

$$\Delta Q_{\max} = Q_0 \left[\exp\left(-\frac{\tau}{\tau_M} \ln(2)\right) - \exp\left(-2\frac{\tau}{\tau_M} \ln(2)\right) \right] \quad (\text{II.27})$$

Il est intéressant ensuite d'observer les différents tracés et plus particulièrement le décalage des courbes Q-DLTS en fonction de la température (figure II-15) ainsi que le tracé des courbes Q-DLTS en fonction de la tension appliquée (figure II-16). L'exploitation des résultats va nous permettre d'accéder aux paramètres de pièges que nous allons détailler par la suite.

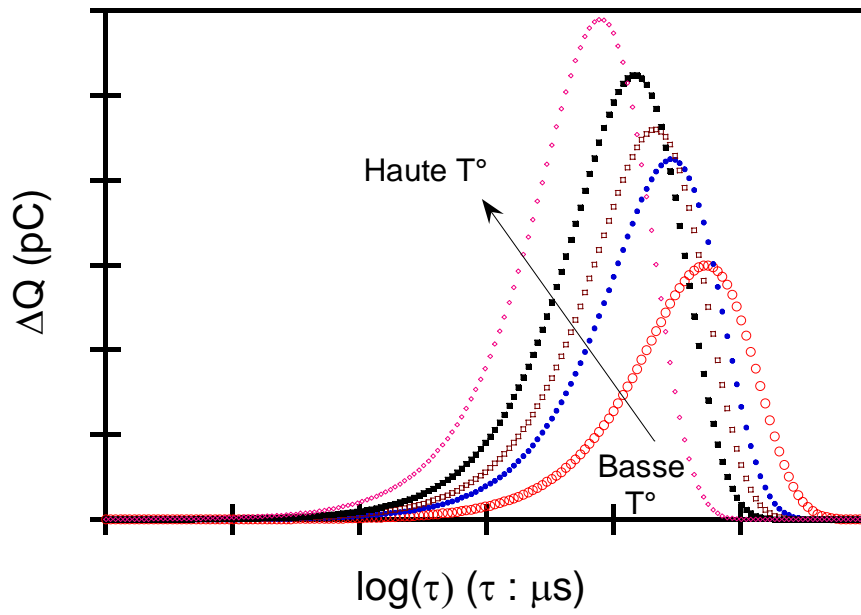


Figure II-15: Décalage des courbes Q-DLTS en fonction de la température

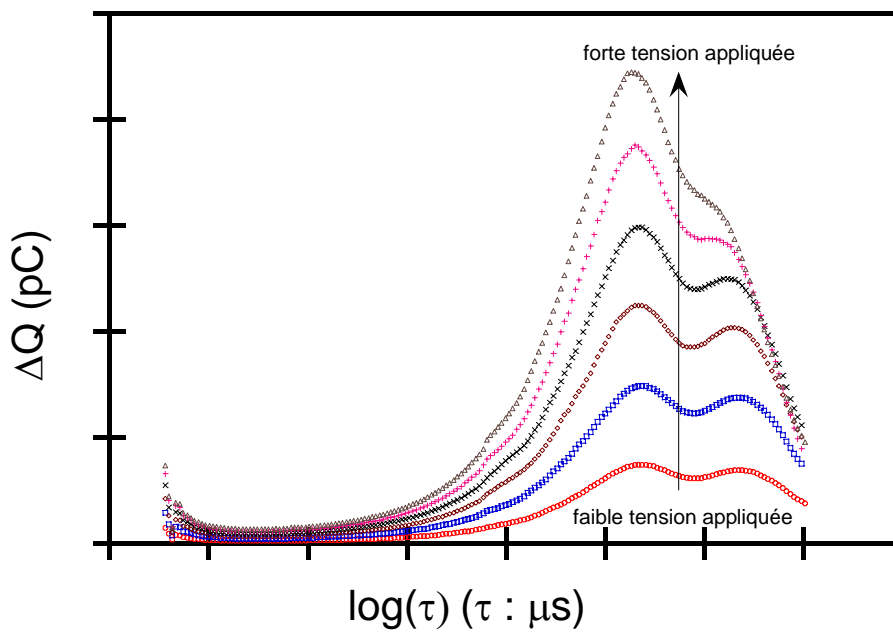


Figure-16: Tracé des courbes Q-DLTS en fonction des tensions appliquées

En considérant un processus activé thermiquement et à partir du déplacement de chaque composante on trace la courbe d'Arrhenius. Ces tracés nous permettent de déterminer les paramètres de pièges : la densité de pièges N_T (cm^{-3}) est obtenue depuis la valeur maximum de la variation de charge de chaque composante (équation II.28).

$$N_T = \frac{4\Delta Q_{MAX}}{q S d} \quad (\text{II.28})$$

Où ΔQ_{max} est la valeur maximale du signal Q-DLTS, q est la charge électronique, S est la surface active et d est l'épaisseur de la couche active.

Le niveau d'énergie des différents pièges dans le gap est donné par l'énergie d'activation E_T (eV), déterminée à partir de la pente de la courbe d'Arrhenius. De plus, la diminution des performances d'un dispositif est généralement associée à une augmentation de la densité de pièges [39].

On peut ensuite déterminer la section efficace de capture σ (cm^2) (équation II.30) qui est déterminée à partir du coefficient à l'origine de la courbe d'Arrhenius à une constante Γ près [40].

En effet, le taux d'émission des pièges s'écrit tel l'équation (II.29). Cette valeur est dépendante de la section efficace de capture σ ainsi que de l'énergie d'activation E_T à une température T .

$$e_{n,p} = \sigma \Gamma T^2 \exp\left(-\frac{E_T}{kT}\right) \quad (\text{II.29})$$

Finalement la section efficace de capture est donnée par la relation (II.30)

$$\sigma = \frac{e^{-B}}{\Gamma} \quad (\text{II.30})$$

La valeur B représente l'ordonnée à l'origine de la courbe d'Arrhenius et la constante Γ est déterminée par le calcul II.31 :

$$\Gamma_{n,p} = 2 \times 3^{\frac{1}{2}} \times \left(\frac{2\pi}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \times k^2 \times m^* \quad (\text{II.31})$$

Avec h (constante de Planck), k (constante de Boltzmann) et m^* (masse effective des porteurs).

II.4.4 Autres techniques de caractérisation

D'autres techniques de caractérisation complémentaires dont les résultats sont présents dans la littérature vont nous permettre d'argumenter nos résultats obtenus avec les techniques expliquées précédemment.

Temps de vol

En utilisant la technique de mesure du temps de vol il est possible d'étudier la dynamique de transport des électrons et des trous [41]. La figure II-17 nous montre le dispositif utilisé pour mesurer le temps de vol des porteurs. Le laser va permettre la migration des charges depuis la cathode vers l'anode et les résultats vont être récupérés à l'aide d'un oscilloscope. Cette technique va permettre d'exprimer la mobilité des porteurs de charges ainsi que le temps de transit. Cette technique, associée à d'autres méthodes d'analyse, semble être intéressante pour étudier les défauts et les pièges dans les cellules solaires organiques.

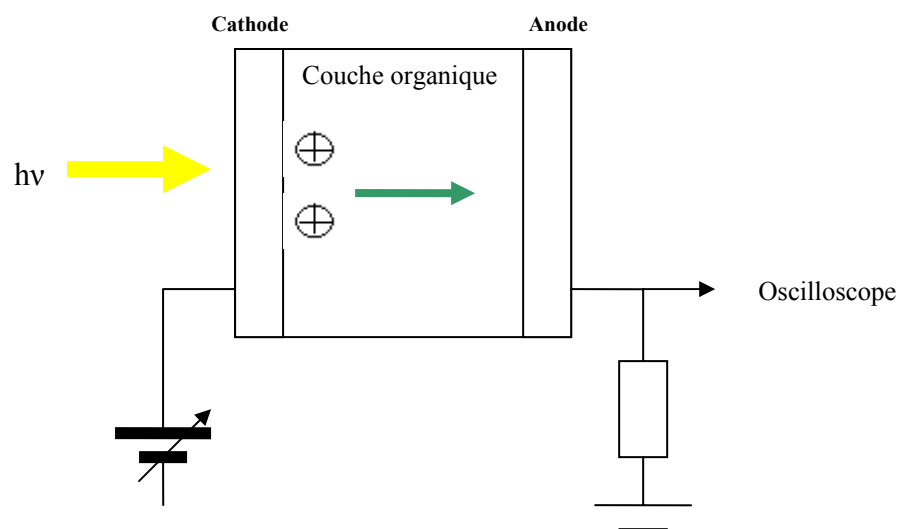


Figure II-17 : Schéma de principe des mesures en temps de vol

Cette technique à déjà permis dans le chapitre précédent d'apporter certaines informations concernant la mobilité des charges au sein du dispositif. Afin de discuter les phénomènes de transport ainsi que des piégeages des charges nous allons nous appuyer sur des travaux de la littérature, notamment concernant les mesures de temps de vol effectuées par Baumann et al [42]. Enfin des mesures de spectroscopie d'impédance vont aussi donner lieu à des discussions dans l'évaluation des paramètres de pièges dans le mélange P3HT:PCBM [43-44] qui nous serviront dans le chapitre 4.

II.5 Étude des pièges dans l'hétérojonction P3HT:PCBM

II.5.1 Origine des défauts

Dans le cas de mesures de pièges sur des films de P3HT, des résultats issus d'études courant-tension et inspirés par la théorie de la limite de charge d'espace SCLC ont indiqué la présence d'un niveau de piège à 54 meV [45]. Des études de TSC sur des films similaires de P3HT ont montré la présence de deux niveaux de pièges à 50 et 105 meV [46]. On peut donc penser que lorsque les porteurs (trous) se déplacent au sein de la chaîne polymère, une partie des porteurs est piégée dans le PCBM. Le PCBM est considéré dans certains travaux comme un piège profond [47]. Des mesures de pièges ont aussi été effectuées pour des hétérojonctions en volume du type P3HT:PCBM avec la technique des courants thermiquement stimulés. Un niveau de piège à 180 meV pour une densité de pièges de 10^{21} cm^{-1} a été reporté [48]. Un autre groupe a montré la présence de niveaux d'énergie à 710 et 810 meV en TSC [49] pour des dispositifs complets et enfin des mesures PICTS ont permis de montrer la présence d'un niveau de pièges situé à 73 meV pour un mélange P3HT:PCBM [50].

La technique Q-DLTS à déjà fait l'objet de publications pour l'étude des matériaux comme le polyfluorène utilisé dans certain dispositifs organiques tel que les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) cependant c'est la première fois qu'une étude de détermination des paramètres de pièges est menée sur du P3HT. Enfin pour décrire les phénomènes de piégeage ainsi que de transport de charge il existe peu de résultats similaires dans la littérature. Ainsi toutes ces différences peuvent être expliquées tout d'abord par les différences de structure dans les différents dispositifs (matériaux, processus de fabrication,

épaisseur de la couche active, etc...) mais aussi par les différentes méthodes de mesures utilisées ainsi que l'interprétation des résultats.

II.5.2 Les différents paramètres des pièges et leurs attributions

Une étude de Schafferhans et al. a montré qu'une exposition à l'oxygène des dispositifs P3HT:PCBM diminue la mobilité des porteurs de charge mais sans affecter la densité totale de pièges dans le matériau [51]. Des mesures de pièges dans des dispositifs P3HT : PCBM comparé à ceux pour des dispositifs P3HT seul indique la présence d'un nouveau type de piège à 250 meV.

Le rôle de la couche de PEDOT : PSS est aussi discuté afin d'évaluer la participation de cette couche au phénomène de piégeage, notamment pour le piégeage des molécules d'oxygène [52-53]. L'interface PEDOT : PSS/P3HT constitue aussi un sujet d'étude des pièges [54] et le remplacement de cette couche par d'autres matériaux est à l'étude [55]. A partir de ces données nous allons pouvoir comparer dans le chapitre 4 nos résultats de mesures avec ces différentes valeurs et discuter sur les différentes attributions de ces pièges.

Conclusion

L'étude des défauts électriquement actifs dans les polymères employés dans les dispositifs organiques a déjà été rapporté dans différentes études mais ce phénomène reste néanmoins peu expliqué pour les polymères employés dans les cellules photovoltaïques organiques. Malgré le nombre d'atouts importants que comporte l'utilisation de polymères pour la réalisation de ces dispositifs (transparence, flexibilité, coût de fabrication...) il reste aujourd'hui un facteur important à améliorer qui est la dégradation rapide des cellules organiques qui se traduit par une durée de vie limitée dans le temps. Ainsi le but de ce travail est de savoir si la présence de pièges dans ces dispositifs peut avoir un lien direct avec la dégradation prématurée de ces dispositifs et finalement trouver des solutions pour pallier ce problème. La cause principale avancée pour expliquer la dégradation des semi-conducteurs organiques est le phénomène d'oxydation que subissent ces matériaux de par une modification de la structure du polymère lors d'une mise en contact avec de l'oxygène. Cependant l'étude des pièges dans ces dispositifs a déjà démontré qu'une dégradation des dispositifs pouvait intervenir pour des dispositifs totalement encapsulés et qu'il faut donc considérer d'autres phénomènes pour expliquer la dégradation. L'utilisation de techniques de caractérisation optiques et électriques sera très indispensable pour déterminer les différents paramètres de pièges et confronter les différentes théories liées à l'étude des pièges dans la littérature.

Bibliographie du chapitre II

- [1] F. C. Krebs, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* **93** (2009) 394. "Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques".
- [2] P. Vanlaeke, A. Swinnen, I. Haeldermans, G. Vanhoyland, T. Aernouts, D. Cheyns, C. Deibel, J. D'Haen, P. Heremans, J. Poortmans et J.V. Manca, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* **90** (2006) 2150. "P3HT:PCBM bulk heterojunction solar cells: Relation between morphology and electro-optical characteristics".
- [3] V. D. Mihailechi, H. Xie, B. de Boer, L. J. A. Koster et P. W. M. Blom, *Adv. Funct. Mater.* **16** (2006) 699. "Charge transport and photocurrent generation in poly(3-hexylthiophene):methanofullerene bulk-heterojunction solar cells".
- [4] M. Jørgensen, K. Norrman et F. C. Krebs, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* **92** (2008) 686. "Stability/degradation of polymer solar cells".
- [5] D.-Q. Feng, A. N. Caruso, Y. B. Losovyj, D. L. Schulz et P. Dowben, *Polym. Eng. Sci.* **47** (2007) 1359. "Identification of the possible defect states in poly(3-hexylthiophene) thin films".
- [6] Rashmi, A.K. Kapoor, S. Annapoorni et V. Kumar, *Semicond. Sci.Technol.* **23** (2008) 035008. "Conduction mechanisms in poly(3-hexylthiophene) thin-film sandwiched structures".
- [7] C. L. Liu et S. A. Chen, *Macromol. Rapid Commun.* **28** (2007) 1743. "Charge Mobility and Charge Traps in Conjugated Polymers".
- [8] Rashmi, A. K. Kapoor, U. Kumar, V. R. Balakrishnan et P. K. Basu, *J. Phys.* **68** (2007) 489. "Degradation process in organic thin films devices fabricated using P3HT".

- [9] O. L. Curtis et J. R. Srour, *J. Appl. Phys.* **48** (1977) 3819. “The multiple-trapping model and hole transport in SiO₂”
- [10] V. R. Nikitenko, H. Heil, et H. V. Seggern, *J. Appl. Phys.* **94** (2003) 2480. “Space-charge limited current in regioregular poly-3-hexyl-thiophene”.
- [11] P. Kumar, S. Chand, S. Dwivedi et M. N. Kamalasanan, *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 023501. “Effect of interface layer, curing temperature, and polarization on the hole transport in poly(3-hexylthiophene) thin films”.
- [12] H. Thurman Henderson, K. L. Ashley et M. K. L. Shen, *Phys. Rev. B* **6** (1972) 4079. “Third side of the Lampert triangle: Evidence of traps-filled-limit single-carrier injection”.
- [13] D. Chirvase, Z. Chiguvare, M. Knipper, J. Parisi, V. Dyakonov et J.C. Hummelen, *Synth. Met.* **138** (2003) 299. “Electrical and optical design and characterisation of regioregular poly(3-hexylthiophene-2,5diyl)/fullerene-based heterojunction polymer solar cells”.
- [14] M. Giulianini, E. R. Waclawik, J. M. Bell et N. Motta, *Appl. Phys. Lett.* **94** (2009) 083302. “Current-voltage characteristics of poly(3-hexylthiophene) diodes at room temperature”.
- [15] J. Campbell, M. S. Weaver, D. G. Lidzey et D. D. C. Bradley, *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 6737. “Bulk limited conduction in electroluminescent polymer devices”.
- [16] N. F. Mott et R. W. Gurney, *Electronic Processes in Ionic Crystals*, Oxford University Press **172** (1940).
- [17] K. Efimenko, V. Rybka, V. Svorcik et V. Hnatowicz, *Appl. Phys A-Mater.* **68** (1999) 479. “Mechanism of conductivity in metal-polymer-metal structures”.
- [18] Z. Chiguvare, J. Parisi, et V. Dyakonova, *J. Appl. Phys.* **94** (2003) 2440. “Current limiting mechanisms in indium-tin-oxide/poly3-hexylthiophene/aluminum thin film devices”.

- [19] C. Renaud, Thèse de doctorat (2008). "Etude des défauts électriquement actifs dans les dispositifs à base de matériaux organiques".
- [20] P. Kumar, S.C. Jain, V. Kumar, A. Misra, S. Chand et M. N. Kamalasanan, *Synth. Met.* **157** (2007) 905. "Current–voltage characteristics of an organic diode: Revisited".
- [21] J. Frenkel, *Phys. Rev.* **36** (1930) 1604. "On the Electrical Resistance of Contacts between Solid Conductors".
- [22] R. H. Fowler et L. Nordheim, *Proc. R. Soc. Lond. A* **119** (1928) 173. "Electron Emission in Intense Electric Fields".
- [23] G. de Keser, V. Bayot, B. Olbrechts et V. Wilmart, *Elec.* **2550** (2001). "Electronique organique".
- [24] K. C. Kao, *Academic Press* (2004) "Dielectric phenomena in solids".
- [25] Y. Zheng, L. Kunardi, C. Troadec, A.T.S. Wee et N. Chandrasekhar, *Appl. Surf. Sci.* **252** (2006) 4023. "Possible transition from space-charge-limited to injection-limited conduction in poly(3-hexylthiophene) thin films".
- [26] D. Chirvase, Z. Chiguvare, M. Knipper, J. Parisi, V. Dyakonov, et J. C. Hummelen, *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 3376. "Temperature dependent characteristics of poly(3hexylthiophene)-fullerene based heterojunction organic solar cells".
- [27] A. J. Campbell, D. D.C. Bradley et D. G. Lidzey, *Opt. Mater.* **9** (1998) 114. "Charge trapping in polymer diodes".
- [28] V. R. Nikitenko, A. Kadashkuk, R. Schmechel, H. von Seggern et Y. Korosko, *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 103702. "Effect of dispersive transport and partial filling on thermally stimulated current in conjugated polymers".
- [29] C. Renaud, C.H. Huang , C.W. Lee, P. Le Rendu et T.P. Nguyen, *Thin Solid Films* **516** (2008) 7209. "Study of trap state in polyfluorene based devices by using TSC technique".

- [30] T.P. Nguyen, *Physica Status Solidi A* **205** (2008) 162. “Defects in organic electronic devices”.
- [31] T. A. T. Cowell et J. Woods, *Br. J. Appl. Phys.* **18** (1967) 783. “The evaluation of thermally stimulated curves”.
- [32] D. V. Lang, *J. Appl. Phys.* **45** (1974) 3023. “Deep-level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors”.
- [33] V. I. Polyakov, N. M. Rossukanyi, A. I. Rukovishnikov, S. M. Pimenov, A. V. Karabutov et V. I. Konov, *J. Appl. Phys* **84** (1998) 2882. “Effects of post-growth treatment and coating with ultrathin metal layers on the band bending and field electron emission of diamond films”.
- [34] T.P. Nguyen, *Mat. Sci. Semicon. Proc.* **9** (2006) 198. “Defect analysis in organic semiconductors”.
- [35] C.-W. Lee, C. Renaud, C.-S. Hsu et T.-P. Nguyen, *Nanotechnology* **19** (2008) 455202. “Traps and performance of MEH-PPV/CdSe(ZnS) nanocomposite-based organic light-emitting diodes”.
- [36] C. H. Huang, C. W. Lee, C. S. Hsu, C. Renaud et T. P. Nguyen, *Thin Solid Films* **515** (2007) 7671. “Electro-optical properties of poly(1-(difluorophenyl)-2-(4-alkylcyclohexyl phenyl)acetylene) organic light-emitting diodes”.
- [37] T. P. Nguyen et C. Renaud, *Proc. of SPIE* **7213** (2009) 721314. “Interface effects on the defects state formation in organic devices”.
- [38] O. Gaudin, R. B. Jackman, T.P. Nguyen et P. Le rendu, *J. Appl. Phys* **90** (2001) 4196. “Determination of traps in poly(p-phenylene vinylene) light emitting diodes by charge-based deep level transient spectroscopy”.

- [39] T. P. Nguyen, C. Renaud, C. H. Huang, C. N. Lo, C. W. Lee et C. S. Hsu, *J. Mater. Sci. Mater. El.* **19** (2008) 92. “Effect of electrical operation on the defect states in organic semiconductors”.
- [40] C. Renaud et T. P. Nguyen, *J. Appl. Phys.* **106** (2009) 053707. “Study of trap states in polyspirobifluorene based devices: Influence of aging by electrical stress”.
- [41] C. R. McNeill et N. C. Greenham, *Appl. Phys. Lett* **93** (2008) 203310. “Charge transport dynamics of polymer solar cells under operating conditions: Influence of trap filling”.
- [42] A. Baumann, J. Lorrmann, C. Deibel et V. Dyakonov, *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 252104. "Bipolar charge transport in poly (3-hexyl thiophene)/methanofullerene blends: A ratio dependent study".
- [43] J. M. Montero, J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, E. M. Barera et H. J. Bolink, *org. Electron.* **10** (2009) 305. “Trap-limited mobility in space charge limited current in organic layers”.
- [44] J. Bisquert, *Phys. Rev. B* **77** (2008) 235203. “Beyond the quasistatic approximation: Impedance and capacitance of an exponential distribution of traps”.
- [45] Z. Chiguvare et V. Dyakonov, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 235207. “Trap-limited hole mobility in semiconducting poly(3-hexylthiophene)”.
- [46] J. Schafferhans, A. Baumann, C. Deibel et V. Dyakonov, *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 4. “Trap distribution and the impact of oxygen-induced traps on the charge transport in poly(3-hexylthiophene)”.
- [47] J. Nelson, *Phys. Rev. B* **67** (2003) 155209. “Diffusion-limited recombination in polymer-fullerene blends and its influence on photocurrent collection”.
- [48] V. Kazukauskas, M. Pranaitis, A. Arlauskas, M. Glatthaar et A. Hirsch, *Lithuanian Journal of Physics* **49** (2009) 305. “Carrier Traps as Transport States in Bulk-Heterojunction P3HT-PCBM Structures for Solar Photovoltaics”.

- [49] K. Kawano et C. Adachi, *Adv. Funct. Mater.* **19** (2009) 3934. “Evaluating carrier accumulation in degraded bulk heterojunction organic solar cells by a thermally stimulated current technique”.
- [50] J.H. Youn, Y.I. Lee, H.T. Moon, M.S. Ryu, J. Kim et J. Jang, *Curr. Appl. Phys.* **10** (2010) S525. “Trap energy level of P3HT:PCBM-71 bulk heterojunction solar cells with PICTS (photo-induced current transient spectroscopy)”.
- [51] J. Schafferhans, A. Baumann, A. Wagenpfahl, C. Deibel et V. Dyakonov, *Org. Electron.* **11** (2010) 1693. “Oxygen doping of P3HT:PCBM blends: Influence on trap states, charge carrier mobility and solar cell performance”.
- [52] K. Kawano, R. Pacios, D. Poplavskyy, J. Nelson, D. D.C. Bradley et J. R. Durrant, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* **90** (2006) 3520. “Degradation of organic solar cells due to air exposure”.
- [53] P. Yu, D. Mencaraglia, A. Darga, A. Migan, R. Rabdbeh, B. Ratier et A. Moliton, *Phys. Stat. sol. C* **7** (2010) 1000. “Investigation of electric charge transport in conjugated polymer P3HT:PCBM solar cell with temperature dependent current and capacitance measurements”.
- [54] P. Kumar, S. C. Jain, V. Kumar, S. Chand et R. P. Tandon, *J. Appl. Phys.* **105** (2009) 104507. “A model for the J - V characteristics of P3HT:PCBM solar cells”.
- [55] E. Voroshazi, B. Verreet, Tom Aernouts et P. Heremans, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* **95** (2010) 1303. “Long-term operational lifetime and degradation analysis of P3HT:PCBM photovoltaic cells”.

Caractérisation des matériaux

III.1 Mise en œuvre des dispositifs

III.1.1 Élaboration de films P3HT:PCBM

Le but est la fabrication de films de P3HT seul et de films P3HT:PCBM en changeant différents paramètres (concentration, solvant, exposition des films...) afin de comparer les différentes morphologies ainsi que d'évaluer la dégradation des films dans le but de déterminer les meilleurs paramètres de mise en œuvre. Toutes les solutions et les couches minces ont été préparées dans des conditions strictement contrôlées, à température ambiante afin de réaliser des comparaisons fiables. Pour commencer notre étude nous avons tout d'abord comparé deux P3HT issus de différents fournisseurs mais rapidement le choix du polymère a été fait avec le polymère que nous nommerons BA02 pour toute la suite de notre étude:

Poly(3-hexylthiophene) régiorégulier Rieke Metals-BASF (P3HT-rr) (BA02)

Pureté	Inconnue
Masse moléculaire	Mn < 50k
Régiorégularité	>98%

Le PCBM provient des laboratoires American Dye Source et possède les caractéristiques suivantes :

{6}-1-(3-(methoxycarbonyl)propyl)-{5}-1-phenyl-[6,6]-C61 ([C61]-PCBM) ADS01

Pureté	>99,5%
Solubilité	35g/L

Après avoir été synthétisé par les méthodes chimiques de mise en œuvre, les polymères et dérivés de fullerènes sont récupérés sous forme de poudre. Cependant cette poudre peut encore présenter des traces d'impuretés, notamment d'oxygène et nécessite donc un séchage en étuve pendant plusieurs heures. Afin de réaliser la caractérisation du P3HT ainsi que du mélange P3HT:PCBM il est nécessaire de déposer le produit par voie humide sur différents substrats. Les poudres sont généralement dissoutes dans un solvant (chlorobenzène, toluène, chloroforme...). Deux techniques vont ensuite être utilisées afin de déposer les couches. La première est le dépôt par "tournette" ou "spin-coating" qui permet de caractériser

le matériau par spectrométrie de photoélectrons X (XPS), spectroscopie d'absorption et spectroscopie de photoluminescence. Pour cette technique de dépôt, les couches sont généralement déposées sur des substrats de verre, sauf pour les mesures XPS ou les couches polymères sont déposées sur des substrats métalliques. L'utilisation de la tournette pour le dépôt des couches organiques permet de contrôler l'épaisseur de la couche en optimisant les paramètres de dépôt. Tous les substrats sont rigoureusement nettoyés selon la procédure expliquée dans le paragraphe suivant afin d'éliminer toutes traces d'impuretés. Un séchage sous flux d'azote permet de supprimer toute éventuelle trace d'eau. Les films ont été déposés en utilisant une vitesse de 1500 tours/min avec une accélération de 500 tours/min². La durée de rotation est de 30 s. Après séchage, les films ont été recuits pendant 20 mn sous vide afin d'améliorer l'organisation de la couche. Cependant cette technique ne semble pas adaptée pour une production à grande échelle comparée à d'autres techniques telle que la technique "roll to roll" que nous avons abordée lors du premier chapitre. De plus il y a une forte perte de matière lors du dépôt à la tournette (éjection de solution sur les bords) et donc un gaspillage de matière non négligeable compte tenu du prix d'achat des polymères. La seconde technique est appelée dépôt par "casting" et qui va permettre de faire des analyses par spectrométrie FTIR ainsi que par spectrométrie Raman. Pour cette technique, les films seront déposés sur des substrats de KBr. L'évaporation du solvant est alors effectuée sous un flux d'azote durant une nuit. Si le dépôt a été effectué correctement, cette technique permet d'obtenir une surface uniforme. L'épaisseur des films obtenus est de ~100 nm pour les films déposés à la tournette et environ 400 nm pour les films évaporés sous atmosphère contrôlée. Enfin, quatre ratios différents vont être utilisés pour mettre en œuvre les mélanges P3HT:PCBM (1 :0,6 ; 1 :0,8 ; 1 :1 et 1 :1,2), les résultats seront discutés dans la partie III.3.

III.1.2 Fabrication des cellules solaires organiques

Afin d'évaluer les performances photovoltaïques de nos matériaux et justifier le choix de nos paramètres de mise en œuvre de la couche active, nous avons réalisé des cellules « complètes » que nous avons ensuite testées lors des mesures des caractéristiques courant-tension. Ces dispositifs ont aussi été utilisés pour les mesures de pièges dont nous détaillerons les résultats dans le chapitre 4. L'élaboration de ces dispositifs se fait en six étapes :

1) Gravure d'ITO

La gravure d'ITO consiste à masquer une partie de la matière que l'on veut garder afin d'assurer la collecte des trous dans le dispositif (figure III-1). Cette première étape a donc pour objectif de créer un bon contact avec la cathode tout en diminuant les chances de créer un court-circuit entre l'anode et la cathode. Après avoir apposé le scotch et le vernis sur l'échantillon pour préserver les parties d'ITO à conserver, la lame est plongée dans de l'acide chlorhydrique pendant 2mn.

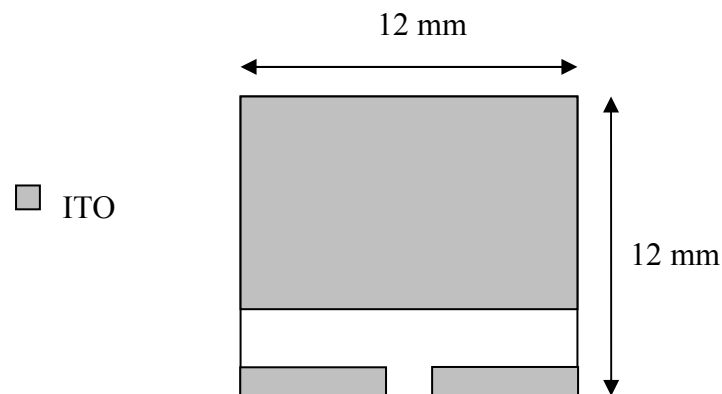


Figure III-1 : Schéma descriptif du substrat obtenu après la gravure d'ITO

2) Nettoyage des lames

Les substrats d'ITO sont nettoyés en trois fois dans un bain à ultrasons à l'aide de différents produits : 10 mn dans un bain d'acétone puis 10 mn dans un bain d'éthanol; et enfin 10 mn dans un bain d'isopropanol suivi d'un rinçage à l'eau distillée. Un dernier nettoyage avant le dépôt du PEDOT:PSS est effectué avec un nettoyeur UV-ozone pendant 10 mn.

3) Dépôt du PEDOT:PSS

La solution de PEDOT:PSS est préalablement passée une dizaine de minutes aux ultrasons afin d'homogénéiser la solution. On dépose le PEDOT:PSS à la tournette afin d'obtenir un film transparent ayant une épaisseur approximative de 30 nm. Les paramètres de la tournette pour obtenir l'épaisseur désirée sont une vitesse de 6000 tours par minute avec une accélération de 5000 tr/min^2 . La durée de rotation est de 50 s. Afin d'éliminer les traces éventuelles de solvant, l'échantillon est placé durant 30 mn dans un four à 100°C.

4) Dépôt de la couches active

Les poudres de P3HT et de PCBM sont dissoutes dans le solvant en fonction des concentrations désirées. La couche active est déposée afin d'obtenir une épaisseur approximative de 150 nm en déposant 45 μL de solution.

5) Évaporation de la cathode

Pour chaque série, les échantillons sont déposés sur un masque afin d'évaporer deux cathodes par échantillon. Une pompe primaire relayée par une pompe secondaire permet d'obtenir un vide de l'ordre de 10^{-7} mbar. L'évaporation se fait ensuite en incrémentant progressivement le courant par pas de 0,2 A entre 0,6A et 3A. Lorsque l'on a observé un dépôt d'aluminium sur les parois, on ouvre le cache qui protège la cellule, on laisse quelques instants puis on arrête le courant et enfin on casse le vide pour récupérer les échantillons.

6) Encapsulation

Les dispositifs sont encapsulés de manière à limiter la dégradation prématurée des dispositifs en créant une couche barrière entre la couche active et le milieu extérieur. On utilise une résine époxy de la marque Ossila E131 afin de sceller le dispositif au dessous de la cathode. Un substrat de verre est apposé de la manière suivante pour l'encapsulation (figure III-2) [1] :

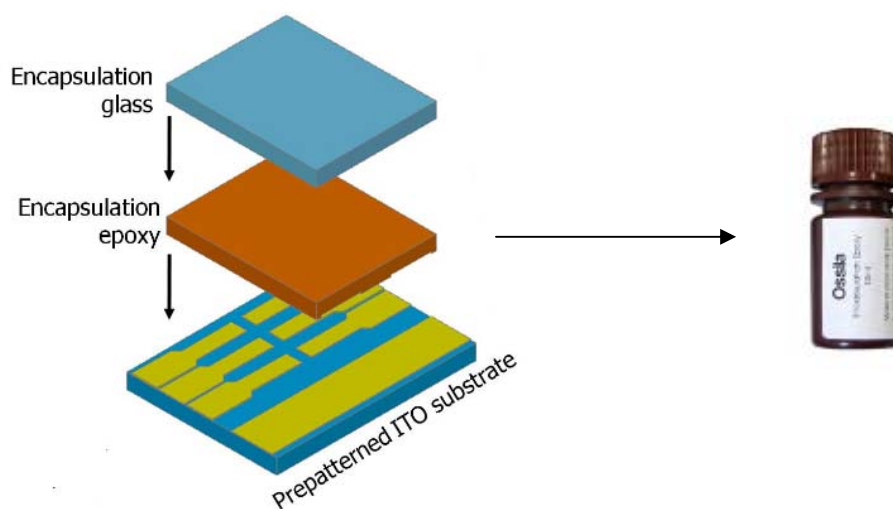


Figure III-2 : Schéma d'encapsulation des substrats

On dépose une goutte sur notre substrat puis on dépose la lame de verre préalablement nettoyée aux ultrasons. La résine est séchée en la mettant sous une lumière UV durant 3mn. Cette technique à été testée avec succès par le fournisseur de ce produit sur des dispositifs organiques de type OLED sans risque d'endommagement de la couche active.

III.1.3 Propriétés physico-chimiques du P3HT

Spectroscopie d'absorption

A l'aide du principe d'absorbance A donné par la relation de Beer-Lambert ($A = \log \frac{I_0}{I}$) avec I_0 l'intensité du rayon incident et I l'intensité résultante après avoir traversé le polymère, on caractérise la molécule de P3HT par son spectre d'absorption.

Ces mesures ont été effectuées sur les films P3HT déposés sur des substrats de verre. Le spectre révèle trois pics situés à 524, 557 et 604 nm (figure III-3) attribués à la transition $\pi-\pi^*$, cette structure est attribuée à l'absorption inter-chaînes [2-3] comme répertorié dans le tableau III-1. Le maximum d'absorption est situé au niveau du pic 2 de la figure III-3

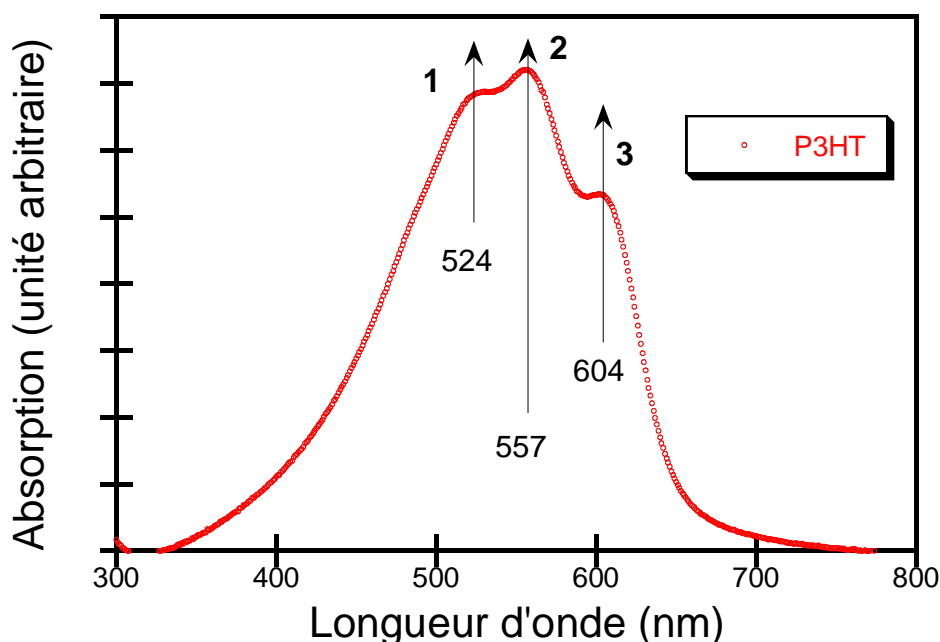


Figure III-3 : Spectre d'absorption du P3HT de type BA02

Longueurs d'ondes	Attributions
524	Transition π - π^*
557	Transition π - π^*
604	Transition π - π^*

Tableau III-1 : Attribution des différents pics du spectre d'absorption du P3HT

L'allure de la courbe est en accord avec la littérature, cependant quelques différences existent concernant la valeur de la position des pics 1 2 et 3 que nous avons répertoriés (tableau III-2), en particulier pour la publication de Shrotriya et al. Ces différences peuvent être attribuées à la longueur de conjugaison du polymère pour différents types de P3HT.

