UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE : Sciences et Ingénierie pour l'Information (ED n°521)

Faculté des Sciences et Techniques de Limoges

Laboratoire XLIM - Département MINACOM

Thèse

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Discipline : Electronique des Hautes Fréquences, Photonique et Systèmes

Présentée et soutenue par

Richard GARUZ

Le 22 Septembre 2015

Caractérisations optiques (LBIC, LBIV) et validation d'encres pour des cellules et des modules solaires photovoltaïques organiques

Thèse dirigée par Bernard RATIER et Thierry TRIGAUD

JURY:

M. Raphaël CLERC	Professeur, Lab. Hubert Curien, Saint-Etienne	*Rapporteur*
M. Jean-Jacques SIMON	Maître de conférences HDR, IM2NP, Marseille	*Rapporteur*
M. Johann BOUCLE	Maître de conférences HDR, XLIM, Limoges	*Examinateur*
M. Lionel HIRSCH	Directeur de recherche, IMS, Bordeaux	*Examinateur*
M. Bernard RATIER	Professeur, XLIM, Limoges	*Examinateur*
M. Thierry TRIGAUD	Maître de conférences, XLIM, Limoges	*Examinateur*

« Science sans conscience n'est que ruine de l'âme … »

F. Rabelais

Remerciements

*Mes travaux ont été effectués au sein du laboratoire **XLIM-MINACOM** de **l'université de Limoges,** avec l'équipe **« Optoélectronique plastique »**. Je tiens à exprimer mes remerciements au professeur **Bernard RATIER**, à la tête de l'équipe « Optoélectronique plastique », pour m'avoir accueilli et avoir dirigé mes travaux de thèse. Je tiens à exprimer ma reconnaissance à **Thierry TRIGAUD**, maître de conférences à l'Université de Limoges, pour avoir co-dirigé mes travaux. J'ai eu le plaisir de travailler avec lui tout au long de cette thèse et je le remercie pour son encadrement, sa patience, sa disponibilité et ses conseils précieux et avisés.*

*Je remercie également M. **Raphaël CLERC**, professeur à l'université de Saint-Etienne et M. **Jean-Jacques SIMON**, maître de conférences-HDR à l'Université de Marseille d'avoir accepté de juger mon travail en tant que rapporteurs. Je remercie également M. **Johann BOUCLE**, maître de conférences-HDR à l'Université de Limoges et M. **Lionel HIRSCH**, directeur de recherche à l'université de Bordeaux d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.*

*Je tiens à remercier **Laurence DASSAS** et **Stéphane POUGON**, respectivement directrice technique et PDG de DISASOLAR, de m'avoir permis de réaliser une thèse en collaboration avec DISASOLAR sur différents projets et ainsi d'avoir donné une orientation industrielle à mes travaux.*

*Je remercie tous les membres de l'équipe « Optoélectronique plastique », pour leur accueil et leur disponibilité et en particulier Johann pour m'avoir aidé dans mon apprentissage en Labview et m'avoir donné un point de vue objectif sur le développement du banc de caractérisation LBIC/LBIV. Merci à **Mahfoudh RAISSI,** post-doctorant, pour son aide précieuse dans le développement du protocole de dépôts de nanofils d'argent et les tests en cellules.*

Je tiens à remercier l'ensemble des doctorants avec lesquels j'ai travaillé (et pas mal déconné aussi, ...) :

- ***Martin** le premier d'entre nous et notre maître à penser …*
- ***Thomas** « le canadien » avec qui j'ai passé des soirées mémorables après le travail et qui a rencontré sa femme en conférence ici en France. Comme quoi, les conférences servent parfois …*
- ***Claudio** « mon italien préféré », heureusement que je n'ai pas toujours suivi ses conseils avisés ;) et merci au CristoTaxi ® …*
- ***Jean-Charles** et **Bilel** avec nos fameuses soirées geek : aller courage, plus qu'une année de thèse !!!*
- *Et tous les autres : **Alexandre**, **Anthony**, **Ahmad**, **Ghislain**, **Djazia**, **Lev** …*
- *Ainsi que l'équipe d'ingénieur de Disasolar qui faisait partie de la famille : **Jennifer**, **Charline**, **Julien** (mon Juju ;)), **Charles** (et son dernier anniversaire mémorable …), **Cédric**, **Sabri** …*

Je tiens à remercier mes parents pour leur soutien et leur encouragement au cours de la thèse. Pour finir, je remercie ma compagne Anne-Laure qui m'a suivi pendant ces 3 dernières années et sans qui ce document n'aurait jamais vu le jour. En particulier, je la remercie pour son soutien durant l'écriture de ce manuscrit alors qu'elle était en période de révision pour son concours de médecine de 6ème année … Je t'aime mon bébé !!!

Sommaire

Remerciements **1**

Introduction **17**

Chapitre 1 : Le photovoltaïque organique **19**

1. Contextes énergétique et politique 19
   1.1. Les ressources énergétiques mondiales 19
   1.2. Le développement du photovoltaïque en France 22
   1.3. Etat de l'art et filières du photovoltaïque 24
      1.3.1. La 1ère génération 24
      1.3.2. La 2ème génération 25
      1.3.3. La 3ème génération 26
   1.4. Le développement du photovoltaïque organique 27
      1.4.1. La recherche en plein essor 27
      1.4.2. Développement dans le milieu industriel 28
   1.5. Positionnement de la thèse 29
2. Notions de base sur le photovoltaïque 30
   2.1. La jonction p-n : « cas de l'inorganique » 30
   2.2. Etat de l'art du photovoltaïque organique 31
      2.2.1. La structure planaire ou bicouche : 31
      2.2.2. Hétérojonction en volume 32
   2.3. Les semi-conducteurs organiques 33
      2.3.1. Les systèmes conjugués 33
      2.3.2. Les polymères π-conjugués 34
      2.3.3. Les petites molécules 35
   2.4. Les différentes étapes de la photo-conversion 35
      2.4.1. Absorption de la lumière et formation de paires (électron-trou) 36
      2.4.2. Diffusion des excitons 37
      2.4.3. La dissociation des excitons 37
      2.4.4. Transport des charges libres 38
      2.4.5. La collecte des charges par les électrodes 39

3. Les caractérisations macroscopiques de base et les performances photovoltaïques 40
3.1. Le spectre solaire et les normes ASTM 40
3.2. Obtention des courbes I(V) 43
3.2.1. Principe de la mesure 43
3.2.2. Cellule solaire et circuit électrique équivalent 44
3.2.3. Les paramètres photovoltaïques 45
3.3. Obtention du rendement quantique externe : IPCE 49
3.3.1. Définition 49
3.3.2. Principe de la mesure 49
4. La stabilité des cellules solaires organiques 51
4.1. Les dégradations chimiques : 52
4.1.1. Dégradation photochimique de la couche active 52
4.1.2. Dégradation de l'électrode transparente 56
4.1.3. Dégradation de l'électrode métallique 56
4.2. Les solutions envisagées 57
4.2.1. Au niveau de l'électrode transparente 57
4.2.2. Au niveau de l'interface 57
4.2.3. Au niveau de la géométrie du dispositif 57
4.2.4. Au niveau de l'encapsulation 58
Conclusion du 1er Chapitre 59
Bibliographie du 1er Chapitre 60
Chapitre 2 : Le LBIC/LBIV 67
1. Les techniques d'imageries et le LBIC/LBIV 67
1.1. Le projet IMCELPHOTOR 67
1.2. Les techniques d'imagerie appliquées aux dispositifs organiques 67
1.2.1. L'électroluminescence et la photoluminescence 67
1.2.2. Thermographie par verrouillage en fréquence (Lock-in Thermography) 69
1.2.3. La microscopie de courant/tension induit par faisceau lumineux (LBIC/V) 71
1.3. Diverses applications de la méthode de caractérisation par LBIC/LBIV sur l'OPV 73

2. Montage, développement et validation du banc de caractérisations LBIC/V 78
2.1. Description du dispositif 78
2.1.1. Le laser Leukos SP-08-OEM et le système optique 80
2.1.2. Le contrôle de déplacement 81
2.1.3. Amplification et filtrage (cas du LBIC) 81
2.1.4. La détection synchrone 83
2.2. Elaboration des logiciels d'acquisition LBIC/V et de retraitement de données 85
2.2.1. Pilotage et logiciels d'acquisition 85
2.2.2. Logiciel de retraitement des données 89
2.3. Caractérisation et validation du banc de mesure 91
2.3.1. Mesure de la taille du spot et densité de puissance 91
2.3.2. Evolution du photocourant et de la phototension mesurés en fonction du flux lumineux 93
2.3.3. Etude de l'amplitude de la phototension en fonction de la fréquence de modulation 95
2.3.4. Indépendance de la mesure par rapport à la reprise de contact 100
3. Diverses applications des cartographies réalisées par LBIC/LBIV 102
3.1. Caractérisations de dispositifs avec défauts contrôlés 102
3.1.1. Défauts de structuration de l'ETL 104
3.1.2. Défauts de structuration de l'HTL 105
3.1.3. Défauts de structuration de la couche active 106
3.1.4. Conclusion de l'étude 107
3.2. Caractérisations de dispositifs avec et sans encapsulation et vieillissement accéléré 107
3.2.1. Paramètres des cellules à t_0 108
3.2.2. Tests de vieillissement accéléré 109
3.2.3. Performances des cellules après vieillissement 110
3.2.4. Conclusion de l'étude 112
3.3. Cartographies LBIC et LBIV : 113
3.3.1. Le principe 113
3.3.2. Comparaison de cartographies LBIC/LBIV réalisées sur le module Konarka 114
3.3.3. Comparaison de cartographies LBIC/LBIV réalisées sur un module issu du département de conversion et de stockage de l'énergie de l'université technique du Danemark (DTU energy) 116

3.3.4. Conclusion de l'étude 117

Conclusion du 2ème Chapitre 118

Bibliographie du 2ème Chapitre 120

Chapitre 3 : Les électrodes 125

1. Impression jet d'encre et cahier des charges 125

1.1. Le projet SprinTroniCs 125

1.2. L'impression jet d'encre 126

1.2.1. Historique et état de l'art 126

1.2.2. Le principe d'impression de l'imprimante CERADROP 127

1.2.3. Cahier des charges lié à l'impression jet d'encre 128

2. Qualification des encres métalliques pour l'électrode supérieure 130

2.1. Qualifications des caractéristiques de l'encre 132

2.1.1. Mesure de la tension de surface d'une encre 132

2.1.2. Mesure de la viscosité 134

2.1.3. La sédimentation 136

2.2. Qualification de l'interaction encre/substrat 137

2.2.1. Mouillabilité de l'encre sur les couches inférieures 137

2.2.2. Adhésion de l'encre sur les couches inférieures 139

2.3. Dépôt de l'encre à la tournette et qualification du film obtenu 142

2.3.1. Dépôt des encres 142

2.3.2. Les propriétés électriques des films obtenus 143

2.4. Conclusion sur la sélection des encres 145

2.5. Tests en cellule des encres 1 et 2 par impression jet d'encre 145

2.5.1. Impression de l'électrode d'argent 145

2.5.2. Tests en cellule 146

2.5.3. Conclusion sur les encres d'argent pour l'électrode supérieure 147

3. Solutions pour l'électrode inférieure 148

3.1. Electrodes transparentes conductrices sans indium pour les cellules OPV 149

3.1.1. Electrode à base de PEDOT:PSS 149

3.1.2. Electrode à base de nanotubes de carbone 150

3.1.3. Electrode à base de nanofils d'Argent 151

3.2. Compromis transmission et résistivité 152
3.3. Qualification des encres 153
3.3.1. L'encre 1 154
3.3.2. L'encre 2 156
3.3.3. L'encre 3 159
3.4. Conclusion sur la sélection des encres 161
3.5. Tests en cellule de l'encre 2 161
3.5.1. Dispositifs tests en structure standard sur verre 161
3.5.2. Dispositifs en structure inversée sur verre 163
3.5.3. Dispositifs en structure inversée sur PET 165