Pic	Résultats expérimentaux	Huang et al. [2]	Shrotriya et al. [3]
1	524 nm	520 nm	493 nm
2	557 nm	552 nm	517 nm
3	604 nm	602 nm	572 nm

Tableau III-2 : Comparaison de nos spectres avec la littérature

L'absorption du P3HT est un paramètre fondamental à maîtriser pour réussir à améliorer les performances globales des cellules solaires organiques. Après analyses des valeurs du tableau III-2 nous avons relevé des variations dans les différentes positions des pics du P3HT. On peut tout d'abord imputer ces variations à l'utilisation de polymères ne provenant pas de la même source pour chaque utilisateur, ce qui peut provoquer un décalage dans la position des pics mais ne modifie pas l'allure générale des courbes. De plus, on peut aussi expliquer ces décalages par les différentes techniques de mesures d'absorption employées par les expérimentateurs. La combinaison de ces deux facteurs semble donc suffisante pour observer des décalages lors de la comparaison des courbes d'absorption des différents travaux.

Enfin, comme nous l'avons évoqué précédemment la qualité du polymère ainsi que la qualité du dépôt vont avoir un impact sur les qualités d'absorption de la couche active. Nous allons dans la suite de ce chapitre nous intéresser plus particulièrement à l'absorption du mélange P3HT:PCBM afin de mieux comprendre comment la morphologie de la couche active que nous allons pouvoir modifier, va avoir une influence sur l'absorption du mélange.

Spectroscopie Raman

On utilise la spectroscopie Raman afin de déterminer la structure moléculaire de la couche de P3HT grâce à l'analyse des émissions dues à la vibration des liaisons chimiques lors d'une irradiation laser. Nous avons appliqué cette méthode non destructive à des films de P3HT déposés par casting sur des pastilles de KBr à l'aide d'un spectrophotomètre BRUKER de type RFS 100. Le nombre de scans a été réglé à 200 pour une puissance du laser de 200 mW. Les résultats présentés ici sont donnés pour des films P3HT après leur fabrication. Les différents pics relevés sur la figure III-4 sont en accord avec la littérature [4]

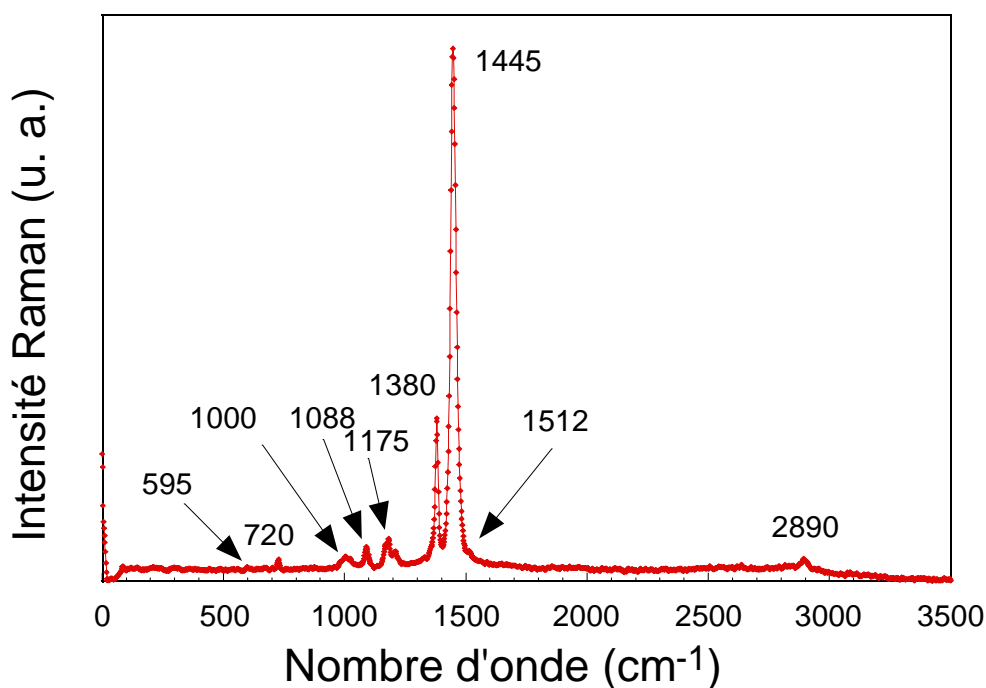


Figure III-4 : Spectre Raman d'un film de P3HT (BA02)

A partir du spectre Raman enregistré pour le P3HT, les différentes attributions de chaque groupe fonctionnel ont été répertoriées dans le tableau III-3. L'étude des différentes déformations et des différents étirements de la molécule de P3HT nous permet attribuer chaque pic aux différents groupements présents dans le polymère [4].

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attributions
595	Déformation du thiophène dans le plan
678	Déformation symétrique (Bending) C α -S-C α du thiophène
720	Déformation antisymétrique (Bending) C α -S-C α du thiophène
873	Déformation C-H hors du plan
1000	Etirement C β -C _{alkyl}
1380	Etirement C-C du thiophène
1445	Etirement C=C du thiophène
1512	Etirement antisymétrique C=C
2890	Etirement antisymétrique C-H

Tableau III-3 : Attributions des différents pics enregistrés sur le spectre Raman du P3HT [4]

On remarque que les pics les plus intenses sont répertoriés à 1380 et 1445 cm⁻¹. Ces bandes correspondent aux étirements C-C et C=C du thiophène et indique une forte présence de ces groupements présents dans le squelette du polymère régiorégulier. La partie suivante permettra d'identifier l'apparition ou la suppression de nouveaux groupements lors de la dégradation et le vieillissement du P3HT.

III.2 Effets de la dégradation et du vieillissement

Ces expériences menées lors d'une étude de dégradation des films P3HT tentent d'expliquer la rapidité avec laquelle ces dispositifs perdent leurs capacités d'absorption et de photoluminescence, ce qui indique par conséquent une perte d'efficacité lors de l'utilisation du P3HT dans un dispositif photovoltaïque organique. En modifiant le type de vieillissement des films nous pouvons identifier les différentes causes physico-chimiques des transformations subies sur la chaîne P3HT. Une étude XPS permet de quantifier les éléments qui apparaissent ou disparaissent lors du vieillissement des films

III.2.1 Spectroscopie d'absorption

Les résultats des figures III-5 et III-6 montrent l'évolution du pic d'absorption mesuré sur des couches minces de P3HT. Ces mesures ont été effectuées tous les 7 jours pendant un mois à partir du jour de fabrication des échantillons. Les évolutions des courbes sont données pour deux échantillons ayant été conservés dans deux types de conditionnement différents. Le premier échantillon a été conservé à l'air et à la lumière tandis que le second a été conservé sous vide et dans l'obscurité (figure III-5 et III-6).

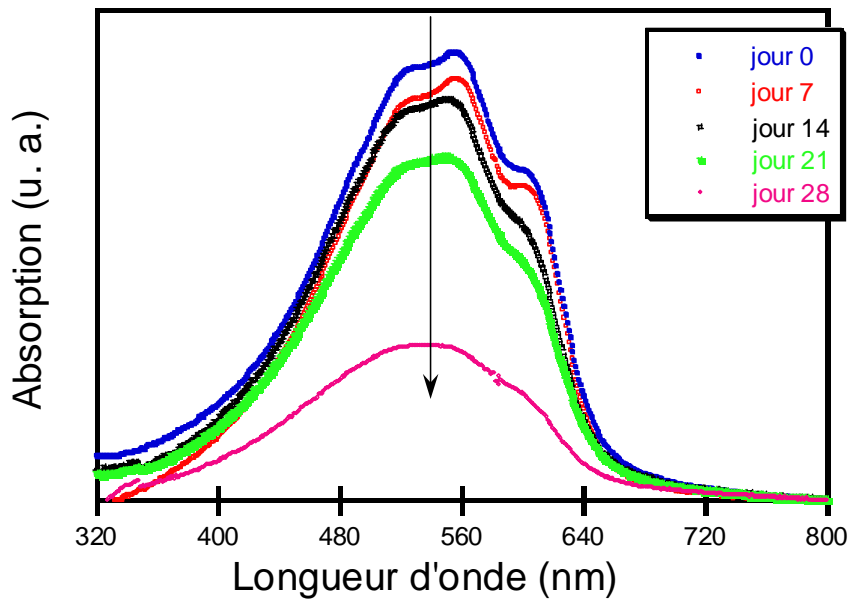


Figure III-5 : Evolution de l'absorption pour un substrat exposé à l'air et à la lumière en fonction du temps d'exposition

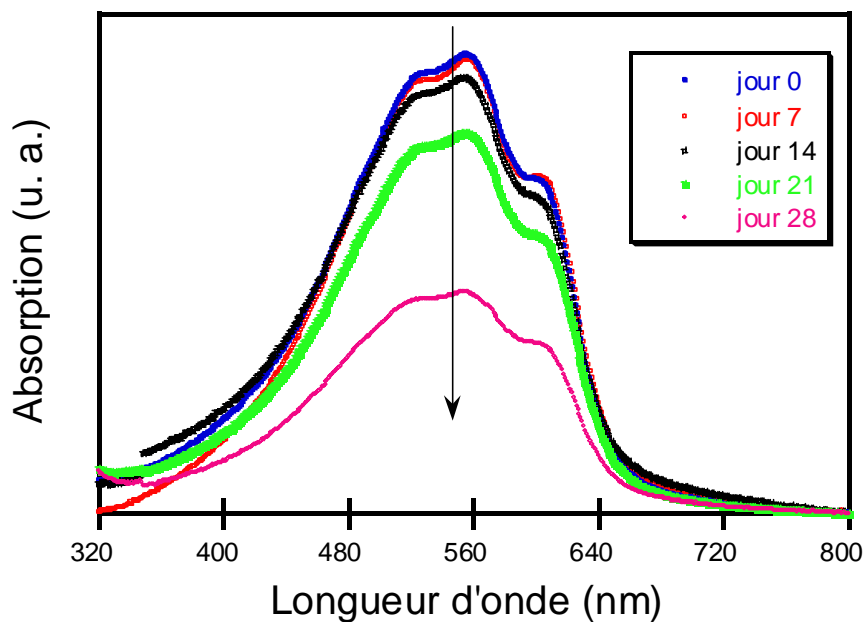


Figure III-6 : Evolution de l'absorption pour un substrat conservé sous vide et dans l'obscurité lumière en fonction du temps d'exposition

Comme lors de résultats de caractérisation du P3HT, on observe trois pics de longueurs d'onde respectives 524, 557 et 604 nm. Ces pics sont attribués aux transitions π -

π^* . La décroissance du pic d'absorption au cours du temps est plus rapide pour l'échantillon stocké à l'air et à la lumière tandis qu'elle est quasiment stable pendant la première semaine pour l'autre échantillon. Cependant l'échantillon stocké sous vide et dans l'obscurité se détériore aussi par la suite mais possède un pic d'absorption qui se révèle être plus élevé au bout d'un mois d'exposition. Afin d'évaluer cette dégradation au cours du temps la figure III-7 nous donne le tracé de l'intensité max du pic en fonction du temps ($I=f(t)$).

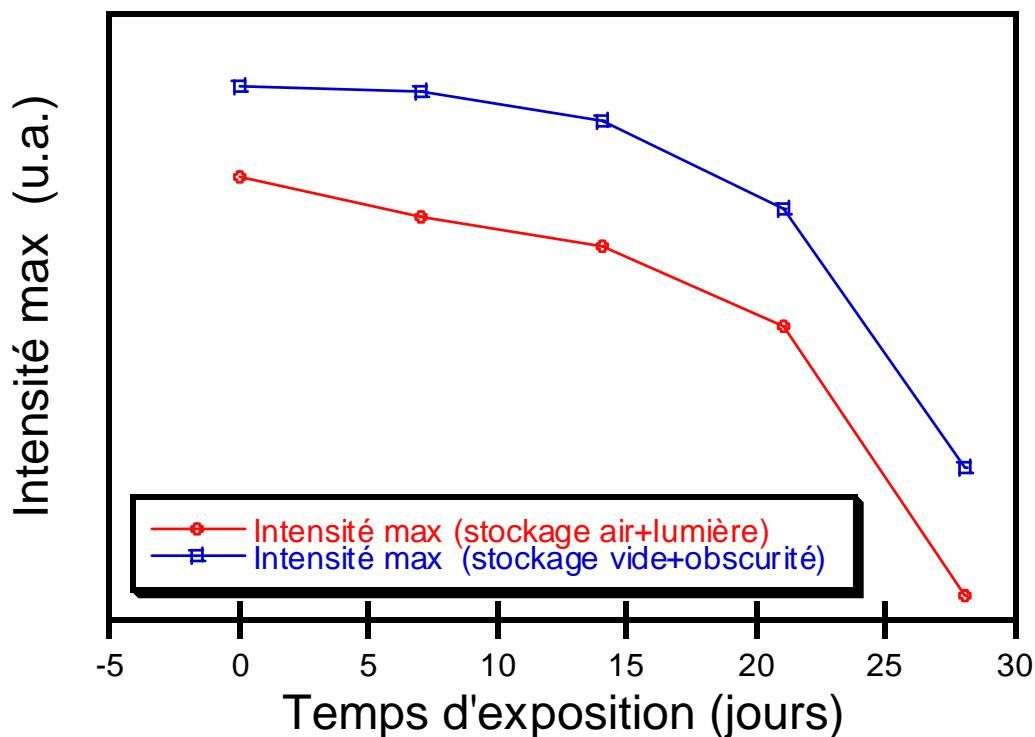


Figure III-7 : Courbe de l'intensité max du pic d'absorption en fonction du temps d'exposition et des conditions de stockage

Tout d'abord on remarque que l'intensité maximum d'absorption est globalement plus forte quelque soit le temps d'exposition pour un échantillon stocké sous vide et dans l'obscurité. Cette évolution indique aussi une dégradation moins rapide dans les quinze premiers jours d'exposition pour ce même échantillon même si cette dégradation est accélérée après vingt jours d'exposition quelles que soient les conditions de stockage. Les études spectroscopiques suivantes permettent d'approfondir les différents mécanismes de dégradation.

III.2.2 Spectroscopie Infrarouge

Nous avons comparé grâce à des mesures de spectroscopie infra rouge l'évolution du spectre de deux échantillons, l'un stocké à l'air et à la lumière et l'autre stocké sous vide et dans l'obscurité. Nous présentons ici les résultats des mesures effectuées 6 heures après la fabrication de l'échantillon puis 30 jours après sa fabrication (figure III-8 et figure III-9) en fonction de l'exposition.

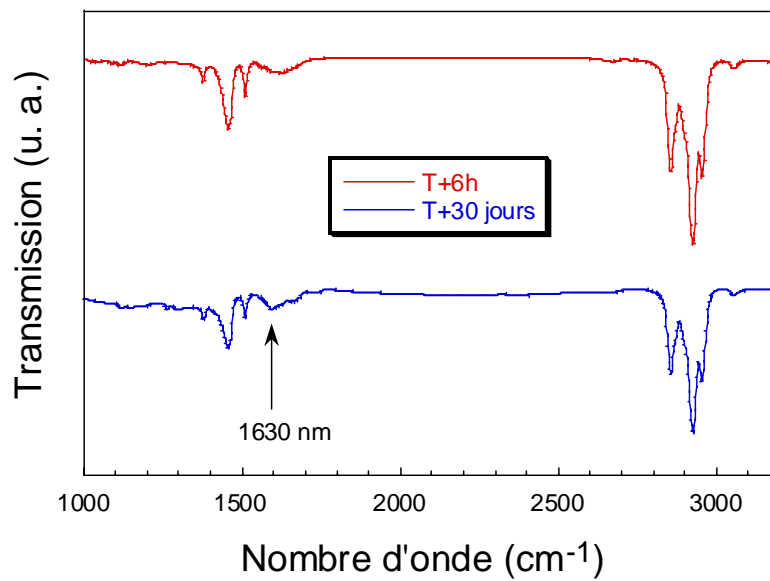


Figure III-8: Evolution du spectre infrarouge pour un substrat exposé à l'air et à la lumière

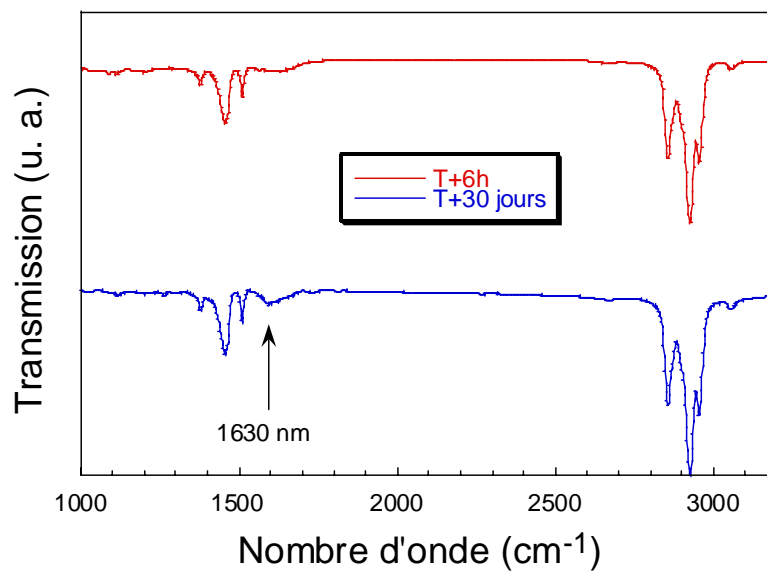


Figure III-9 : Evolution du spectre infrarouge pour un substrat conservé sous vide et dans l'obscurité

Il a été rapporté dans de précédents travaux la présence d'une bande située aux alentours de 819 cm^{-1} et associée à la déformation C-H dans le plan. Cette bande est ensuite accompagnée d'un épaulement aux alentours de 835 cm^{-1} de plus en plus intense en fonction de l'augmentation du ratio de PCBM mais qui selon Shotriya et al. n'est pas issue du PCBM mais serait due au transfert de charges qui se passe entre les atomes de sulfure [3]. Le tableau III-4 ci-dessous attribue les différentes bandes des spectres infrarouges que nous avons enregistrés pour un dispositif non dégradé.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attributions
819	Déformation dans le plan =C-H
1377	Déformation symétrique CH ₃
1452	Déformation antisymétrique CH ₃
1511	Elongation C=C
2854	Vibration symétrique CH ₂
2925	Vibration antisymétrique CH ₂
2954	Vibration antisymétrique CH ₃
3057	Vibration d'élongation =C-H

Tableau III-4 : Attribution des différents pics des spectres FT-IR

Ce tableau ne répertorie pas la bande située aux alentours de 1630 cm^{-1} . Or, on observe une variation dans l'intensité de la raie située aux alentours de 1630 cm^{-1} . Cette variation est caractéristique du phénomène d'oxydation subi par le film de P3HT (élongation de C=C). Les mesures effectuées après une exposition plus longue nous montrent une augmentation modérée de l'intensité de la bande à 1630 cm^{-1} . On peut remarquer que cette bande augmente très vite pour l'échantillon exposé à l'air et à la lumière. Il est important de noter que cette bande est apparue très rapidement au bout de 6h pour un échantillon stocké à l'air et à la lumière mais ne doit normalement pas exister si l'échantillon a été élaboré dans de bonnes conditions.

III.2.3 Photoluminescence

Afin de compléter les mesures d'absorption et de spectroscopie infrarouge nous avons appuyé ces résultats avec les mesures de photoluminescence. L'évolution du pic de

photoluminescence est observée lors des mesures effectuées sur des couches minces de P3HT 14 jours après la fabrication (figure III-10) ainsi que 30 jours après la fabrication (figure III-11). Les mesures de photoluminescence ont été effectuées entre 400 et 850 nm pour une excitation à 450 nm. Les résultats obtenus nous montrent l'existence d'un pic situé aux alentours de 695nm pour chacun des cas d'exposition.

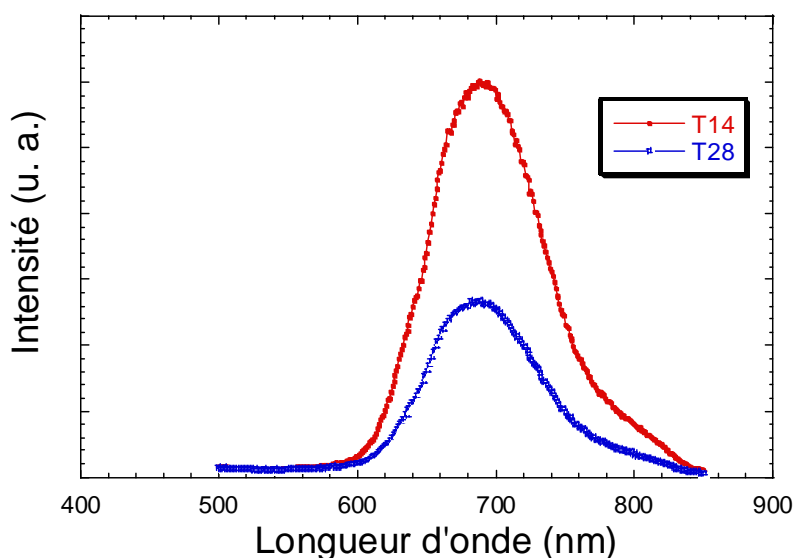


Figure III-10 : Evolution du spectre de photoluminescence pour un substrat exposé à l'air et à la lumière

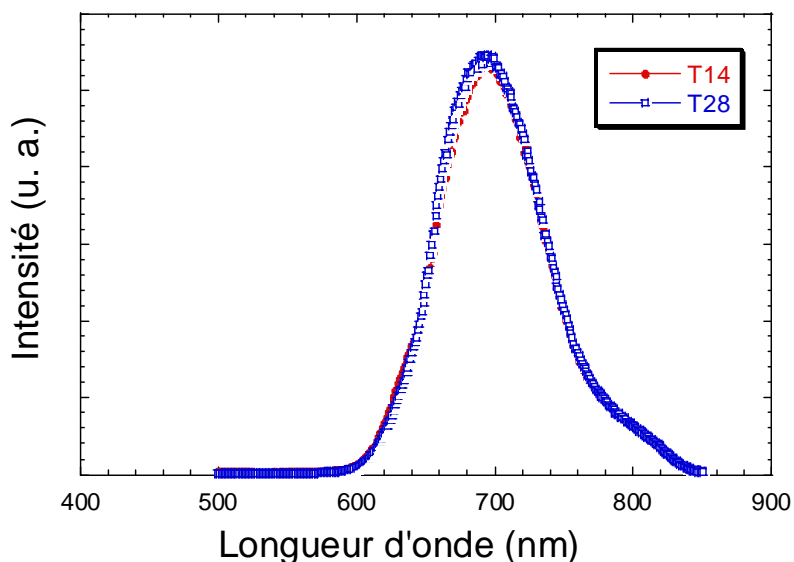
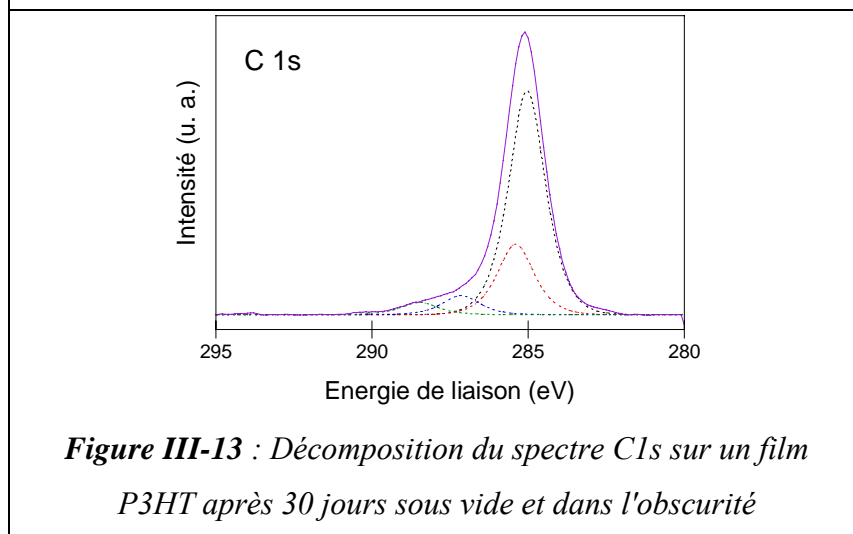
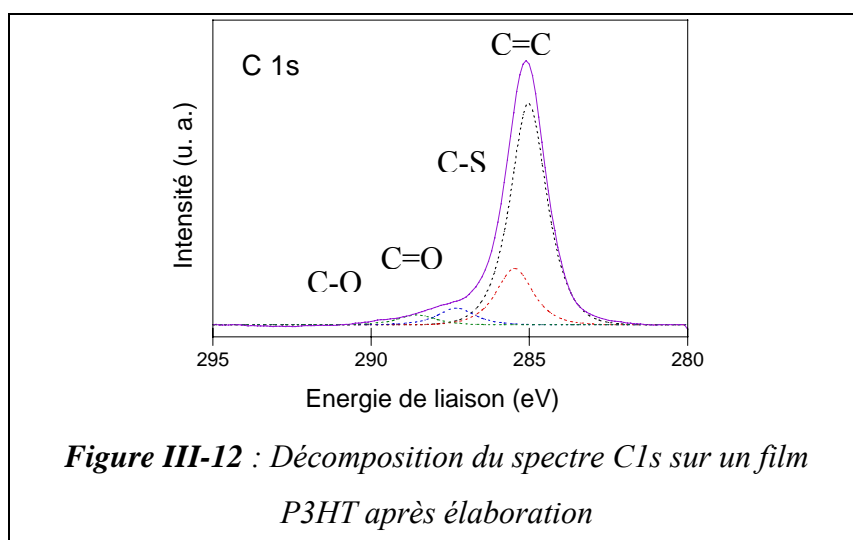


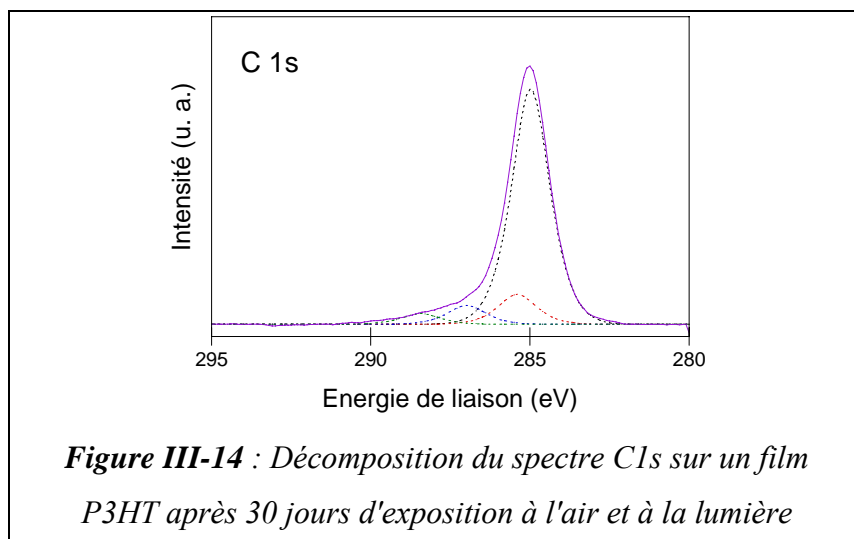
Figure III-11 : Evolution du spectre de photoluminescence pour un substrat conservé sous vide et dans l'obscurité

On observe une forte décroissance de l'intensité du pic pour l'échantillon stocké à l'air et la lumière tandis qu'aucune modification n'est observée pour l'échantillon stocké sous vide et dans l'obscurité. Aucun déplacement du pic de photoluminescence n'a été observé lors de ces mesures. Ces résultats indiquent donc comme attendu que l'exposition des échantillons à l'air et à la lumière a un impact important sur la photoluminescence. Cette exposition provoque l'oxydation et/ou la photo-oxydation du P3HT qui se traduit sur les spectres par un phénomène d'extinction (quenching). Dans la partie III.3 nous nous intéresserons plus en détail à la photoluminescence, notamment grâce à la décomposition des spectres faites lors de mesures pour le mélange P3HT:PCBM.

III.2.4 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Les figures III-12 à III-14 nous montrent tout d'abord l'évolution de l'élément C1s en fonction du conditionnement de l'échantillon.



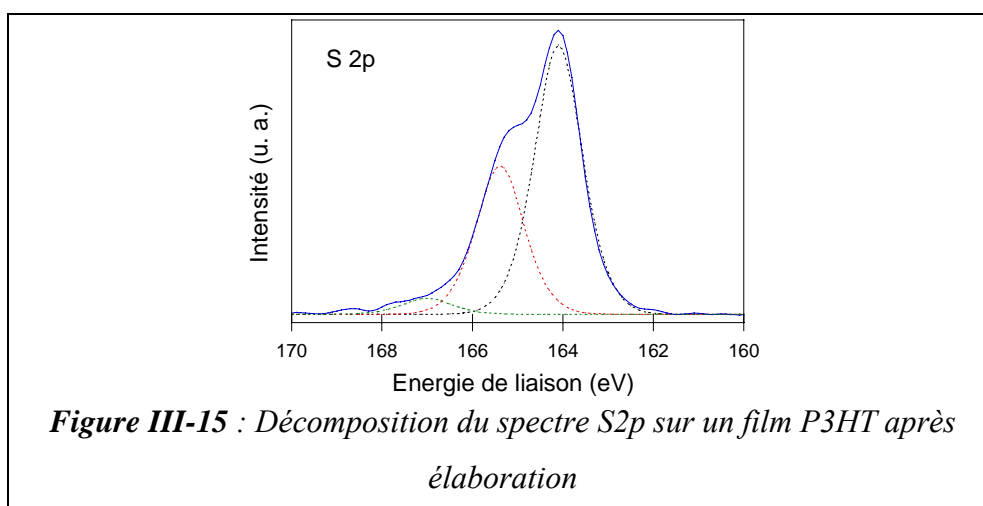


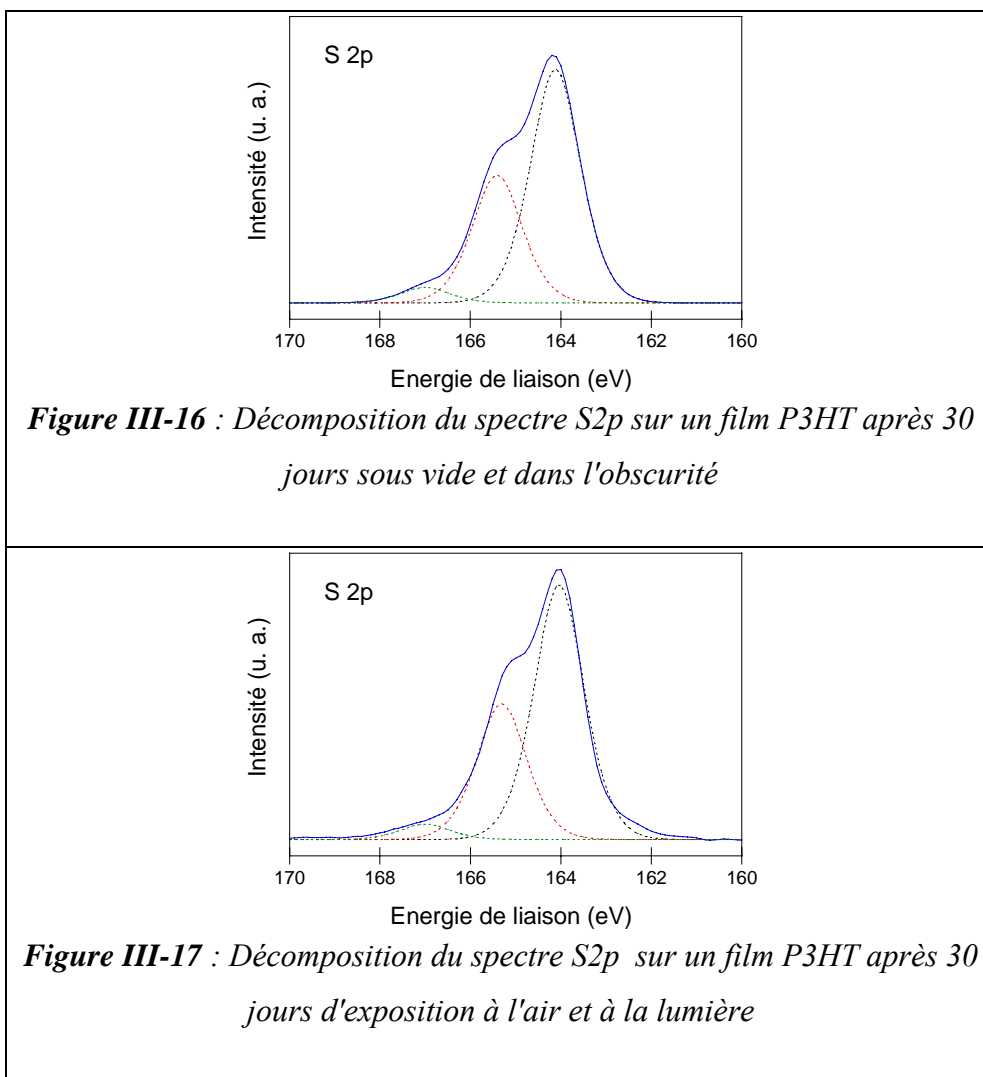
La décomposition du spectre de l'élément C1s est faite afin de déterminer les différents types de liaisons qui se raccrochent à l'élément carbone. Nous observons une forte prédominance de la liaison C=C. Nous comparons ensuite le déplacement du pic entre le temps T0 et T+4 semaines dans le tableau III-5 ci-dessous.

Stockage	Position Pic1 (eV)	
	T0	T+4semaines
Air+lumière	285,1	Idem
Vide+obscurité	285,1	Idem

Tableau III-5 : Récapitulatif des positions des pics pour C1s

Nous effectuons ensuite les mêmes observations pour l'élément S2p dans les figures III-15 à III-17. Ces décompositions sont effectuées en deux pics principaux, les déplacements sont récapitulés dans le tableau III-6.





Stockage	Position Pic1 (eV)		Position Pic2 (eV)	
	T0	T+4semaines	T0	T+4semaines
Air+lumière	165,1	Idem	164,1	Idem
Vide+obscurité	165,1	Idem	164,1	Idem

Tableau III-6: Récapitulatif des positions des pics pour Sp2

Enfin une décomposition du spectre XPS est effectuée pour le pic attribué à l'élément O1s (figures III-18 à III-20). Ainsi nous pouvons suivre l'évolution des composantes et ainsi discuter sur la dégradation des échantillons. Le récapitulatif du décalage des pics est rapporté dans le tableau III-7.

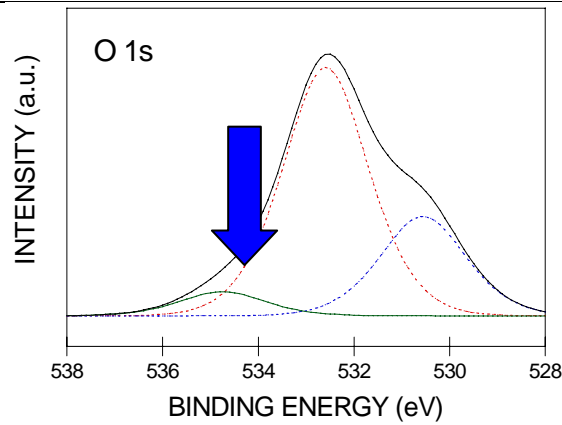


Figure III-18 : Décomposition du spectre O1s sur un film P3HT après élaboration

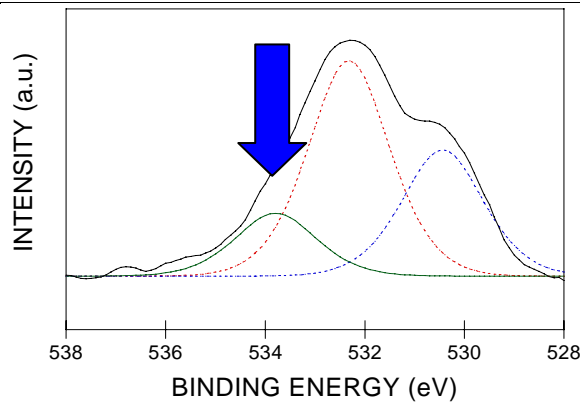


Figure III-19 : Décomposition du spectre O1s sur un film P3HT après 30 jours sous vide et dans l'obscurité

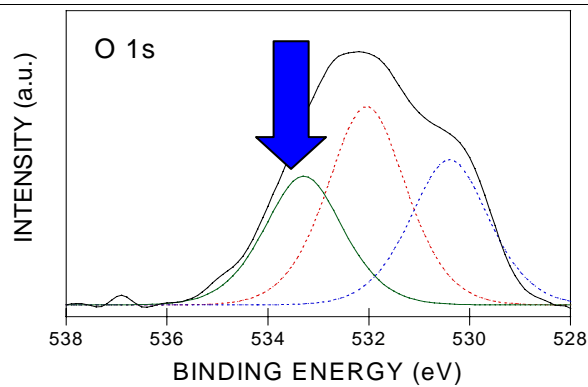


Figure III-20 : Décomposition du spectre O1s sur un film P3HT après 30 jours d'exposition à l'air et à la lumière

Stockage	Position Pic1 (eV)		Position Pic2 (eV)	
	T0	T+4semaines	T0	T+4semaines
Air+lumière	532,6	532,2	530,1	530,5
Vide+obscurité	532,3	532,1	529,9	530,3

Tableau III-7 : Récapitulatif des positions des pics pour O1s

Les tests réalisés grâce à la spectrométrie de photoélectrons X (XPS) ont permis de quantifier les éléments en présence dans les films P3HT. Les mesures effectuées à quatre semaines d'intervalle ont montré une évolution plus significative des pourcentages en oxygène pour les cellules exposées à l'air ; la plus forte augmentation étant observée pour le film stocké à l'air et en présence de lumière. Ainsi on observe un changement de l'allure du spectre correspondant à l'énergie des atomes d'oxygène. L'étude approfondie de tous ces spectres va nous permettre de comprendre ces variations.

En résumé, aucun décalage de pic n'est observé pour le carbone avec un pic centré aux alentours de 285 eV. La seule modification que nous pouvons noter est la diminution de l'intensité du pic entre l'échantillon à T₀ et l'échantillon à T₊₄ semaines. Nous pouvons faire la même remarque pour le soufre avec deux pics situés aux alentours de 165,1 eV et 164,1 eV. Ces deux pics présentent peu d'évolution en 4 semaines avec néanmoins une faible diminution de l'intensité des pics. Les modifications principales sont observées pour l'oxygène avec un premier pic qui présente un décalage vers la droite de 0,3 eV (air+lumière) et 0,2 eV (vide+obscurité). Le second est plus difficile à exploiter mais semble créer un décalage vers la gauche de 0,4 eV (air+lumière) et 0,4 eV (vide+obscurité). On observe dans tous les cas une nette diminution de l'intensité du pic 1 entre t₀ et T₊₄ semaines. Cependant le pic 2 présente une diminution d'intensité beaucoup plus faible voir même une augmentation pour les cas air+lumière.

Les résultats que nous avons obtenus ont déjà été rapportés dans la littérature lors de l'étude de films P3HT [5-6]. Les mêmes positions de chaque orbitales atomiques du carbone (C1s), du soufre (S2p et S2s) ainsi que pour l'oxygène (O1s) ont été mesurées et reportées dans les tables. La photo-oxydation est liée à la formation d'espèces du type C=O et C-O et –O-H. Ce mécanisme de dégradation est expliqué dans la figure III-21.

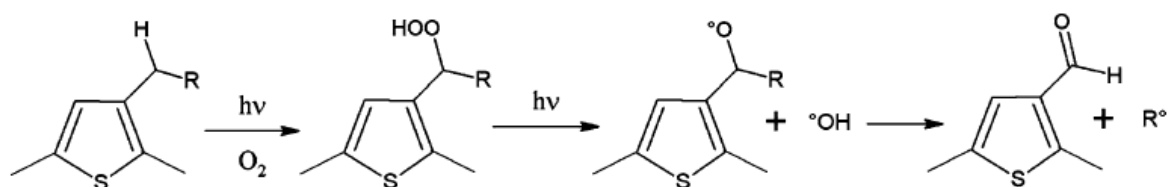


Figure III-21 : Mécanismes de photo-oxydation de la chaîne alkyl du P3HT [7]

En conclusion ces différentes mesures que nous avons effectuées nous permettent de déduire que la dégradation des films de P3HT est provoquée par la photo-oxydation, accentuée par la diffusion de l'oxygène ou de l'eau en contact avec le film. Les résultats des études complémentaires par les différentes spectroscopies exposées dans cette partie indiquent clairement une dégradation plus rapide des films exposés à l'air ainsi qu'à une source de lumière. En effet l'apparition au bout de 6 h de la bande située à 1630 nm en spectroscopie infra rouge indique une oxydation rapide du film de P3HT exposé à l'air et à la lumière. Ceci est confirmé par la diminution de l'absorption au cours du temps qui est moins rapide pour les échantillons stockés sous vide et à l'obscurité. Enfin, les résultats de photoluminescence indiquent que le stockage à l'air et à la lumière diminue fortement l'intensité du pic tandis qu'il reste quasiment inchangé pour un échantillon stocké sous vide et dans l'obscurité.

III.3 Caractérisation du mélange P3HT:PCBM

III.3.1 Propriétés physico-chimiques du mélange P3HT:PCBM

Le mélange P3HT:PCBM possède des propriétés physico-chimiques remarquables que nous avons mises en évidence dans cette partie rapportant la caractérisation du mélange P3HT:PCBM.

Spectroscopie d'absorption

Les spectres d'absorption des couches minces P3HT:PCBM pour des ratios différents (1:0,6; 1:0,8, 1:1 et 1:1,2) sont représentés dans la figure III-22.

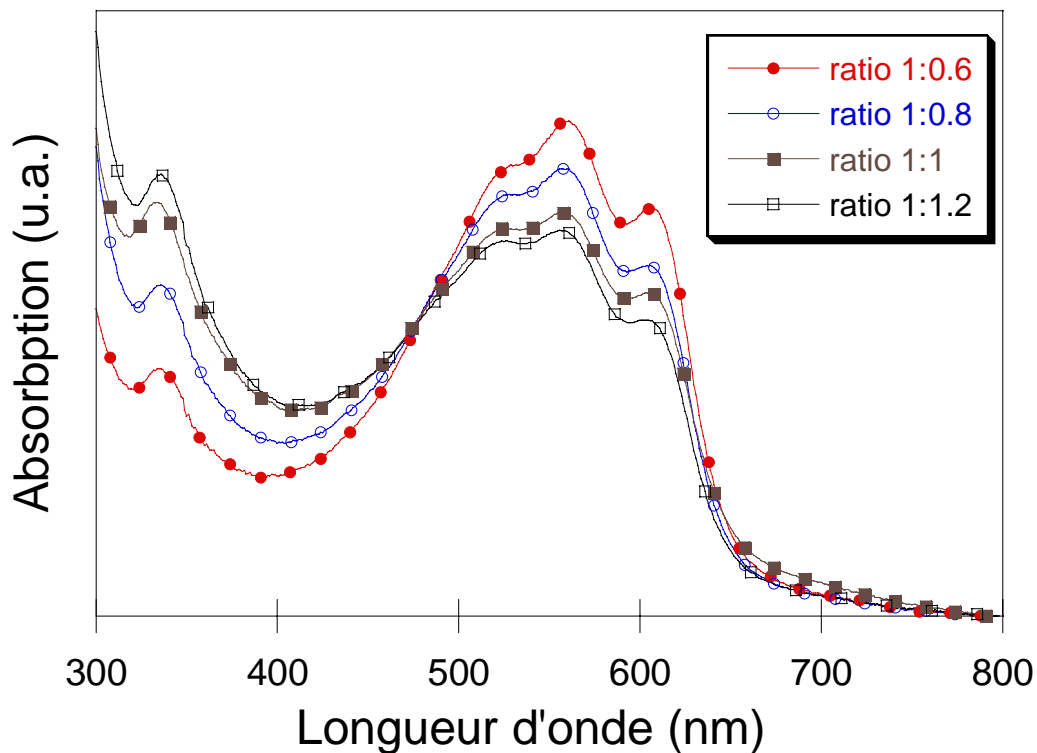


Figure III-22: Spectre d'absorption de films P3HT:PCBM pour différents ratios

Comme pour le P3HT seul, on peut distinguer trois bandes centrées à 530, 550 et 605 nm, qui sont affectées à la transition $\pi-\pi^*$ [8]. Dans la région de longueur d'onde inférieure à 400 nm, une seule bande centrée à 340 nm est observée. Son intensité augmente avec une concentration croissante en PCBM, ce qui indique que la bande est liée à l'absorption de PCBM. La partie du spectre comprise dans la gamme 400-700 nm est liée au polymère et l'intensité diminue avec l'augmentation de la concentration en PCBM.

Nous notons que la forme ainsi que la position des maxima de chaque bande ne changent pas avec la concentration en PCBM. Ce résultat contredit plusieurs investigations [9-10], qui ont signalé un élargissement des spectres d'absorption ainsi qu'un décalage vers la région infrarouge du pic, indiquant la présence de défauts de conformation dans les films. La différence de coefficient d'absorption des mélanges affecte la capacité de l'échantillon à capter de la lumière, et donc les performances des cellules. Dans les spectres d'absorption affichés dans la figure III-22, les films de différentes compositions possèdent des intensités d'absorption différentes en fonction de la longueur d'onde. Dans ces films, une diminution de l'absorbance du polymère est compensée par une augmentation de l'absorbance du fullerène

quand la concentration en PCBM augmente. Considérant l'aire sous les spectres d'absorption, nous concluons que tous les films ont une absorption globale proche. Le pic attribué au PCBM est plus intense en augmentant la proportion de PCBM dans le mélange P3HT:PCBM. Deux bandes et un épaulement situés entre 500 et 650 nm sont moins intenses en augmentant la concentration en PCBM. La plus forte absorption observée pour le ratio (1:0,6) est due à de fortes interactions inter-chaînes du P3HT. Il est logique que cette transition soit favorisée pour le ratio de (1:0,6) parce que l'incorporation de PCBM dans la matrice de P3HT provoque un certain désordre et a également un impact sur la longueur de conjugaison des chaînes polymère. La diminution de l'intensité d'absorption avec l'augmentation de la concentration en PCBM est due à une rupture de l'interaction inter-chaînes du P3HT [11].

Les études suivantes permettent d'approfondir la notion d'arrangement et d'amélioration de la morphologie de la couche active.

Spectroscopie Raman

La figure III-23 montre les différents spectres Raman enregistrés pour des films P3HT:PCBM de différents ratios. Les bandes Raman situés aux alentours de 1380 et 1450 cm^{-1} sont attribués aux déformations C-C et C=C. L'intensité des bandes diminuent avec l'augmentation de la concentration en PCBM. D'après Motaung et al. [9] plus l'intensité de ces bandes sera forte au niveau de la déformation C=C et plus le matériau sera désordonné. La diminution de cette intensité pour une augmentation de la concentration en PCBM peut être due à la diffusion du PCBM.

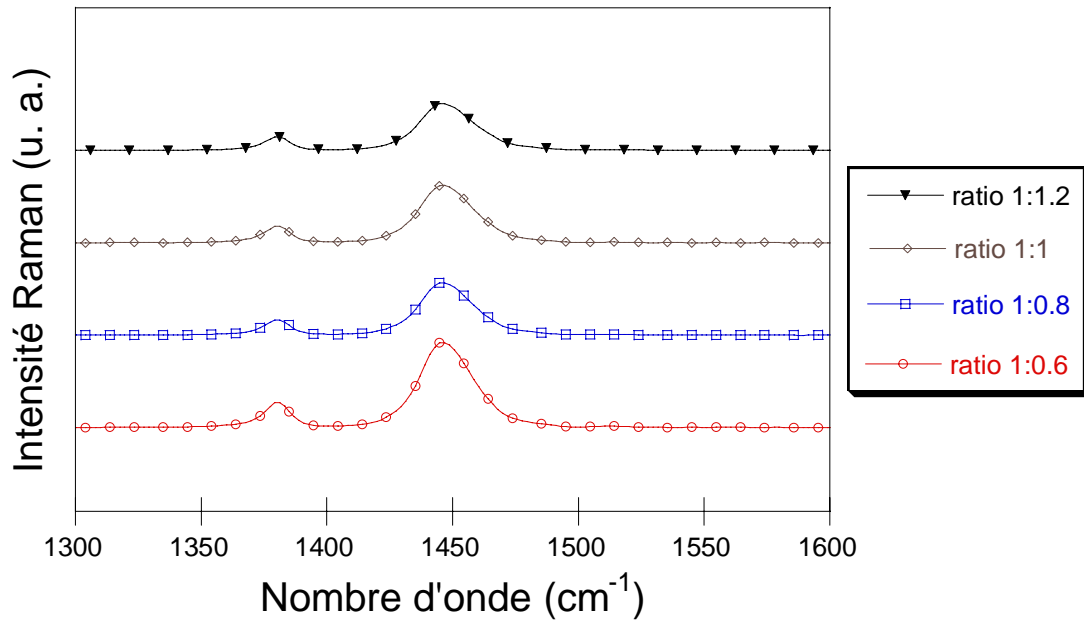


Figure III-23 : Comparaison des spectres Raman des films P3HT:PCBM en fonction du ratio

III.3.2 Influence du recuit du mélange P3HT:PCBM

L'utilité du recuit des dispositifs a été étudiée dans le but d'améliorer le rendement des dispositifs en démontrant les modifications morphologiques du mélange P3HT:PCBM [12]. Le recuit thermique de la couche active permet de mieux contrôler la morphologie des dispositifs. En effet, grâce à cette étape il apparaît une cristallisation des chaînes polymère qui ont tendance à se nano-structurer en créant un arrangement au sein du volume de la couche active. Ainsi le contrôle des paramètres de recuit tels que la durée et la température de recuit vont avoir un enjeu crucial dans l'obtention des dispositifs possédant la meilleure optimisation. Ainsi un arrangement permet une augmentation des paramètres photovoltaïques tels que la tension de circuit ouvert (V_{OC}) de part une amélioration de la mobilité des porteurs et du courant. Les modifications morphologiques ont pu être prouvées par l'étude de la figure III-24. Les chaînes P3HT ont la particularité de s'organiser en réseau tandis que le PCBM s'agrège et se disperse de façon homogène dans la couche active [13].

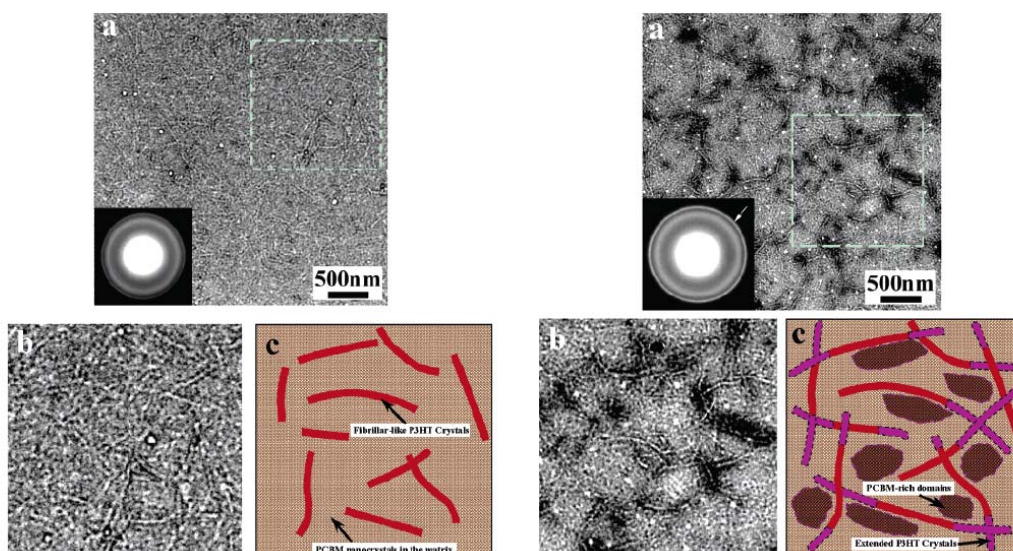


Figure III-24: Comparaison des clichés MEB et de la représentation schématique de l'organisation d'un film P3HT:PCBM avant recuit (a, b et c à gauche) et après recuit (a, b et c à droite) [13]

Le recuit thermique permet ainsi, en créant un changement de morphologie, d'améliorer les propriétés d'absorption de la couche active. La figure III-25 indique les changements d'absorption observés sur la même couche P3HT:PCBM avant et après recuit thermique. Il apparaît une augmentation de l'absorption pour le dispositif après recuit dans une zone comprise entre 480 nm et 650 nm. Il s'avère que comme nous l'avons observé cette partie correspond au domaine d'absorption du polymère que nous détaillerons en fonction de la composition du mélange dans la partie III.3.3 de ce chapitre.

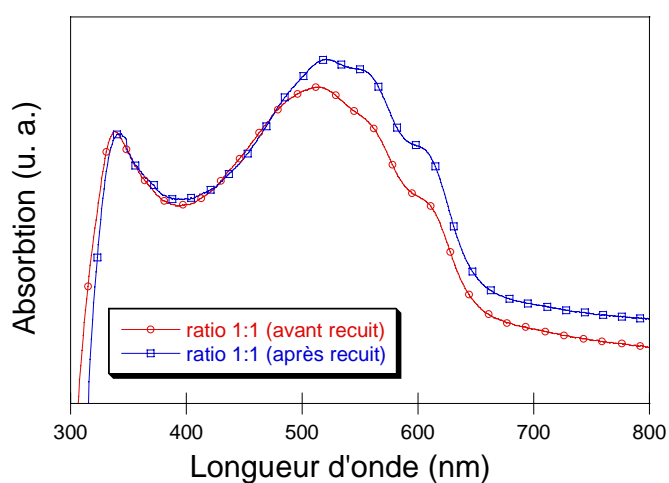


Figure III-25 : Comparaison des spectres d'absorption de films P3HT:PCBM (ratio 1:1) avant et après le processus de recuit

Il existe dans la littérature une multitude de paramètres pour un meilleur contrôle du recuit lors de la mise en œuvre des dispositifs. En effet le temps et la température de recuit vont influencer différemment l'évolution de la morphologie de la couche active. Cependant aucunes des valeurs rapportées ne constituent une optimisation ultime dans le sens ou beaucoup d'autres paramètres sont à prendre en compte, notamment pour ce qui est de la nature du polymère, de sa régiorégularité, de sa pureté. Les différents paramètres de recuit sont associés à ceux du solvant utilisé dans le tableau III-8. On remarque que c'est le chlorobenzène qui est le plus souvent cité comme solvant pour la mise en solution des poudres de P3HT et PCBM. Le temps de recuit est en moyenne de 10 minutes en comparant les différentes études et pour une température comprise en général entre 100 et 150 °C.

	Auteur	Solvant	Conditions de recuit
1	Kumar et al. [14]	chlorobenzène	15mn 140°C
2	Rashmi et al. [15]	chlorobenzène	5 mn 100°C
3	Chang et al. [16]	o-xylene	10mn 150°C
4	Renz et al. [17]	chlorobenzène	5mn 155°C
5	Yamanari et al. [18]	1,2-dichlorobenzène	10mn 110°C
6	Zimmermann et al. [19]	tétrahydronaphtaline	10mn 130°C

Tableau III-8 : Détermination des paramètres d'élaboration des films P3HT:PCBM

III.3.3 Choix du solvant

Le choix du solvant organique influe fortement sur la qualité des couches obtenues et donc sur les rendements des dispositifs photovoltaïques organiques, principalement à cause du résultat de la mise en solution des poudres P3HT et PCBM [14-19]. Le solvant que nous avons utilisé pour la mise en œuvre de nos dispositifs est le chlorobenzène. Ce solvant a été étudié plus en détail lors de son utilisation en tant que co-solvant afin de mieux pouvoir le comparer aux autres solvants qui ont démontré des performances moindres tel que le toluène. Plusieurs investigations concernant l'influence des mélanges de solvants sur les performances des dispositifs ont démontré que l'organisation du donneur et de l'accepteur peut être fortement affectée par l'évolution de la composition du solvant [20-21]. Nous examinons l'influence des solvants sur le mélange P3HT:PCBM et nous discuterons de leurs répercussions sur les performances du dispositif.

La figure III-26 montre les spectres d'absorption des films P3HT:PCBM obtenus à partir de solvants différents. On observe à nouveau les trois bandes significatives du P3HT attribuées à des transitions π - π^* comme démontré antérieurement dans ce chapitre.

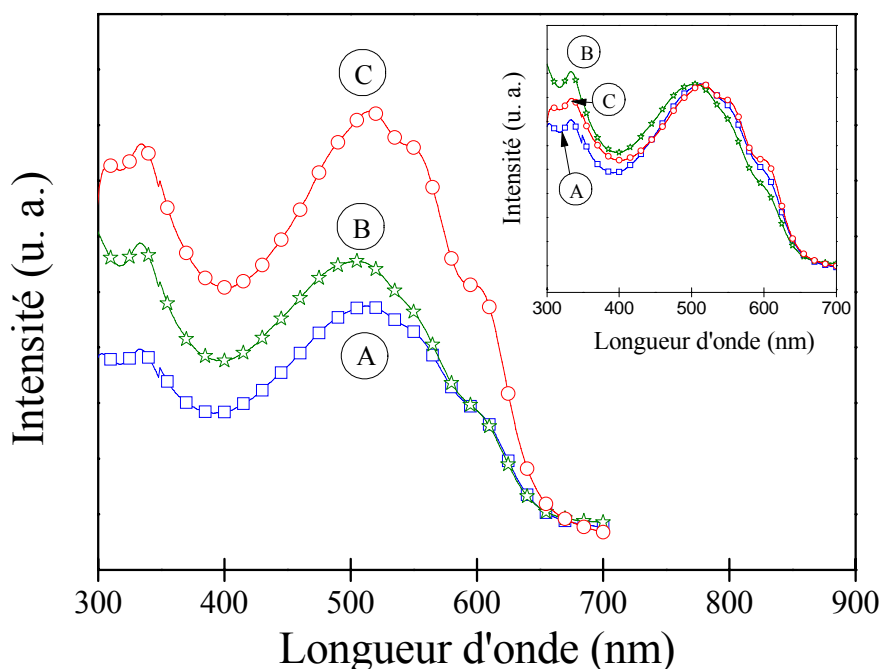


Figure III-26: Spectres d'absorption de films P3HT:PCBM et préparés avec différents solvants (A: 100% chlorobenzène; B: 60% chlorobenzène/40% toluène et C 100% toluène) (encart courbes d'absorption normalisées)

Nous observons que l'intensité d'absorption de films préparés avec le toluène pur est plus forte que celle mesurée dans les films préparés avec du chlorobenzène pur, pour les mêmes paramètres de mesure. La différence dans l'intensité de l'absorbance peut être interprétée comme une conséquence de la polydispersité du polymère dans le solvant [22] : le chlorobenzène aurait une plus grande capacité de dispersion du polymère que le toluène. Lorsque l'on utilise un mélange de solvants, l'intensité du spectre augmente par rapport à l'absorption du film de chlorobenzène pure pour atteindre des valeurs intermédiaires entre celles des deux spectres précédents. Le changement dans l'intensité des spectres dépend cependant de la concentration initiale. En effet, si une petite quantité de chlorobenzène est ajoutée à une solution dominante du toluène, l'intensité d'absorption diminue de manière significative. Au contraire, si une petite quantité de toluène est ajoutée à une solution

chlorobenzène dominante, l'augmentation de l'intensité est faible. Le comportement d'absorption du mélange P3HT:PCBM en ce qui concerne la nature des solvants peut être expliqué par deux processus complémentaires, qui concernent directement les matériaux. Premièrement, l'ordre dans l'arrangement de la chaîne polymère est fortement perturbé par incorporation de PCBM [23]. Une désorganisation du polymère conduirait à une forte diminution de l'intensité de l'absorption. De plus, le transfert de charge entre le P3HT et PCBM affecte également de manière irréversible les spectres d'absorption [24]. Les interactions se traduisent par une diminution de l'intensité des spectres d'absorption qui sont liées à une diminution du rendement de conversion global et tout cela à cause de la présence de moins de porteurs de charge photo-générés. Ainsi, le chlorobenzène dissout bien à la fois les matériaux et produit des films ayant une structure bien ordonnée. D'autre part, si la couche active est bien organisée, le transfert de charge entre le P3HT et le PCBM est optimisé, ce qui conduit à une absorption maximale de la lumière. Inversement, le toluène dissout mal les poudres, résultant en un mélange non homogène. La diminution de l'intensité d'absorption est due à la hausse de la concentration en PCBM dans les films, comme déjà démontré précédemment [25]. Lorsque les co-solvants sont utilisés, le PCBM est bien dispersé par le chlorobenzène et enfin une petite quantité de ce solvant dans le toluène peut améliorer de manière significative l'absorption du mélange.

Afin d'étudier la différence de morphologie entre les couches obtenues en utilisant des co-solvants de différentes proportions pour le dépôt de couches minces, nous avons effectué des mesures AFM. On observe les images AFM prises sur la surface des films préparés à partir d'un mélange P3HT:PCBM et déposés à partir de solutions utilisant le chlorobenzène pur (figure III-27) et le toluène (figure III-28). De toute évidence, la morphologie des films est différente selon les solvants. Avec le chlorobenzène, la surface du film est assez uniforme, tandis que pour le toluène, les agrégats de grande taille sont aléatoirement dispersés dans la matrice polymère. La rugosité mesurée est de l'ordre de 2,5 nm pour un film avec le chlorobenzène comme solvant et 90 nm pour un film avec le toluène comme solvant.

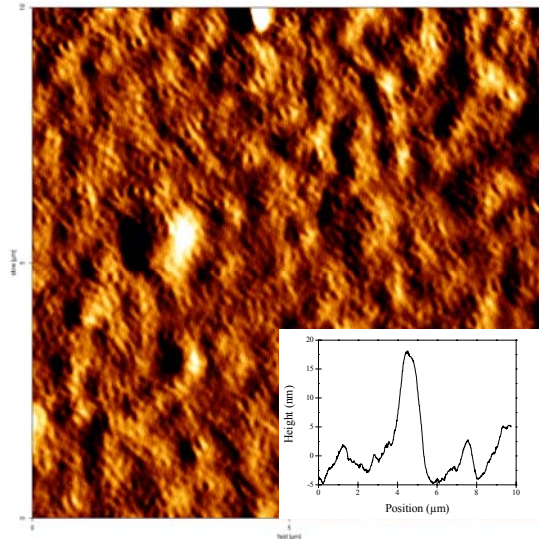


Figure III-27 : Cliché AFM de films P3HT:PCBM avec le chlorobenzène comme solvant

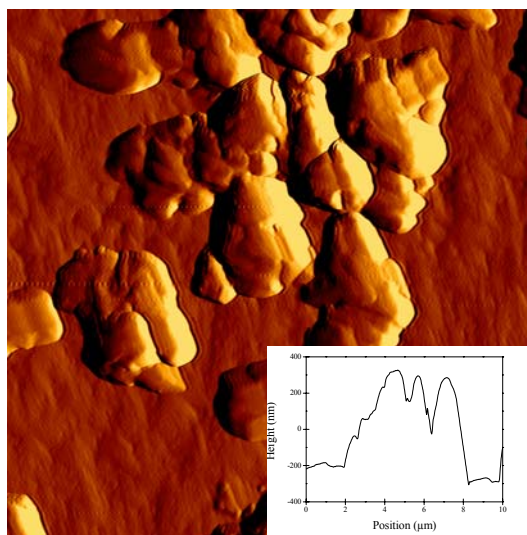


Figure III-28 : Cliché AFM de films P3HT:PCBM avec le Toluène comme solvant

Enfin, pour compléter la caractérisation du mélange, nous avons également effectué des expériences de diffraction des rayons X sur les différents films étudiés. La figure III-29 indique l'espacement inter-chaine [26-28] correspondant à un pic de diffraction mesuré aux alentours de $5,5^\circ$ (figure III-30).

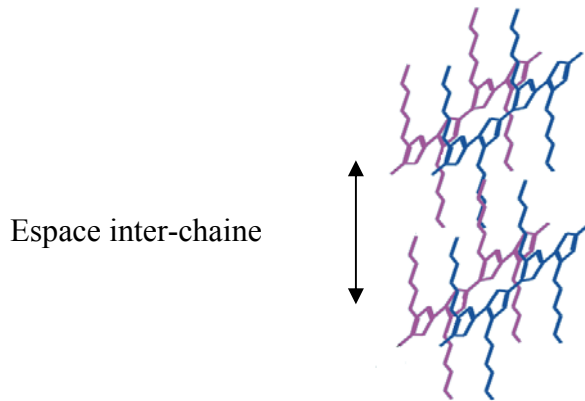


Figure III-29 : Espace inter-chaîne des polymères

Ce pic reflète une partie cristalline de la structure du mélange, qui est amorphe dans sa majorité. Cependant, le changement dans son intensité est révélateur de l'organisation de la structure. La diminution de l'intensité peut être interprétée comme une diminution de la quantité de zones cristallines au sein de la matrice polymère, ce qui induit des différences lors du transport de porteurs de charge et affecte la performance de la cellule. La diminution du pic peut aussi être considérée comme une organisation moins favorable du mélange P3HT:PCBM, par exemple avec l'agrégation de PCBM, conduisant à un désordre de la structure. L'étude en ratio va permettre d'approfondir ces résultats.

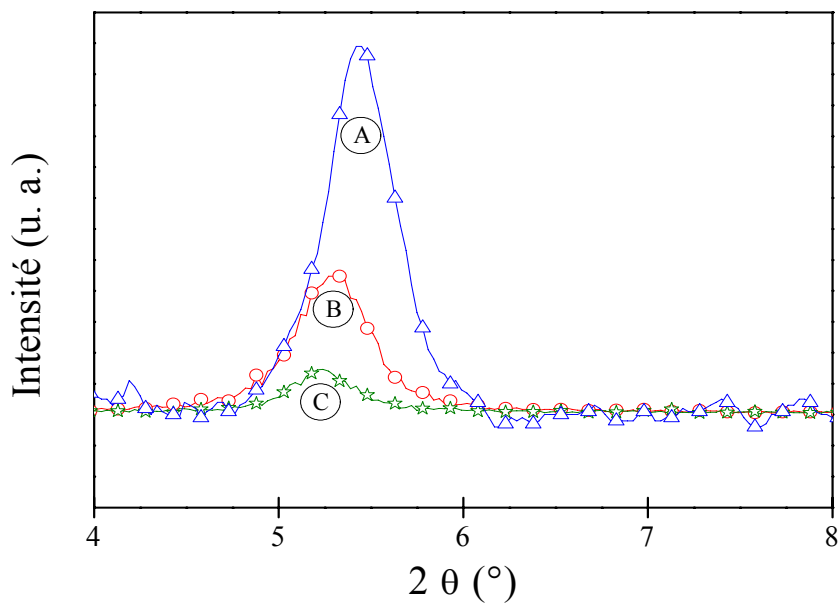


Figure III-30 : Spectres XRD de films P3HT:PCBM et préparés avec différents solvants (A: 100% chlorobenzène; B: 40% chlorobenzène/60% Toluène et C 100% toluène)

Compte tenu de tous les résultats, un bon solvant tel que le chlorobenzène dissoudrait le P3HT et le PCBM d'une manière semblable, en produisant un mélange homogène, et permettant un arrangement des domaines de petite taille contenant du polymère ou du PCBM. La principale caractéristique de structure de mélange serait l'organisation des domaines dans le volume, résultant en une bonne cristallinité des chaînes de polymère, ce qui améliore le transport de porteurs de charge en formant des voies de percolation pour les deux transporteurs. Des recherches antérieures ont signalé que le toluène dissout mal le PCBM [29], alors qu'il dissout bien le P3HT. Par conséquent, quand un co-solvant est utilisé pour dissoudre le mélange, une partie seulement de PCBM serait bien dispersés dans la matrice polymère, et une grande partie s'agrègent pour former des amas de PCBM. Une telle structure limite la zone de contact interfaciale entre les matériaux, résultant en une séparation de charge faible et donc un dispositif de faibles performances. Dans une étude récente [30], il a été démontré que lorsqu'une solubilité de 25 mg.ml^{-1} (PCBM / CB) a été atteint, la caractéristique courant-tension de cellules solaires P3HT:PCBM a saturé, ce qui prouve que la solubilité du PCBM est un paramètre clé pour la performance de ces dispositifs [31].

L'étude suivante concernant les effets du ratio du mélange P3HT:PCBM permettra de compléter l'étude morphologique des films.

III.3.2 Effets de la composition du mélange P3HT:PCBM sur la morphologie de la couche active

Mesure des caractéristiques courant-tension

Les mesures des caractéristiques courant-tension sont effectuées au préalable de l'étude de la morphologie afin de déterminer la composition du mélange P3HT:PCBM qui donne les meilleures performances photovoltaïques. On effectue d'abord les mesures dans l'obscurité entre -1 et +2V (figure III-31). Les mesures sous éclairage afin de déterminer les caractéristiques ainsi que le rendement des dispositifs sont menées entre 1V et +1V (figure III-32).

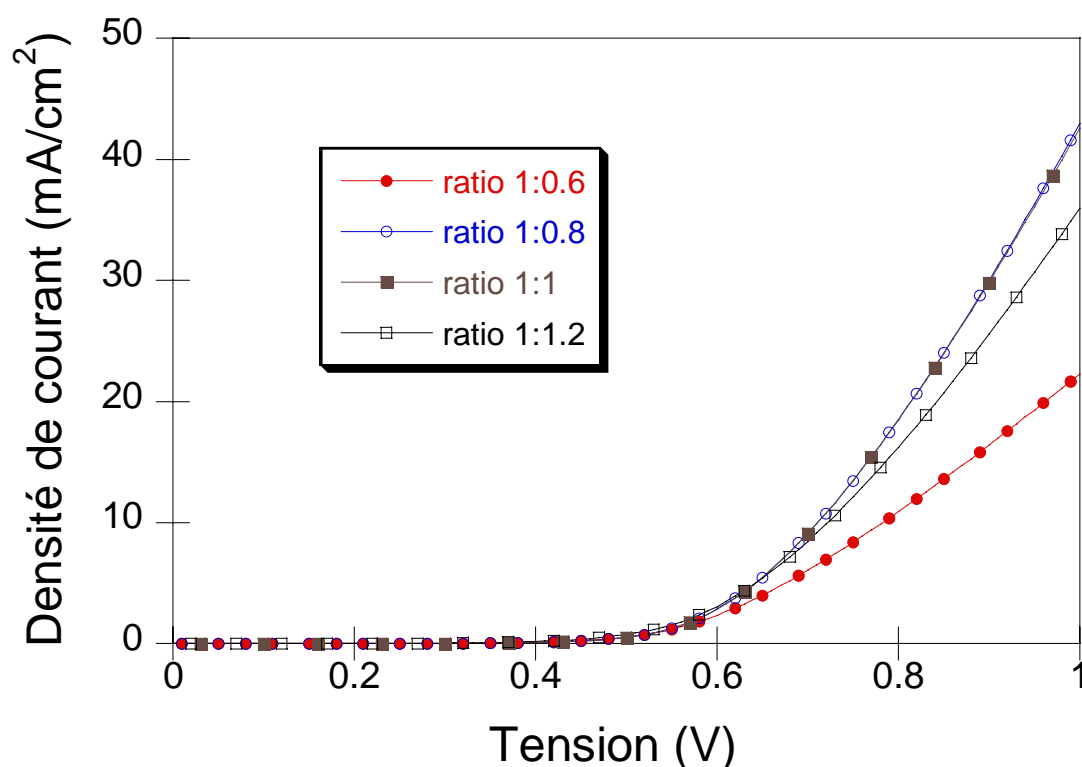


Figure III-31: Comparaison des mesures courant- tension sous obscurité pour des films P3HT:PCBM de différents ratios.