Conclusion du 3ème Chapitre 167

Bibliographie du 3ème Chapitre 168

Chapitre 4 : La couleur 175

1. La couleur et le projet PHASME 175
1.1. Les variations de couleur en fonction des différentes technologies photovoltaïques 175
1.1.1. La couleur au sein de la filière à base de silicium 175
1.1.2. La couleur au sein de la filière hybride 176
1.1.3. La couleur dans les cellules solaires organiques 178
1.2. Le projet PHASME 179
2. Perception et quantification de la couleur 182
2.1. La source lumineuse 183
2.2. L'objet 183
2.3. L'observateur 184
2.4. Les espaces colorimétriques 187
2.4.1. Diagramme de chromaticité (CIE xyY) 187
2.4.2. Espace colorimétrique CIE L*a*b* 187
2.5. Mesurer la couleur 189
3. Mise en œuvre du filtrage 189
3.1. Les matériaux de filtrage 190
3.2. Mise en solution des pigments et dépôt sur PET 191

3.3. Mesure de la couleur des filtres sur PET 192
3.4. Tests des filtres en cellule 194
3.4.1. Etude de dispositifs à base d'OPV 4:$PC_{60}BM$ → rendu visuel « vert bouteille » 194
3.4.2. Dispositifs à base d'OPV1:$PC_{60}BM$ → rendu visuel « bleu nuit » 198
3.4.3. Synthèse de l'ensemble des études 201
4. Ouvertures envisagées 202
4.1. Développement d'un logiciel de colorimétrie et de prévision de couleur 202
4.1.1. Logiciel de colorimétrie 202
4.1.2. Prévision de couleur 203
4.2. La couleur et l'effet « plasmon » 204

Conclusion du 4ème Chapitre 206

Bibliographie du 4ème Chapitre 207

Conclusion générale 211

ANNEXES 215

ANNEXE 1 : 216
ANNEXE 2 : 229
ANNEXE 3 : 234
ANNEXE 4 : 240

Table des figures

Introduction

Figure 1 : *Consommation énergétique mondiale en exajoules (1 EJ = 1018J) par an* …… 17

Chapitre 1

Figure 1.1.1 : *Prix du baril de pétrole (Brent) de janvier 1990 à juin 2014* …….. 19

Figure 1.1.2 : *Répartition de la production d'énergie primaire dans le monde en 2012, d'après les données du Key World Energy Statistics 2014 de l'AIE* …… 20

Figure 1.1.3 : *Prévision de la production de combustible fossile 2014-2200* …….. 20

Figure 1.1.4 : *Emission des gaz à effet de serre par pays émetteurs* …… 21

Figure 1.1.5 : *Prévision sur le réchauffement climatique* …… 21

Figure 1.1.6 : *Evolution générale de la puissance cumulée produite par des installations photovoltaïques dans le monde* …… 21

Figure 1.2.1 : *Tarifs de rachat d'EDF pour la période du 01/07 au 30/09/2014* …….. 23

Figure 1.2.2 : *Récapitulatif de l'évolution de la production totale d'électricité (%) en France* ….. 23

Figure 1.3.1 : *Répartition (%) de la production de cellules par filière en 2011* …….. 24

Figure 1.3.2 : *Rendement record toutes filières confondues certifiées par l'organisme NREL* …… 27

Figures 1.4.1 et 1.4.2 : *Nombre de publications par années et par contribution géographique pour le domaine du photovoltaïque organique (à gauche) et Distribution des rendements des cellules en fonction de l'année de publication (à droite)* …….. 28

Figure 1.4.3 : *Exemples de différentes applications pour l'OPV ainsi que les objectifs à atteindre* …… 29

Figure 1.5 : *Le recoupement des différents axes de la thèse* …… 30

Figure 2.1.1 : *Représentation du champ électrique dans une jonction p-n et probabilité de collecte* …… 30

Figure 2.1.2 : *Représentation du fonctionnement d'une cellule inorganique avec un absorbeur de type p* …… 31

Figure 2.2.1 : *Comparaison entre structure bicouche et hétérojonction en volume* …….. 32

Figure 2.3.1 : *Segment du polymère conjugué trans-polyacétylène* …….. 34

Figure 2.3.2 : *Evolution des orbitales moléculaires π et π* en fonction de l'augmentation de la longueur de conjugaison* …… 34

Figure 2.3.3 : *Structures des polymères conjugués couramment utilisés dans les cellules solaires organiques* …… 35

Figure 2.3.4 : *Structures de petites molécules couramment utilisées dans les cellules solaires organiques* …… 35

Figure 2.4.1 : *Représentation des diverses étapes de la photo-conversion au sein d'un dispositif organique à hétérojonction en volume* …….. 36

Figure 2.4.2 : *Représentation des conditions énergétiques de dissociation des excitons* …….. 38

Figure 3.1.1 : *Schéma représentant les conditions d'illumination (AMx)* …….. 40

Figure 3.1.2 : *Distribution spectrale des conditions AM0, AM1 et AM1.5* …… 41

Figure 3.1.3 : *Spectre du simulateur solaire ORIEL et spectre AM1.5* …… 42

Figure 3.2.1 : *Schéma du dispositif de mesure I(V)* …… 43

Figure 3.2.2 : *Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque idéale* …… 44

Figure 3.2.3 : *Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque* …… 45

Figure 3.2.4 : *Courbes caractéristiques J(v) dans le noir et sous éclairement d'une cellule à base de P3HT/PCBM* …… 45

Figure 3.2.5 : *Résistances séries et parallèles : cas réel et idéal* …… 47

Figure 3.2.6 : *Effet des résistances série et parallèle sur la caractéristique J(V)* …… 48

Figure 3.2.7 : *Paramètres photovoltaïques issus de la caractéristique J(V) présentée à la figure 3.2.4* …… 48

Figure 3.3.1 : *Schéma du dispositif de mesure de l'IPCE* …… 49

Figure 3.3.2 : *IPCE de la cellule de référence en silicium* …… 50

Figure 3.3.3 : *IPCE de la cellule présentée à la figure 3.2.4 et 3.2.7* …… 50

Figure 4.1 : *Progression de la stabilité des dispositifs OPV au cours du temps* …… 51

Figure 4.1.1 : *Evolution du spectre d'un film de MDMO-PPV soumis à une atmosphère ambiante pendant 4 h sous une illumination (λ> 300 nm)* …… 52

Figure 4.1.2 : *Evolution des spectres d'absorption UV/visible normalisés d'échantillons à λ=520 nm de MDMO-PPV, de P3HT, de MDMO-PPV:PCBM et de P3HT/PCBM* …… 53

Figure 4.1.3 : *Evolution du spectre UV/visible d'un film de P3HT soumis à une atmosphère ambiante sous une illumination (λ> 300 nm) et à une température de 60°c (a) 0 h, (b) 15 h, (c) 30 h, (d) 40 h, (e) 50 h, (f) 60 h, et (g) 80 h.* …… 53

Figure 4.1.4 : *Mécanismes de photo-oxydation du P3HT proposés par Manceau & al.* …… 54

Figures 4.1.5 et 4.1.6 : *Evolution du spectre d'absorption du P3HT sous illumination en l'absence d'oxygène (à gauche) et décroissance relative de l'absorbance du MDMO-PPV et du P3HT pendant la photolyse en l'absence d'oxygène (à droite)* …… 55

Figure 4.1.7 : *Vue transversale schématique d'une cellule solaire en structure standard présentant les mécanismes de dégradation répertoriés précédemment* …… 57

Figure 4.2 : *Représentation des structures standard et inversée* …… 58

Chapitre 2

Figure 1.2.1 : *Schémas des méthodes d'imagerie microscopique par photoluminescence (PLI) et par électroluminescence (ELI)* …… 68

Figure 1.2.2 : *Schéma du dispositif de thermographie par verrouillage en fréquence* …… 70

Figure 1.2.3 : *Points de fonctionnement LBIC et LBIV* …… 71

Figure 1.2.4 : *Schéma du dispositif de microscopie à induction de courant/tension par faisceau lumineux (LBIC/V)* …… 72

Figure 1.3.1 : *Cartographies LBIC d'une cellule à base de MDMO-PPV:PCBM* …… 73

Figure 1.3.2 : *Cartographies LBIC d'une cellule inversée avec du PEDOT:PPSS comme HTL* …… 74

Figure 1.3.3 : *Suivi de dégradations d'un dispositif OPV par ELI et par PLI* …… 75

Figure 1.3.4 : *Cartographies LBIC réalisées sous atmosphère ambiante de dispositifs standards (*ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al) *encapsulé et non encapsulé* …… 76

Figure 1.3.5 : *Cartographies LBIC de 3,4 x 3,4 mm de deux dispositifs : l'un bien encapsulé (cartographies c et d) et l'autre non (cartographies e et f)* …… 76
Figure 1.3.6 : *Cartographie LBIC d'une portion d'un module Konarka* …… 77

Figure 2.1 : *Module Konarka (KT50 :* 17,4× 19,2 cm²) *composé de cellules connectées en série (taille d'une cellule :* 1,25 × 16 cm²)…… 78
Figure 2.1.1 : *Photographie du banc de caractérisation LBIC/V* …… 79

Figure 2.1.2 : *Spectre d'émission du laser blanc LEUKOS SP-08-OEM* …… 80

Figure 2.1.3 : *Spectre de transmission du filtre IR (à gauche) et spectre du faisceau après le passage à travers le filtre* …… 80
Figure 2.1.4 : *Schéma bloc du préamplificateur SR 570* …… 81

Figure 2.1.5 : *Principe de la détection synchrone* …… 83

Figure 2.1.6 : *Diagramme fonctionnel de l'amplificateur à détection synchrone SR 830* …… 85

Figure 2.2.1 : *Mode de balayage de la platine XY* …… 86

Figure 2.2.2 : *Exemple de cartographies 2D/3D obtenues par LBIC sur un module OPV comportant trois cellules solaires (X et Y en mm et Z en nA)* …… 87
Figure 2.2.3 : *Déroulement de l'acquisition lors de l'exécution du logiciel* …… 88

Figure 2.2.4 : *Logiciel de retraitement* …… 89

Figure 2.2.5 : *Exemple de retraitements effectués sur la cartographie LBIC de la figure 2.7* …… 90

Figure 2.3.1 : *Illustration du montage pour la mesure de la taille de spot suivant X* …… 91

Figure 2.3.2 : *Résultats obtenus pour la mesure de la taille de spot suivant X et Y* …… 92