La figure III-32 montre les caractéristiques courant-tension d'une cellule du type ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al sous illumination pour les différentes compositions du mélange P3HT:PCBM. Nous pouvons observer que la tension en circuit ouvert V_{oc} est pratiquement indépendante du rapport de ce mélange P3HT:PCBM alors que le courant de court-circuit I_{sc} en est dépendant. Pour une concentration en PCBM faible (1:0,6), I_{cc} est d'environ -6 mA/cm^2 et augmente ensuite à $-10,1 \text{ mA/cm}^2$ pour le rapport (1:0,8). Le rendement de conversion de puissance (PCE) maximal de la cellule atteint 3,24 %. Pour les concentrations supérieures en PCBM, I_{cc} diminue et atteint même une valeur inférieure à celle mesurée pour une concentration en PCBM faible (1:0,6). Des études antérieures sur l'influence de la composition du mélange sur la performance des cellules organiques ont rapporté des résultats différents pour le rapport P3HT:PCBM qui ont donné les meilleures performances pour des ratios différents [23-24; 32-34]. Les valeurs des ratios variaient de (1:0,7) à (1:1) et correspondaient à un PCE mesurée de 3,37 à 4,15 %. Les caractéristiques courant-tension expérimentales ont généralement montré une valeur constante de V_{oc} et un maximum pour I_{cc} lorsque le ratio optimal a été atteint. Il faut noter que les cellules ont été

fabriquées en utilisant des polymères et des fullerènes à partir de sources différentes et aussi en utilisant des solvants autres que le chlorobenzène à diverses concentrations. Par conséquent, il ne serait pas significatif de comparer nos résultats avec les valeurs déclarées pour sélectionner le meilleur mélange. Pour expliquer la variation de performance avec la composition du mélange, plusieurs auteurs ont associé l'amélioration de l'efficacité avec l'augmentation de l'absorbance du mélange de ces films où le PCBM est ajouté à la matrice polymère [23,35]. Une autre explication de l'augmentation du rendement des dispositifs est basée sur le fait que le courant de court-circuit est augmenté dans les films ayant une composition du mélange optimisée, indiquant que le transport de charge a été amélioré par une meilleure conduction ou par une meilleure séparation de charge ou par les deux processus. Afin de clarifier les mécanismes possibles survenant dans le mélange des matériaux utilisés dans cette étude, nous avons effectué des analyses spectroscopiques des films ayant les mêmes ratios ainsi que les mêmes matériaux que ceux utilisés dans les OPVs.

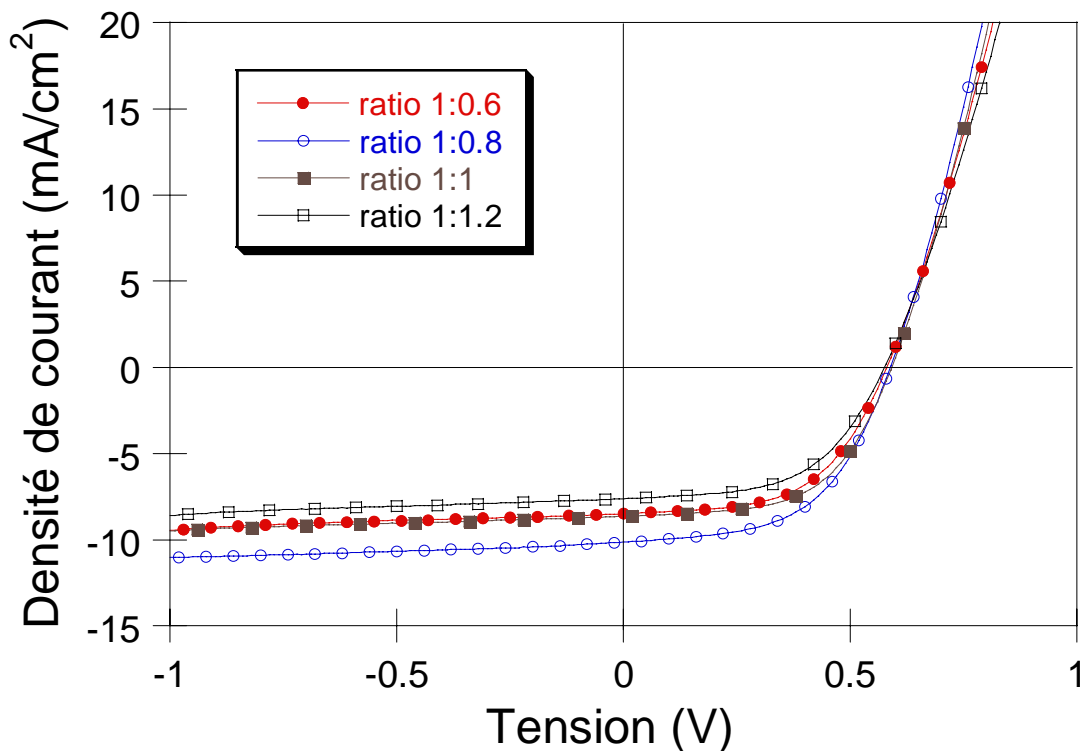


Figure III-32: Comparaison des mesures courant- tension sous éclaircissement pour des films P3HT:PCBM de différents ratios.

Concernant les mesures des caractéristiques courant-tension dans l'obscurité, la meilleure conductivité est mesurée pour les ratios (1:0,8) et (1:1), une augmentation de la

concentration en PCBM diminue la conductivité. Sous éclairage, on observe que le courant de court-circuit est le plus élevé pour le mélange (1:0,8) avec un rendement de conversion maximal de 3,24%. Pour toutes les concentrations, la tension en circuit ouvert (V_{oc}) est presque le même autour de 0,6V ce qui indique que l'augmentation de la concentration de PCBM n'affecte pas le niveau HOMO du système donneur à base de polymère [36]. Cependant, compte tenu de nos résultats, l'augmentation de la concentration de PCBM a un impact négatif sur le courant de court-circuit et par conséquent sur l'efficacité du dispositif.

Des mesures de rendement quantique externe (EQE) ont été effectuées afin de déterminer l'impact de la composition du mélange sur la couche active et le rendement final des dispositifs.

Mesures de rendement quantique externe (EQE)

Cette méthode de mesure permet aussi via un programme informatique de calculer la valeur de l'intensité de court-circuit que nous avons répertorié pour chaque ratio dans le tableau III-9.

Ratio	Densité de courant J (mA/cm^2)
1:0.6	8.93
1:0.8	9.74
1:1	8.81
1:1.2	7.64

Tableau III-9 : Récapitulatif des densités de courants obtenus en fonction du ratio utilisé

On observe que la densité de courant la plus forte est mesurée pour un ratio de P3HT:PCBM de (1 :0,8). Ces valeurs viennent confirmer les observations faites lors des études des caractéristiques courant-tension.

Les résultats des mesures sont montrés pour chaque ratio dans la figure III-33. L'allure des courbes confirme là aussi les résultats que nous avons obtenus avec les mesures des caractéristiques courant–tension avec les meilleures performances de taux de conversion de photons incidents en courant (IPCE) pour le ratio (1:0,8) et une valeur maximale de 70% aux alentours de 500 nm.

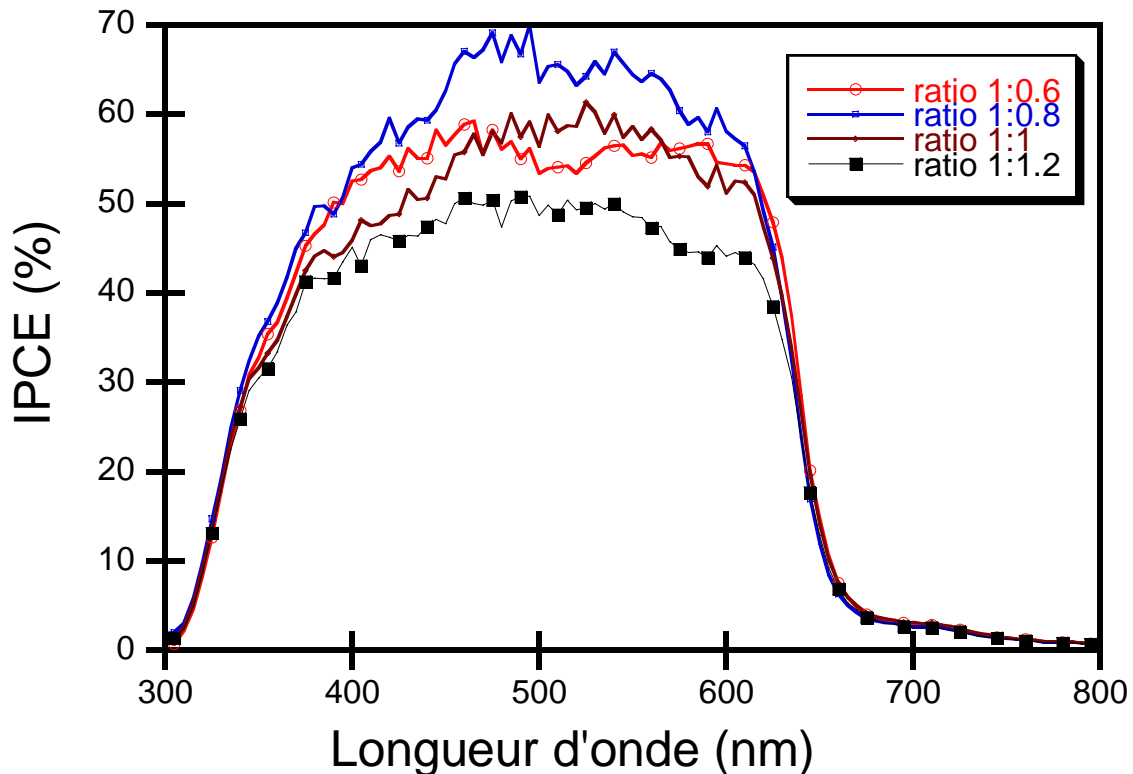


Figure III-33 : Comparaison des courbes IPCE obtenues à partir de films de différents ratios

Mesures de photoluminescence

Les figures III-34 et III-35 montrent les spectres PL pour les films de différentes compositions déposés sur des substrats de verre et de KBr. La décomposition de chaque spectre a été faite et la décomposition du spectre mesuré sur un film de composition (1:0,8) est montrée sur les figures III-36 et III-37 pour chaque substrat comme cela a été décrit dans les études précédentes [9].

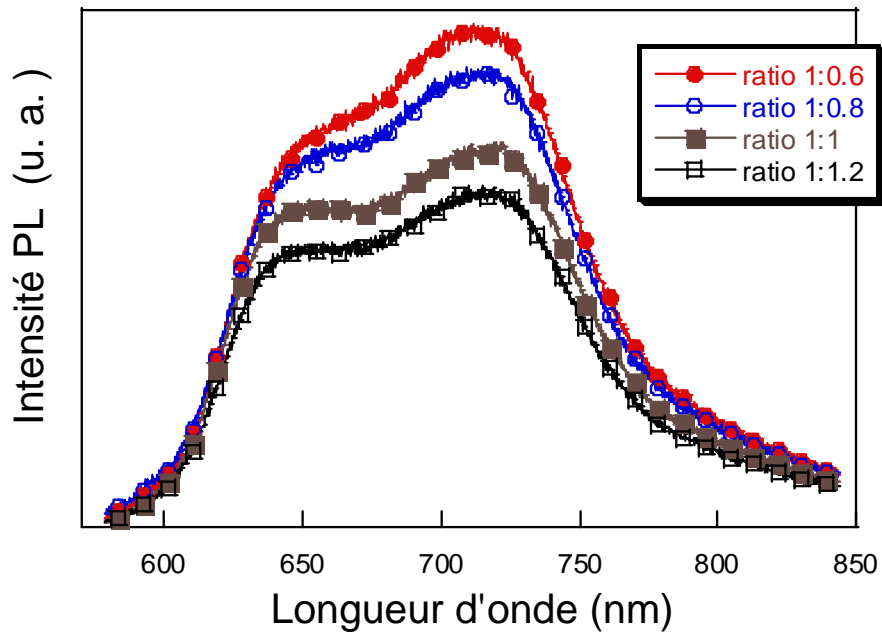


Figure III-34 : Spectres de photoluminescence de films P3HT:PCBM de différents ratios mesurés sur substrat de verre

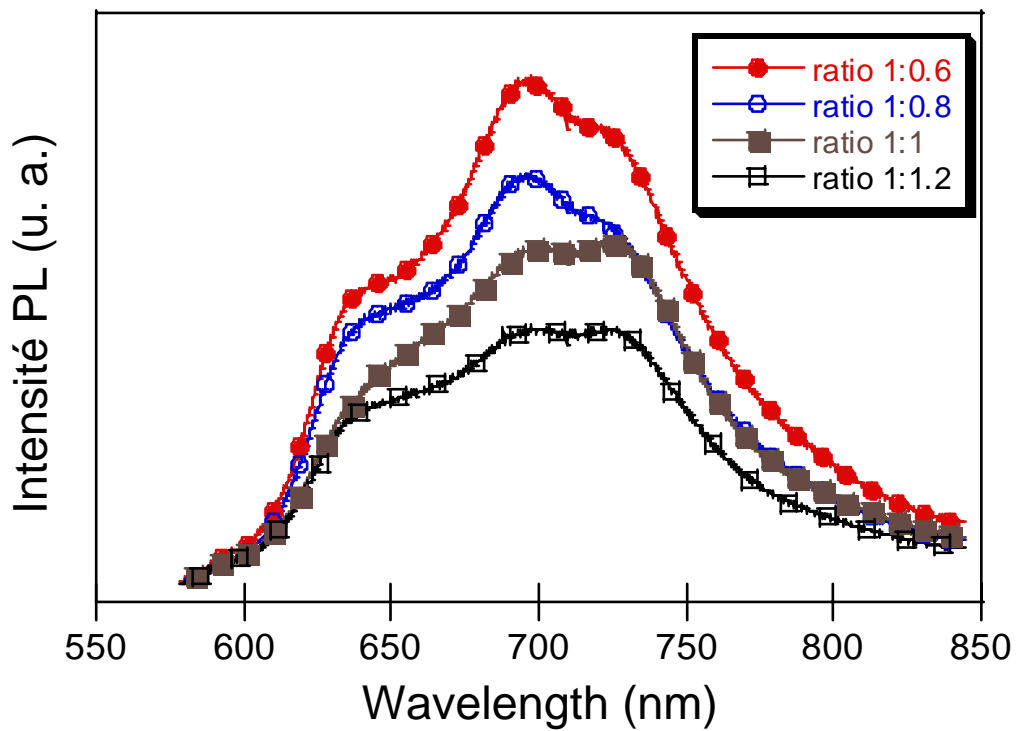


Figure III-35 : Spectres de photoluminescence de films P3HT:PCBM de différents ratios mesurés sur substrat de KBr

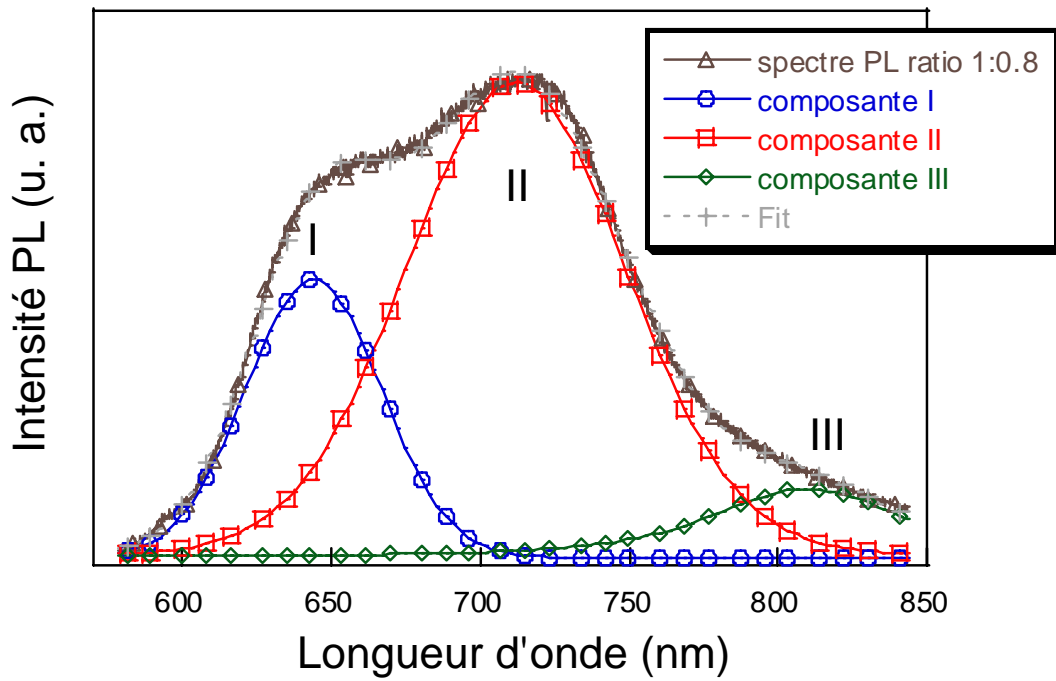


Figure III-36 : Décomposition du spectre PL pour un film de ratio (1:0,8) mesuré sur substrat de verre

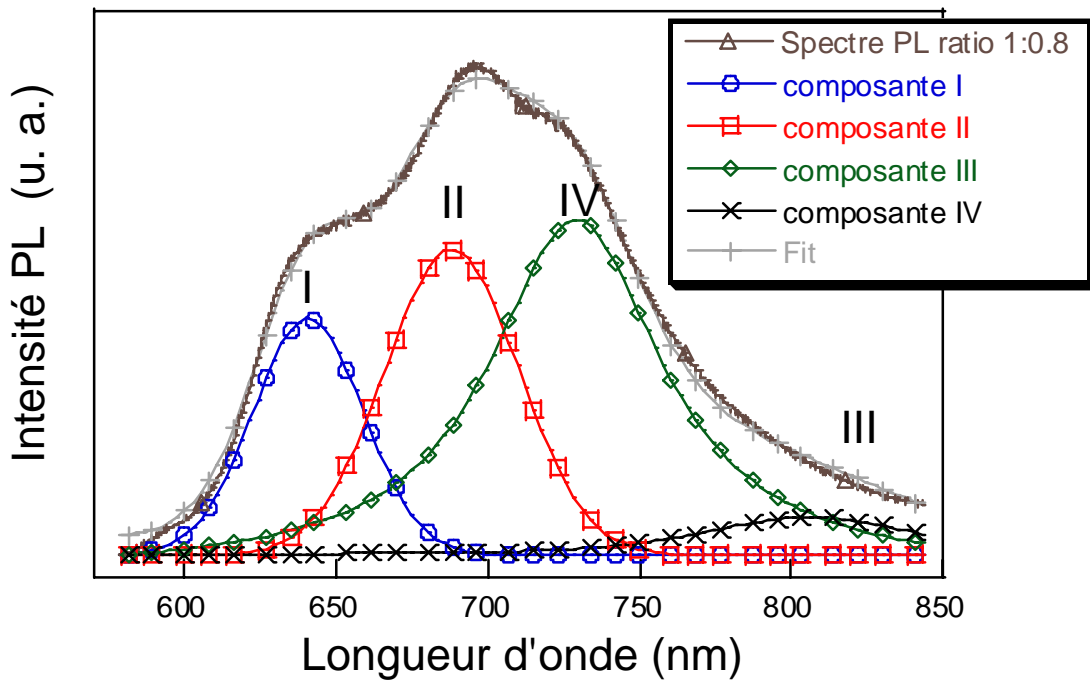


Figure III-37 : Décomposition du spectre PL pour un film de ratio (1:0,8) mesuré sur substrat de KBr

On peut voir que lorsque la concentration en PCBM augmente, l'intensité PL diminue indiquant qu'un phénomène se produit, résultant du transfert de charge entre le polymère et le PCBM [37-38]. Les spectres présentent trois maximums apparents situés à 644, 712 et 808 nm pour une mesure effectuée sur une couche mince déposée sur un substrat de verre. Quatre pics situés à 644, 686, 730 et 806 nm sont nécessaires pour la décomposition des spectres PL pour les mesures effectuées sur les films déposés sur un substrat de KBr. Les positions sont reportées dans le tableau III-10.

Composante	Position pour un substrat de verre (nm)	Position pour un substrat KBr (nm)
I	644	644
II	712	686
III	808	806
IV	/	730

Tableau III-10 : Positions des composantes pour des mesures effectuées sur substrats de verre et KBr

Pour les mesures effectuées sur un substrat de KBr nous observons une composante notée (IV) située à 730 nm, ce qui n'était pas le cas pour la décomposition des spectres PL sur substrat de verre. Il a été démontré qu'une telle émission est attribuée au PCBM [39]. Cette observation suppose que le substrat de KBr favorise l'émission du PCBM en raison d'un phénomène de migration et des conditions favorables d'agrégation pour les grains de PCBM dans les substrats de KBr. Chaque spectre peut être résolu en utilisant des composantes issues de fonctions Gaussienne, Lorentzienne ou une combinaison des deux. Les composantes de haute énergie situées à de faibles longueur d'ondes et notées I et II sont des fonctions Gaussiennes pour chaque substrat utilisé tandis que la composante de basse énergie, notée III pour le substrat de verre et pour le substrat de KBr, est une combinaison de fonctions Gaussienne et Lorentzienne, qui est appelée fonction de Voigt [40]. Comme on considère que la fonction Lorentzienne décrit la dispersion, la dernière bande reflète l'ordre et l'organisation dans le polymère. Les bandes I et II ont le même comportement que celles mesurées sur des couches minces de poly (phénylènevinylène) PPV, et sont attribuées respectivement aux transitions des chaînes courtes (de haute énergie) et chaînes longues (de faible énergie) des différents segments de polymères.

Nous avons observé dans le tableau III-10 que la position de la composante I est la même pour les mesures sur substrats de verre et KBr, alors qu'il y a un changement de position de la composante II (~ 25 nm) entre les mesures effectuées sur substrats de verre et celles sur KBr. Si cette composante est due à de longs segments de polymère, nous concluons que les amas de PCBM ont un impact sur cette composante dans le cas de dépôt de couches sur substrat de KBr. Les spectres de tous les films de différentes concentrations peuvent ainsi être déconvolués par les composantes I, II et III pour le substrat de verre, avec une intensité différente pour chaque composante. En calculant la contribution (%) de la bande III pour les différents spectres de chaque ratio, nous avons constaté que la bande III a une intensité minimale relative (avec une contribution de 11,1%) dans le film de composition (1:0,8) (tableau III-11).

Ratio	Contribution de la bande III (substrat de verre)	Contribution de la bande III (substrat KBr)
(1:0,6)	13,0 %	7,7 %
(1:0,8)	11,1 %	6,0 %
(1:1)	14,7 %	9,5 %
(1:1,2)	15,7 %	9,1%

Tableau III-11 : Contribution de la bande III pour les spectres mesurés sur des substrats de verre et des substrats KBr

Ces calculs de contribution ont également été menés pour des mesures sur des substrats de KBr. L'intensité minimale de la composante III pour le ratio (1:0,8) indique une corrélation entre le rendement de conversion des cellules et l'organisation des chaînes de polymère dans le mélange P3HT:PCBM. Cet arrangement peut être expliqué par l'amélioration du transport des porteurs de charge quand une bonne organisation des chaînes de polymère et du PCBM est obtenue. Ce processus permet aux porteurs d'être facilement séparés et transportés vers les électrodes. Dans ce cas, le P3HT et le PCBM formeraient des voies de conduction dans le volume du film ainsi que des domaines favorisant le transfert de charge entre ces mêmes domaines.

Après les caractérisations électriques et spectroscopiques des cellules et films P3HT:PCBM, la morphologie de la surface de la couche active a été examinée par MEB à haute

résolution afin de mieux comprendre et observer l'organisation des films. Dans le but de compléter ces résultats nous avons effectué des mesures de diffraction des rayons X.

Caractérisation morphologique des couches minces P3HT:PCBM

Microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure III-38 montre les images enregistrées pour un film de ratio (1:0,8) et la figure III-39 pour un film de ratio (1:1,2).

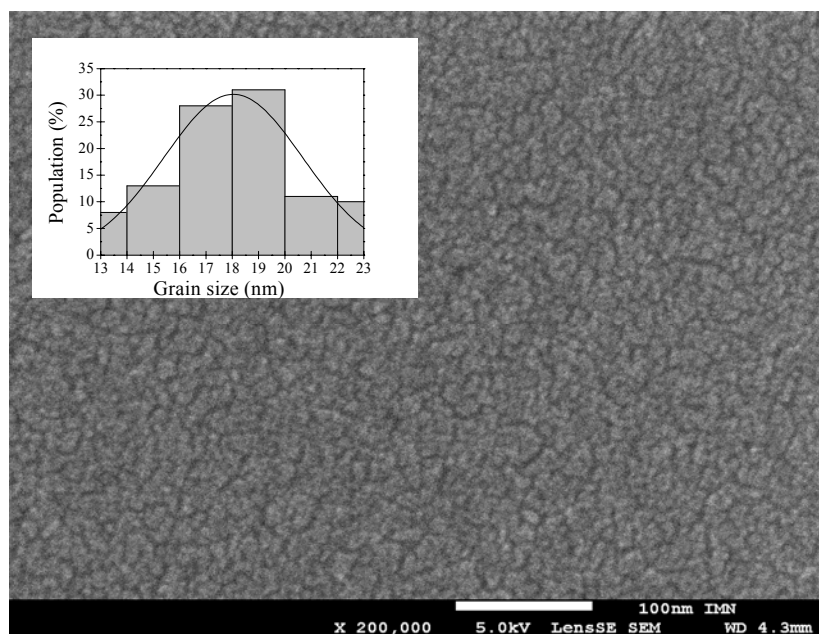


Figure III-38 : Image MEB pour un film P3HT:PCBM de ratio (1:0,8)

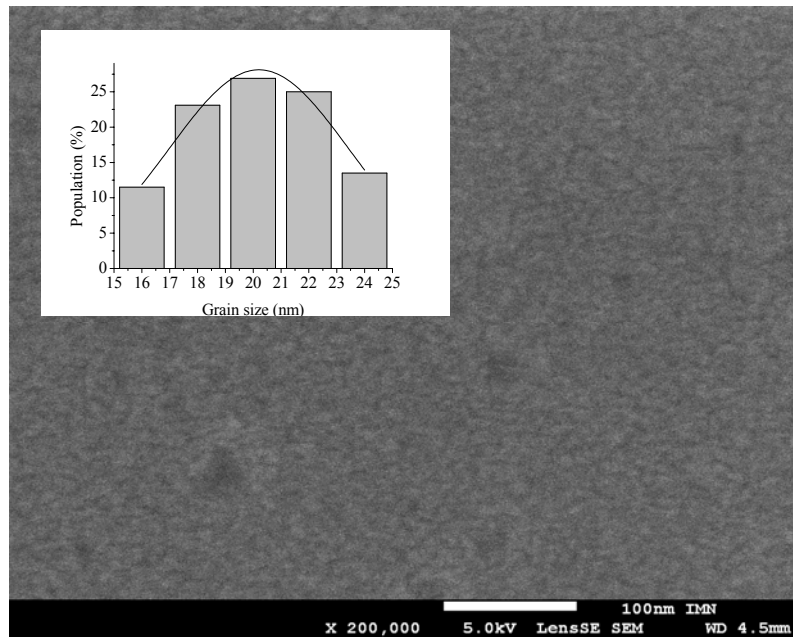


Figure III-39 : Image MEB pour un film P3HT:PCBM de ratio (1:1,2)

De toute évidence, les domaines propres au polymère et au PCBM sont mélangés et répartis uniformément sur la surface du film. Lorsque la concentration en PCBM augmente, l'apparition de domaines de plus grande taille, en foncé sur la figure III-39, indique que le PCBM commence à agréger formant de petits amas dans le mélange.

Nous avons effectué une étude statistique de la taille des domaines sur les images MEB obtenues dans les films de différents ratios. L'évaluation de la taille des grains a été réalisée avec le logiciel Mesurim pour donner une approximation de la taille moyenne des domaines lors des mesures effectuées sur les films de différents mélange. Les résultats rapportés dans le tableau III-12 ont été estimés avec un modèle de distribution gaussienne.

<i>Ratio P3HT:PCBM</i>	<i>Taille moyenne des domaines (nm)</i>	<i>Incertitude (nm)</i>
(1:0,6)	17,4	1,2
(1:0,8)	18,0	2,6
(1:1)	20,6	3,7
(1:1,2)	20,2	1,6

Tableau III-12 : Taille moyenne des grains de PCBM calculée pour chaque composition différente du mélange P3HT:PCBM

Les graphiques en encart des figures III-38 et III-39 montrent respectivement la répartition statistique de la taille des domaines dans les films de ratio (1:0.8) et les films de ratio (1:1.2) et pour laquelle la taille moyenne des amas est respectivement proche de 18 et 20 nm. Nous avons observé dans le tableau III-12 que lors d'une augmentation de la concentration en PCBM, la taille des grains augmente également, mais sature vite, ce qui suggère qu'il y a une bonne séparation entre les chaînes de polymère et le PCBM dans le film, même à des concentrations élevées de fullerène. La faible augmentation de la taille des grains de PCBM peut être expliquée par la bonne solubilité des deux matériaux dans le chlorobenzène. En effet, le P3HT peut être bien dissous dans de nombreux solvants communs, mais la solubilité du PCBM est plutôt pauvre comparée à celle de P3HT dans la plupart d'entre eux, sauf ici pour le chlorobenzène. Si un mauvais solvant tel que le toluène est utilisé à la place, le PCBM aura tendance à se regrouper alors que le polymère sera dissous et une séparation de phase sera alors observée. Dans ce cas, non seulement il y aura transfert de charges réduit entre les matériaux, mais l'organisation du film deviendra également plus désordonnée en raison de la grande taille des domaines de fullerène. Le rendement de conversion sera alors considérablement diminué.

Diffraction des rayons X (DRX)

Nous avons comparé les spectres DRX des films P3HT:PCBM pour des mesures sur des films de différentes concentrations (figure III-40).

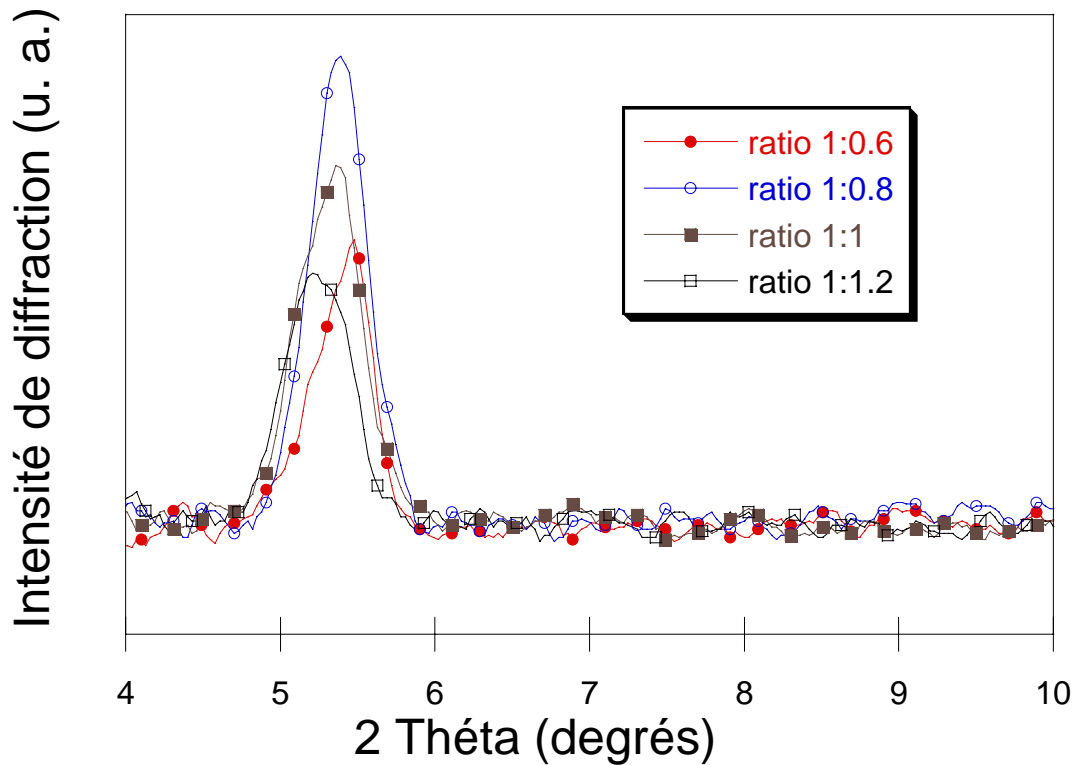


Figure III-40: Spectre DRX de films P3HT:PCBM en fonction du ratio

Nous observons pour chaque mesure un pic à $2\theta \approx 5,3^\circ$, ce qui correspond à l'espacement entre les chaînes polymères de P3HT [26-28], tout comme nous l'avons rapporté lors de l'étude du choix du solvant. Comme ce pic observé sur le diffractogramme indique la formation de zones cristallines dans le polymère, nous concluons que les films de ratio (1:0.8) possède le plus grand nombre de zones cristallines de P3HT en raison de l'intensité du pic DRX la plus élevée. Ce résultat suggère que les chaînes de polymère dans le mélange P3HT:PCBM auraient une telle organisation qu'elles seraient bien ordonnées entre les amas de PCBM, en accord avec les images MEB que nous avons étudié précédemment. Prenant en considération les résultats des analyses dans leur globalité, nous pouvons voir que l'amélioration des performances des cellules solaires avec une composition spécifique de la couche active serait principalement due à une bonne organisation des domaines P3HT et

PCBM pour une composition donnée. L'absorption de la lumière pour différentes compositions de la couche active n'est pas significativement améliorée dans le domaine UV-visible et on peut supposer que la séparation des porteurs de charge et leur transport vers les électrodes pourraient être améliorés. L'hypothèse est confirmée par l'analyse des spectres de photoluminescence montrant que la structure du mélange de composition optimisée est plus ordonnée que les autres films. Par ailleurs, la morphologie de la surface du film révélée par l'analyse microscopique montre que les domaines de P3HT et de PCBM sont mélangés de manière homogène. Nous observons une séparation de phase de la matière organiques et du fullerène comme il a été rapporté dans certains travaux antérieurs [41-42]. La bonne qualité des mélanges peut être due à la qualité du solvant utilisé dans ce travail, qui peut dissoudre le PCBM à de fortes concentrations [43]. Même si nous n'avons pas analysé la morphologie du film sur la totalité du volume, il est raisonnable de supposer en s'appuyant sur les images MEB, que les mêmes types de domaines et d'organisations sont présents dans le volume du film. Par conséquent, la séparation de charge dans la couche active serait optimisée pour la composition du mélange considéré. Enfin, la présence de quantité importante de cristallites de polymère prouvé par des expériences DRX pourrait faciliter le transport de charge vers les électrodes expliquant l'amélioration des courants de court-circuit et donc de l'efficacité de conversion des dispositifs. Il devrait être noté que des concentrations plus élevée en PCBM dans le mélange ont modifié grandement les courants de court-circuit et donc la performance des cellules, comme l'indiquent certains des résultats de la littérature [44]. Cette observation peut s'expliquer par la taille des domaines de fullerène estimé par l'analyse des images MEB, qui ont tendance à saturer lorsque la concentration en PCBM augmente (tableau III-12). Pour une concentration faible en PCBM, il est supposé qu'il y a un manque de grains de PCBM et ainsi le P3HT ne peut pas être bien ordonné. Une augmentation de la concentration en PCBM, pour atteindre un ratio autour de (1:0,8) dans cette étude, conduit à la formation de chemins de conduction et une structure ordonnée avec des chaînes de P3HT bien orientées. Une nouvelle augmentation de la concentration de PCBM par rapport au ratio (1:0,8) conduit à la formation de clusters avec une structure désordonnée et un retour à la structure initiale mais avec une échelle différente. La répartition spatiale des chaînes de polymère serait légèrement modifiée en raison de la présence de grains de PCBM, ce qui augmente le désordre dans le mélange et diminue la mobilité des porteurs de charge. La résistance série de la cellule va augmenter parce que la mobilité des porteurs sera réduite, cette augmentation de la résistance mènera à une diminution de la densité de courant observée expérimentalement au début de cette étude.

La figure III-41 propose une représentation de l'arrangement des chaînes polymères pour de fortes concentrations en PCBM et de faibles concentrations en PCBM suggéré par Woo et al. [45]

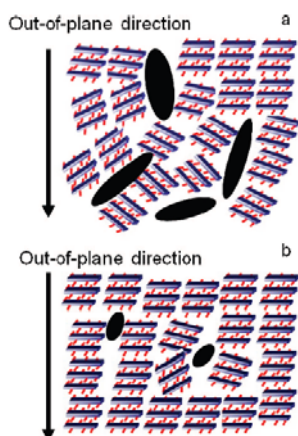


Figure III-41 : Arrangement des chaînes polymères pour de fortes concentrations en PCBM (a) et de faibles concentrations en PCBM (b) [45]

La figure III-42 est une représentation schématique de ce que nous supposons sur l'évolution de la morphologie avec une concentration croissante en PCBM. Pour une concentration faible en PCBM, nous avons un manque de PCBM et le mélange P3HT:PCBM ne peut pas être bien ordonné. Une augmentation de la concentration en PCBM conduit à la formation de chemins de conduction et une structure ordonnée traduite par une bonne orientation des chaînes P3HT. Une augmentation de la concentration en PCBM (au-delà du ratio (1:0,8)) conduit à la formation d'une structure désordonnée et un retour à la structure initiale sur une échelle différente.

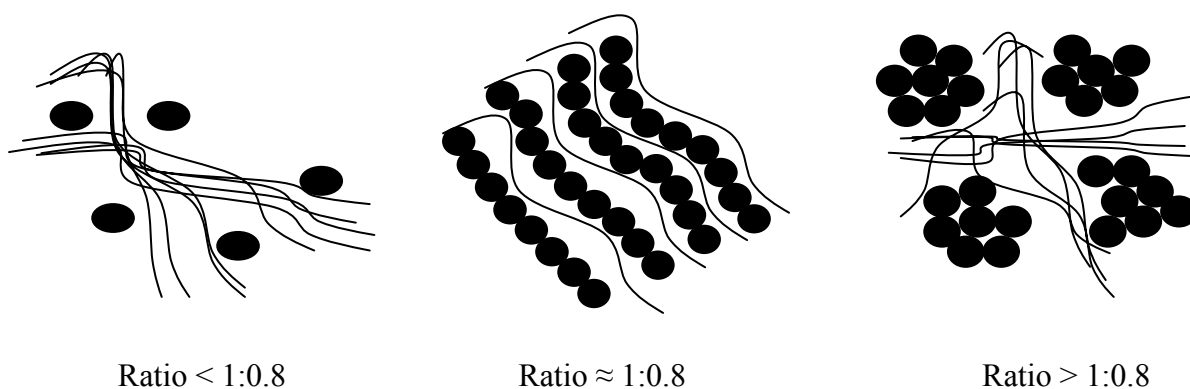


Figure III-42 : Explication schématique de la morphologie de la couche active en fonction du ratio P3HT:PCBM

Conclusion

Les différentes études proposées dans ce chapitre ont permis de confirmer et compléter les informations acquises lors des précédents travaux de recherche effectués sur des films du type P3HT:PCBM, notamment lors de l'étude de la morphologie de la couche active, l'optimisation des différents paramètres de mise en œuvre ainsi que l'amélioration du rendement de conversion des dispositifs.

Après avoir caractérisé les différents matériaux dans les cellules solaires organiques nous avons pu évaluer les paramètres de dégradation des échantillons ainsi que l'importance de leur conditionnement. Nous avons ensuite expliqué les résultats de mesure concernant le choix du solvant utilisé et démontré l'optimisation de la morphologie de la couche active lors de l'utilisation du chlorobenzène. Enfin la dernière partie de notre étude a porté sur l'influence de la concentration du mélange P3HT:PCBM. Les mesures d'absorption indiquent que le ratio (1:0,6) est celui qui présente la meilleure absorption dans le domaine d'absorption du P3HT. On observe une diminution de l'intensité des spectres de photoluminescence en fonction de l'augmentation de la concentration du PCBM. L'étude statistique effectuée sur des images de microscopie électronique à balayage montre que nous atteignons une valeur seuil pour la taille des grains de PCBM. Le plus haut rendement de conversion est obtenu pour ces dispositifs pour un ratio de P3HT:PCBM correspondant à (1 :0,8). Cette valeur n'est pas universelle pour les mélanges considérés, car la structure des films dépend fortement du polymère d'origine et du type de fullerène employé ainsi que les différents paramètres de fabrication (solvants, concentrations, conditions de recuit).

Le chapitre suivant de ce travail va concerner les mesures électriques que nous avons faites sur des cellules solaires organiques afin de déterminer les différents paramètres de pièges dans ces dispositifs et ainsi essayer d'établir un lien entre les phénomènes de piégeage et la dégradation des échantillons.

Bibliographie du chapitre III

- [1] http://www.ossila.com/oled_opv_ofet_catalogue3/E131-Encapsulation_epoxy.php
- [2] Y.-C. Huang, Y.-C. Liao, S.-S. Li, M.-C. Wu, C.-W. Chen et W.-F. Su, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* **93** (2009) 888. “Study of the effect of annealing process on the performance of P3HT/PCBM photovoltaic devices using scanning-probe microscopy”.
- [3] V. Shrotriya, J. Ouyang, R. J. Tseng, G. Li et Y. Yang, *Chem. Phys. Lett.* **411** (2005) 138 “Absorption spectra modification in poly(3-hexylthiophene):methanofullerene blend thin films”.
- [4] V. Saini, Z. Li, S. Bourdo, E. Dervishi, Y. Xu, K. Ma, V. P. Kunets, G. J. Salamo, T. Viswanathan, A. R. Biris, D. Saini et A. S. Biris, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 8023. “Electrical, Optical and morphological properties of P3HT-MWNT nanocomposites prepared by in situ polymerization”.
- [5] M. Manceau, J. Gaume, A. Rivaton, J.-L. Gardette, G. Monier et L. Bideux, *Thin Solid Films* **518** (2010) 7113. "Further insights into the photodegradation of poly(3-hexylthiophene) by means of X-ray photoelectron spectroscopy".
- [6] A. Lachkar, A. Selmani et E. Sacher, *Synth. Met.* **72** (2005) 73. “Metallization of polythiophenes II. Interaction of vapor-deposited Cr, V and Ti with poly (3-hexylthiophene) (P3HT)”.
- [7] G. Griffini, S. Turri et M. Levi, *Polym. Bull.* **66** (2011) 211. “Degradation and stabilization of poly (3-hexylthiophene) thin films for photovoltaic applications”.
- [8] P. J. Brown, D. S. Thomas, A. Köhler, J. S. Wilson, J.-S. Kim, C. M. Ramsdale, H. Sirringhaus et R. H. Friend, *Phys. Rev. B* **67** (2003) 064203. “Effect of interchain interactions on the absorption and emission of poly(3-hexylthiophene)”.

- [9] D. E. Motaung, G. F. Malgas, C. J. Arendse, S. E. Mavundla and D. Knoesen, *Mat. Chem. Phys.* **116** (2009) 279. "Structural and photo-physical properties of spin-coated poly(3-hexylthiophene) thin films".
- [10] W.-H. Baek, H. Yang, T.-S. Yoon, C. J. Kang, H. H. Lee and Y.-S. Kim, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* **93** (2009) 1263. "Effect of P3HT:PCBM concentration in solvent on performances of organic solar cells".
- [11] Y. Gao, T. P. Martin, E. T. Niles, A. J. Wise, A. K. Thomas et J. K. Grey, *J. Phys. Chem C* **114** (2010) 15121. "Understanding morphology-dependent polymer aggregation properties and photocurrent generation in polythiophene/fullerene solar cells of variable compositions".
- [12] F. Padinger, R. S. Rittberger et N. S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater* **13** (2003) 1. "Effects of postproduction treatment on plastic solar cells".
- [13] X. Yang, J. Loos, S. C. Veenstra, W. J. H. Verhees, M. M. Wienk, J. M. Kroon, M. A. J. Michels et R. A. J. Janssen, *Nano Lett.* **5** (2005) 579. "Nanoscale morphology of high-performance polymer solar cells".
- [14] P. Kumar, S. C. Jain, V. Kumar, S. Chand et R. P. Tandon, *J. Appl. Phys.* **105** (2009) 104507. "A model for the J-V characteristics of P3HT:PCBM solar cells".
- [15] Rashmi, A.K. Kapoor, S. Annapoorni et V. Kumar, *Semicond. Sci.Technol.* **23** (2008) 035008. "Conduction mechanisms in poly(3-hexylthiophene) thin-film sandwiched structures".
- [16] M. Y. Chang, C. S. Wu, Y. F. Chen, B. Z. Hsieh, W. Y. Huang, K. S. Ho, T. H. Hsieh and Y. K. Han, *Org. Electron.* **9** (2008) 1136. "Polymer solar cells incorporating one-dimensional polyaniline nanotubes".
- [17] J. A. Renz, T. Keller, M. Schneider, S. Shokhovets, K. D. Jandt, G. Gobsch et H. Hoppe, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* **93** (2008) 508. "Multiparametric optimization of polymer solar cells: A route to reproducible high efficiency".

- [18] T. Yamanari, T. Taima, K. Hara et K. Saito, *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **182** (2006) 269. "Investigation of optimum conditions for high-efficiency organic thin-film solar cells based on polymer blends".
- [19] B. Zimmermann, U Würfel et M. Niggemann, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* **93** (2009) 491. "Longterm stability of efficient inverted P3HT:PCBM solar cells".
- [20] M. Yusli, T. Way Yun et K. Sulaiman, *Mater. Lett.* **63** (2009) 2691. "Solvent effect on the thin film formation of polymeric solar cells".
- [21] H. Tang, G. Lu, L. Li, J. Li, Y. Wang et X. Yang, *J. Mater. Chem.* **20** (2010) 683. "The Role of morphology control in determining the performance of P3HT/C-70 bulk heterojunction polymer solar cells".
- [22] B. Walker, A. Tomayo, D. T. Duong, X. D. Dang, C. Kim, J. Granstrom et T. Q. Nguyen, *Adv. Ener. Mater.* **1** (2011) 221. "A Systematic Approach to Solvent Selection Based on Cohesive Energy Densities in a Molecular Bulk Heterojunction System".
- [23] D. Chirvase, J. Parisi, J. C. Hummelen et V. Dyakonov, *Nanotechnology* **15** (2004) 1317. "Influence of nanomorphology on the photovoltaic action of polymer–fullerene composites".
- [24] V. Shrotriya, J. Ouyang, R. J. Tseng, G. Li et Y. Yang, *Chem. Phys. Lett.* **411** (2005) 138. "Absorption spectra modification in poly(3-hexylthiophene) :methanofullerene blend thin films".
- [25] S. Marchant et P. J. S. Foot, *Polymer* **38** (1997) 1749-1751. "Annealing behaviour of conductive poly(3-hexylthiophene) films".
- [26] Y. R. Park, Y. J. Lee, C. J. Yu et J. H. Kim, *J. Appl. Phys.* **108** (2010) 044508. "Investigations of the polymer alignment, the nonradiative resonant energy transfer, and the photovoltaic response of poly(3-hexylthiophene)/TiO₂ hybrid solar cells".
- [27] M. He, J. Ge, M. Fang, F. Qiu et Y. Yang, *Polymer* **51** (2010) 2236. "Fabricating polythiophene into highly aligned microwire film by fast evaporation of its whisker solution".

- [28] J. Liu, S. Shao, H. Wang, K. Zhao, L. Xue, X. Gao, Z. Xie et Y. Han, *Org. Electron.* **11** (2010) 775. "The mechanisms for introduction of n-dodecylthiol to modify the P3HT/PCBM morphology".
- [29] S. E. Shaheen, C. Brabec, N. S. Saricifci, F. Padinger, T. Fromherz et J. C. Hummelen, *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 841. " 2.5 % Efficient Organic Plastic Solar Cells"
- [30] J. A. Renz, P. A. Troshin, G. Gobsch, V. F. Razumov et H. Hoppe, *Phys. Stat. Sol.* **2** (2008) 263. " Fullerene solubility-current density relationship in polymer solar cells".
- [31] F. Reisdorffer, O. Haas, P. Le Rendu et T. P. Nguyen, *Synth. Met.* (2011). "Co-solvent effects on the morphology of P3HT:PCBM thin films". (In press).
- [32] S. H. Jin, B. V. K. Naidu, H. S. Jeon, S. M. Park, J. S. Park, S. C. Kim, J. W. Lee et Y. S. Gal, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* **91** (2007) 1187. " Optimization of process parameters for high-efficiency polymer photovoltaic devices based on P3HT:PCBM system".
- [33] F. C. Chen, C. J. Ko, J. L. Wu et W.-C. Chen, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* **94** (2010) 2426. " Morphological study of P3HT:PCBM blend films prepared through solvent annealing for solar cell applications".
- [34] W.-H. Baek, T.-S. Yoon, H. H. Lee et Y.-S. Kim, *Org. Electron.* **11** (2010) 933. "Composition-dependent phase separation of P3HT:PCBM composites for high performance organic solar cells".
- [35] J. Huang, G. Li et Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 112105. " Influence of composition and heat-treatment on the charge transport properties of poly(3-hexylthiophene) and [6,6]-phenyl C61-butyric acid methyl ester blends
- [36] J.-H. Tsai, Y.-C. Lai, T. Higashihara, C.-J. Lin, M. Ueda et W.-C. Chen, *Macromolecules* **43** (2010) 6085. "Enhancement of P3HT/PCBM photovoltaic efficiency using the surfactant of triblock copolymer containing poly(3-hexylthiophene) and poly(4-vinyltriphenylamine) segments".

- [37] G. Janssen, A. Aguirre, E. Goovaerts, P. Vanlaeke, J. Poortmans et J. Manca, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **37** (2007) 287. "Optimization of morphology of P3HT/PCBM films for organic solar cells: effects of thermal treatments and spin coating solvents".
- [38] B. Gholamkhash, T. J. Peckham et S. Holdcroft, *Polym. Chem.* **1** (2010) 708. "Poly(3-hexylthiophene) bearing pendant fullerenes: aggregation vs. self-organization".
- [39] S. Cook, H. Ohkita, Y. Kim, J. J. Benson-Smith, D. D. C. Bradley et J. R. Durrant, *Chem. Phys. Lett.* **445** (2007) 276. "A photophysical study of PCBM thin films".
- [40] H. O. Di Rocco et M. Aguirre Téllez, *Acta Phys. Pol. A* **106** (2004) 817. "Evaluation of the asymmetric Voigt profile and complexe error functions in terms of the Kummer functions".
- [41] R. M. Beal, A. Stavrinadis, J. H. Warner, J. M. Smith, H. E. Assender et A. A. R. Watt, *Macromolecules* **43** (2009) 2343. "The molecular structure of polymer-fullerene composite solar cells and its influence on device performance".
- [42] A. J. Parnell, A. J. Cadby, O. O. Mykhaylyk, A. D. F. Dunbar, P. E. Hopkinson, A. M. Donald et R. A. L. Jones, *Macromolecules* **44** (2011) 6503. "Nanoscale phase separation of P3HT PCBM thick films as measured by small-angle X-ray scattering".
- [43] B. Walker, A. Tomayo, D. T. Duong, X. D. Dang, C. Kim, J. Granstrom et T. Q. Nguyen, *Adv. Energy Mater.* **1** (2011) 221. "A systematic approach to solvent selection based on cohesive energy densities in a molecular bulk heterojunction system".
- [44] Z. Hu et A. J. Gesquiere, *Chem. Phys. Lett.* **476** (2009) 51. "PCBM concentration dependent morphology of P3HT in composite P3HT/PCBM nanoparticles".
- [45] C. H. Woo, B. C. Thomson, B. J. Kim, M. F. Toney et J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 16324. "The influence of poly(3-hexylthiophene) regioregularity on fullerene-composite solar cell performance".

*Etude des défauts dans les cellules
solaires organiques*

Introduction

Cette partie rassemble les études de pièges que nous avons faites lors de ces travaux de thèse. Les principes des techniques de mesure des défauts que nous utilisons ont déjà été abordés lors du chapitre II, cette partie constitue l'approche expérimentale de l'étude des pièges dans les cellules solaires organiques. Afin de caractériser et comprendre les mécanismes de formation des défauts dans les dispositifs nous avons entrepris des mesures de caractéristique courant-tension en température $I(V)$, des mesures de courant thermiquement stimulé (TSC) ainsi que des mesures de spectroscopie des pièges profonds par la charge (Q-DLTS). Ces mesures sont effectuées sur des échantillons mis en œuvre avec les mêmes poudres P3HT et PCBM utilisées lors des précédentes caractérisations ainsi que les études morphologiques. Nous aborderons au cours de ce chapitre les différentes difficultés rencontrées lors de nos mesures sur les dispositifs organiques ainsi que les problèmes que nous avons pu rencontrer lors de l'exploitation des résultats. L'exploitation de nos mesures, en s'appuyant des travaux de la littérature, va permettre de donner une appréciation des différents paramètres de pièges ainsi que leurs attributions. Les causes des différentes formations des pièges seront aussi abordées lors de ce chapitre.

IV.1 Etude des défauts dans les dispositifs ITO/P3HT/Al

IV.1.1 Caractérisations électrique des dispositifs ITO/P3HT/Al

Nous débutons ce chapitre par l'étude de dispositifs de structure ITO/P3HT/Al pour lesquels nous avons proposé une étude des caractéristiques courant-tension ainsi que des mesures de spectroscopie des pièges profonds par la charge (Q-DLTS). Le but est de pouvoir corréler les différents résultats des paramètres de pièges entre les techniques Q-DLTD et I(V) pour ensuite être capable de discuter l'origine des défauts. Les résultats obtenus ici sont issus de mesures effectuées sur plusieurs cellules afin d'être sûr de la reproductibilité des résultats.

Etude courant-tension sur des dispositifs de structure ITO/P3HT/Al

Voici le diagramme de bandes des dispositifs que nous avons étudié dans cette partie avec les différents niveaux d'énergie de l'ITO, du P3HT et de l'aluminium (figure IV-1).

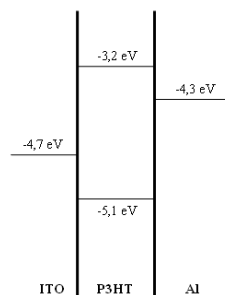


Figure IV-1 : Diagramme de bandes des dispositifs ITO/P3HT/Al utilisés pour nos mesures

Les figures IV-2 et IV-3 montrent les caractéristiques courant-tension dans l'obscurité à température ambiante d'une cellule ITO/P3HT/Al en échelle normale (figure IV-2) ainsi que l'étude des pentes en tracé logarithmique (figures IV-3). Une faible variation du courant de sortie peut être observée d'un échantillon à l'autre tout en conservant des valeurs de pentes similaires. Les valeurs de ces pentes permettent d'appliquer un modèle de transport au dispositif ITO/P3HT/Al.

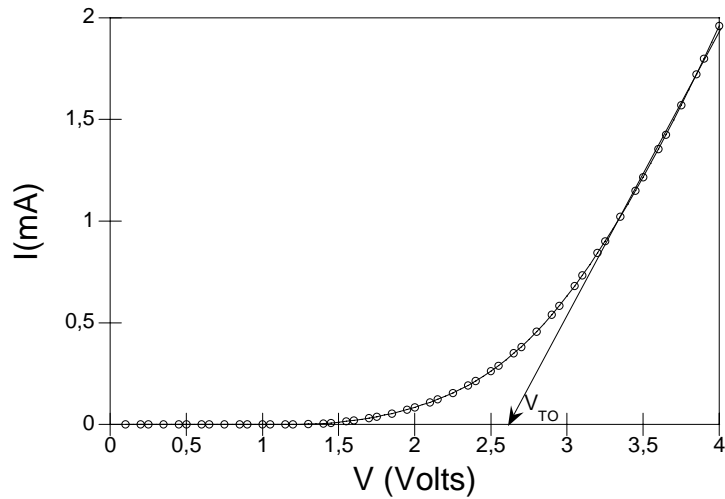


Figure IV-2 : Caractéristique courant-tension d'une cellule ITO/P3HT/Al

La cellule a été testée entre 0 et +4V, cette limite ayant été choisie dans le but de ne pas dégrader prématurément l'échantillon tout en ayant une large plage de mesure pour notre étude. Nous avons pu déduire du premier tracé la tension de seuil $V_{T0} \sim +2,6$ V. Nous observons que pour une tension maximale appliquée de +4 V nous obtenons un courant mesuré de l'ordre de +2 mA. Ces valeurs nous permettent pour les études Q-DLTS, de ne pas dépasser une tension de polarisation de +4V afin de ne pas dégrader l'échantillon. Nous effectuons, à l'aide de la figure IV-3 qui représente le tracé en échelle logarithmique de la figure IV-2, l'étude des différentes pentes des domaines notés A, B et C afin de déterminer le processus de piégeage global lors de l'injection de charges à $T=300K$.

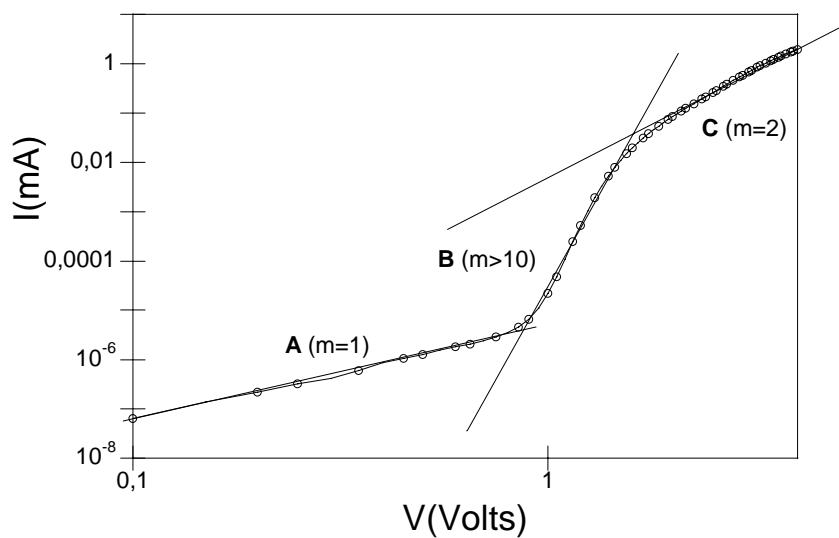


Figure IV- 3 : Caractéristique courant-tension d'une cellule ITO/P3HT/Al à 300K

Le tracé en échelle logarithmique a permis de déterminer trois régions différentes dont l'étude de la pente est détaillée ci-dessous. Cette évolution que nous décrivons, est en accord avec les différentes études proposées dans la littérature [1-4].

- Région **A** : Cette région est caractéristique d'un régime ohmique ($I \propto V$) avec une pente $m=1$.
- Région **B** : Le régime est caractérisé par le remplissage des pièges avec une forte pente supérieure à 10.
- Région **C** : A partir de V_{TFL} (tension limite de remplissage des pièges), les pièges sont remplis et le courant est limité par la charge d'espace (SCLC) avec une pente $m=2$ et donc un courant I qui est proportionnel à la tension V^2 .

Afin de pouvoir appliquer un modèle de transport nous avons comparé grâce au tableau IV-1 ci-dessous les différents modèles de transport qui existent dans la littérature sur de tels dispositifs avec une estimation de la densité de pièges de l'ordre de 10^{-15} à 10^{-16} cm^{-3} en fonction du modèle utilisé.

Auteur	Modèle utilisé			Estimation de la densité de pièges
	Région A	Région B	Région C	
Rashmi et al. [1] 2008	0,1V → 0,2V Régime ohmique : $I \propto V$	0,2V → 0,5V La région intermédiaire indique une pente élevée caractérisée par le remplissage des pièges	$V > 0,5V$ A partir de V_{TFL} , les pièges sont remplis et le courant est proportionnel à la tension appliquée au carré. Le courant est limité par la charge d'espace (SCLC)	$N_T > 5.10^{-15} \text{ cm}^{-3}$
Nikitenko et al. [2] 2003	0,1V → 0,3V Régime ohmique : $I \propto V$	0,3V → 1V Régime de transition entre le régime Ohmique et le régime SCLC en présence de pièges	$V > 1V$ Loi puissance approximative ($I \propto V^m$) avec $T=300K$, $m=2,5$	$N_T = 1,5.10^{-16} \text{ cm}^{-3}$
Ciguvare et al. [4] 2004	0,1V → 0,3V Régime ohmique : $I \propto V$	0,3V → 0,7V Remplissage des pièges avec $m > 2$	$V > 0,7V$ Régime TFSCLC décrit par la Loi de Child	$N_T = 5.10^{-16} \text{ cm}^{-3}$

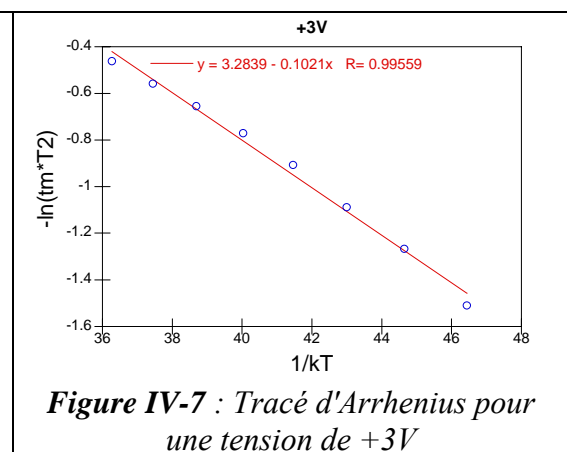
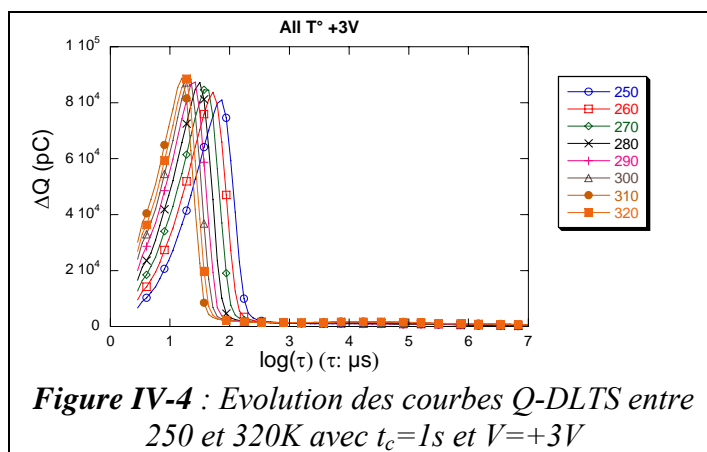
Tableau IV-1: Comparaison des différents modèles de la littérature sur des dispositifs

ITO/PEDOT:PSS/P3HT/Al

Il est difficile de réellement conclure sur les mécanismes de transport de charges dans de tels dispositifs à l'aide des seuls résultats d'étude courant-tension, mais cette comparaison avec les résultats de la littérature permet de voir que le modèle SCLC est très utilisé et semble le mieux approprié pour l'étude des caractéristiques courant-tension sur des cellules solaires organiques.

Mesures Q-DLTS sur des Cellules ITO/P3HT/Al

Tout au long de ce travail de thèse les conditions ainsi que les techniques de mesures utilisées pour déterminer les paramètres de pièges à l'aide de la technique Q-DLTS ont évolué afin d'utiliser la méthode la plus appropriée possible pour étudier l'évolution des pièges. Lors de ce travail nous présenterons des courbes Q-DLTS enregistrées sur une large plage de temps de relaxation mais aussi des mesures faites par découpage en plusieurs parties. Cette technique, que nous avons abordée lors du chapitre précédent, a permis de mieux discerner les différentes zones de piégeage et ainsi faciliter le travail de décomposition des spectres. Pour les dispositifs ITO/P3HT/Al les spectres Q-DLTS ont été enregistrés entre 250 et 320 K sur une large plage de temps de relaxation avec τ compris entre $\tau = 0$ et $\tau = 10$ s et en temps de charge $t_c=1$ s (figures IV-4, IV-5 et IV-6). Les courbes d'Arrhenius de chaque pic sont situées aux alentours de $\tau = 10\mu$ s et sont données par les figures IV-7 IV-8 et IV-9.



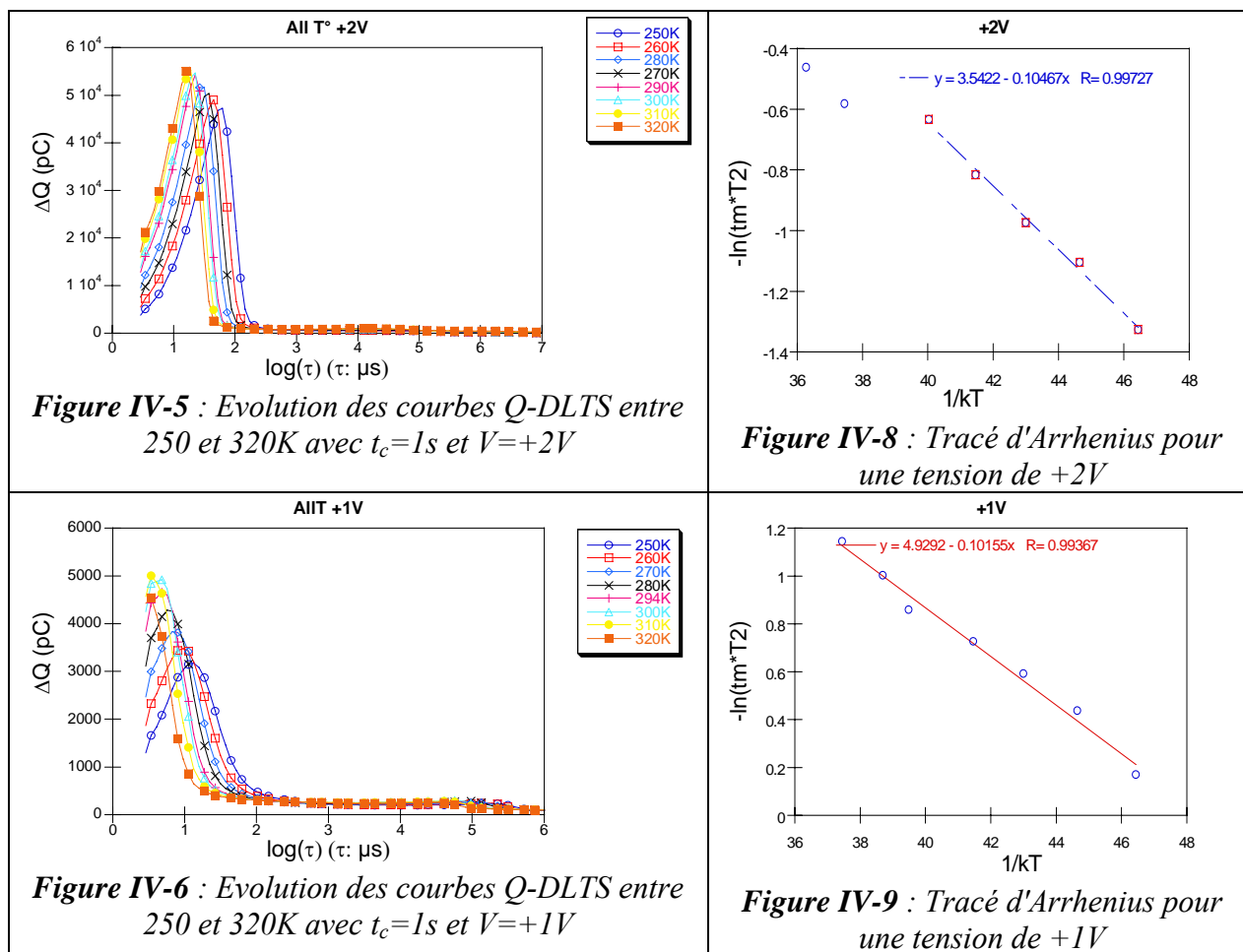


Figure IV-5 : Evolution des courbes Q-DLTS entre 250 et 320K avec $t_c=1s$ et $V=+2V$

Figure IV-8 : Tracé d'Arrhenius pour une tension de +2V

Figure IV-6 : Evolution des courbes Q-DLTS entre 250 et 320K avec $t_c=1s$ et $V=+1V$

Figure IV-9 : Tracé d'Arrhenius pour une tension de +1V

Ainsi pour de tels tracés, on observe le déplacement d'un pic principal pour chaque tension appliquée lors de nos mesures. Dans ce contexte, il a été possible de mesurer le déplacement de ce pic et ensuite tracer la courbe d'Arrhenius. Nous avons pu déduire l'énergie d'activation globale de ce pic. Le récapitulatif des paramètres de piège de faible temps de relaxation est donné dans le tableau IV-2 pour des tensions appliquées de +1V, +2V et +3V. Ces résultats sont obtenus de l'étude des pentes d'Arrhenius des figures IV-7, IV-8 et IV-9.

Tension appliquée	E_a (eV)	N_T (cm ⁻³) 290K	σ (cm ²)
+3V	0,1	2.10^{19}	8.10^{-21}
+2V	0,1	1.10^{19}	1.10^{-20}
+1V	0,1	1.10^{18}	4.10^{-20}

Tableau IV-2 : Récapitulatif des paramètres du piège situé à un faible temps de relaxation.

On remarque tout d'abord que les valeurs des énergies d'activation sont sensiblement les mêmes pour les trois tensions imposées, de l'ordre de 0,1eV, ce qui permet d'affirmer que nous avons mesuré le même type de piège pour les trois cas. Les valeurs des densités de pièges sont proches, aux alentours de $1.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ pour des valeurs de tensions appliquées de +2V et +3V. Cette valeur est plus faible, de l'ordre de $1.10^{18} \text{ cm}^{-3}$, pour une tension appliquée de +1V. Cela s'explique par le fait que pour une tension trop faible, la totalité des pièges ne peuvent pas être rempli tandis qu'en augmentant la tension appliquée on arrive petit-à-petit à une valeur de saturation de la densité de ce type de piège à 290K. On attribue ce pic à un piège de type peu profond compte tenu du faible temps de relaxation mesuré mais avec une forte densité comparée aux pics qui suivent. Nous n'avons pas pu les observer lors de la première partie de ce travail. Ces pièges sont situés à proximité de la bande de conduction ou de valence et constituent le principal centre de piégeage compte tenu de la forte densité de pièges mesurée.

Pour la suite de cette étude, en faisant une décomposition en plusieurs plages de mesures, nous déconvoluons ce spectre en plusieurs composantes notamment pour les temps de charge élevés ou les pics ne sont pas visibles sans amplification.

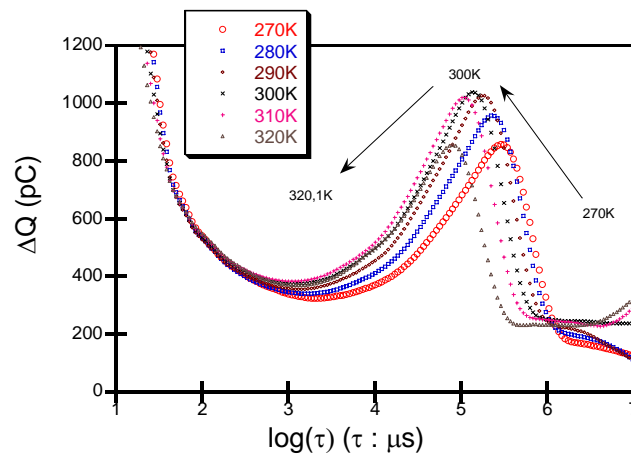


Figure IV-10 : Evolution du spectre Q -DLTS non redressé de la cellule ITO/P3HT(BA02)/Al mesuré entre 270K et 320K avec $V=+1V$ et $t_c= 1s$ (partie de droite amplifiée)

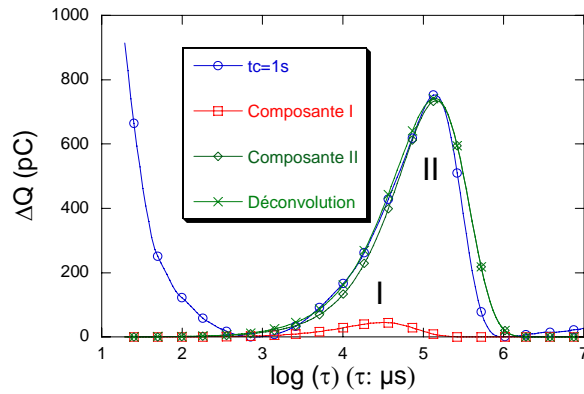


Figure IV-11 : Décomposition du spectre Q -DLTS de la cellule ITO/P3HT(BA02)/Al mesuré à 300K avec $V=+1V$ et $t_c=1s$

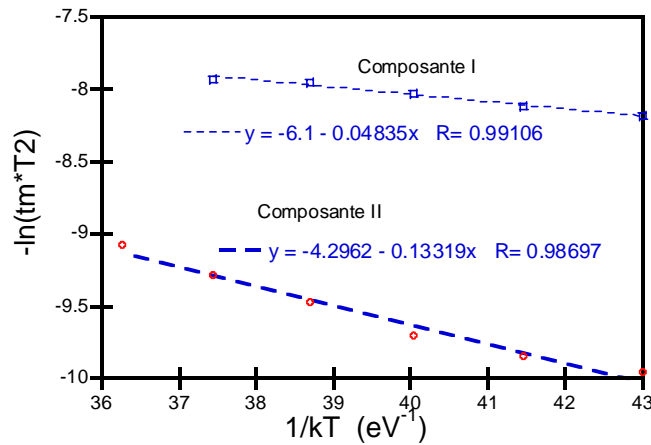


Figure IV-12 : Tracé d'Arrhenius des composantes I et II

Composante	E_a (eV)	σ_n (cm ²)	N_T (cm ⁻³) (300K)
I	0,05	1.10^{-19}	2.10^{15}
II	0,13	2.10^{-20}	2.10^{16}

Tableau IV- 3 : Paramètres des pièges de temps de relaxation élevés du dispositif ITO/P3HT/Al

L'observation de l'évolution des deux types de pièges en fonction de la température sur la figure IV-10 indique un décalage des pics vers des temps de relaxation τ_m plus faibles. Enfin, les courbes d'Arrhenius $-\ln(\tau_m T^2) = f(1/kT)$ pour chacun des deux pièges sont tracées

pour déterminer les paramètres des pièges. Nous avons résumé les paramètres piège dans le tableau IV-3.