Figure 2.3.3 : *Evolution du photocourant et de la phototension en fonction de l'éclairement* …… 93

Figure 2.3.4 : *Les différents régimes d'éclairement* …… 94

Figure 2.3.5 : *Impact de la variation de la fréquence de modulation sur l'amplitude de la phototension en un point du module Konarka* …… 95
Figure 2.3.6 : *Impact de la modulation sur la réponse du dispositif OPV* …… 96

Figure 2.3.7 : *Effet capacitif d'un dispositif OPV* …… 96

Figure 2.3.8 : *Réponse du module en circuit ouvert pour différentes fréquences de modulation* 97

Figure 2.3.9 : *Réponse du module en circuit ouvert pour 50, 100 et 1000 Hz* …… 97

Figure 2.3.10 : *Impact de la variation de la fréquence de modulation sur l'amplitude de la phototension en un point d'une cellule de 2cm²* …… 98
Figure 2.3.11 : *Réponse de la cellule de 2cm² en circuit ouvert pour différentes fréquences de modulation* …… 99
Figure 2.3.12 : *Réponse d'une cellule de 1cm² en circuit ouvert pour des fréquences de modulation de 600 et 3500 Hz* …… 99
Figure 2.3.13 : *Schéma du positionnement des reprises de contact* …… 101

Figure 2.3.14 : *Cartographie LBIV d'une cellule non encapsulée avec reprise de contact sur la largeur (a) et reprise de contact sur la longueur (b)* …… 101
Figure 2.3.15 : *Cartographie LBIV d'une cellule encapsulée avec reprise de contact sur la largeur (a) et reprise de contact sur la longueur (b)* …… 102
Figure 3.1.1 : *Cartographie LBIV et performances d'une cellule fonctionnelle servant de référence* …… 103
Figure 3.1.2 : *Performances corrigées de la cellule de référence* …… 103
Figure 3.1.3 : *Schéma du positionnement du ZnO sur la cellule* …… 104

Figure 3.1.4 : *Cartographie LBIV et performances photovoltaïques d'une cellule avec défaut de ZnO* …… 104
Figure 3.1.5 : *Schéma du positionnement du PEDOT:PSS sur la cellule* …….. 105
Figure 3.1.6 : *Cartographie LBIV et performances photovoltaïques d'une cellule avec défaut de PEDOT:PSS* …… 105
Figure 3.1.7 : *Photographie et cartographie LBIV d'un module avec défauts de P3HT:PCBM* …… 106
Figure 3.2.1 : (a)*Empilement des couches (Vue de profil),* ***(b)*** *Design auto-encapsulé (Vue de dessus),* ***(c)*** *Design sans encapsulation (Vue de dessus)* …… 107
Figure 3.2.2 : *Courbes J(V) des cellules auto-encapsulée et non encapsulée à* t_0 …… 108
Figure **3.2.3** ***: (a)*** *Cartographie du dispositif auto-encapsulé à* t_0, ***(b)*** *Cartographie du dispositif non encapsulé à* t_0 …… 109
Figure 3.2.4 : *Evolution des paramètres photovoltaïques au cours du vieillissement pour des cellules auto-encapsulée et non encapsulée* …… 110
Figure 3.2.5 : *Paramètres photovoltaïques et courbes J(V) des cellules auto-encapsulée et non encapsulée après vieillissement* …… 110
Figure 3.2.6 : *Comparaison des cartographies LBIV des cellules avant et après vieillissement* …. 112
Figure 3.3.1 : *Comparaison des cartographies LBIC* ***(a)*** *et LBIV* ***(b)*** *obtenues sur une portion du module Konarka* …… 115
Figure 3.3.2 : *Structure et représentation du module (10 × 14,2 cm²) provenant de l'équipe de Krebbs (DTU energy) (taille d'une cellule : 0,9 × 8 cm²)* …… 116
Figure 3.3.3 : *Comparaison de cartographies LBIC et LBIV d'une partie d'un module encapsulé provenant de l'équipe de Krebbs (DTU energy)* …… 116

Chapitre 3

Figure 1 : *Architecture inversée* …….. 125
Figure 1.2.1 : *Procédé d'impression par jet d'encre* …… 127
Figure 1.2.2 : (a) *Problème d'éjection : goutte avec des satellites,* ***(b)*** *Ejection standard : formation d'une goutte après éjection* …… 129
Figure 1.2.3 : *Spécifications de la tête d'impression dédiée aux encres métalliques* …… 130
Figure 1.2.4 : *Spécifications fournies par les fournisseurs pour les diverses encres d'argent* ……. 130
Figure 2.1.1 : *Définition du système utilisé pour la technique de la goutte pendante* …… 132
Figure 2.1.2 : *Photographie et schéma du dispositif de mesures de tension de surface OCA 15 EC* …… 133
Figure 2.1.3 : *Mesure de tension de surface de l'encre 1* …… 134
Figure 2.1.4 : *Tension de surface pour les quatre encres testées* …… 134
Figure 2.1.5 : *Ecoulement de cisaillement d'un fluide entre deux plans* …… 135
Figure 2.1.6 : *Viscosité pour les quatre encres testées* …… 136
Figure 2.1.7 : *Sédimentation de l'encre 3* …… 136
Figure 2.2.1 : *Schéma des forces appliquées à la goutte d'encre suivant sa mouillabilité* …… 137
Figure 2.2.2 : *Exemple de mesure d'angles de contact de l'encre 2 sur verre* …… 138
Figure 2.2.3 : *Mesure des angles de contact des 4 encres pour différents empilements* …… 138
Figure 2.2.4 : *Travail d'adhésion des encres sur les différents empilements* …… 139

Figure 2.2.5 : *Détermination de γ_S par la méthode d'Owens et Wendt* 141

Figure 2.2.6 : *Composantes des tensions interfaciales des 4 encres pour les différents empilements* 141

Figure 2.3.1 : *Température d'ébullition des solvants des différentes encres d'argent* 142

Figure 2.3.2 : *Schéma du principe de la mesure 4 pointes* 143

Figure 2.3.3 : *$R_{\square} = f(T°)$ pour les 4 encres d'argent* 144

Figure 2.5.1 : *Réglage du « drop spacing » afin d'obtenir une couche continue* 145

Figure 2.5.2 : *Réglage du « drop spacing » afin d'obtenir une couche uniforme et conductrice* .. 146

Figure 2.5.3 : *Comparaison des performances de dispositifs à base d'ETL 1 pour différentes électrodes supérieures* 146

Figure 2.5.4 : *Comparaison des performances de dispositifs à base d'ETL 2 pour différentes électrodes supérieures* 147

Figure 3.1 : (a) *Répartition de la production d'indium en 2014,* ***(b)*** *Production mondiale et Cours de l'indium* de 1984 à 2015 148

Figure 3.2 : *Réserves d'indium estimées dans le monde* 148

Figure 3.1.1 : *Bref panorama des performances de dispositifs OPV avec électrode inférieure à base de PEDOT:PSS* 150

Figure 3.1.2 : *Bref panorama des performances de dispositifs OPV avec électrode inférieure à base de SWCNTs* 151

Figure 3.1.3 : *Bref panorama des performances de dispositifs OPV avec électrode inférieure à base de nanofils d'argent (AgNWs)* 152

Figure 3.3.1 : *Spécifications données par les fournisseurs pour les encres de l'électrode inférieure* 153

Figure 3.3.2 : *Schéma d'un dispositif standard de spray coating* 154

Figure 3.3.3 : *Mesures effectuées par Nanogap de la dispersion de la population de nanofils* 154

Figure 3.3.4 : *Paramètres de l'encre 1 et mouillabilité de l'encre sur verre et PET* 155

Figure 3.3.5 : *Synthèse des tests de dépôt et d'adhérence* 155

Figure 3.3.6 : *Images réalisées au microscope* ***(a)*** *et à l'AFM* ***(b)*** *sur un échantillon présentant l'empilement suivant : Verre / ZnO (IBS) / Nanofils d'Ag* 156

Figure 3.3.7 : *Paramètres de l'encre 2 et mouillabilité de l'encre sur verre et PET* 156

Figure 3.3.8 : *Synthèse des tests de dépôt et d'adhérence* 157

Figure 3.3.9 : *Transmission et résistivité des films à base de nanofils d'argent* 158

Figure 3.3.10 : *Cartographie AFM d'un film de nanofils d'argent d'épaisseur moyenne de 90 nm* 158

Figure 3.3.11 : *Dépôt de nanotubes de carbone (Cartographie MEB transmis par le fournisseur)* 159

Figure 3.3.12 : *Paramètres de l'encre 3 et mouillabilité de l'encre sur verre et PET* 159

Figure 3.3.13 : *Synthèse des tests de dépôt et d'adhérence* 160

Figure 3.3.14 : *Transmission et résistivité des films à base de nanotubes de carbone et de PEDOT:PSS* 160

Figure 3.5.1 : *Cartographies AFM :* **(a)** *Verre/AgNWs et* **(b)** *Verre/AgNWs/PEDOT:PSS* 161

Figure 3.5.2 : *Comparaison des performances de dispositif à base d'AgNWs et d'ITO* 162

Figure 3.5.3 : *Cartographies AFM : Verre/AgNWs/ZnO à différentes échelles* 163

Figure 3.5.4 : *Variation des performances des dispositifs à base d'AgNWs suivant la vitesse de dépôt* 163
Figure 3.5.5 : *Performances des meilleurs dispositifs OPV réalisés sur verre avec des différents empilements* 164
Figure 3.5.6 : *Transmission de deux cellules semi-transparentes à base d'AgNWs en tant qu'électrodes inférieure et supérieure sur substrat flexible* 165
Figure 3.5.7 : *Performances des meilleurs dispositifs OPV réalisés sur PET avec des différents empilements* 166
Figure 4 : *Empilement utilisé pour réaliser le dispositif tandem et niveaux d'énergie* 167

Chapitre 4

Figure 1.1.1 : *Modules en silicium polycristallin avec revêtement antireflet :* **(a)** *revêtement standard SiNx,* **(b)**, **(c)** *et* **(d)** *revêtement antireflet SiOxNy/SiNx:H* 176
Figure 1.1.2 : *Structure des cellules semi-transparentes à base silicium amorphe et relation entre l'influence de l'épaisseur de la couche d'oxyde métallique et la couleur résultante* 176
Figure 1.1.3 : *Fonctionnement interne et photographies de cellules solaires sensibilisées par colorant* 177
Figure 1.1.4 : *Absorption et couleur des films obtenus pour le matériau TiO2/ $CH_3NH_3PbI_{2-x}Br_x$ en variant la proportion de Brome* 178
Figure 1.1.5 : *Indices de réflexion n et k des différents dépôts ainsi que la couleur résultante* ... 178
Figure 1.1.6 : *Spectres d'absorption de différents dérivés de C_{60} et suivant le ratio de P3HT:PCBM* 179
Figure 1.2.1 : *Synthèse des études basées sur la modification de la couche active pour changer la couleur* 180
Figure 1.2.2 : *Les différentes approches retenues pour modifier la couleur* 181
Figure 2.1 : *Sensibilité des photorécepteurs de l'œil humain* 182
Figure 2.2 : *Perception des couleurs* 182
Figure 2.1.1 : *Principaux illuminants standards utilisés en colorimétrie* 183
Figure 2.2.1 : *Perception de la couleur d'une cellule* 184
Figure 2.3.1 : *Efficacité lumineuse relative de l'œil notée V(λ) pour la vision diurne (ou photopique)* 184
Figure 2.3.2 : *Fonctions colorimétriques $\bar{r}, \bar{v}$ et $\bar{b}$* 185
Figure 2.3.3: *Fonctions colorimétriques $\bar{x}, \bar{y}$ et $\bar{z}$ (CIE 1931)* 186
Figure 2.4.1 : *Diagramme de chromaticité* 187
Figure 2.4.2 : *Espace colorimétrique CIE L*a*b* en 2D et 3D* 188
Figure 2.5.1 : *Schéma de fonctionnement du spectrophotomètre par réflexion* 189
Figure 3.1.1 : *Spectres d'absorption des couches actives étudiées* 190
Figure 3.1.2 : *Spectres d'absorption des pigments adaptés au filtrage des cellules à base de P3HT:PC_{60}BM* 190
Figure 3.1.3 : *Spectres d'absorption des pigments adaptés au filtrage des cellules à base d'OPV1:PC_{60}BM et d'OPV4:PC_{60}BM* 191
Figure 3.2.1 : *Préparation des solutions à base de pigments colorés* 191
Figure 3.2.2 : *Exemple de dépôts de pigment effectué à la tournette sur substrat PET > 1 cm²* .. 192