Cette étude Q-DLTS des cellules du type ITO/P3HT/Al indique tout d'abord l'existence de pièges peu profonds ayant un faible temps de relaxation. Ce type de piège indique une énergie d'activation de l'ordre 0,1 eV et une densité de l'ordre de $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pour une tension de charge appliquée de +1V. La décomposition dans la gamme du spectre des temps de relaxation plus élevés indique la présence de deux types de pièges ayant des énergies d'activation de l'ordre de 0.05 eV et 0.13 eV.

IV.1.2 2 Discussion sur la formation des défauts dans les dispositifs ITO/P3HT/Al

On remarque, en étudiant les paramètres de pièges pour les dispositifs ITO/P3HTAl, l'existence de trois niveaux de pièges ayant des paramètres proches. En effet, on a déterminé des énergies d'activation de 0,05 ; 0,1 et 0,13 eV pour le P3HT que nous avons utilisé pour cette étude pour des valeurs de densités aux alentours de 10^{15} - 10^{16} cm^{-3} pour les deux pics situés aux temps de relaxation élevés et une densité beaucoup plus forte de l'ordre de $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pour le piège peu profond. De plus, les valeurs de section efficace de capture qui traduisent la probabilité pour une charge d'être capturée par un piège, sont quasiment similaires de l'ordre de 10^{-19} - 10^{-20} cm^2 pour les deux pics situés aux temps de relaxation élevée et de l'ordre de 10^{-21} cm^2 pour le premier piège. On peut considérer que ces pièges sont liés au P3HT que nous utilisons mais il est impossible de savoir si ces pièges sont situés dans le volume du polymère ou au niveau des interfaces ITO/P3HT et P3HT/Al. Pour ce polymère, l'évolution de la structure des chaînes a été étudiée en fonction de la température et montre des changements de comportement du thiophène qui va avoir tendance à prendre des conformations différentes [5-7]. Cependant et compte tenu du fait que nous travaillons sur une plage de mesure comprise entre 250 et 320K, les pièges ne peuvent pas être liés aux variations de température car ces différents niveaux sont observés pour chaque température. On remarque cependant l'existence d'un piège dont l'énergie d'activation est de 0,05 eV et situé à un temps de relaxation plus élevé que le piège dont l'énergie d'activation est de 0,1 eV. Il est logique que pour un piège donné, plus le temps de relaxation est faible et plus l'énergie d'activation de ce piège sera faible. Ainsi pour expliquer cette incohérence on peut

penser que ces deux types de pièges seraient liés aux électrons pour l'un et aux trous pour l'autre. Cependant nos mesures ne permettent pas de conclure sur cette supposition et des mesures complémentaires seraient nécessaires afin de réellement attribuer ces pièges à des pièges à électrons ou trous.

IV.2 Etude des défauts dans les dispositifs ITO/PEDOT:PSS/P3HT/Al

IV.2.1 Caractérisations électriques des dispositifs ITO/PEDOT:PSS/P3HT/Al

La figure IV-13 montre le diagramme de bandes du dispositif ITO/PEDOT:PSS/P3HT/Al. On remarque que l'incorporation de la couche de PEDOT:PSS entre l'ITO et le P3HT favorise l'injection des trous au niveau de l'anode en réduisant la barrière de potentiel.

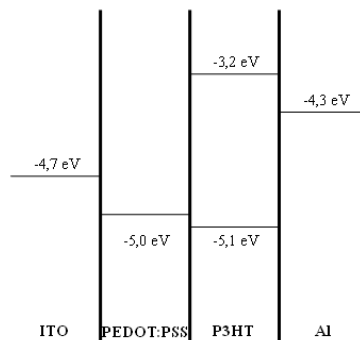


Figure IV-13 : Diagramme de bandes du dispositif ITO/PEDOT:PSS/P3HT/Al

Dépendant de la structure de la diode (ITO/PEDOT:PSS/P3HT/Al) le courant est déterminé par le transport des trous à cause de la hauteur de la barrière P3HT/Al qui limite l'injection des électrons. La figure IV-14 représente la comparaison de deux courbes courant tension sous obscurité pour un dispositif avec et sans PEDOT:PSS.

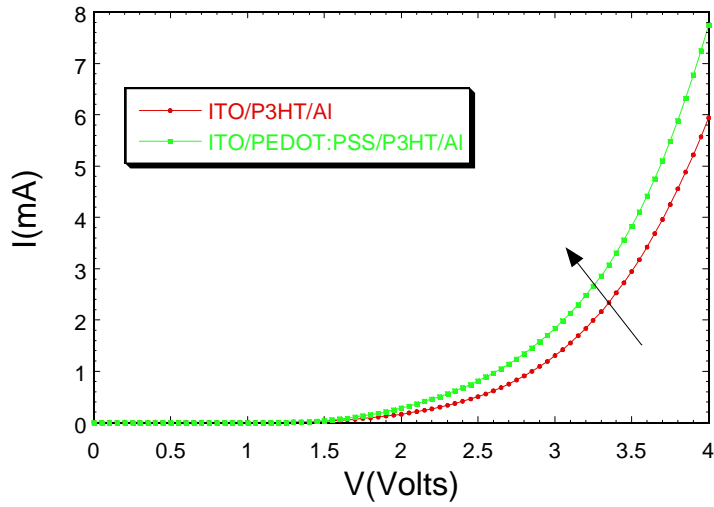


Figure IV-14 : Courbe I-V mesurée pour la cellule ITO/P3HT/Al et ITO/PEDOT:PSS/P3HT/Al à 300K entre 0 et +4V

Cette figure montre que l'ajout de la couche de PEDOT:PSS permet une augmentation du courant de sortie. Nous faisons ensuite une étude des pentes sur le tracé logarithmique de la figure IV-15 pour les mesures effectuées sur le dispositif ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al.

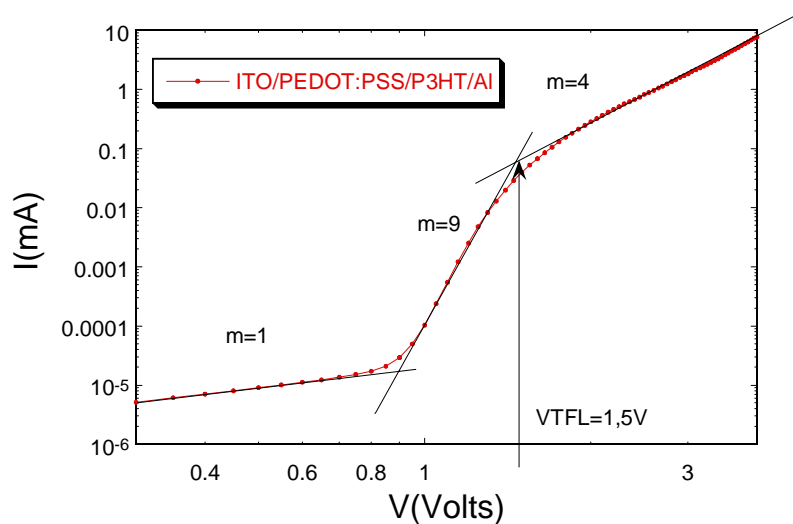


Figure IV-15 : Courbe I-V en échelle log-log mesurée pour la cellule ITO/PEDOT:PSS/P3HT/Al à 300K entre 0 et +4V

Tout comme l'étude courant-tension sur les dispositifs précédents, ces résultats reflètent la moyenne des mesures qui sont effectuées dans un souci de reproductibilité des résultats. Nous observons bien ici une pente proche de $m=1$ pour la première zone. Cependant nous ne pouvons pas conclure sur un comportement SCLC et appliquer les équations qui déterminent les paramètres de pièges car la zone située après celle de remplissage des pièges possède une pente $m=4$.

Ainsi, l'allure des courbes à température ambiante présente 3 régions distinctes :

- **Région A** ($V < 0,6$) : Les valeurs des pentes sont autour de $m=1$. C'est un régime ohmique ($I \propto V$).

- **Région B** ($0,6 < V < 1,6$) : Régime caractérisé par le remplissage des pièges avec des pentes comprises entre 6 et 10.

- **Région C** ($V > 1,6$) : A partir de V_{TFL} (tension limite de remplissage des pièges), les pièges sont remplis et les valeurs des pentes sont autour de $m=4$. Par l'observation de cette diminution de pente on peut considérer que le courant I est proportionnel à la tension V^4 .

Ces observations sont proches de celles que nous avons traitées pour l'étude de dispositifs du type ITO/P3HT/Al. Cependant on remarque pour la région C que le courant n'est plus proportionnel à V^2 mais à V^4 . Ceci a été interprété lors de précédentes études sur des diodes à base de polythiophène par le fait qu'il existe une dépendance de la mobilité par rapport au champ électrique et une modification de la barrière Schottky [8]. C'est ce champ électrique qu'il va falloir prendre en compte pour évaluer le courant. On peut aussi penser que pour la région C le modèle SCLC n'est pas complètement satisfait du fait que nous ne soyons pas totalement revenus dans un modèle de conduction sous pièges. Il est ainsi envisageable qu'en augmentant la tension appliquée on revienne à une pente de l'ordre de $m=2$.

IV.2.2 Discussion sur la formation des défauts dans les dispositifs ITO/PEDOT:PSS/P3HT/Al

La figure IV-16 permet de constater l'évolution des spectres Q-DLTS mesurés sur des cellules du type ITO/PEDOT:PSS/P3HT/Al. On distingue tout d'abord le pic situé aux faibles temps de relaxation et que nous avons observé pour les dispositifs sans PEDOT:PSS. Cependant on note l'apparition d'un épaulement correspondant à $\tau \sim 0,2$ ms que nous n'avons pas observé précédemment et qui semble traduire l'apparition d'un nouveau type de piège.

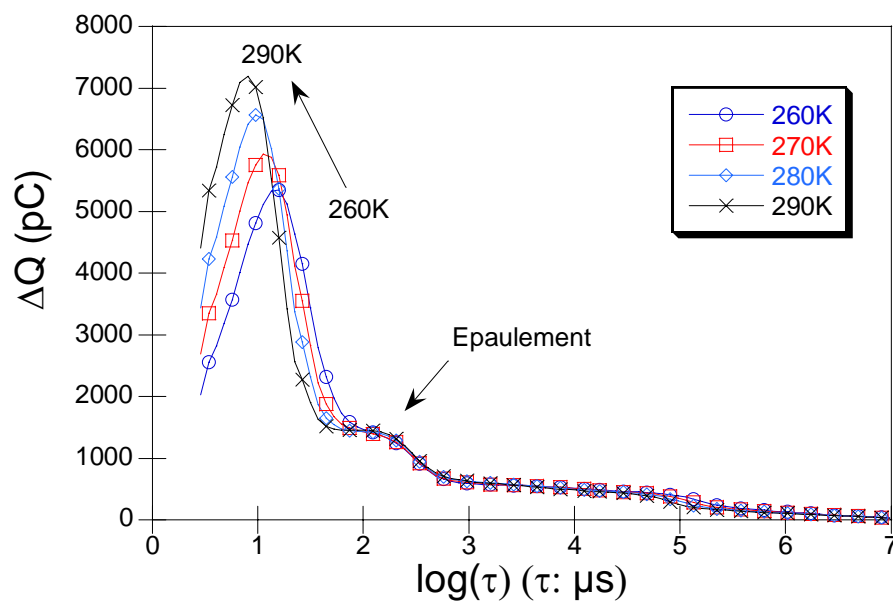


Figure IV-16 : Evolution du spectre Q-DLTS de la cellule ITO/PEDOT:PSS/P3HT(BA02)/Al mesuré entre 260K et 290K avec $V=+1V$ et $t_c= 1s$

Tout comme les dispositifs sans PEDOT:PSS nous avons déterminé les différents paramètres de pièges du pic situé aux faibles temps de relaxation grâce à la pente d'Arrhenius de la figure IV-17. Les valeurs trouvées sont proches de celles données pour une tension appliquée de +1V pour un dispositif du type ITO/P3HT/Al avec une énergie d'activation $E_a=0,1$ eV, une section efficace de capture de l'ordre de 2.10^{-20} cm² et une densité de pièges $N_T=2.10^{18}$ cm⁻³.

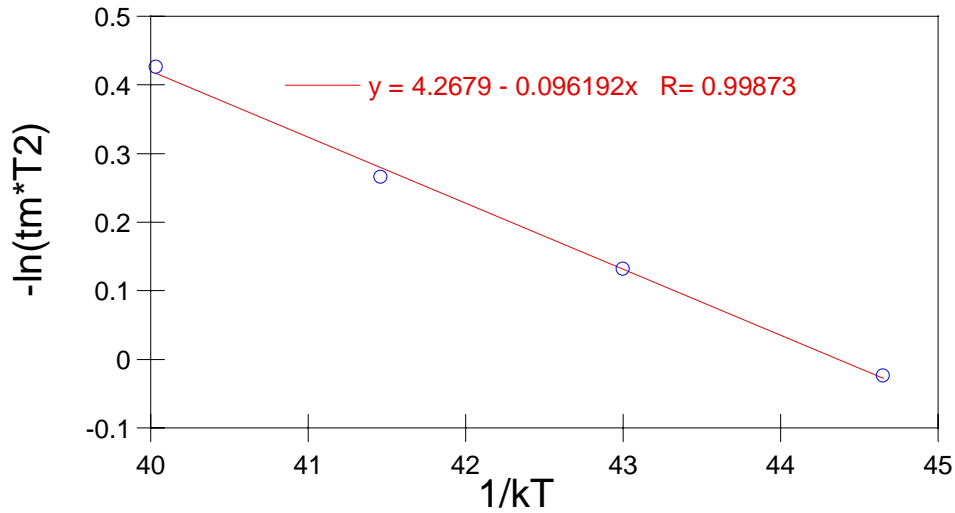


Figure IV-17 : *Coube d'Arrhenius de l'évolution en température d'une cellule ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al*

Cependant il est clair lorsque l'on superpose des courbes Q-DLTS d'un dispositif ITO/P3HT/Al avec un dispositif du type ITO/PEDOT:PSS/P3HT/Al (figure IV-18) il y a l'apparition d'un nouveau type de piège aux alentours $\tau = 0,1$ ms. On observe bien ce type de piège sur la figure mais nous n'avons pas observé de décalage en fonction de la température et n'avons donc pas pu estimer l'énergie d'activation de ce piège. Malheureusement, une augmentation de la température au-delà de 300K n'a pas permis d'enregistrer des spectres stables et exploitables.

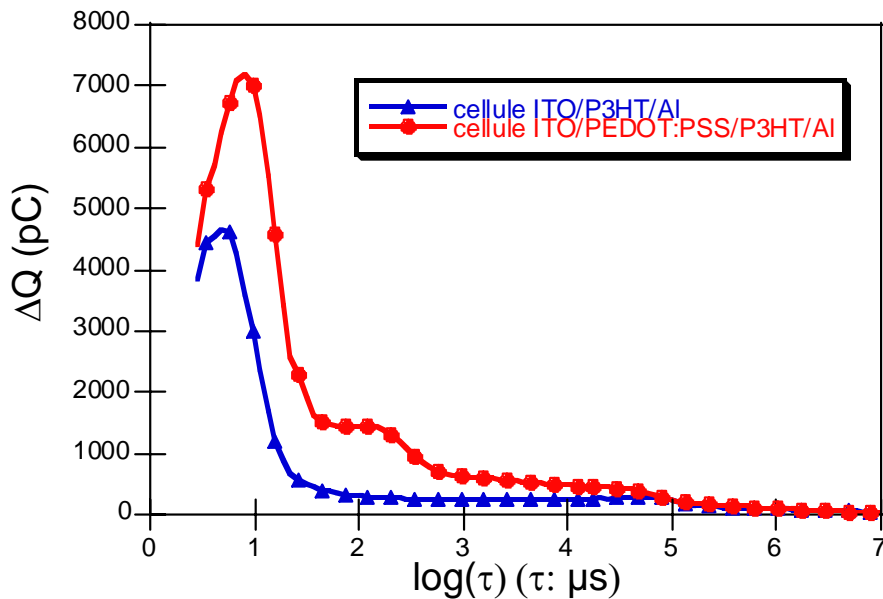


Figure IV-18: *Comparaison à T=290K pour tc= 1s de l'allure d'une courbe Q-DLTS d'un dispositif du type ITO/P3HT/Al et ITO/PEDOT:PSS/P3HT/Al*

L'interface joue un rôle certain dans le processus de transport et donc la présence de PEDOT:PSS pourrait modifier la formation des pièges. Sur le diagramme de bande on observe que la barrière de potentiel à l'injection de trous à l'interface ITO/P3HT est de $\phi=0,4$ eV ce qui est plus élevée qu'à l'interface PEDOT:PSS/P3HT qui est de l'ordre de 0,1eV. Par conséquent l'hypothèse qui implique que le PEDOT:PSS favorise l'injection des trous se vérifie lors des tests courant-tension de la figure IV-17 on l'on observe bien un courant de sortie plus fort pour le cas d'une cellule contenant une couche de PEDOT:PSS.

Des études visant à déterminer le niveau d'énergie des pièges due au PEDOT:PSS ont été rapportées dans la littérature pour des études sur des diodes organique à base de polyfluorène. Deux niveaux d'énergie supérieurs à 0,3 eV ont été observés à partir de l'incorporation de PEDOT:PSS dans les dispositifs [9]. Dans notre cas il est clair que le PEDOT:PSS apporte un nouveau type de piège mais dont nous n'avons pas pu déterminer l'énergie en l'absence de décalage. Nous pouvons faire deux suppositions, la première étant que comme nous utilisons des polymères bien différents par rapport à l'étude citée ci-dessus, le niveau d'énergie des pièges dus au PEDOT:PSS prendrait une valeur différente, très faible dans notre cas compte tenu du très faible décalage des pics Q-DLTS en fonction de la température. L'ajout de la couche de PEDOT:PSS améliore l'injection des porteurs et donc le courant de sortie mais fait apparaître un nouveau type de piège ayant une énergie d'activation encore indéterminée. Il est aussi possible que nous n'ayons pas observé de décalage du fait que les températures de mesure n'ont pas permis aux pièges d'être activé thermiquement même si nos résultats ne permettent pas de conclure sur cette attribution.

IV.4 Etude des défauts dans les dispositifs ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM /Al

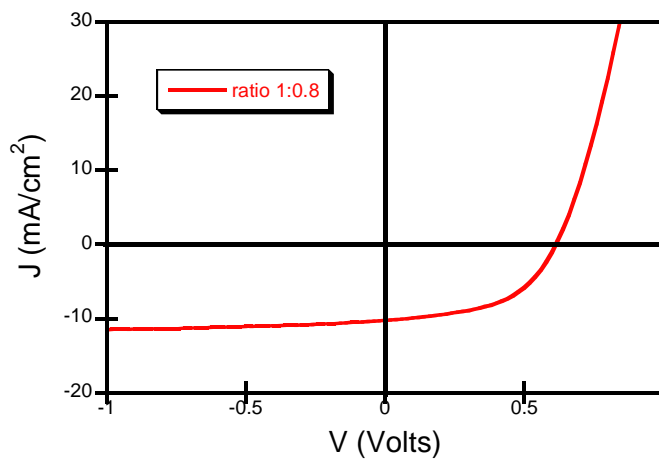
IV.4.1 Caractérisations électrique des dispositifs ITO/PEDOT:PSS /P3HT:PCBM/Al

L'étude de l'incorporation du PCBM avec d'autres matériaux tels que le MDMO-PPV utilisés pour la mise en œuvre de cellules solaires ont montré que l'ajout de PCBM influence fortement la morphologie du film et donc les paramètres photovoltaïques [10]. Nous allons à partir de ces caractérisations électriques essayer de mieux comprendre le lien entre le changement de morphologie et le phénomène de piégeage dans les dispositifs organiques.

Mesures courant tension sur des dispositifs du type ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al

L'objectif de cette étude est l'analyse des caractéristiques J-V mesurées à différentes températures afin de déterminer l'énergie d'activation ainsi que la densité d'un type de piège pour un dispositif du type ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al. Une étude en température est ainsi décrite par la suite afin d'envisager un modèle de conduction dans les cellules.

La figure IV-19 nous montre la caractéristique de densité de courant-tension sous éclaircissement pour un ratio P3HT:PCBM de 1:0,8. Le tableau IV-4 récapitule les différentes caractéristiques déduites lors de l'étude des courbes.



J_{cc} (mA.cm ⁻²)	10.8
V_{oc} (V)	0.6
FF	0.5
η (%)	3.5
P_{max} (mW.cm ⁻²)	3.5
R_{serie} (Ohms)	77
R_{shunt} (Ohms)	3226

Figure IV- 19 : Caractéristiques courant tension sous éclaircissement d'une cellule ITO/PEDOT:PSS /P3HT:PCBM/Al de ratio 1:0,8.

Tableau IV-4 : Récapitulatif des résultats

Il a été démontré que la tension de circuit ouvert (V_{oc}) décroît linéairement avec une augmentation de la température [11]. Cependant, dans notre étude, l'intensité de court-circuit (I_{sc}) augmente avec la température avec un courant maximum à 296K. Ainsi la température influence les performances des dispositifs et par conséquent, le transport des porteurs. Par cette étude courant tension en température nous évaluons les paramètres de piégeage dans les dispositifs ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al en s'appuyant sur un modèle de type SCLC. On présente dans la figure IV-20 les résultats obtenus pour des mesures I(V) et une descente en

température de 296 à 120 K par pas de 20K. Chaque mesure est effectuée entre 0 et +2V pour une température donnée. Il est important de noter que nous laissons un temps de relaxation suffisant (une dizaine de minutes) entre chaque mesure afin de permettre aux différentes charges restées piégées dans la cellule de s'évacuer.

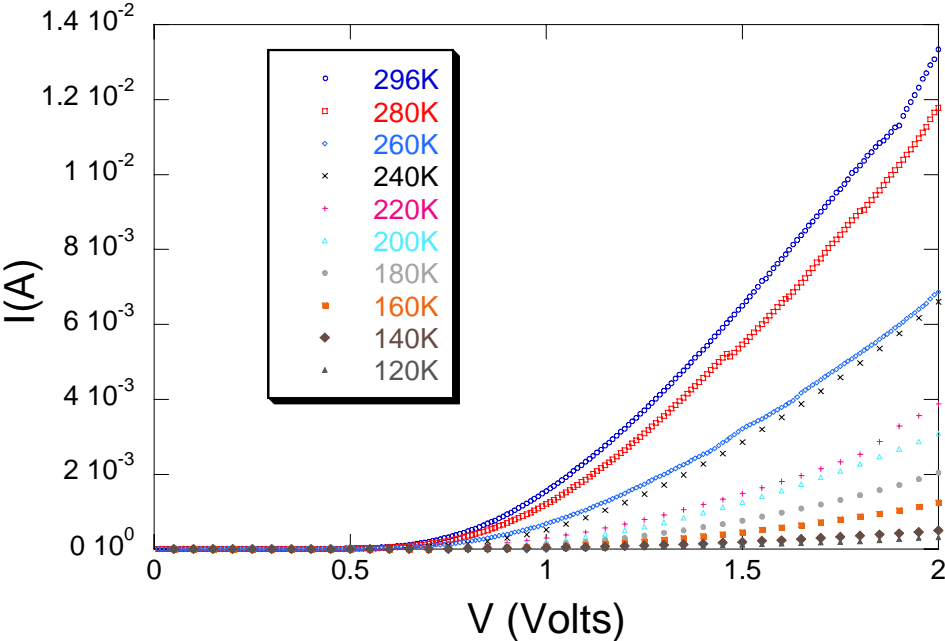


Figure IV-20 : Evolution de la courbe $I(V)$ entre 0 et +2V en fonction de la température

On trace ensuite les courbes de $I(V)$ en échelle logarithmique comme nous l'avons effectué à température ambiante pour les dispositifs étudiés précédemment dans le but d'étudier les pentes des régions A, B et C à chaque température de mesure (figure IV-21).

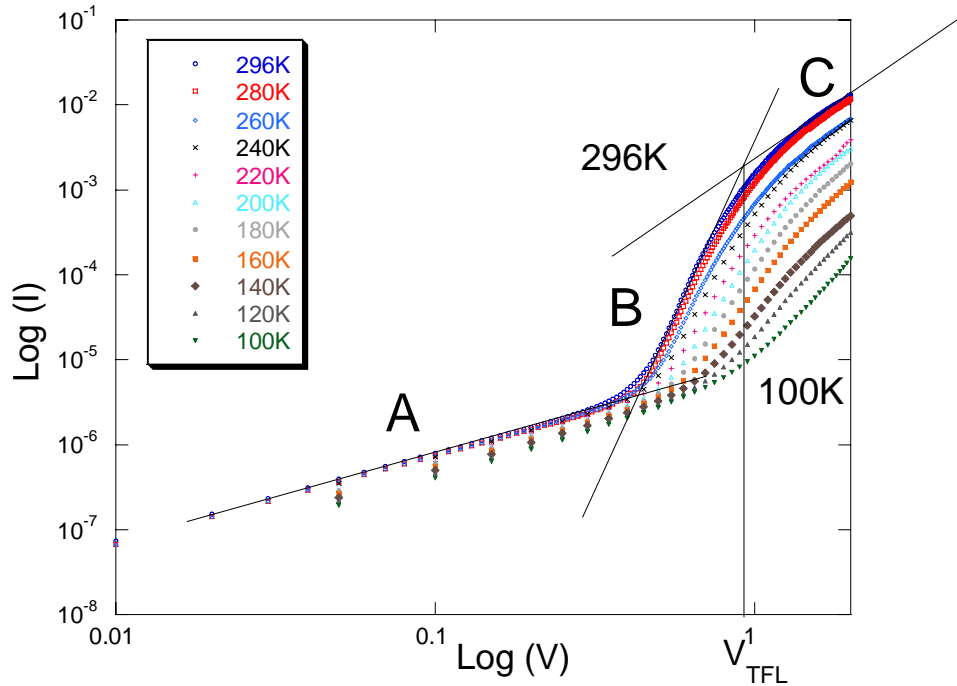


Figure IV-21 : Evolution de la courbe $I(V)$ en tracé logarithmique entre 0 et $+2V$ en fonction de la température

En prenant comme exemple la mesure effectuée à 296K on peut décomposer le spectre en trois régions distinctes :

-**Région A** ($V < 0,4$) : La valeur de la pente est autours de $m=1$. On peut considérer un régime ohmique ($I \propto V$).

- **Région B** ($0,4 < V < 1$) : Régime caractérisé par le remplissage des pièges avec une pente $m=8$ à 300K. C'est cette région que nous allons ici étudier plus en détail afin de déterminer les différents paramètres de piégeage.

On trace ensuite la courbe de variation de m en fonction de l'inverse de la température ($1000/T$) afin de déterminer l'énergie d'activation (figure IV-22).

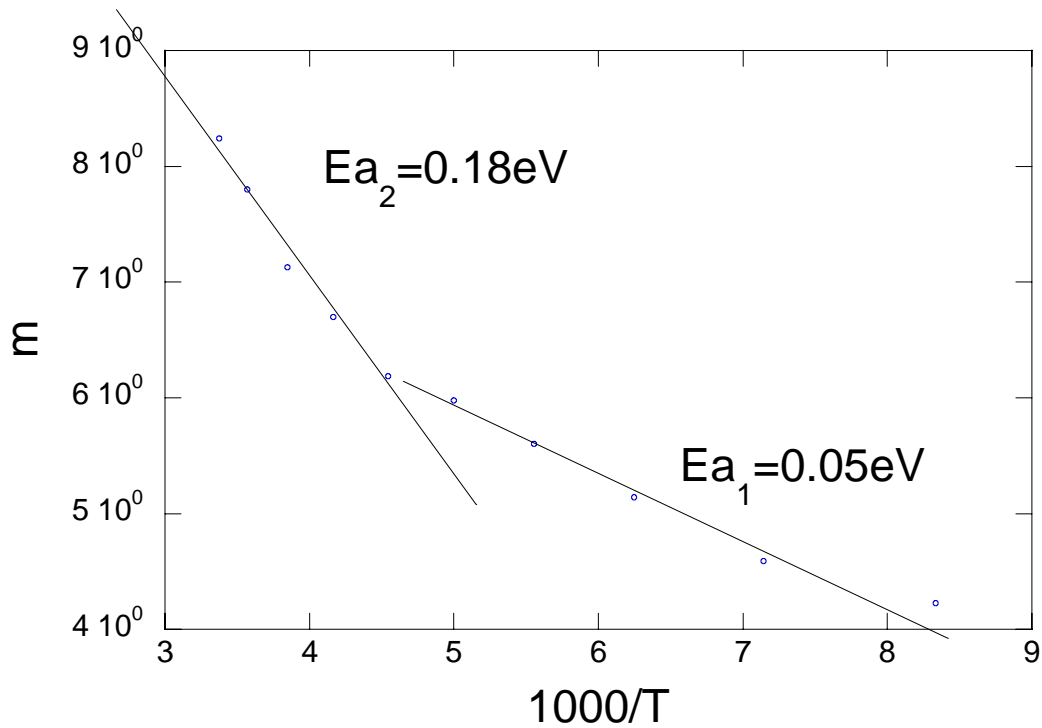


Figure IV-22 : Détermination des énergies d'activation globales

La pente de la droite est de -1.8 ce qui correspond à une énergie d'activation $Ea_2 \approx 0.18$ eV pour les hautes températures ($T > 200\text{K}$) et de -0.5 soit une énergie d'activation $Ea_1 \approx 0.05$ eV pour les basses températures ($T < 200\text{K}$).

On calcule ensuite le coefficient K à chaque température pour un comportement SCLC en utilisant la relation IV.1 :

$$J = KV^{m+1} \quad (\text{IV.1})$$

On calcul ainsi les pentes m de la région caractéristique B des pièges pour chaque température. L'évolution des paramètres en fonction de la température est répertoriée dans le tableau IV-5. On remarque tout d'abord que la pente m diminue en fonction de la diminution de la température. Le tableau répertorie les valeurs des paramètres K et m ainsi que la mobilité μ qui vont être calculés ci-dessous

T	m	K	μ (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
296	8,2	2,39	6.10 ⁻⁵
280	7,8	2,71	7.10 ⁻⁵
260	7,1	3,83	9.10 ⁻⁵
240	6,7	5,08	3.10 ⁻⁶
220	6,2	6,80	5.10 ⁻⁶
200	5,9	7,32	9.10 ⁻⁶
180	5,6	8,29	4.10 ⁻⁷
160	5,1	12,38	9.10 ⁻⁷
140	4,6	22,18	8.10 ⁻⁸
120	4,2	/	/

Tableau IV-5 : Evolution des paramètres en fonction de la température

Les valeurs de K permettent de tracer l'évolution de $\ln(K/d^{2m+1})$ en fonction de m pour une couche active de 150 nm.

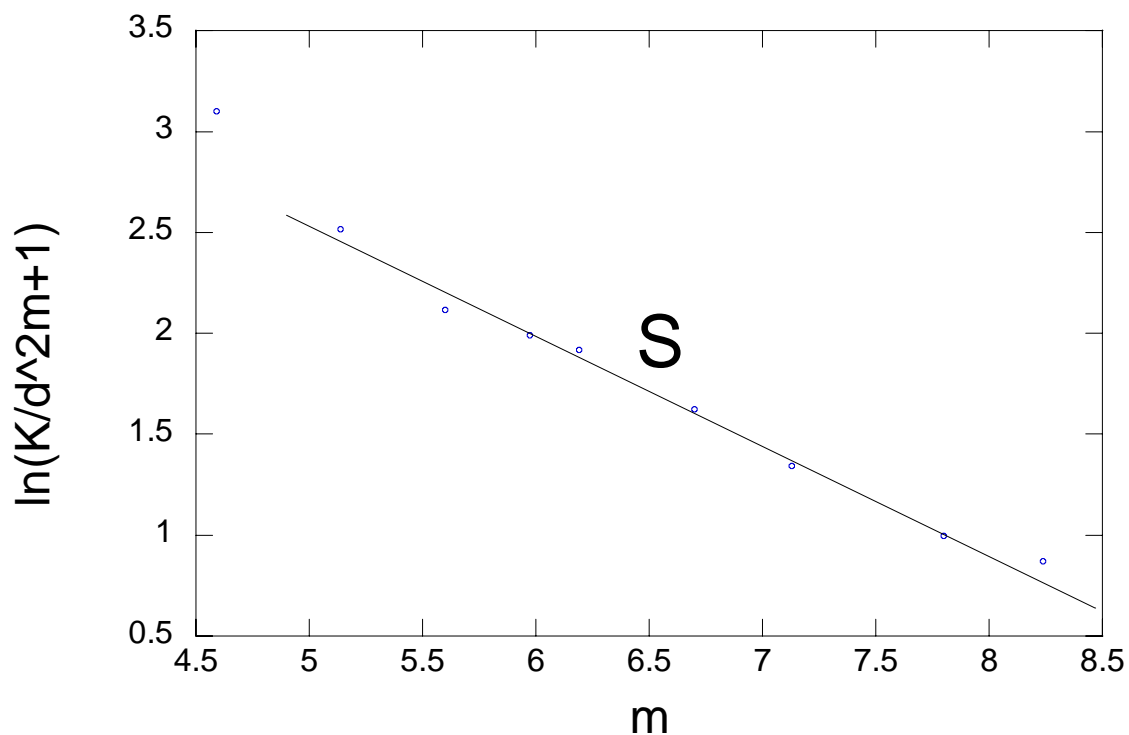


Figure IV-23 : Evolution du paramètre m

Cette droite est décrite par la relation (IV.2). Ce modèle a déjà été utilisé dans les travaux de Campbell et al. afin de donner un modèle de conduction applicable aux dispositifs organiques en présence de pièges dans le matériau [12].

$$\ln\left(\frac{K}{d^{2m+1}}\right) = m\left[\ln\left(\frac{\varepsilon}{qd^2}\right) - \ln(N_T) + \ln(2)\right] + [\ln(N_{HOMO}) + \ln(\mu q / d) + \ln(2)] \quad (\text{IV.2})$$

On obtient une pente S de valeur -0,54. Cette valeur permet de calculer la densité de pièges N_t avec la relation suivante (IV.3) :

$$N_T = \frac{2\varepsilon}{qd^2 e^{-S}} \quad (\text{IV.3})$$

$$N_T = \frac{2 \times 3.9 \times 8.85 \times 10^{-14}}{1.6 \times 10^{-19} \times (150 \times 10^{-7})^2 \times e^{0.54}} = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$$

On en déduit donc une densité globale de pièges de l'ordre de $1.10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Les travaux de thèse de Z. Ciguvare [13] montrent des résultats d'étude courant-tension en température. Les mesures ont été effectuées sur des dispositifs du type ITO/PEDOT:PSS/P3HT/Al. Les mêmes calculs ont été effectués afin de déterminer les paramètres de pièges. Concernant la valeur d'énergie d'activation annoncée par Z. Ciguvare de 0,054 eV, cette valeur est très proche d'une des deux valeurs que nous avons trouvées. Les valeurs de densité de pièges sont proches et de l'ordre de 10^{16} cm^{-3} .

On s'intéresse aussi à la dernière région C présente dans les mesures des caractéristiques courant-tension :

- **Région C** ($V > 1$): A partir de V_{TFL} , les pièges sont remplis et les valeurs des pentes est $m=2$ à 300K.

A 300K, à partir de la valeur de $V_{TFL} = 1V$ on peut estimer la densité de pièges dans le mélange P3HT:PCBM avec la relation (IV.4) :

$$N_T = \frac{3}{2} \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 V_{TFL}}{qd^2} \quad (\text{IV.4})$$

$$N_T = \frac{2 \times 3.9 \times 8,85.10^{-14} \times 0.95}{1,6.10^{-19} \times (150.10^{-7})^2} = 1,3.10^{16} \text{ cm}^{-3}$$

On calcul les valeurs des pentes m de la partie C pour les autres températures que nous avons répertorié dans le tableau IV-6.