Figure 3.3.1 : *Spectres de réflexion des 5 pigments sélectionnés* …… 193

Figure 3.3.2 : *Couleurs résultantes des spectres de réflexion des pigments dans les espaces CIE xyY et CIE L*a*b** …… 193

Figure 3.4.1 : *Performances du dispositif à base d'OPV 4:$PC_{60}BM$ avec et sans β-carotène* …… 194

Figure 3.4.2 : *IPCE du dispositif avec et sans filtre* …… 195

Figure 3.4.3 : *Changement de couleur avec et sans filtre* …… 195

Figure 3.4.4 : *Performances du dispositif à base d'OPV 4:$PC_{60}BM$ avec et sans tartrazine* ……. 196

Figure 3.4.5 : *IPCE du dispositif avec et sans filtre* …… 196

Figure 3.4.6 : *Changement de couleur avec et sans filtre* …… 197

Figure 3.4.7 : *Performances et IPCE du dispositif à base d'OPV 1:$PC_{60}BM$ avec et sans β-carotène* …… 198

Figure 3.4.8 : *Changement de couleur avec et sans filtre* …… 199

Figure 3.4.9 : *Performances et IPCE du dispositif à base d'OPV 1:$PC_{60}BM$ avec et sans tartrazine*…… 200

Figure 3.4.10 : *Changement de couleur avec et sans filtre* …… 200

Figure 3.4.11 : *Synthèse des pertes dues au filtrage suivant le pigment et la couche active* ……. 201

Figure 3.4.12 : *Aperçu du changement de couleur suivant le pigment sur du P3HT:$PC_{60}BM$* ……. 201

Figure 4.1.1 : *Spectre de réflexion et coordonnées colorimétriques du filtre de la phtalocyanine « bleue »* …… 202

Figure 4.1.2 : *Positionnement de la couleur du filtre de la phtalocyanine « bleue » dans les espaces colorimétriques CIE xyY et CIE L*a*b** …… 203

Figure 4.1.3 : *Principe du calcul matriciel utilisé pour calculer le spectre de réflexion* …… 203

Figure 4.1.4 : *Simulation du spectre résultant d'un dispositif à base de P3HT:PCBM suivant l'épaisseur de la couche active et photographie d'un dispositif fonctionnel avec e≈150 nm* …….. 204

Figure 4.2.1 : *Couleur de la coupe de Lycurgus suivant l'éclairage* …… 204

Figure 4.2.2 : *Couches à base de nanoparticules d'argent obtenues par évaporation* …… 205

Introduction

Au XX^{ème} siècle, la recherche scientifique explose dans de nombreux domaines (transports, communication, …) et les découvertes s'enchaînent à un rythme sans cesse croissant. Les conditions de vie des populations en sont profondément transformées. En particulier, la consommation énergétique s'est nettement accélérée après la Seconde Guerre mondiale :

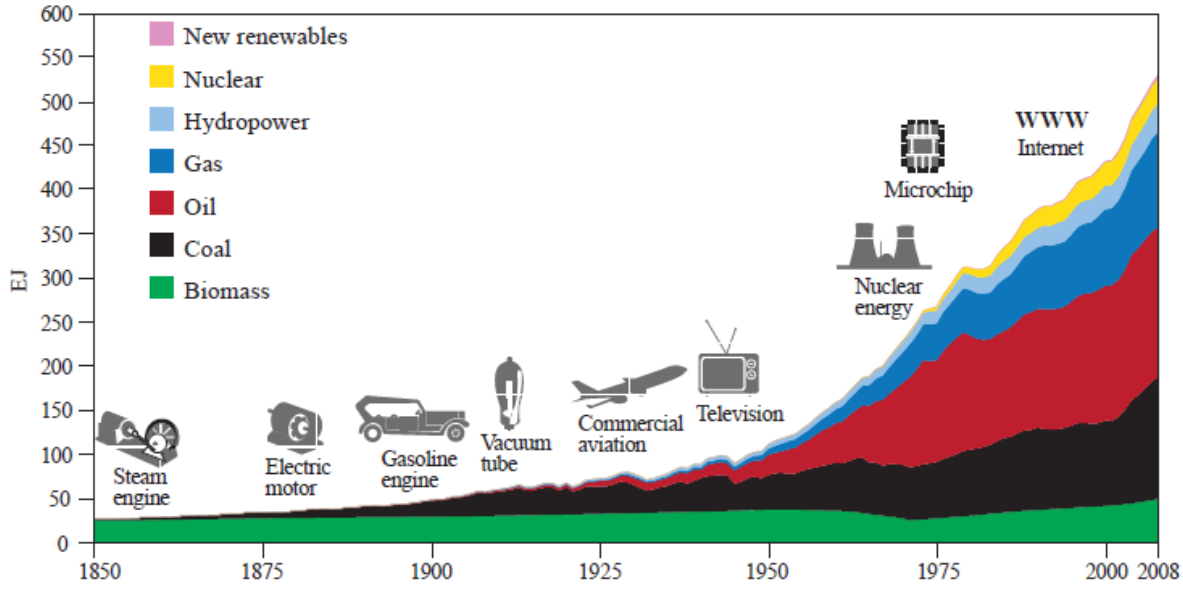


Figure 1 : Consommation énergétique mondiale en exajoules (1 EJ = 1018J) par an (A. Grubler, T. B. Johansson & al., Global Energy Assessment—Toward a Sustainable Future, chapter 1 : Energy Primer, International Institute for Applied Systems Analysis (IIASA) (2012), 113) (**lien internet**)

Cependant, les énergies fossiles (charbon, pétrole, …) exploitées par l'Homme se sont généralement formées sur des périodes de plusieurs millions d'années et font d'elles des ressources non renouvelables à l'échelle humaine. Qui plus est, leur utilisation génère des gaz à effet de serre. Il est donc dans notre intérêt de favoriser l'émergence de sources d'énergie différentes. L'énergie photovoltaïque fait partie de ces filières émergentes et s'inscrit dans le domaine du renouvelable. Cette énergie propose, par son concept, une conversion directe de l'énergie solaire en électricité accessible à une majorité de la population mondiale. Les dispositifs inorganiques (silicium, tellurures de cadmium, …) ont permis d'atteindre une certaine maturité dans le domaine du photovoltaïque. Néanmoins, ces technologies freinent son développement en grande partie à cause de coûts de production élevés.

L'utilisation des matériaux organiques pour des applications photovoltaïques a été étudiée de manière intensive durant les vingt dernières années. Des progrès considérables ont été réalisés en matière de performance par la découverte de matériaux innovants et la mise en œuvre de nouveaux types de jonctions. Ces nouvelles technologies à base de matériaux organiques sont appelées à s'imposer là où les technologies du silicium et plus largement, de l'inorganique sont ou seront mal positionnées. En effet, les cellules solaires à base de matériaux organiques représentent une alternative intéressante et pourront à court terme satisfaire les critères des marchés nomades et « indoor ». La filière organique offre en particulier la possibilité d'utiliser des systèmes de dépôt bas-coût (roll-to-roll, impression jet d'encre, …), ainsi que de nombreux autres avantages : facilité de conception, diversité des composants, flexibilité et légèreté.

Dans ce contexte, cette thèse propose de suivre divers axes d'études :

- Dans le premier chapitre, nous aborderons le contexte de développement du photovoltaïque organique (OPV), puis le principe de fonctionnement et enfin la problématique de la stabilité des dispositifs OPV.
- Dans le deuxième chapitre, nous présenterons les différentes techniques d'imagerie souvent utilisées pour suivre les tests de vieillissement des dispositifs OPV. Ces dernières permettent d'obtenir des cartographies 2D/3D et d'observer la présence de défauts dans le dispositif. Nous nous intéresserons en particulier à un banc de mesures LBIC/V développé au sein du laboratoire.
- Dans le chapitre 3, nous qualifierons des matériaux pour les électrodes supérieures (encres à bases de nanoparticules d'argent) et inférieures (nanofils d'argent et nanotubes de carbone dispersés dans du PEDOT:PSS).
- Dans le chapitre 4, nous aborderons le côté esthétique des cellules OPV avec la notion de couleur. Nous effleurerons la problématique : Qu'est ce que la perception de la couleur ? et Comment modifier la couleur de base des dispositifs OPV ?

Chapitre 1 : Le photovoltaïque organique

L'énergie est devenue au courant du XXème siècle une préoccupation essentielle des gouvernements. Ce premier chapitre va présenter dans un premier temps le contexte économique et géopolitique dans lequel se développe la filière du photovoltaïque organique. Nous aborderons dans un deuxième temps les notions de base sur les dispositifs organiques (fonctionnement, architecture des cellules).

1. Contextes énergétique et politique

1.1. Les ressources énergétiques mondiales

En 2014, la demande énergétique a tendance à augmenter significativement. Sous l'effet d'une forte croissance démographique et économique dues principalement aux pays émergents tels que la Chine et dans un proche avenir l'Inde, la demande énergétique pourrait doubler d'ici 2050. Ces pays, mais aussi ceux du Moyen Orient, auront un impact croissant sur le marché de l'énergie et la variation des prix sera de plus en plus exogène. Tout le monde se souvient du record du prix du baril de pétrole en 2008 à la bourse de New York. Comme le montre la figure 1.1.1, le seuil des 80 €/baril avait été dépassé en juin 2008 et depuis fin 2011, le prix fluctue toujours aux alentours de cette valeur.

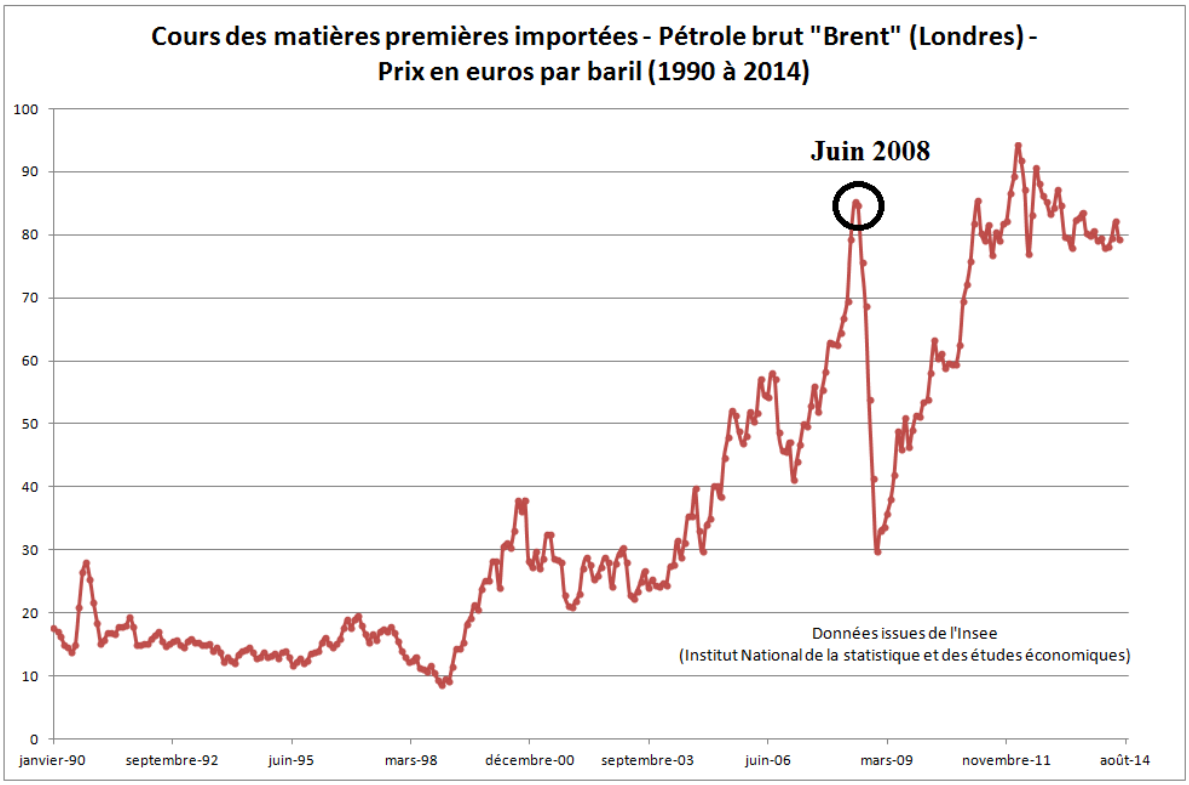


Figure 1.1.1 : Prix du baril de pétrole (Brent) de janvier 1990 à juin 2014 [1]

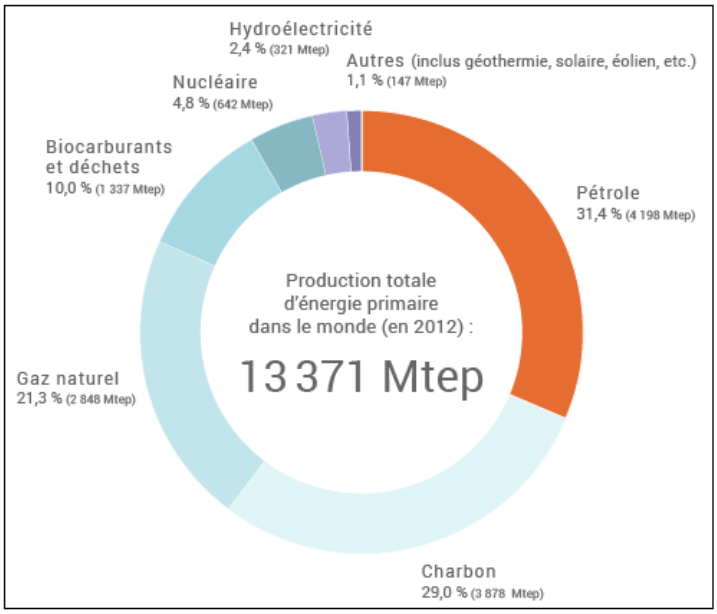


Figure 1.1.2 : Répartition de la production d'énergie primaire dans le monde en 2012, d'après les données du Key World Energy Statistics 2014 de l'AIE [2]

Les énergies fossiles (pétrole, charbon et gaz naturels), contribuent aujourd'hui encore à plus de 81 % de la production mondiale en 2009 (Confère figure 1.2). Les filières du nucléaire et des biocarburants contribuent respectivement à 6 et 10% de la production mondiale, les énergies renouvelables et l'hydroélectricité se partageant les 3% restant. L'ASPO (Association pour l'étude des pics de production de pétrole et de gaz naturel) estime que l'on rencontrera les pics de production de pétrole vers 2020 avec une production maximum de l'ordre de 3000 milliards de baril/an et de gaz vers 2030 avec une production maximum de l'ordre de 5400 Gbep (baril équivalent pétrole). Suite à ces pics, les experts restent encore incertains sur l'évolution de la production, mais tous s'entendent sur une baisse progressive de la production à plus ou moins long terme.

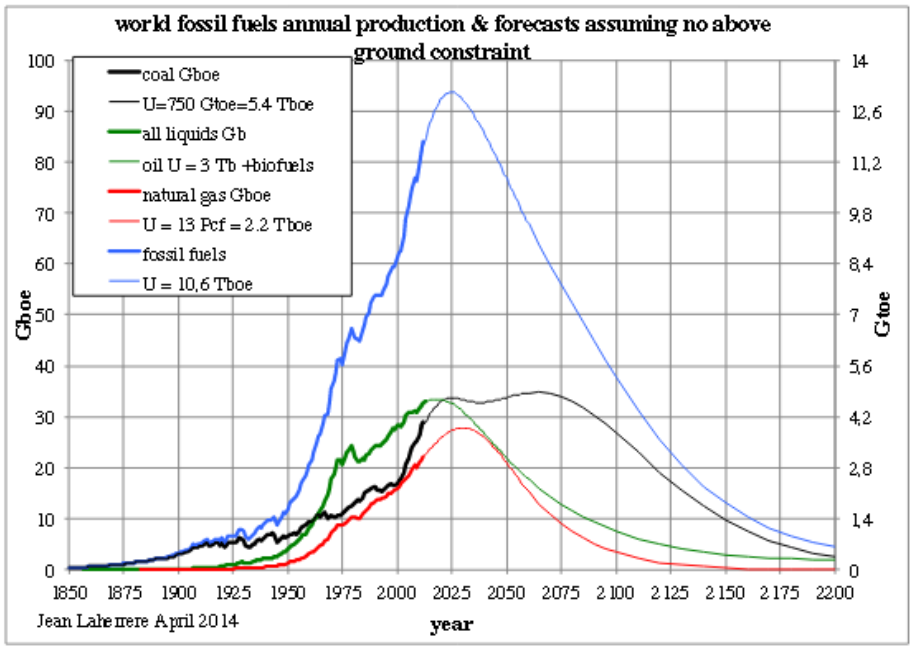


Figure 1.1.3 : Prévision de la production de combustible fossile 2014-2200 [3]

Ce constat met en avant la dépendance mondiale aux énergies carbonées et pose la problématique de l'évolution de notre mode de consommation face à ces prévisions assez préoccupantes concernant l'approvisionnement en combustibles fossiles. Il faut ajouter à cela l'impact sur le plan environnemental. Les travaux du GIEC [1] ont montré que les émissions de gaz à effet de serre provenant de l'activité humaine seraient responsables du changement climatique en cours.

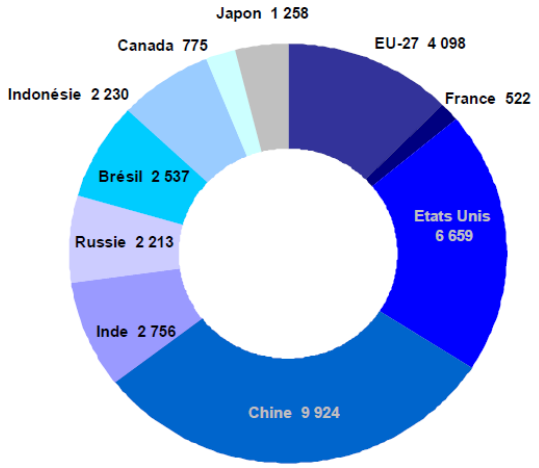


Figure 1.1.4 : Emission des gaz à effet de serre par pays émetteurs [4]

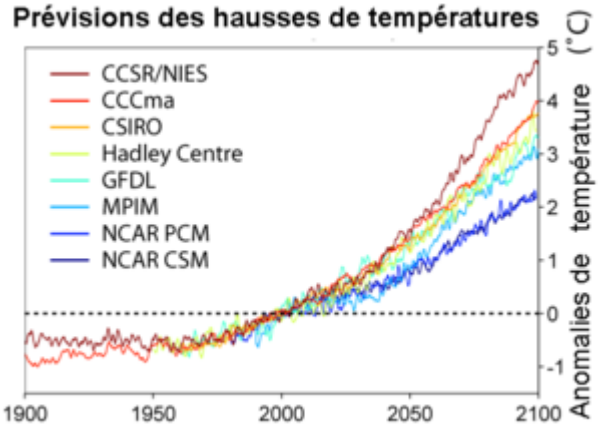


Figure 1.1.5 : Prévision sur le réchauffement climatique [5]

En 2010, les émissions issues du secteur énergétique se chiffraient à plus de 30 milliards de tonnes de CO_2, soit 50 % de plus qu'en 1990. Les Etats-Unis et la Chine représentent à eux seuls plus de 40 % des émissions mondiales. Les résultats publiés fin 2012 par le GIEC montrent que l'on pourrait atteindre une augmentation moyenne de la surface du globe de l'ordre de 1 à 5°C à la fin du XXI^{ème} siècle. Ces simulations tiennent compte des incertitudes liées aux modèles utilisés et de celles sur comportement de l'humanité à l'aide d'une famille de 40 scénarios d'émission de gaz à effet de serre détaillés.