T	m
296	2
280	2,2
260	2,3
240	2,4
220	2,6
200	2,7
180	2,9
160	2,9
140	3
120	/

Tableau IV-6 : Evolution de m en fonction de la température

Le courant est limité par la charge d'espace (SCLC) et on considère que la courbe obéit à une loi de Child à 300K (équation IV.5) avec ϵ_0 la permittivité du vide, ϵ_r la permittivité relative du matériau, μ la mobilité globale des porteurs pour une double injection, V la tension, appliquée et d l'épaisseur de la couche active

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (\text{IV.5})$$

On peut donc calculer la mobilité à 300K : $\mu=3.10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$

En estimant une mobilité de $3.10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour le mélange P3HT:PCBM à 300K on se trouve dans la moyenne des valeurs que l'on peut rencontrer dans la littérature même si ayant utilisé un polymère présentant une forte masse moléculaire on devrait plutôt se situer dans des valeurs de l'ordre de $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [14].

En utilisant la loi de Child et en estimant que l'on peut l'appliquer jusqu'à 260K, on trace la courbe de mobilité dans le mélange P3HT:PCBM en fonction de la température. Un exemple de ce tracé est donné dans la figure suivante (IV-24).

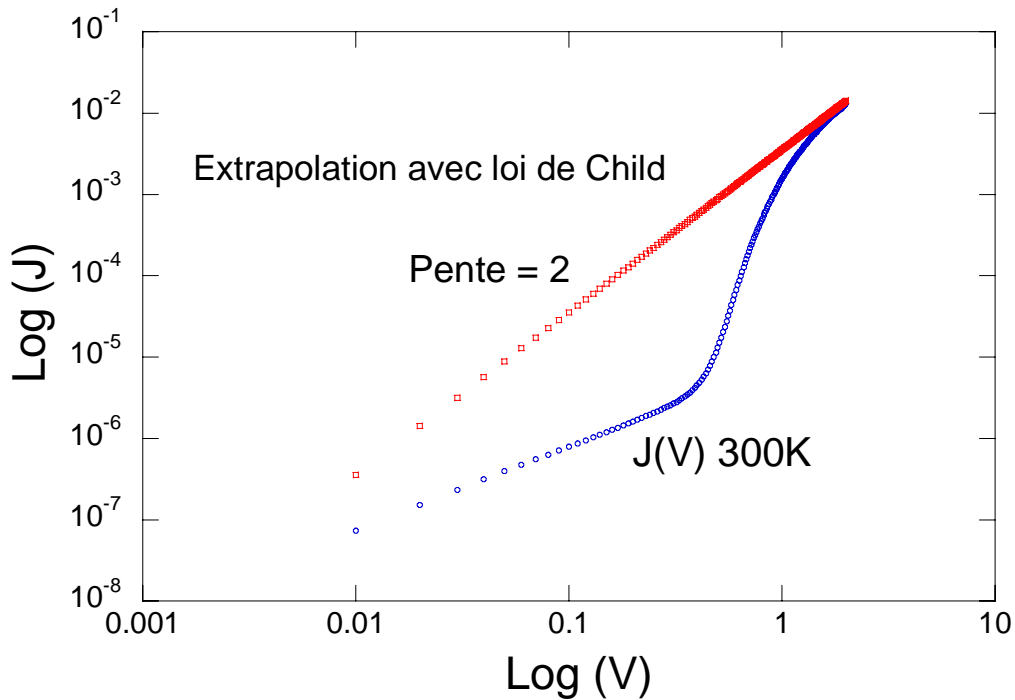


Figure IV-24 : Extrapolation de la loi de Child avec nos résultats à 300K

Pour les hautes températures, nous pouvons donner une estimation de la valeur de la mobilité des porteurs, répertoriées dans le tableau IV-7.

T (K)	μ (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
296	$3 \cdot 10^{-5}$
280	$2 \cdot 10^{-5}$
260	$1 \cdot 10^{-5}$
240	/
220	/
200	/
180	/
160	/
140	/
120	/

Tableau IV-7 : Evolution de la mobilité des porteurs en fonction de la température

Cette analyse a permis d'évaluer les paramètres de piégeage en utilisant le modèle SCLC ainsi que la mobilité des charges pour des tensions supérieures à +1V dans le mélange P3HT:PCBM et à différentes températures. Pour une faible gamme de tensions les

caractéristiques sont quasiment toutes ohmiques avec une mobilité faiblement dépendante des variations de température. La région B, qui semble pour cette étude posséder les caractéristiques d'un comportement SCLC [3], a permis de déterminer deux niveaux de pièges situés à 0.18 et 0.05 eV. La densité de pièges a été évaluée de l'ordre de $1.10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Lors de ce processus, l'injection des charges est effectuée par effet tunnel [15] dans la couche active qui peut ainsi utiliser la totalité des charges injectées (électrons et trous) pour la conduction du courant jusqu'à une diminution de la pente correspondant à la région C et que l'on peut décrire par un courant limité par la charge d'espace. Dans la littérature il a été observé le même type de résultats avec tout d'abord différentes caractéristiques I(V) mesurées en fonction de la température [16]. Lors de l'étude de dispositifs du type ITO/PEDOT:PSS/P3HT/Al, Ciguvare et al. [17] ont mis en évidence la présence d'un type de piège dont l'énergie d'activation, comme évoqué précédemment, a été estimée à 0,054 eV et la densité de l'ordre de $5.10^{16} \text{ cm}^{-3}$. D'autres études telles que celle de Kazukauskas et al. [18-19] ont démontré par une étude des courants thermiquement stimulés (TSC), l'existence d'un niveau de piège ayant une énergie d'activation de 0,18 eV pour des dispositifs du type ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al.

Enfin lors de l'étude de la région C, nous avons pu observer que la mobilité augmente de façon linéaire en fonction de la montée en température. Ces résultats ont été obtenus grâce à l'obtention d'une pente $m=2$ et à l'utilisation fructueuse de la loi de Child à partir de 240K [2]. On peut donc déduire de ces mesures que le processus de conduction est de type SCLC.

Nous étudions ensuite les résultats des mesures de courant thermiquement stimulés afin de voir s'il est possible de faire une corrélation avec ce que nous avons obtenu.

Etude TSC sur des dispositifs ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al

La figure IV-25 nous montre les caractéristiques des mesures des courants thermiquement stimulés (TSC) sur un échantillon du type ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al et avec différentes tensions appliquées entre +6V et -6V. On note que l'intensité des spectres TSC est orientée vers les intensités positives, pour une tension appliquée négative et réciproquement vers les intensités négatives pour une tension appliquée positive. De plus on observe une augmentation de l'intensité du spectre TSC mesuré en fonction de l'augmentation de la tension appliquée, qu'elle soit positive ou négative. Ces mesures nous permettent de distinguer les différentes composantes des spectres et ainsi déterminer les énergies d'activation des pièges.

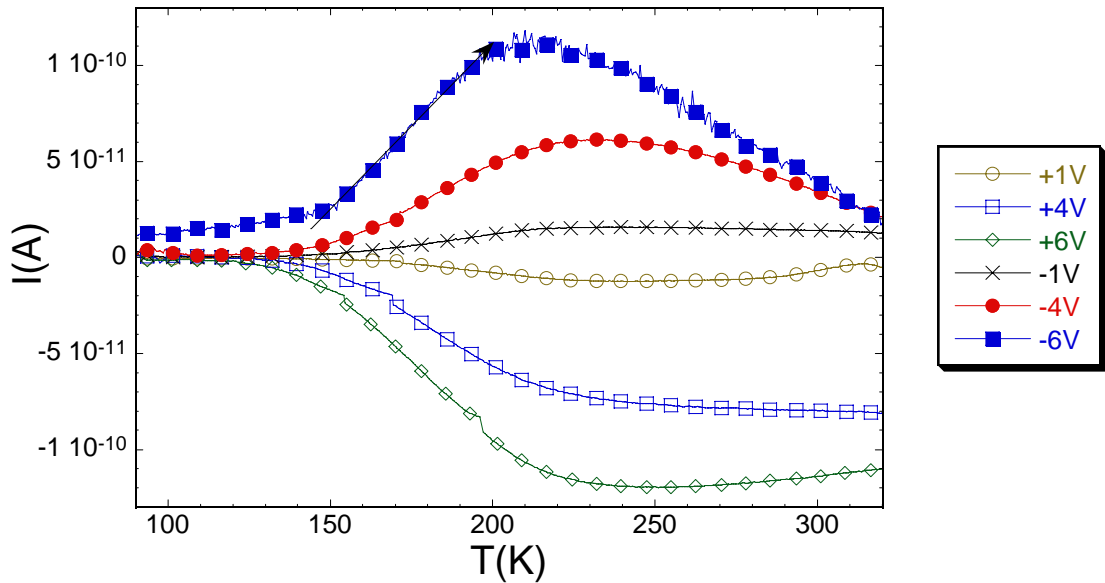


Figure IV-25 : Spectres TSC d'une cellule ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al entre -6V et +6V

On peut noter une dissymétrie des spectres aux températures élevées ce qui suggère la présence de nouveaux pièges pour des tensions de polarisation positives. On trace pour chaque tension appliquée le graphique du logarithme du courant en fonction de $1/kT$. La pente de cette courbe correspond à l'énergie d'activation E_a comme indiqué sur la figure IV-26. L'exemple ci-après est donné pour une tension de polarisation de -1 Volt en fonction de $1/kT$. On détermine les différentes énergies d'activation grâce au calcul de la pente initiale.

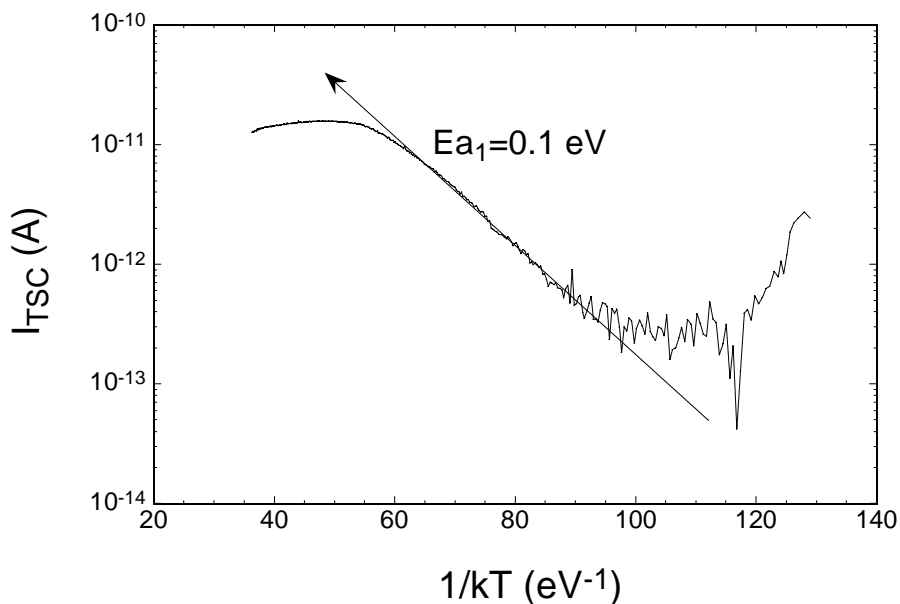


Figure IV-26 : Comparaison des différentes énergies d'activation obtenues pour le pic TSC observé à une tension de polarisation de -1 Volt.

Pour chaque tension appliquée, le même mode de détermination de l'énergie d'activation a été effectué. Le tableau IV-8 récapitule les différentes valeurs de ces énergies qui se situent en moyenne pour les trois tensions positives (+1V à +6V) et les trois tensions négatives (-1V à -6V) aux alentours de 0,1 eV pour le pic I et 0,2 eV pour le pic II.

V(Volts)	Pic I (225K)	Pic II (280K)	Pic III (320K)
+1	Ea=0,11 eV	Ea=0,20 eV	/
+4	Ea=0,10 eV	Ea=0,20 eV	Ea=0,44 eV
+6	Ea=0,09 eV	Ea=0,20 eV	Ea=0,44 eV
-1	Ea=0,10 eV	Ea=0,20 eV	/
-4	Ea=0,10 eV	Ea=0,20 eV	/
-6	Ea=0,10 eV	Ea=0,20 eV	/

Tableau IV-8 : Récapitulatif des différentes valeurs d'énergie d'activation

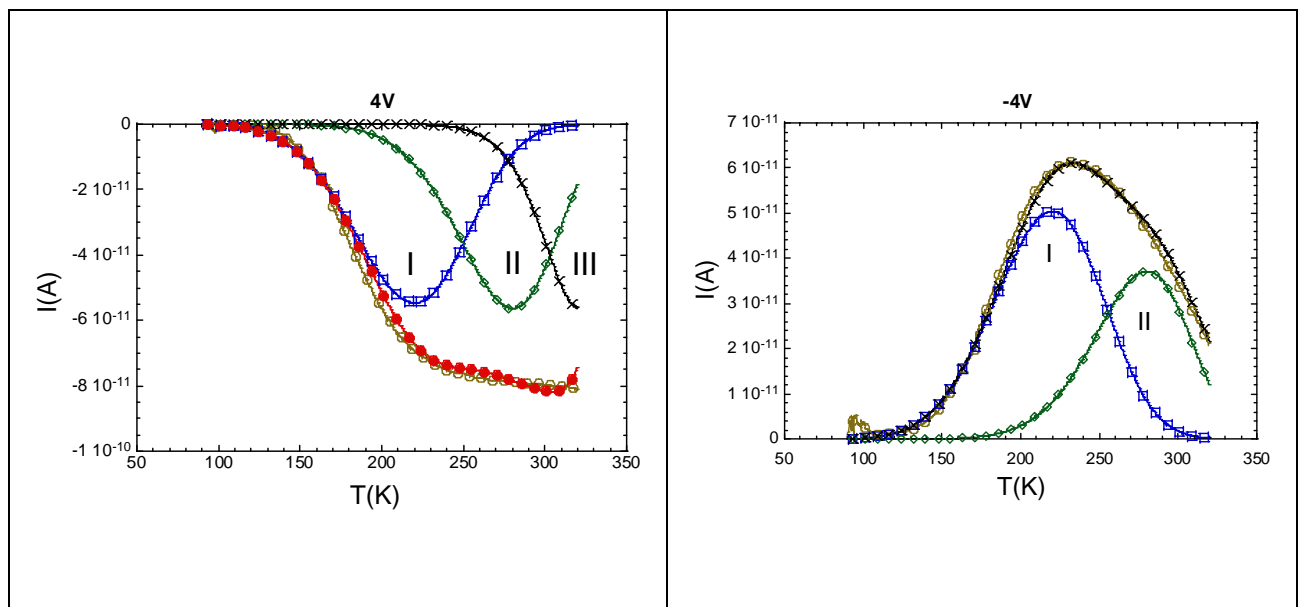


Figure IV-27 : Décomposition du spectre TSC pour une tension de +4V (à gauche) et -4V (à droite)

On détermine ainsi l'énergie d'activation du pic I à l'aide de la technique de la pente initiale. A partir de cette énergie le spectre est décomposé grâce à la relation (II.19). On effectue ensuite la soustraction de cette composante à la courbe expérimentale afin de mettre en évidence les composantes dont le pic est visible par l'épaule du spectre d'origine ; on obtient ainsi les deux composantes que nous avons indiquées sur la figure IV-27. Cette deuxième composante laisse apparaître un niveau de piège ayant une énergie d'activation de l'ordre de 0,2 eV. Cependant pour les tensions positives l'apparition d'un plateau suggère la présence d'une nouvelle composante. On effectue de nouveau une opération de soustraction pour les tensions positives et on ajoute ainsi un troisième niveau de pièges ayant une énergie d'activation de l'ordre de 0,44 eV

On a donc des énergies d'activation moyennes proches de 0,1 eV et 0,2 eV pour l'ensemble des mesures TSC effectuées à différents voltages. La première énergie correspond à l'énergie des pièges peu profonds situés proche de la bande de conduction ou de valence que nous avons observé en Q-DLTS pour un dispositif sans couche de PEDOT:PSS ni ajout de PCBM. Le piège situé à une énergie de 0,1 eV peut donc être associé au P3HT. Les travaux de Campbell et al. [20] donnent un aperçu de la position de ce piège peu profond proche de la bande de conduction et de la bande de valence, des pièges plus profonds ainsi que ceux causés par les défauts de structure. Cela peut aussi expliquer la dissymétrie de nos spectres TSC entre les tensions positives et négatives avec l'apparition d'un niveau de pièges à 0,44 eV pour les tensions positives et que l'on peut donc associer à l'électrode où est situé le PEDOT:PSS.

Pour des mesures de courant thermiquement stimulé effectuées par Schafferhans [21] et al. sur des dispositifs du type ITO/PEDOT:PSS/PCBM/Al, il a été rapporté un niveau de piège de l'ordre de 0.18 eV qui se rapproche de la valeur que nous rapportons pour des tensions positives. Ce niveau de piège est associé au même type de PCBM que nous avons utilisé pour l'élaboration de nos dispositifs, c'est-à-dire le PC₆₁BM. Les mesures Q-DLTS ci-dessous permettent de corréler ces résultats dans l'attribution des pièges notamment pour des cellules photovoltaïques complètes.

IV.4.2 Composition du mélange P3HT:PCBM et ses défauts

Nous partons sur le fait que c'est la relaxation de la chaîne hexyl qui contribue en partie au désordre dans le mélange P3HT:PCBM [22] et la réduction du photo-courant est due

à une perte des porteurs libres piégés dans des sites qui agissent comme des centres de recombinaison [23]. Cependant une incorporation de PCBM perturbe l'organisation de la couche active avec la création de pièges [24]. Ainsi nous nous intéressons aux différentes contributions du P3HT et du PCBM dans les mécanismes de piégeage. Il a été rapporté qu'en fonction du ratio en P3HT:PCBM la mobilité des électrons et des trous n'est pas la même [25]. Cette étude permet de montrer l'évolution des phénomènes de piégeage en fonction de la concentration du mélange.

Nous avons étudié les défauts dans des dispositifs du type ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al en fonction du ratio en P3HT:PCBM. Nous présentons ici les résultats obtenus pour des ratios P3HT:PCBM de 1:0,8 et 1:1,2 pour des tensions appliquées de +1V et +2V. La décomposition des spectres nous permet d'identifier les différentes composantes qui nous permettront de déterminer les paramètres des pièges.

La décomposition des spectres Q-DLTS s'effectue en observant l'apparition des différents pics en fonction du temps de charge. Cette méthode évite de déconvoluer de manière purement mathématique nos spectres, ce qui n'a pas de signification pour l'étude et la détermination des différents niveaux de pièges. La figure IV-28 nous montre la technique utilisée pour déterminer la position des différentes composantes utilisées pour la décomposition du spectre Q-DLTS à partir de l'évolution des spectres Q-DLTS en fonction de l'augmentation du temps de charge.

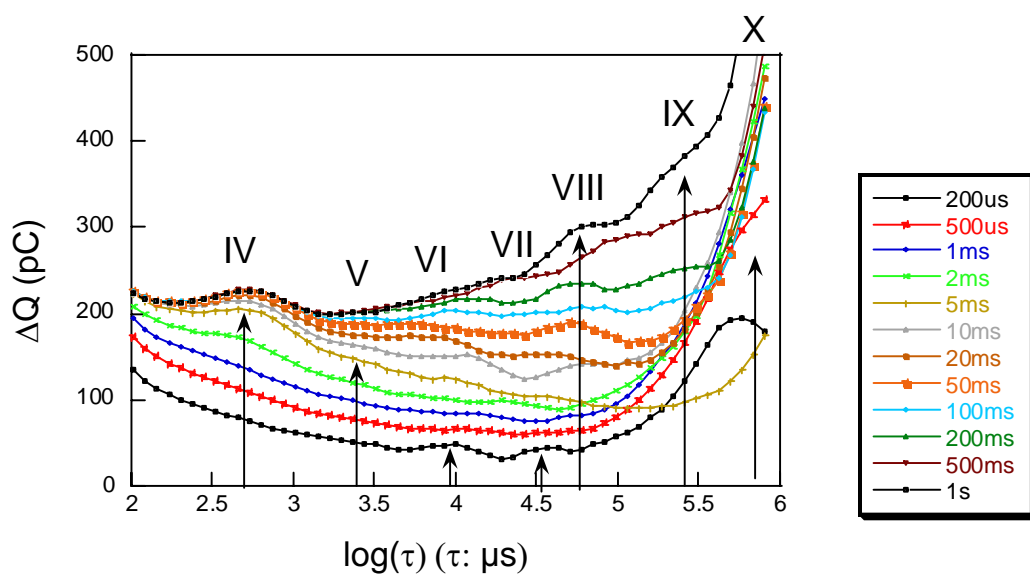


Figure IV-28 : Apparition des différents pics Q-DLTS en fonction de l'augmentation du temps de charge

Cependant certaines difficultés sont apparues lors de nos mesures. Tout d'abord nous avons remarqué une certaine instabilité dans nos mesures qui se traduit par l'apparition et la disparition de certains pics en fonction du temps de charge appliqué. Néanmoins ces différents pics ont pu être identifiés et leur position a donc été utilisée pour la décomposition globale des spectres. Cette méthode permet donc une déconvolution « physique » et non « mathématique » des spectres ce qui constitue une notion essentielle pour l'étude des pièges et la détermination des paramètres.

On trace aussi l'évolution des spectres Q-DLTS en fonction de la température (figure IV-30) ainsi que la décomposition du spectre Q-DLTS pour un temps de charge d'une seconde (figure IV-31). Les paramètres des différents pièges que nous avons déterminés sont récapitulés dans le tableau IV-9.

Ratio 1 :0,8
 $\Delta V = +1V$

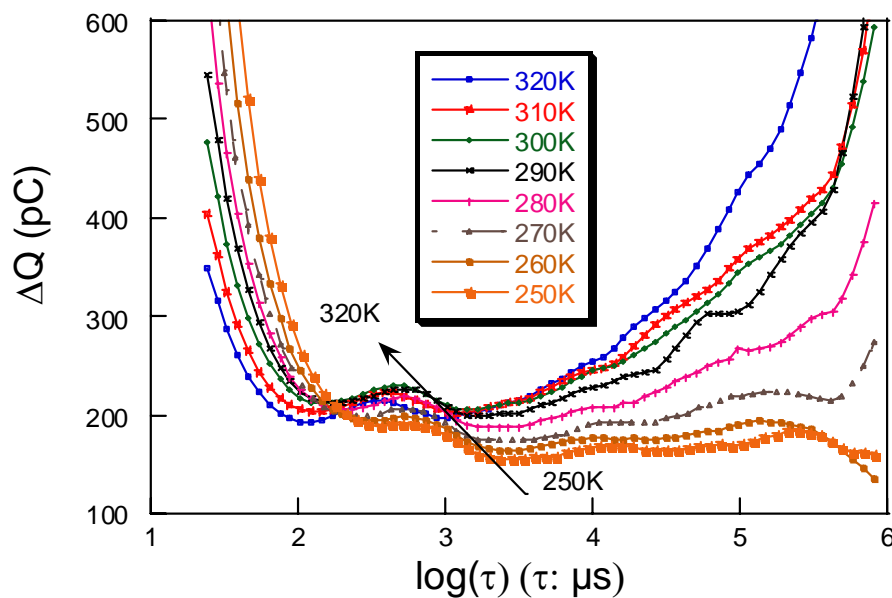


Figure IV-30 : Evolution du spectre Q-DLTS de la cellule ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al (ratio 1:0,8) mesuré entre 250K et 320K avec $V = +1V$ et $t_c = 1s$

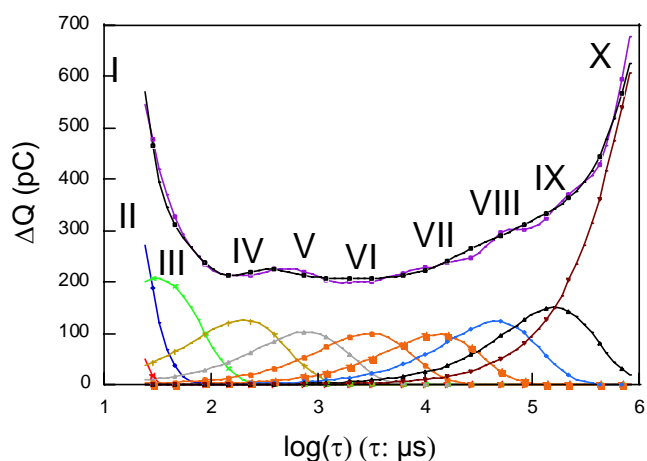


Figure IV-31 : Décomposition du spectre Q -DLTS de la cellule ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al (ratio 1:0,8) mesuré à 290K avec $V=+1V$ et $t_c=1s$

Pic	E_a (eV)	N_T (cm ⁻³) 290K	σ (cm ²)
1	<0,03	2.10^{19}	
2	0,05	1.10^{18}	2.10^{-21}
3	0,1	2.10^{18}	4.10^{-21}
4	0,14	9.10^{17}	4.10^{-21}
5	0,22	8.10^{17}	2.10^{-20}
6	0,32	9.10^{17}	2.10^{-19}
7	0,41	8.10^{17}	1.10^{-18}
8	0,55	8.10^{17}	7.10^{-17}
9	>0,6	1.10^{18}	

Tableau IV-9 : Récapitulatif des différents paramètres de pièges pour un ratio 1:0,8 et une tension appliquée de +1V

Tout comme nous l'avons montré ci-dessus nous faisons les mêmes mesures pour cet échantillon mais pour une tension appliquée de +2V (figures IV-32 et IV-33).

Ratio 1 :0,8
 $\Delta V=+2V$

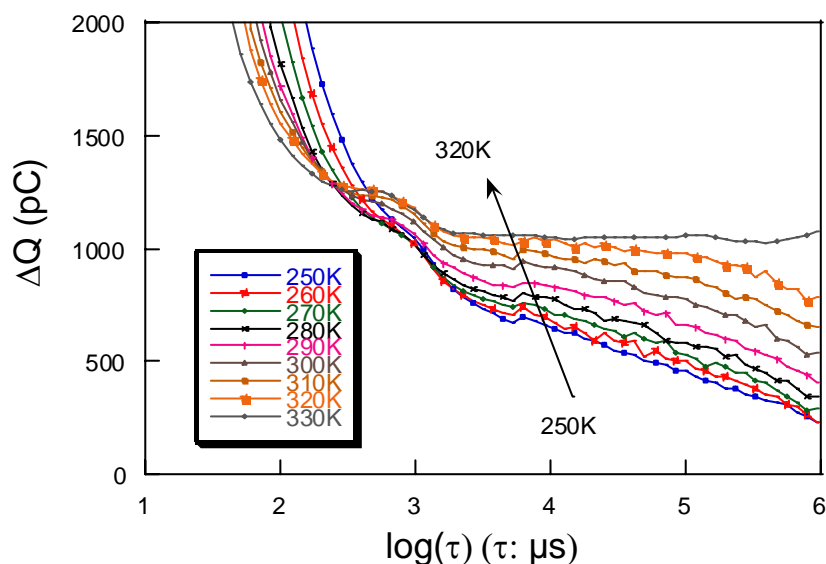


Figure IV-32 : Evolution du spectre Q -DLTS de la cellule ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al (ratio 1:0,8) mesuré entre 250K et 320K avec $V=+2V$ et $t_c=1s$

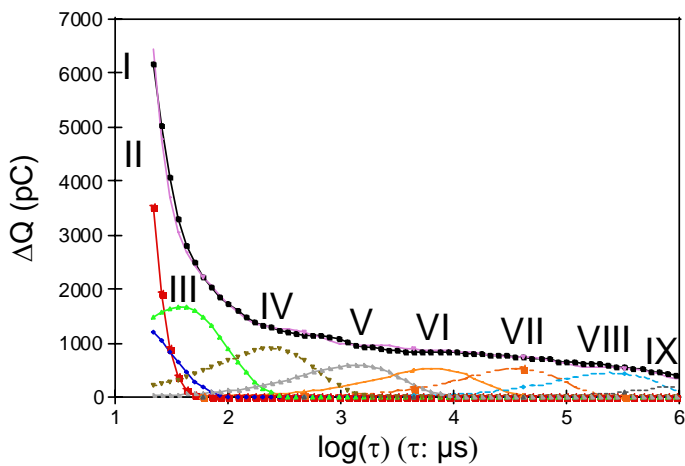


Figure IV-33 : Décomposition du spectre Q-DLTS de la cellule ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al (ratio 1:0,8) mesuré à 290K avec $V=+2V$ et $t_c=1s$

Pic	E_a (eV)	N_T (cm ⁻³) 290K	σ (cm ²)
1	<0,03	2.10^{19}	
2	0,04	1.10^{18}	2.10^{-21}
3	0,1	2.10^{18}	4.10^{-21}
4	0,14	9.10^{17}	5.10^{-21}
5	0,22	6.10^{17}	2.10^{-20}
6	0,30	5.10^{17}	8.10^{-20}
7	0,41	5.10^{17}	1.10^{-18}
8	>0,5	4.10^{17}	
9	>0,6	3.10^{18}	

Tableau IV-10 : Récapitulatif des différents paramètres de pièges pour un ratio 1:0,8 et une tension appliquée de +2V

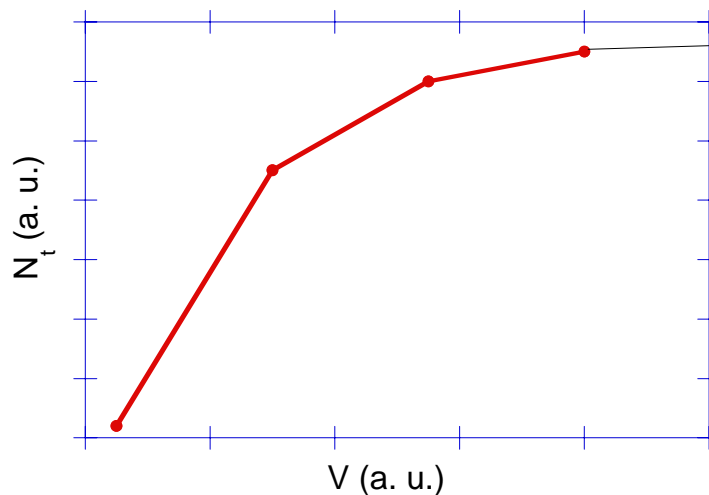


Figure IX-34 : Méthode de détermination de la densité de pièges

On observe le remplissage d'au moins neuf types de pièges et correspondants aux pics notés I à IX pour chaque tension appliquée. La méthode de détermination de la densité des différents pièges est expliquée avec la figure IV-34. En effet en fonction de l'augmentation de la tension appliquée nous observons une augmentation de la valeur de la densité de chaque piège. Cependant cette valeur va atteindre un seuil en fonction de l'augmentation de la tension appliquée. C'est ainsi que par extrapolation de la courbe de densité en fonction de la tension de mesure nous déterminons une valeur de densité pour chaque piège. La densité de piège est

nettement supérieure pour les mesures faites sur des cellules de mélange P3HT:PCBM par rapport aux densités mesurées sur le P3HT seul.

On étudie ensuite les paramètres des pièges pour un ratio de (1 :1,2). On trace aussi l'évolution des spectres Q-DLTS en fonction de la température (figure IV-35) ainsi que la décomposition du spectre Q-DLTS pour un temps de charge d'une seconde (figure IV-36). Les paramètres des différents pièges que nous avons déterminés sont récapitulés dans le tableau IV-11.

Ratio 1 :1,2
 $\Delta V = +1V$

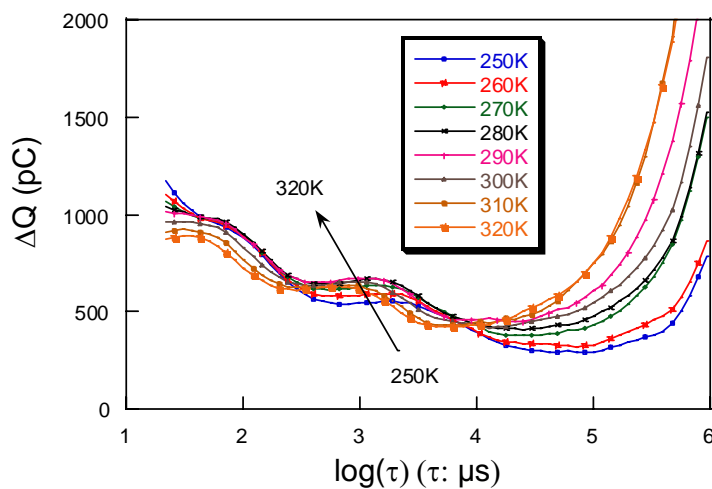


Figure IV-35 : Evolution du spectre Q-DLTS de la cellule ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al (ratio 1:1,2) mesuré entre 250K et 320K avec $V = +1V$ et $t_c = 1s$

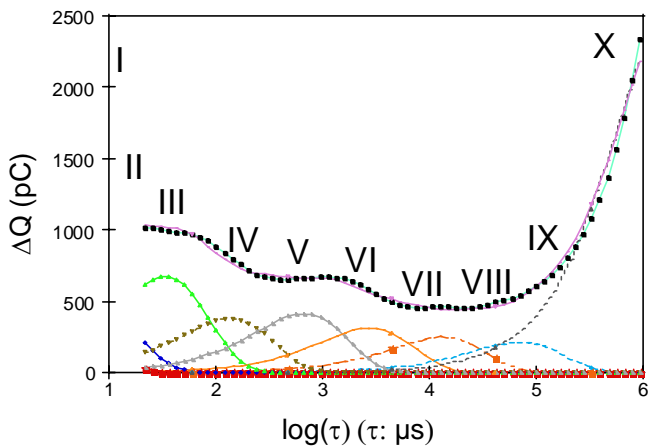


Figure IV- 36 : Décomposition du spectre Q-DLTS de la cellule ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al (ratio 1:1,2) mesuré à 290K avec $V=+1V$ et $t_c=1s$

Pic	Ea (eV)	N_T (cm ⁻³) 290K	σ (cm ²)
1	<0,03	8.10^{18}	
2	0,05	4.10^{17}	3.10^{-21}
3	0,1	6.10^{17}	5.10^{-21}
4	0,16	9.10^{17}	2.10^{-20}
5	0,22	3.10^{17}	4.10^{-20}
6	0,32	4.10^{17}	5.10^{-19}
7	0,42	3.10^{17}	7.10^{-18}
8	0,57	2.10^{17}	7.10^{-17}
9	>0,6	2.10^{18}	4.10^{-16}
10			

Tableau IV-11 : Récapitulatif des différents paramètres de pièges pour un ratio 1:1,2 et une tension appliquée de +1V

Tout comme nous l'avons montré ci-dessus nous faisons les mêmes mesures pour cet échantillon mais pour une tension appliquée de +2V (figures IV-37 et IV-38).

Ratio 1 :1,2
 $\Delta V=+2V$

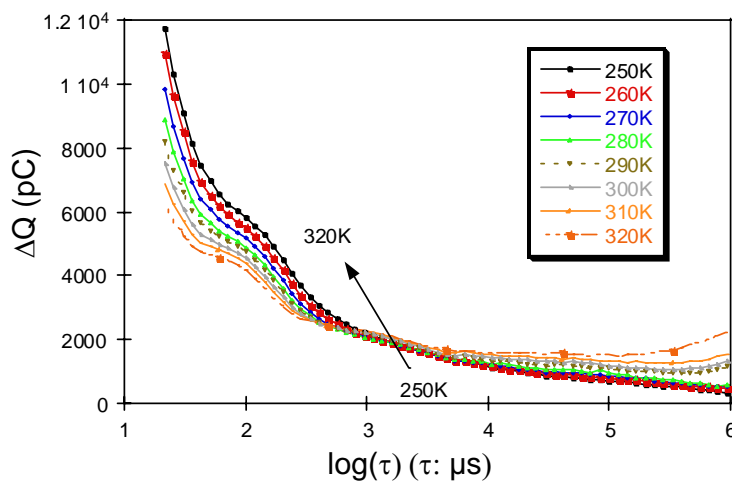
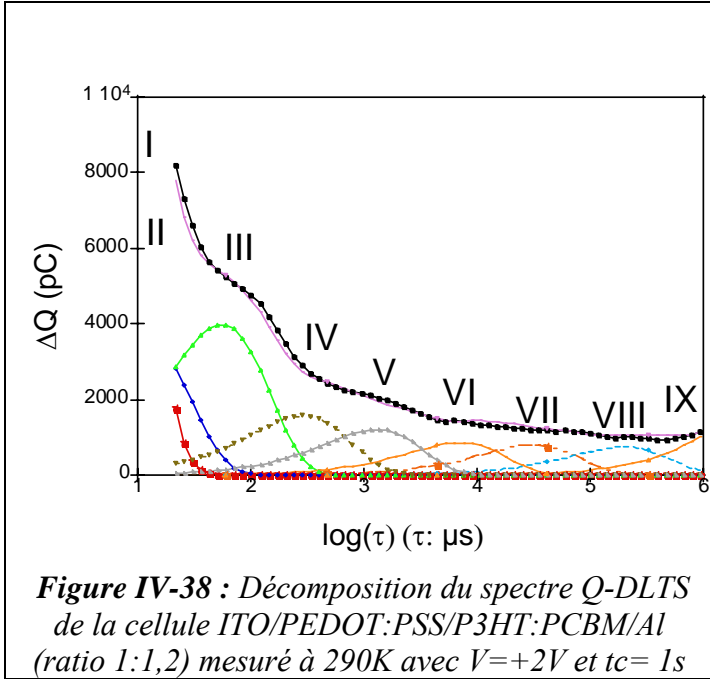


Figure IV-37 : Evolution du spectre Q-DLTS de la cellule ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al (ratio 1:1,2) mesuré entre 250K et 320K avec $V=+2V$ et $t_c=1s$



Pic	E_a (eV)	N_T (cm ⁻³) 290K	σ (cm ²)
1	<0,03	2.10^{19}	
2	0,05	3.10^{18}	2.10^{-21}
3	0,1	1.10^{18}	2.10^{-21}
4	0,16	1.10^{18}	5.10^{-21}
5	0,22	1.10^{18}	3.10^{-20}
6	0,32	7.10^{17}	3.10^{-19}
7	0,42	7.10^{17}	3.10^{-18}
8	0,57	7.10^{17}	
9	>0,6	2.10^{18}	
10			

Tableau IV-12 : Récapitulatif des différents paramètres de pièges pour un ratio 1:1,2 et une tension appliquée de +2V

Etude de la dernière partie

Nous avons aussi étudié le déplacement au niveau des temps de relaxation élevés. Cependant il a été difficile d'effectuer ces mesures à cause d'une forte instabilité des courbes ainsi qu'un problème de reproductibilité des résultats. La figure IV-42 montre les résultats obtenus pour un dispositif ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al entre 300 et 320K pour des temps de relaxation élevés ($\tau > 1 s$).