Dans ce contexte, le développement des énergies renouvelables est inévitable. En particulier, depuis le début des années 2000, le nombre d'installation photovoltaïque s'est développé rapidement:

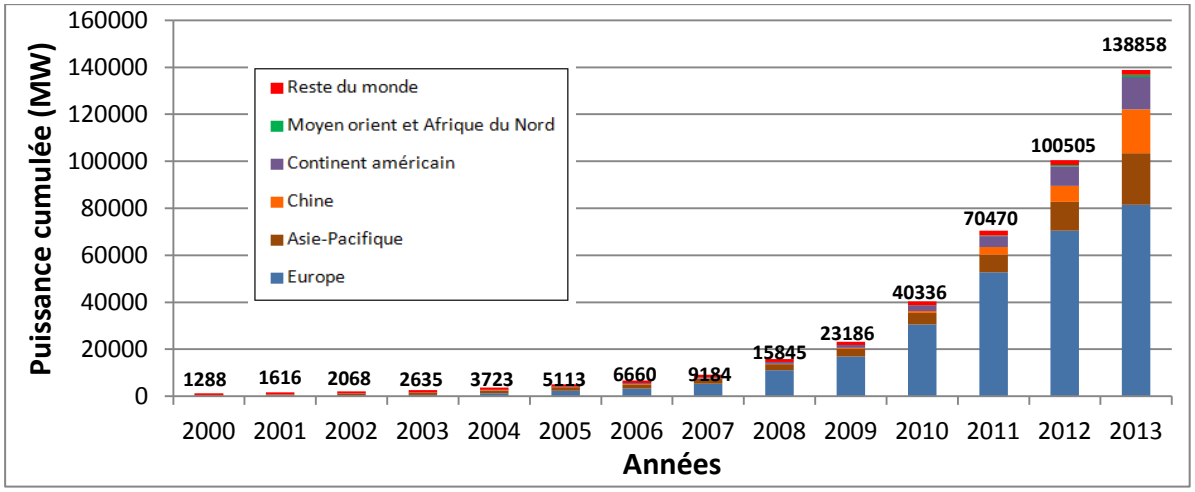


Figure 1.1.6 : Evolution générale de la puissance cumulée produite par des installations photovoltaïques dans le monde [6]

Comme le montre la figure 1.6, à la fin de 2009, la capacité photovoltaïque installée cumulée dans le monde était de plus de 23 GW. En 2012, la barre des 100 GW a été atteinte et en 2013, près de 138,9 GW de PV avait été installé à l'échelle mondiale. Cette quantité est capable de produire au moins 160 TWh d'électricité chaque année et est suffisante pour couvrir les besoins annuels en énergie de plus de 45 millions de foyers européens. C'est aussi l'équivalent de l'électricité produite par 32 grandes centrales électriques au charbon. L'Europe reste la première région du monde en termes de capacité installée cumulée, avec 81,5 GW en 2013, ce qui représente environ 59% de la puissance photovoltaïque cumulée dans le monde. Les pays de l'APAC (Asie-Pacifique) et la Chine se positionnent avec 40,6 GW et le continent américain avec 13,7 GW installé.

Cette forte croissance provient en partie de la nécessité de trouver des alternatives aux combustibles fossiles mais aussi au développement du photovoltaïque par le biais de l'amélioration des dispositifs et la diminution des coûts de production du watt photovoltaïque de plus de moitié en dix ans.

1.2. Le développement du photovoltaïque en France

Depuis le premier choc pétrolier en 1973, la France a réorienté sa production d'électricité vers le nucléaire afin d'atteindre une certaine indépendance énergétique et ne plus être autant impactée par le marché pétrolier. L'uranium a certains avantages :

- Il permet entre autre à la France de constituer des stocks stratégiques capable d'alimenter son parc pendant plus de deux années et d'être ainsi à l'abri des chocs du cours de ce métal.
- Aucun problème de gaz à effet de serre avec l'utilisation de l'uranium.

Toutefois, il possède des inconvénients non négligeables :

- L'uranium est entièrement importé. Malgré le fait que les régions exportatrices d'uranium soient politiquement stables à l'heure actuelle [7] (Canada, Australie, Kazakhstan, Niger, …), un problème énergétique majeur pourrait survenir en cas de développement massif du parc électronucléaire mondial.
- Les déchets issus de la fission nécessitent d'être stockés et ne peuvent être réutilisés pour le moment et probablement encore pour longtemps.

A cela vient s'ajouter la législation européenne. Le paquet Energie-Climat, adopté sous Présidence française lors du Conseil Européen en 2008, définit des objectifs à atteindre au niveau des gaz à effets de serre : réduire le taux d'émissions de 20% en 2020 par rapport au taux de décembre 1990, porter la part des énergies renouvelables dans la consommation finale d'énergie à 20 %.

La mise en place du rachat par EDF de l'énergie produite par les installations photovoltaïques a augmenté significativement le nombre de dispositifs installés ces dernières années : 7,4 GW durant l'année 2010 et 7,5 GW en 2011. Même si, actuellement, les tarifs ont légèrement été revus à la baisse et malgré les problèmes de raccordement aux réseaux EDF, le marché se développe significativement dans le sud et les DOM-TOM là où l'ensoleillement est le plus intense. D'après le bilan électrique 2012 de RTE, l'augmentation de la puissance installée entre 2011 et 2012 a été de 40,4% pour le photovoltaïque.

Tarifs de vente du 01/07/14 au 30/09/14	Puissance (KWc)	Tarifs (c€/KWh)
Intégration au bâti (IAB)	0-9	27,37
Intégration simplifiée au bâti (ISB)	0-36	13,96
	36-100	13,25
Non intégré au bâti ou IAB/ISB > 100 KWc	< 12000	6,98

Figure 1.2.1 : Tarifs de rachat d'EDF pour la période du 01/07 au 30/09/2014 (Depuis le 5 mars 2011, les tarifs sont révisés chaque trimestre en fonction du nombre de projets déposés le trimestre précédent.)

A la fin 2013, la part de l'électricité issue d'énergies renouvelables a atteint 16,9% de la production nationale. Même si la filière hydraulique représente plus des deux tiers de cette production, le photovoltaïque commence à impacter la production. En particulier, la production nucléaire brute a subi un léger repli (- 0,4 %) après la baisse sensible de 3,8 % constatée, ceci étant du à un calendrier de forte maintenance du parc nucléaire français. Durant ces deux dernières années, l'éolien, le photovoltaïque et l'hydraulique ont compensés cette moindre disponibilité et paliés aux besoins énergétiques des français.

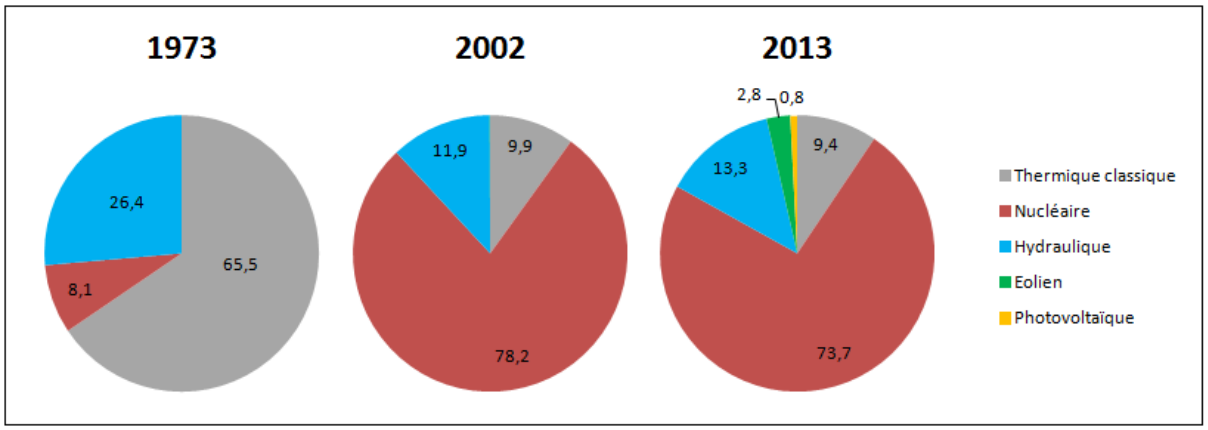


Figure 1.2.2 : Récapitulatif de l'évolution de la production totale d'électricité (%) en France [8]
Source : RTE, EDF, SOeS (enquête annuelle 2013 sur la production d'électricité)
(Confère Annexe pour le données en TWH)

1.3. Etat de l'art et filières du photovoltaïque

Le principe de conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique, aussi appelé effet photovoltaïque, a été observé pour la première fois par Antoine Becquerel et présenté à l'académie des sciences en 1839. Il faut attendre 1954 pour que les chercheurs Chapin, Pearson et Prince mettent au point au sein des laboratoires de la compagnie Bell la première cellule photovoltaïque au silicium possédant un rendement atteignant les 6%. Cette cellule est suffisamment performante pour imaginer un développement et une application sous forme de panneaux solaires. En parallèle, l'industrie spatiale se développe fortement et recherche des solutions pour alimenter ses satellites. C'est ainsi que le premier satellite scientifique américain équipé de panneaux solaires est mis en orbite en août 1959. Depuis lors, de nombreux progrès ont été effectués et différentes générations de cellules solaires ont vu le jour.

Aujourd'hui, on peut regrouper les cellules solaires en 3 générations :

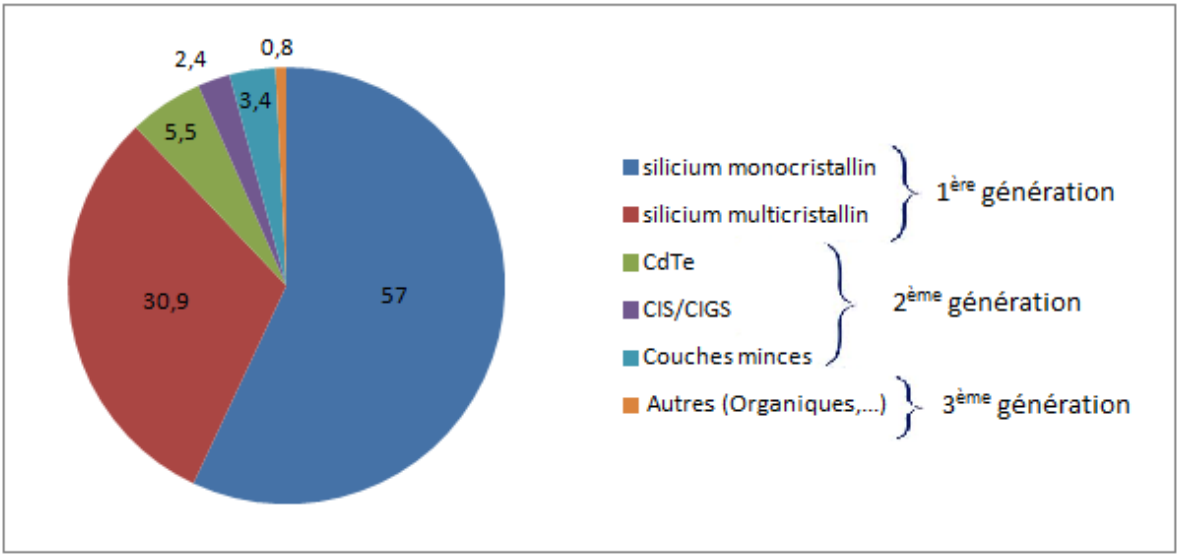


Figure 1.3.1 : Répartition (%) de la production de cellules par filière en 2011

1.3.1. La 1ère génération

Les cellules de première génération sont basées sur une seule jonction p-n et sont généralement constituées de silicium jouant le rôle du matériau semi-conducteur d'une épaisseur d'environ 200 µm. On distingue deux types de cellules :

- Les cellules en silicium monocristallin, pour lesquelles on obtient des rendements de conversions photovoltaïques record proche de 25%.
- Les cellules en silicium polycristallin, pour lesquelles les rendements sont de 20%. Ces cellules sont réalisées à partir des résidus de l'industrie électronique sous forme de lingots refroidis axialement puis découpés en plaquettes minces et débarrassés de leurs défauts recombinants par diffusion de phosphore ou d'aluminium. Le rendement de ce type de cellules est inférieur à celui de cellules monocristallines mais leur fabrication est légèrement moins coûteuse.

Cependant, la méthode de production des panneaux solaires basée sur les wafers[b] de silicium consomme énormément d'énergie et reste donc très coûteuse. Elle nécessite, par ailleurs, un silicium d'une très grande pureté et environ la moitié des lingots de silicium est perdue lors de la mise en œuvre de cette méthode. Cette génération domine actuellement le domaine du photovoltaïque avec 88% de part de marché en 2011 (Figure 1.3.1) et le coût non négligeable de ces panneaux impacte significativement sur la place qu'occupe le photovoltaïque dans la production énergétique mondiale à l'heure actuelle.

1.3.2. La 2ème génération

Les couches minces inorganiques constituent la seconde génération de technologie photovoltaïque. Le principe de ces cellules est d'utiliser un matériau absorbeur ayant un coefficient d'absorption optique supérieur à celui du silicium cristallin. Dans cette optique, l'utilisation des matériaux à gap direct est généralement favorisée et permet dans la pratique d'atteindre des épaisseurs beaucoup plus fines, de l'ordre de 1 à 10 µm d'épaisseur (<< épaisseur du Si cristallin). Cette génération permet de diminuer les coûts de production des dispositifs en réduisant la quantité de matières premières utilisées et en exploitant des procédés de fabrication moins chers. Les matériaux photo-actifs les plus utilisés en couche minces sont le tellurure de cadmium (CdTe), le CIGS (Cuivre Indium Gallium Sélénium) et le silicium amorphe (a-Si).

- Les cellules « CdTe » (au tellure de cadmium) : Elles possèdent un rendement record de 17 % donc plus faible que ceux de 1ère génération. Cependant elles présentent une excellente résistance thermique, une meilleure absorption du rayonnement sur le domaine du visible et proche IR et une durée de vie qui pourrait dépasser les 25 ans. Un des freins à leur développement à grande échelle est l'utilisation de matériaux toxiques (Cadmium et tellure), qui nécessiteront un processus de recyclage certainement coûteux lors de leur démantèlement.
- Les cellules « CIGS » : Ces cellules possèdent un rendement record de 20% donc supérieures à celle de CdTe mais nécessitent des méthodes de fabrication plus contraignantes et donc plus coûteuses. De plus, la structure la plus souvent utilisée (Substrat/Mo/CIGS/CdS/ ZnO/ZnO:Al/Grille NI/Al) comporte une couche CdS comme couche tampon (50 nm) et pose le même problème de toxicité que pour les cellules CdTe. Par ailleurs, d'importants efforts sont faits à l'heure actuelle dans la recherche et le développement de couches tampon alternatives telles que Zn(O,S), (Zn,Mg)O, In2(S,Se)3 et autres. La présence d'indium pose aussi des problèmes à plus ou moins long terme dus à son utilisation intensive dans le domaine de la micro-électronique. Le prix encore compétitif de ce matériau à l'heure actuelle va être amené à augmenter significativement dans les années à venir. Nous y reviendrons par la suite au niveau des électrodes transparentes.
- Les cellules à base de silicium amorphe : Elles possèdent un rendement record de 10% assez faible en comparaison des deux autres mais ont l'avantage de revenir moins chères au niveau du coût de fabrication que les deux technologies précédentes (< 2€/W contre plus 2 à 4 €/W pour le CIGS et le CdTe).

En 2011, cette génération occupe environ 11% de part de marché et les études menées par l'EPIA ont montré l'intérêt de ces solutions photovoltaïques. En particulier, la possibilité de les utiliser sur des substrats flexibles et dans des conditions d'éclairement diffus permet à cette génération de se positionner sur des niches économiques non couvertes par le silicium. Cependant, la complexité de fabrication, l'utilisation de matériaux toxiques et le manque de recul font que ces technologies ne sont pas encore arrivées à maturité contrairement à celles de 1ère génération.

1.3.3. La 3ème génération

Actuellement, nous en sommes à la troisième génération de cellules solaires. Cette génération répond à un besoin d'ordre économique. Elle a pour objectif principal de réduire le prix du kWh par l'amélioration des rendements ou par la diminution du coût de fabrication. Dans cette optique, différents concepts sont mis en œuvre :

- Les cellules multicouches, de type tandem [9,10] : Le but est d'améliorer les performances en augmentant la plage d'absorption des dispositifs en combinant des cellules en série n'absorbant pas dans le même intervalle de longueur d'onde.
- Les cellules à réseaux d'antennes [11] : Elles permettraient d'utiliser les photons de basse énergie qui, pour le moment, ne sont pas mis à contribution par les autres types de cellules.
- Les cellules à électrons chauds [12] (financées par le département américain de l'énergie) : Elles seraient basées sur la capture des électrons de haute énergie avant que ceux-ci ne se désexcitent en libérant leur énergie sous forme de chaleur. Certains voient ainsi une possibilité d'augmenter le rendement d'un facteur deux.
- Les cellules à base de pérovskite : Depuis 2006, des études sont menées pour comprendre les phénomènes physiques derrière le rendement des pérovskites et les performances intéressantes obtenues. En octobre 2013, un premier travail effectué à la NTU à Singapour en collaboration étroite avec Michael Gratzel et publié dans Science met en évidence les phénomènes intrinsèques des pérovskites et a permis d'obtenir une cellule avec un rendement de 15%. A l'heure actuelle, le record est détenu par l'université *Korean Research Institute of Chemical Technology (KRICT)* à Saïgon qui a réussi à obtenir une cellule de 17,9% de rendement.
- Le photovoltaïque organique : On peut distinguer 3 sous filières organiques :
    - Les cellules Grätzel ou cellules sensibilisées par colorant qui ont atteint un rendement record de 11,4 % fin 2012
    - Les cellules à base de petites molécules [13]
    - Les cellules à hétérojonction en volume Polymère/fullerène

Cette génération est encore au stade expérimental et se positionnera sur le marché en tant que solution complémentaire au silicium plutôt qu'en tant qu'alternative. Les rendements resteront toujours inférieurs à ceux de 1ère génération mais la possibilité de produire des dispositifs sur substrat flexible par technologie d'impression (Roll to roll, jet d'encre,…) et leur capacité à fonctionner sous éclairement diffus sans utiliser des matériaux toxiques comme la 2ème génération font d'eux une solution innovante.

La figure 1.3.2 montre les rendements record de cellules toutes filières confondues. Malgré que le photovoltaïque organique soit l'une des filières les plus récentes, on observe une forte progression du rendement des dispositifs photovoltaïques organiques depuis 2005.

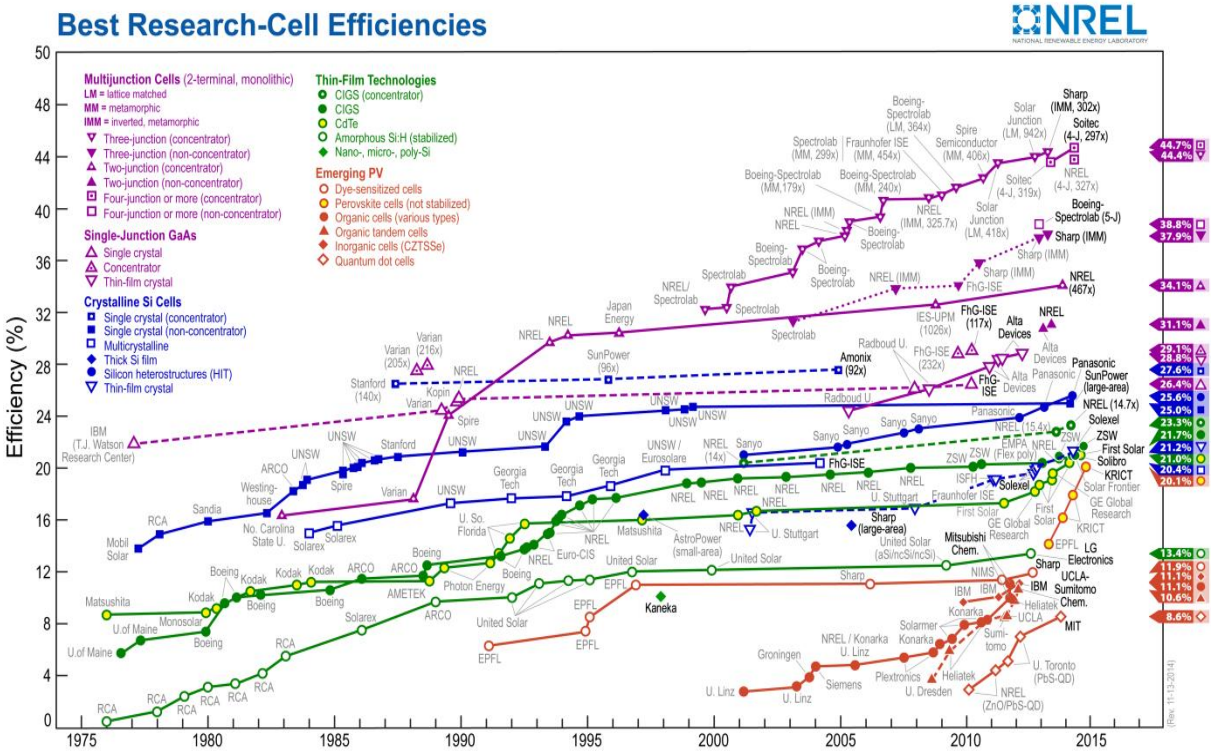


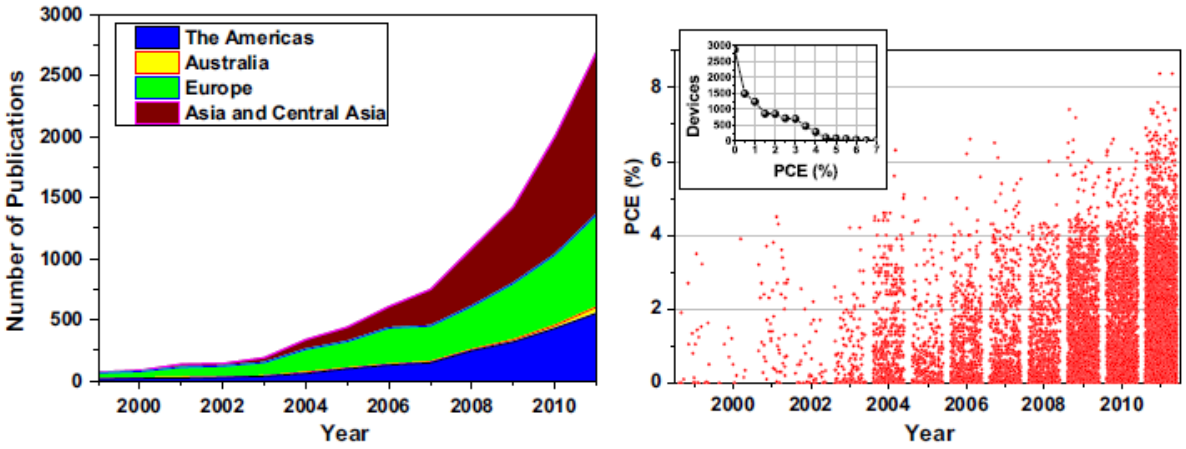
Figure 1.3.2: Rendement record toutes filières confondues certifiées par l'organisme NREL (National Renewable Energy Laboratory) (2014)

1.4. Le développement du photovoltaïque organique

1.4.1. La recherche en plein essor

Le photovoltaïque organique est un domaine assez récent. Les premiers dispositifs ont été élaborés en 1986 [14], avec une première cellule tout organique atteignant un rendement de conversion proche de 1%. Au début des années 1990, les premières cellules sensibilisées par colorants voient le jour suite aux travaux menés par le groupe du professeur Grätzel de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) [15]. En moins de 10 ans, le rendement de ce type de cellules a passé la barre les 10%. A partir des années 2000, les travaux sur les cellules à base de polymères débutent et permettent d'atteindre des rendements de 3% avec le mélange du P3HT (poly(3-hexylthiophène-2,5-diyl)) et du PCBM ([6,6]-phényl-C_{61}-butanoate de méthyle). En 2005, le cap des 5% est atteint pour des cellules à base de polymères.