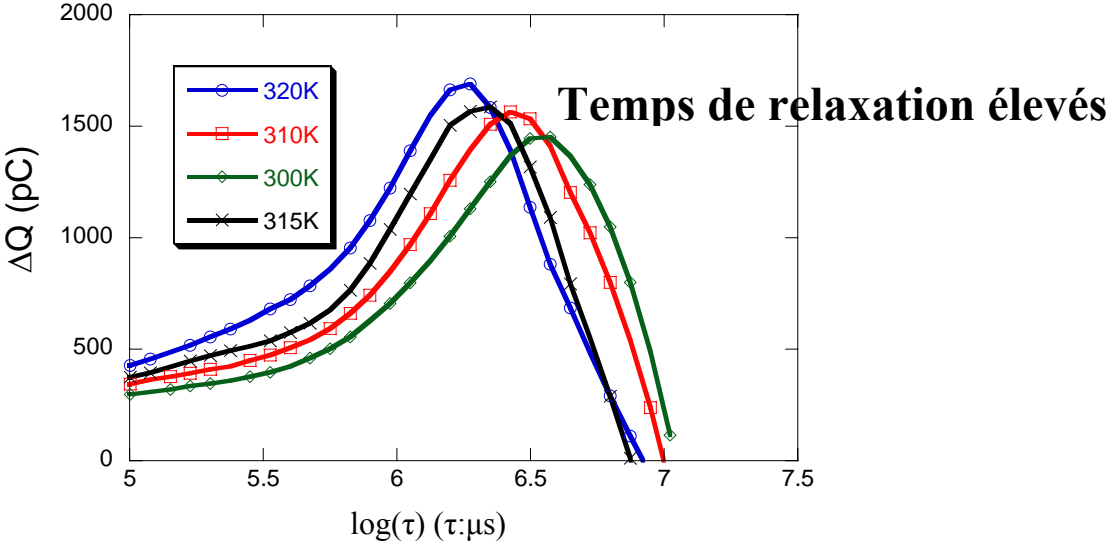


Figure IV-42: Evaluation des énergies d'activations des pics situés aux faibles temps de relaxation et au temps de relaxation élevés en fonction de leur position aux différentes températures

Il est intéressant de comparer l'évolution des spectres Q-DLTS en température en fonction du ratio : Les figures IV-43 et IV-44 comparent ces évolutions pour le ratio 1:0,8 et 1:1 entre les températures de 250K et 310K.

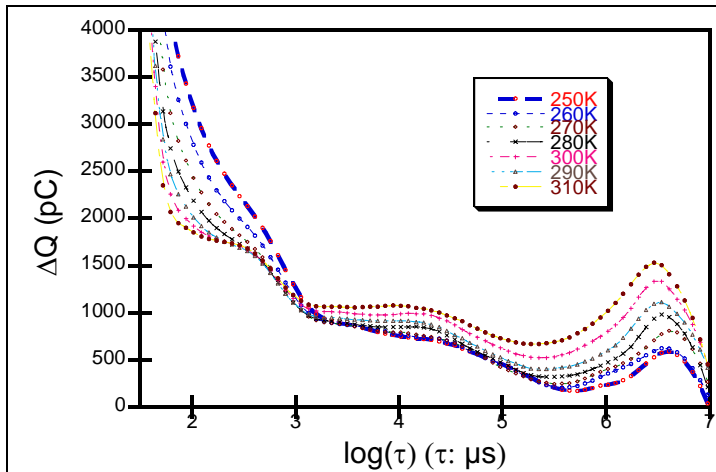


Figure IV- 43 : Evolution du spectre Q-DLTS (ratio 1:0,8) pour différentes températures avec une tension appliquée de +2V et un temps de charge de 1s.

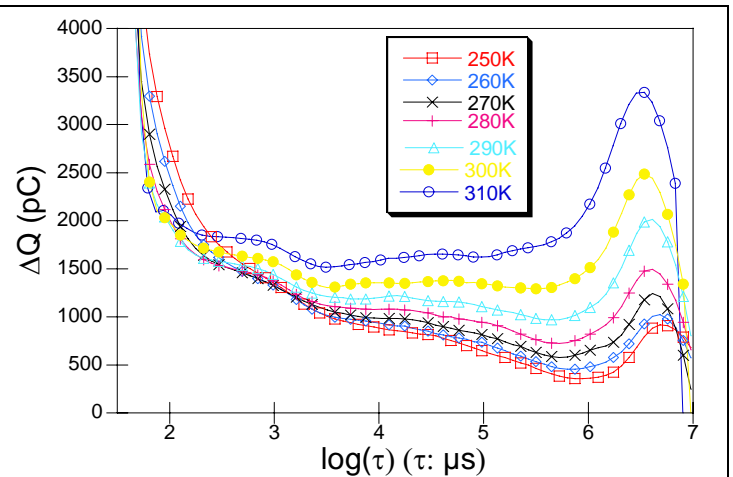


Figure IV- 44 : Evolution du spectre Q-DLTS (ratio 1:1) pour différentes températures avec une tension appliquée de +2V et un temps de charge de 1s.

La première observation est que le pic compris entre $\tau = 1s$ et $\tau = 10s$ possède une amplitude croissante en fonction de l'augmentation de la température pour les deux ratios. Cependant cette amplitude est beaucoup plus forte à 310K pour le ratio 1:1 avec une valeur maximale $\Delta Q=3500$ pC et seulement $\Delta Q=1700$ pC pour le ratio (1:0,8). Si, comme nous l'avons évoqué précédemment, ce type de pièges est difficile à mesurer et est lié à l'instabilité du fullerène dans la molécule de PCBM alors il serait normal qu'en augmentant la concentration en PCBM dans nos dispositifs la densité de pièges soit la plus forte pour le ratio comportant le plus de PCBM. Cette augmentation peut s'expliquer par le fait que la quantité de PCBM est plus importante et donc que le taux de piégeage est aussi plus important. Il est aussi envisageable qu'en créant des centres de piégeage (de type C=O) au bout de la chaîne du fullerène, l'apparition de ces défauts puisse générer un nouveau type de piège très instable.

IV.5 Conclusions sur les différentes attributions des paramètres de pièges.

Cette étude sur des dispositifs à base de P3HT BA02 avec et sans PEDOT:PSS ainsi que avec et sans PCBM a permis la détermination d'un niveau de piège, ayant une énergie d'activation proche de 0,1 eV pour un faible temps de relaxation. On a pu observer que la saturation des pièges s'effectue très rapidement pour des mesures à un temps de charge inférieur à 1 ms. Pour les mesures effectuées avec le P3HT BA02 nous observons que l'énergie d'activation est proche de 0.1 eV quelle que soit la tension appliquée avec des valeurs de densité ainsi que de section efficace de capture assez proches. Etant donné que ce type de piège est observé pour les structures avec et sans PEDOT:PSS il est conclu que ce type de piège n'est pas dû au PEDOT:PSS mais lié au polymère. D'autres pièges ayant une densité beaucoup plus faible sont aussi observables pour des temps de relaxation plus élevés. Ainsi l'exploitation des spectres Q-DLTS nous a permis d'identifier deux composantes pour les cellules avec P3HT représentant deux niveaux de pièges différents et présentant des valeurs proches pour les deux types de P3HT aux alentours de 0,05 et 0,13 eV. Cependant ayant mesuré les pièges peu profonds il est plus compliqué de pouvoir exploiter ces pièges profonds car la résolution des courbes ainsi que leur évolution est difficilement exploitable. Ceci s'est vérifié pour les cellules avec PEDOT:PSS et sans PCBM avec un décalage très faible qui n'a pas permis de donner des valeurs d'énergie d'activation. Ceci peut être expliqué par la qualité des cellules et la non encapsulation qui ne permet pas d'obtenir des résultats stables. Cependant nous avons pu observer des changements en fonction de l'ajout de différents composants dans les cellules.

La superposition des spectres Q-DLTS (figure IV-45) ci-dessous illustre l'apparition de différents types de pièges en fonction de l'ajout de composants dans les dispositifs.

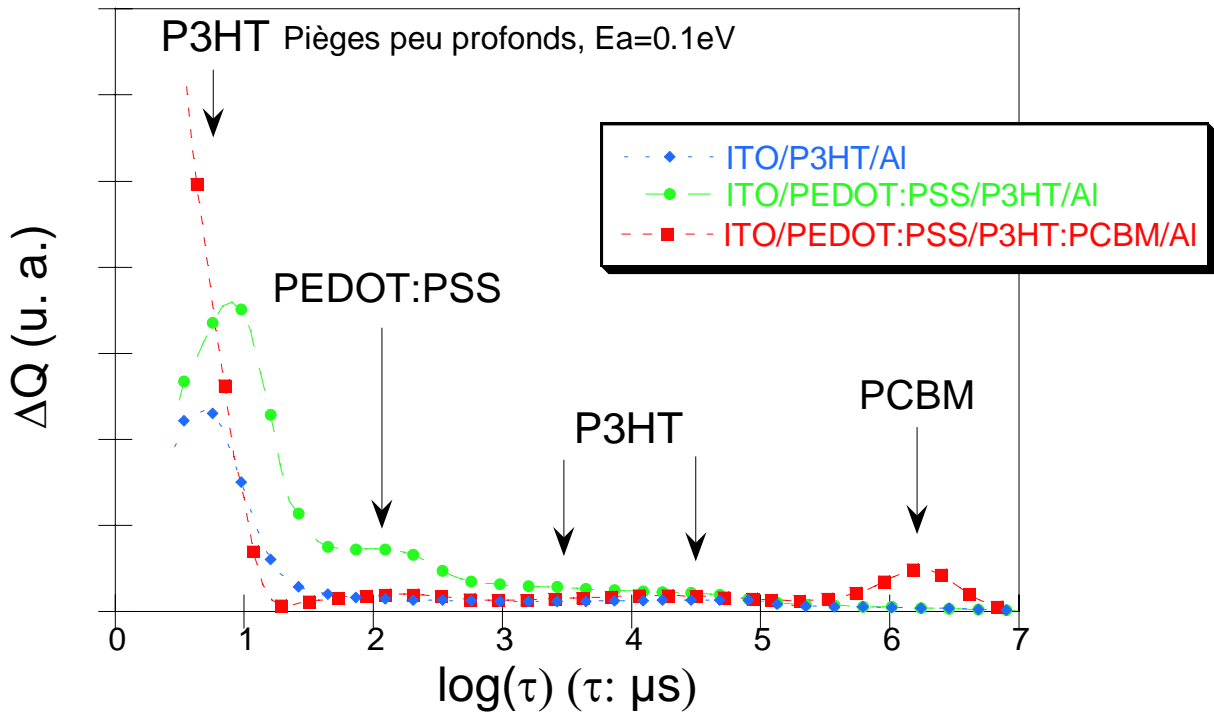


Figure IV-45 : Apparition de différents types de pièges en fonction de l'ajout de composants dans les dispositifs.

En observant les valeurs des paramètres des pièges on s'aperçoit que les valeurs d'énergie d'activation sont comprises entre 0,03 et 0,1 eV. Ainsi en ayant décomposé le pic situé aux faibles temps de relaxation et attribué ce niveau à un piège "peu profond" on remarque que le pic de plus haute énergie ($E_a=0,1$ eV) correspond à la valeur du pic que nous avons observé pour les dispositifs précédents du type ITO/P3HT/Al et ITO/PEDOT:PSS/P3HT/Al.

Des études ont montré qu'il est possible de décrire les modèles de piégeage avec une distribution exponentielle [26]. Cependant nous avons basé notre étude sur une distribution de type gaussienne comme cela à déjà été utilisé pour l'étude des diodes organiques à base de polyfluorène [27].

Le tableau IV-13 ci-dessous récapitule les différentes énergies d'activation des pièges déterminées par différents travaux effectués sur des dispositifs semblables. Ces résultats permettent d'extrapoler raisonnablement avec les mesures rapportées dans la littérature. La technique présentée par Youn et al. et nommée PICTS (photo-induced current transient

spectroscopy ou spectroscopie du courant photoinduit transitoire) est une autre technique de mesure pour la détermination des paramètres des pièges.

Auteur	Dispositif	Technique	Ea (Ev)	N_T (cm⁻³)
Kazukauskas et al. [18]	P3HT:PCBM	TSC	0,18	10^{20} - 7.10^{21} cm ⁻³
Schafferhans et al. [28]	ITO/PEDOT:PSS/P3HT/Al	TSC	0,05-0,105	1.10^{16} - $2,6.10^{16}$ cm ⁻³
Youn et al. [29]	ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/TiO _x /LiF/Al	PICTS	0,054 (P3HT)/ 0,07 (P3HT:PCBM)	
Kawano et al. [30]	P3HT:PCBM	TSC	0,71-0,81	

Tableau IV-13 : Comparaison des résultats de la littérature

Dans les travaux de thèse de J. Schafferhans [31], il a été rapporté que les mesures de pièges effectuées avant et après recuit indiquent une présence accrue de pièges profonds pour les dispositifs non-recuits. Nous avons mis en évidence dans le chapitre III l'effet du recuit dans l'arrangement du mélange P3HT:PCBM. On peut donc conclure que cet arrangement a pour effet de faire disparaître un certain type de pièges.

Des études menées sur des échantillons fraîchement préparés et des échantillons dégradés ont montré que le piégeage des charges jouait un rôle important dans la modification des paramètres photovoltaïques. Cependant la dégradation des dispositifs ne pouvait pas être liée au remplissage des pièges existants mais à la création de nouveaux pièges [32]. Enfin, il serait intéressant de comparer la densité des pièges dans les dispositifs avec le rendement des cellules afin des trouver des corrélations entre les matériaux, les caractérisations électriques et les rendements des dispositifs.

Conclusion

Après avoir comparé les caractéristiques courant-tension des différents dispositifs à température ambiante, il a été établi pour nos dispositifs que pour une tension appliquée de +2V, le courant de sortie pour un dispositif ITO/P3HT/Al est de l'ordre de 0,1 mA, de l'ordre de 0,2 mA pour un dispositif ITO/PEDOT:PSS/P3HT/Al et de l'ordre de 10 mA pour un dispositif ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al. C'est donc ce dernier qui génère le plus de porteurs de charge au sein de la couche active.

Lorsque l'on étudie précisément les valeurs des énergies d'activation des différents pièges mesurés dans les dispositifs ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al on peut constater que certaines valeurs des différents niveaux sont proches mais avec des valeurs de section efficace très différentes. En effet nos valeurs varient de 10^{-16} cm^2 à 10^{-21} cm^2 alors qu'il a été rapporté que pour les polymères on devrait avoir des sections efficaces de capture de l'ordre de 10^{-18} à 10^{-20} cm^2 [33]. Cela indique que nous avons un environnement chimique qui varie d'un piège à l'autre même si leur énergie est proche et on pourrait penser que les pièges ayant des énergies supérieures à 10^{-18} cm^2 ne seraient pas dus au polymère mais à d'autres types de pièges.

Les difficultés rencontrées concernant la stabilité des cellules et sur l'évolution des pièges dans le matériau peut aussi venir du fait que l'application répétée d'une tension va faire évoluer le niveau d'énergie des pièges voire même créer de nouveaux sites de piégeage. Cela a déjà été démontré pour un autre matériau utilisé pour la mise en œuvre de dispositifs organiques tels que le pentacène [34].

Bibliographie du chapitre 4

- [1] Rashmi, A. K. Kapoor, S. Annapoorni et Vikram Kumar, *Semicond. Sci. technol.* **23** (2008) 035008. "Conduction mechanisms in poly(3-hexylthiophene) thin-film sandwiched structures".
- [2] V. R. Nikitenko, H. Heil, et H. V. Seggern, *J. Appl. Phys.* **94** (2003) 2480. "Space-charge limited current in regioregular poly-3-hexyl-thiophene".
- [3] P. Kumar, S.C. Jain, V. Kumar, A. Misra, S. Chand et M.N. Kamalasanan, *Synth. Met.* **157** (2007) 905. "Current–voltage characteristics of an organic diode: Revisited".
- [4] Z. Chiguvare, J. Parisi et V. Dyakonov, *Appl. Phys. Lett.* **94** (2003) 2440. "Current limiting mechanisms in indium-tin-oxide/poly3-hexylthiophene/aluminium thin film devices".
- [5] K. Yazawa, Y. Inoue, T. Shimizu, M. Tansho et N. Asakawa, *J. Phys. Chem. B.* **114** (2010) 1241. "Molecular dynamics of regioregular poly(3-hexylthiophene) investigated by NMR relaxation and an Interpretation of temperature dependent optical absorption".
- [6] C. Y. Liu et S. A. Chen, *Macromol. Rapid. Commun* **28** (2007) 1743. « Charge mobility and charge traps in conjugated polymers ».
- [7] D. Q. Feng, A. N. Caruso, Y. B. Losovyj, D. L. Schulz et P. Dowben, *Polym. Eng. Sci.* **47** (2007) 1359. "Identification of the possible defect states in poly(3-hexylthiophene) thin films".
- [8] D. M. Taylor, *IEEE T. Dielect.El. In.* **13** (2006) 1063. "Space charge and trap in polymer Electronics".
- [9] T. P. Nguyen et C. Renaud, *Proc. Of SPIE* **7213** (2009) 721314. "Interface effects on the defect state formation in organic devices".
- [10] F. Piersimoni, S. Chambon, K. Vandewal, R. Mens, Tine Boonen, A. Gadisa, M. Izquierdo, S. Filippone, B. Ruttens, J. D'Haen, N. Martin, L. Lutsen, D. Vanderzande, P.

Adriaensens et J.V. Manca, *J. Phys. Chem.* **115** (2011) 10873. "Influence of fullerene ordering on the energy of the charge-transfer state and open-circuit voltage in polymer:fullerene solar cells".

[11] D. Chirvase, Z. Chiguvare, M. Knipper, J. Parisi, V. Dyakonov, et J. C. Hummelen, *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 3376. "Temperature dependent characteristics of poly(3-hexylthiophene)-fullerene based heterojunction organic solar cells".

[12] A. J. Campbell, D. D. C. Bradley et D. G. Lidzey, *J. Appl. Phys* **82** (1997) 6326. "Space-charge limited conduction with traps in poly(phenylenevinylene) light emitting diodes".

[13] Z. Chiguvare, Thèse de doctorat de l'Université d'Oldenburg (2005). "Electrical and optical characterisation of bulk heterojunction polymer-fullerene solar cells".

[14] C. Goh, J. Kline et M. D. McGehee, E. N. Kadnikova et J. M. Fréchet, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 122110. "Molecular-weight-dependent mobilities in regioregular poly(3-hexylthiophene) diodes".

[15] G. Garcia-Belmonte, A. Munar, E. M. Barea, J. Bisquert, I. Ugarte et R. Pacios, *Org. Electron.* **9** (2008) 847. "Charge carrier mobility and lifetime of organic bulk heterojunctions analyzed by impedance spectroscopy".

[16] P. Yu, D. Mencaraglia, A. Darga, A. Migan, R. Rabdbeh, B. Ratier et A. Moliton, *Phys. Status Solidi C* **7** (2010) 1000. "Investigation of electric charge transport in conjugated polymer P3HT:PCBM solar cell with temperature dependent current and capacitance measurements".

[17] Z. Chiguvare et V. Dyakonov, *Phys. Rev.* **70** (2004) 235207. "Trap-limited hole mobility in semiconducting poly(3-hexylthiophene)".

[18] V. Kazukauskas, M. Pranaitis, F. Kajzar, M. Glatthaar et A. Hinsch, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **484** (2008) 373. "Charge Carrier Trapping in Organic Solar Cell Structures P3HT:PCBM".

- [19] V. Kazukauskas, M. Pranaitis et A. Arlauskas, *Mater. Sci.* **16** (2010) 1392. "Impact of carrier trap on charge transport in the composite of poly(3-hexylthiophene) an fullerene derivative for organic photovoltaics".
- [20] A. J. Campbell, D. D.C. Bradley et David G. Lidzey, *Opt. Mater.* **9** (1998) 114. "Charge trapping in polymer diodes".
- [21] J. Schafferhans, C. Deibel et V. Dyakonov, *Adv. Energy Mater.* **20** (2011) 1. "Electronic trap states in Methanofullerenes".
- [22] J. Obrzut et K. A. Page, *Phys. Rev. B* **80** (2009) 195211. "Electrical conductivity and relaxation in poly(3-hexylthiophene)".
- [23] M. M. Mandoc, F. B. Kooistra, J. C. Hummelen, B. De Boer et P. W. M. Blom, *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) 263505. "Effect of traps on the performance of bulk heterojunction organic solar cells".
- [24] B. R. Saunders et M. L. Turner, *Adv. Colloid Interface Sci.* **138** (2008) 1. "Nanoparticle–polymer photovoltaic cells".
- [25] A. Baumann, J. Lorrmann, C. Deibel et V. Dyakonov, *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 252104. "Bipolar charge transport in poly(3-hexylthiophene)/methanofullerene blends: A ratio dependent study".
- [26] P. Kumar, S. Chand, S. Dwivedi et M. N. Kamalasanan, *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 023501. "Effect of interface layer, curing temperature, and polarization on the hole transport in poly(3-hexylthiophene) thin films".
- [27] C. Renaud et T.-P. Nguyen, *J. Appl. Phys* **107** (2010) 124405. "Identification of the nature of trapping centers in polyspirobifluorene based diodes by using electrical characterization".

- [28] J. Schafferhans, A. Baumann, C. Deibel et V. Dyakonov, *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 093303. "Trap distribution and the impact of oxygen-induced traps on the charge transport in poly(3-hexylthiophene)".
- [29] J. H. Youn, Y. II Lee, H. T. Moon, M. S. Ryu, J. Kim et J. Jang, *Curr. Appl. Phys.* **10** (2010) S525. "Trap energy level of P3HT:PCBM-71 bulk heterojunction solar cells with PICTS (Photo-Induced Current Transient Spectroscopy)".
- [30] K. Kawano et C. Adachi, *Adv. Funct. Mater.* **19** (2009) 3934. "Evaluating carrier accumulation in degraded bulk heterojunction organic solar cells by a thermally stimulated current technique".
- [31] J. Schafferhans, Thèse de Doctorat de l'Université de Würzburg (2011). " Investigation of defect states in organic semiconductors: Towards long term stable materials for organic photovoltaics".
- [32] R. Liu, Y. L. Lei, P. Chen, Q. L. Song et Z. H. Xiong, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** (2009) 145112. "Degradation of organic solar cells studied by displacement current".
- [33] T. P. Nguyen, C. Renaud, C. H. Huang, C. N. Lo, C. W. Lee and C. S. Hsu, *J. Mater. Sci. - Mater. Electron.* **19** (2008) 92. "Effect of electrical operation on the defect states in organic semiconductors".
- [34] D. V. Lang, X. Chi, A. M. Sergent et A. P. Ramirez, *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 76601. "Bias dependent generation and quenching of defects in pentacene".

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse a été d'étudier les défauts électriquement actifs dans les cellules solaires organiques. L'étude de la stabilité de ces dispositifs, limitée par leur durée de vie et leur vieillissement rapide, est un des principaux axes de recherche afin d'optimiser les performances des cellules solaires organiques. Depuis la mise en œuvre des cellules jusqu'à la caractérisation des défauts dans les dispositifs, les résultats exposés lors de cette thèse ont permis de montrer une étude originale de caractérisation électrique des dispositifs photovoltaïques à base de polymère.

Dans le premier chapitre nous avons dressé un aperçu des avantages et inconvénients propres à l'énergie photovoltaïque organique. Les matériaux utilisés ainsi que les processus de mise en œuvre ont été abordés. Les problèmes liés à ce nouveau concept de production d'énergie ainsi que les différents verrous technologiques ont été posés pour essayer de mieux comprendre les améliorations nécessaires à apporter afin de faire émerger le photovoltaïque organique.

Les différents phénomènes de transport et piégeage au sein de ces dispositifs ainsi que les différentes méthodes de caractérisation des pièges ont été exposés dans le second chapitre. Les modèles de la littérature sur lesquels nous nous sommes appuyés pour l'exploitation de nos résultats de mesure ont aussi été examinés lors de cette partie.

Nos travaux ont ensuite porté sur l'étude de la morphologie de la couche active, l'optimisation des différents paramètres de mise en œuvre ainsi que sur l'amélioration du rendement de conversion des dispositifs. Après avoir caractérisé les différents matériaux employés dans les cellules solaires organiques nous avons étudié les facteurs qui affectent la dégradation des matériaux dans différentes conditions de stockage. Nous avons ensuite montré les résultats des mesures concernant le choix du solvant utilisé et ainsi démontré l'optimisation de la morphologie de la couche active lors de l'utilisation du chlorobenzène. Enfin, la dernière partie de notre étude de caractérisation des matériaux a porté sur l'influence de la concentration du mélange P3HT:PCBM. Le plus haut rendement de conversion est obtenu pour ces dispositifs avec l'utilisation d'un rapport de P3HT:PCBM correspondant à (1:0,8). Cette valeur n'est pas universelle par rapport à d'autres résultats rapportés. En effet, la

structure des films dépend fortement de la qualité du polymère d'origine et du fullerène employé ainsi que les différents paramètres de fabrication (solvants, concentrations, conditions de recuit...).

La dernière partie de cette étude a été consacrée à la caractérisation des défauts électriquement actifs dans les cellules solaires organiques. Ainsi le but de ce travail était de savoir si la présence de pièges dans ces dispositifs pouvait avoir un lien direct avec la dégradation prématurée de ces dispositifs et finalement trouver des solutions pour pallier ce problème. Après avoir comparé les caractéristiques courant-tension des différents dispositifs à température ambiante nous avons procédé à la caractérisation des défauts dans les cellules solaires avec les techniques TSC et Q-DLTS. Nous avons pu donner les différents paramètres des pièges en fonction des matériaux utilisés et conclure sur certaines attributions des pièges. La cause principale avancée pour expliquer la dégradation des semi-conducteurs organiques est le phénomène d'oxydation que subissent ces matériaux qui se traduit par une modification de la structure du polymère lors d'une mise en contact avec de l'oxygène. Cependant l'étude des pièges dans ces dispositifs a déjà démontré qu'une dégradation des dispositifs pouvait intervenir pour des dispositifs totalement encapsulés et qu'il faut donc considérer d'autres phénomènes pour expliquer la dégradation.

Enfin, les difficultés rencontrées sur la stabilité des cellules et sur l'évolution des pièges dans le matériau peuvent venir du fait que l'application répétée d'une tension va faire évoluer le niveau d'énergie des pièges et même créer de nouveaux sites de piégeage. Les problèmes de stabilité des mesures ainsi que le souci de reproductibilité des résultats ont aussi été abordés et discutés afin de présenter des résultats cohérents.

Le bilan des avancées qui ont pu être faites durant ces trois années nécessite une vision critique de nos résultats afin de donner une idée des principaux axes de recherche à suivre afin de faire progresser la technologie du photovoltaïque organique et mieux comprendre les phénomènes de piégeage au sein de ces matériaux.

On peut ainsi avancer les idées suivantes pour de futures investigations :

- L'encapsulation des dispositifs est une étape primordiale qu'il faut améliorer pour maintenir la stabilité des cellules afin d'obtenir un échantillon stable qui va présenter les mêmes caractéristiques pour des mesures de pièges au cours de mesures répétées.
- Afin d'étudier l'évolution des pièges après dégradation des dispositifs il serait intéressant de tester des cellules qui ont été dégradées de manière contrôlée pour voir si une oxydation du matériau provoque l'apparition de nouveaux types de pièges.
- Des études de pièges sur le PCBM seul avec des dispositifs du type ITO/PEDOT:PSS/PCBM/Al pourraient apporter des informations supplémentaires à l'attribution des pièges.
- Les méthodes de mesures pourraient être améliorées notamment afin de mieux cibler les différentes plages de mesures en Q-DLTS et ainsi observer tous les pièges malgré des intensités différentes en fonction du temps de relaxation.
- Afin de pouvoir attribuer les différents niveaux de pièges à des sites de piégeage à électrons ou à trous des études complémentaires en polarisation directe et inverse ainsi qu'une exploitation approfondie des résultats pourra permettre de mieux cerner ce problème.
- Enfin il serait intéressant d'effectuer des tests sur les nouveaux matériaux employés dans les cellules solaires (type PCBTBT) et comparer de manière approfondie les résultats avec ceux présents dans la littérature

L'énergie photovoltaïque s'avère donc être essentielle dans le panel des énergies renouvelables. Cette technologie possède encore une grande marge de progression car cette filière simple de mise en œuvre et d'exploitation possède la particularité de pouvoir s'intégrer de manière esthétique sous tous types de surface présentant une exposition aux radiations solaires et sans forcément être connecté à un quelconque réseau. Cette énergie semble être aussi une chance pour les pays en voie de développement. Cependant l'énergie solaire ne représente pour l'instant qu'une infime partie de l'énergie totale consommée dans le monde et même si on peut aujourd'hui produire de grandes quantités d'énergie il nous est impossible pour le moment de stocker cette énergie produite.

Durant ces trois années, ces travaux de recherche m'ont permis d'acquérir une certaine autonomie dans mon travail ainsi que de découvrir une nouvelle approche de la recherche. L'apprentissage de nouvelles techniques de mesures encore relativement peu utilisées pour l'étude des polymères tel que la spectroscopie des pièges profonds par la charge à été une réelle chance pour mener à bien ces travaux.

Participer à un tel projet en collaboration avec d'autres universités ainsi que des personnes de tous horizons a été une expérience très enrichissante. Le fait d'approfondir mes connaissances concernant le photovoltaïque organique a été une réelle chance compte tenu de l'engouement qui existe autour de cette technologie et j'espère ainsi que ce doctorat sera pour moi un tremplin pour ma vie professionnelle et que l'ensemble de ces résultats pourront permettre de mieux comprendre les mécanismes de transport et de piégeage dans les dispositifs organiques.

Publications et communications scientifiques

Publications dans revue à comité scientifique

1. F. Reisdorffer, O. Haas, P. Le Rendu et T. P. Nguyen, *Synth. Met.* **161** (2011) 2544 “Co-solvant effects on the morphology of P3HT:PCBM thin films” .
2. O. Haas, F. Reisdorffer, P. Le Rendu, T. P. Nguyen, Y. Bouclé, G. Boloma et B. Ratier. “Influence of P3HT :PCBM blend composition on performance of organic photovoltaic devices” (en preparation).
3. C. Renaud, F. Reisdorffer, O. Haas, Y. Xu, P. Le Rendu, S. Hsu, L. Wang, T. P. Nguyen. “Investigation of defects in poly(hexylthiophene) based diodes” (en preparation).

Communications dans des congrès

1. Présentation orale : O. Haas, F. Reisdorffer, P. Le Rendu, T. P. Nguyen, Y. Bouclé, G. Boloma et B. Ratier. “Influence of P3HT :PCBM blend composition on performance of organic photovoltaic devices”. EMRS (European Materials Research Society) 2011 Nice 9-13 Mai 2011.
2. Présentation orale : O. Haas, C. Renaud, L. Wang et T. P. Nguyen. “Etude des défauts dans les cellules solaires organiques par la spectroscopie Q-DLTS”. DIELOR (Dispositifs Electroniques Organiques) 2010 Hyères 11-13 Octobre 2010.
3. Présentation orale : O. Haas, J. C. Sanchez, C. Renaud, P. Le rendu, S. H. Yang, H. M. Shih, T. P. Nguyen. “Origin of the green light emission in polyfluorene based diodes by trap investigations”. CIMTEC (International Conference on Modern Materials and Technologies), Toscane, Italie 13-18 Juin 2010.

4. Présentation affiche : O. Haas et T. P. Nguyen. “Etude du vieillissement des films P3HT par spectroscopie de photoélectrons”. JSI (Journées Surfaces-Interfaces) 2010 Nantes 27-29 Janvier 2010.

5. Présentation affiche : O. Haas, T. P. Nguyen, H. Melhem, J. Bouclé et B. Ratier. “Etude des pièges du poly(3-hexylthiophène)”. DIELOR (Dispositifs Electroniques Organiques) 2010 Hyères 11-13 Octobre 2010.

6. Présentation affiche : O. Haas, T. P. Nguyen, J. C. Sanchez et S. H. Yang. “Etude des pièges dans les dispositifs à base de polyfluorène par la méthode Q-DLTS ». MNPC (Matériaux et Nanostructures π -Conjugués) 2009 Arcachon 20-23 Octobre 2009.

Résumé et mots clés

Titre en Français: Étude des défauts électriquement actifs dans les cellules solaires organiques

L'objectif de ce travail est d'étudier les cellules solaires organiques à base de poly(3-hexylthiophène):[6,6]-phényl-C61-butyrate de méthyle (P3HT:PCBM) et de déterminer les paramètres de pièges dans ces dispositifs. Tout d'abord, les caractérisations spectroscopiques et morphologiques des films de polymère ainsi que l'étude de l'évolution des couches après vieillissement ont été réalisées. Les rendements des cellules utilisant des mélanges de composition variable comme couche active ont été déterminés. Pour les matériaux employés, le meilleur rendement a été obtenu pour un rapport P3HT/PCBM égal à 1,25. L'analyse effectuée sur les films conduit à la conclusion que la performance des cellules est dépendante de l'organisation des domaines nanométriques du mélange, qui elle-même est fonction de la solubilité des matériaux dans le solvant. L'analyse des caractéristiques électriques de courant-tension des cellules suggère une conduction par la charge d'espace avec des pièges présents dans la couche active. L'étude approfondie des défauts a été réalisée par mesures de courant thermiquement stimulé complété par celle de spectroscopie des pièges profonds par la charge. Les paramètres de pièges ont été déterminés dans les cellules utilisant le P3HT et les mélanges de P3HT:PCBM, de compositions différentes. Les niveaux de pièges spécifiques dans les matériaux ont été identifiés et comparés aux résultats rapportés dans la littérature. Ce travail constitue une première approche de caractérisation de pièges dans les cellules solaires organiques par des techniques adaptées aux semiconducteurs organiques.

Mots-clés : Polymères, défauts, pièges, Photovoltaïque organique, P3HT:PCBM, TSC, Q-DLTS

Titre en Anglais: Investigation of electrically active defects in organic solar cells

The objective of this work is to study organic solar cells using poly(3-hexylthiophene):[6,6]-phenyl-C61-butyrate de methyle (P3HT:PCBM) blend as a photoactive layer and to determine the trap parameters in these devices. First, we performed the spectroscopic and morphological characterizations of the polymer thin films and we studied their evolution after aging. The efficiencies of the solar cells using blends of different compositions as an active layer were then determined. For the materials used in this work, the best efficiency was obtained for the blend having a P3HT/PCBM ratio of 1.25. Structural analyses of the blend films suggested that the cell efficiency depends on the organization of the nano-domains in the blend, which in turn is dependent of the solubility of the organic materials. Analysis of the current-voltage characteristics of the solar cells indicated a space charge limited conduction (SCLC) with a trap filling process. The defect study was completed by making use of the Thermally Stimulated Current technique and the charge based Deep Level Transient Spectroscopy. The trap parameters were determined for devices using P3HT polymer and P3HT:PCBM blends of different compositions as a photoactive layer. The trap levels of the materials were determined and were compared to those reported in the literature. This study is a original work on the characterization of traps in organic solar cells by performing several techniques which are proved to be adapted for organic semiconductors

Key-words: Polymers, defects, traps, organic photovoltaic, P3HT:PCBM, TSC, Q-DLTS