Comme le montre les figures 1.4.1 et 1.4.2, l'intérêt de la communauté scientifique s'est intensifiée : le nombre de publications a quasiment été multiplié par 6 entre 2005 et 2011 et les performances globales des dispositifs présentés ont significativement augmenté au cours de ces dernières années.



Figures 1.4.1 et 1.4.2: Nombre de publications par années et par contribution géographique pour le domaine du photovoltaïque organique (à gauche) et Distribution des rendements des cellules en fonction de l'année de publication (à droite)

Ces deux graphiques sont issus d'une recherche réalisée en septembre 2011 à partir du site Web of Knowledge de Thomson Reuters. Une base de données a été mise en place en utilisant les termes : « cellules solaires à base de polymères » et « cellules solaires organiques » afin de suivre et de comprendre l'évolution du photovoltaïque organique. Au final, les résultats de cette étude s'appuient sur un total de 8962 articles et permettent de confirmer la tendance donnée par les rendements record du NREL (figure 1.3.2).

1.4.2. Développement dans le milieu industriel

La production des cellules organiques possèdent deux avantages non négligeables dont ne disposent pas les deux générations précédentes:

- L'utilisation de mélanges en solution pour la plupart des couches constituant le dispositif permet à terme une fabrication « bas coût » à partir de méthode d'impression en ligne de production (Roll to roll, jet d'encre, Spray, …).
- L'utilisation de matière première abondante, non toxique, abordable et recyclable que sont les polymères.

Dans cette optique, des sociétés ont vu le jour et se sont lancées dans la production de panneaux solaires organiques. On peut citer, entre autres, au niveau international, les sociétés Solarmer, Plextronic ou encore Heliatek. Au niveau national, on peut compter sur des sociétés émergentes telles qu'Armor et Disasolar pour mettre en avant l'OPV. Comme nous le verrons par la suite, Disasolar est un partenaire qui a joué un rôle important dans le travail présenté dans cette thèse.

A l'heure actuelle, les marchés visés par ces compagnies sont, à court terme, les dispositifs portatifs (tels que les sacs, les coques pour recharger les téléphones portables, …), à moyen terme, les sites isolés non connectés au réseau (tels que les abris de bus, les tentes, …) en particulier dans les pays émergents tels que la Chine, l'Inde et le Brésil et à plus long terme l'intégration au bâti lorsque les performances et la stabilité dans le temps des dispositifs le permettront.

A partir de 2013	A partir de 2015	A partir de 2017
		
3-5 % de rendement 3-5 ans de durée de vie 2-5 $ / Watt	5-10% de rendement 5-10 ans de durée de vie < 1$ / Watt	10% de rendement 10-20 ans de durée de vie < 0,5 $ / Watt

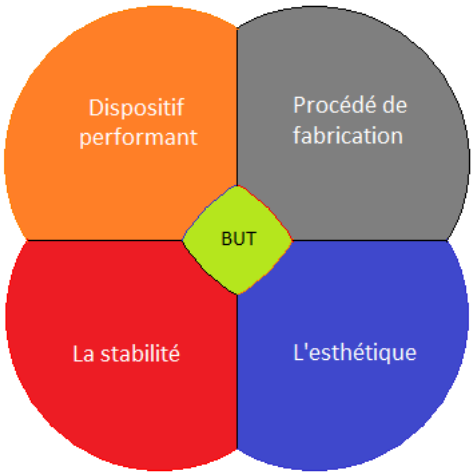
Figure 1.4.3 : Exemples de différentes applications pour l'OPV ainsi que les objectifs à atteindre

1.5. Positionnement de la thèse

Les travaux de cette thèse se positionnent suivant trois axes en lien avec trois projets indépendants :

- Le développement d'une méthode de caractérisation grande surface afin de visualiser les défauts de modules ou cellules dans le cadre du projet IMPCELPHOTOR. Nous avons décidé de développer un banc de caractérisation LBIC afin de cartographier et de visualiser les défauts au sein des dispositifs OPV.
- Un travail sur les électrodes dans le cadre du projet Européen : le but étant de sélectionner, tester et valider des encres métalliques compatibles avec l'impression jet d'encre et permettant de réaliser des dispositifs OPV fonctionnels.
- Un travail sur l'aspect couleur d'un dispositif OPV au sein du projet PHASME : le but étant de pouvoir modifier l'aspect couleur d'une cellule sans détruire ses performances photovoltaïques. Ces cellules sont ensuite connectées afin de former des modules polychromes.

Nous présenterons plus en détails le cadre de ces projets et les partenaires dans les chapitres suivants. Le point commun de ces 3 projets et de cette thèse est l'implication de la société Disasolar avec laquelle XLIM a un partenariat depuis déjà 5 ans. Cette implication au niveau de la thèse permet de donner une orientation industrielle à ces travaux et d'être confrontée aux impératifs propres à l'industrie (cahier des charges, …). Les principaux axes de recherche sur l'OPV à l'heure actuelle sont les performances, le procédé de fabrication et la stabilité. En revanche, l'aspect esthétique d'un dispositif OPV n'est pas à l'heure actuelle un des axes de recherche les plus sollicités. Il est cependant primordial à un industriel. Lorsque l'on regarde le développement des générations photovoltaïques antérieures, l'un des freins à leur développement a été l'aspect esthétique avec le problème d'intégration à l'environnement. Ce partenariat nous a permis de nous recentrer sur le produit final et commercialisable et de rééquilibrer notre recherche suivant les quatre thématiques suivantes :



BUT = production industrielle de cellules solaires

Figure 1.5 : Le recoupement des différents axes de la thèse

2. Notions de base sur le photovoltaïque

2.1. La jonction p-n : « cas de l'inorganique »

La production d'énergie photovoltaïque est basée sur les propriétés des matériaux semi-conducteurs. Dans le cas des cellules solaires inorganiques, lorsque la cellule est éclairée, un champ électrique est produit au niveau de la jonction p-n. Cette dernière est formée à partir de deux semi-conducteurs inorganiques dopés de type n et p intercalés entre deux électrodes. La création de la jonction conduit à un alignement des niveaux de Fermi des deux matériaux ce qui permet le transfert des charges au niveau de l'interface : des électrons peuvent circuler du semi-conducteur de type n vers le semi-conducteur de type p afin de se recombiner avec les charges positives (trous), et réciproquement pour les trous. Au niveau de l'interface, une zone appelée charge d'espace est créée (ZCE) et correspond à un volume où le champ électrique sépare les charges de telles sortes que le taux de collecte par les électrodes soit de 100%. De part et d'autres de cette région, une zone quasi-neutre (ZQN) se forme. La probabilité de collecte dépend de la longueur de diffusion des charges (paramètre propre au semi-conducteur) et diminue avec l'éloignement par rapport à la ZCE. La figure 2.1.1 permet de visualiser le champ électrique dans une jonction p-n et la probabilité de collecte des charges suivant la position par rapport à la ZCE.

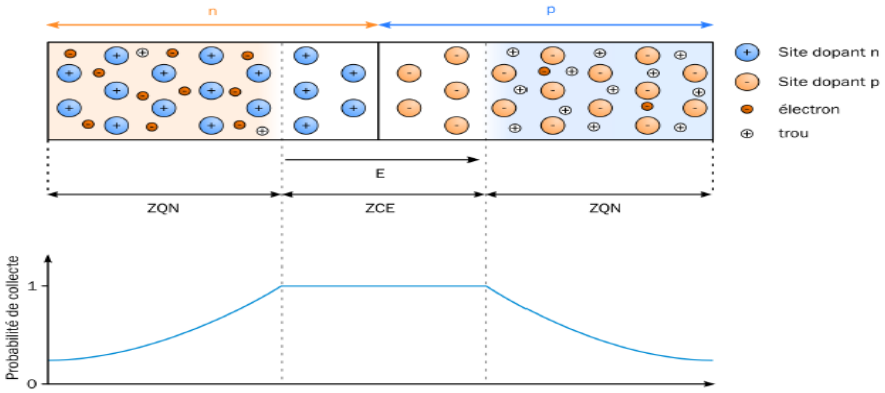


Figure 2.1.1 : Représentation du champ électrique dans une jonction p-n et probabilité de collecte [16]

Généralement, dans une cellule inorganique, seul l'un des deux matériaux composant la jonction p- n est utilisé comme matériau absorbeur de lumière. Ces cellules sont conçues de telles sortes à favoriser l'absorption de la lumière ce qui se traduit par une couche absorbeur beaucoup plus épaisse que l'autre couche formant la jonction. La structure de base d'une cellule solaire inorganique est représentée dans la *figure 2.1.2*.

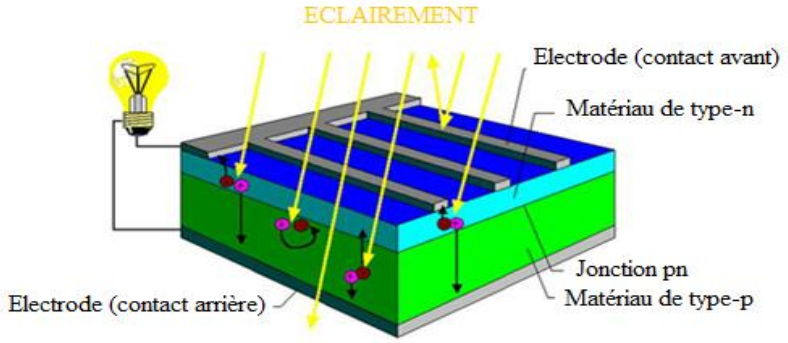


Figure 2.1.2 : Représentation du fonctionnement d'une cellule inorganique avec un absorbeur de type p [17]

Ce type de jonction se retrouve dans les cellules des deux premières générations de cellules solaires. Les mécanismes au sein de la jonction étant relativement bien connus, les travaux portant sur le photovoltaïque organique se sont fortement inspirés de cette dernière pour débuter et se développer depuis lors.

2.2. Etat de l'art du photovoltaïque organique

2.2.1.La structure planaire ou bicouche :

Les premières cellules organiques étaient basées sur une structure organique bicouche similaire à une jonction p-n inorganique. Deux voies d'étude étaient privilégiées : les petites molécules conjuguées et les polymères conjugués.

En 1985, le groupe de recherche de Tang utilise des petites molécules conjuguées : les phtalocyanines de cuivre et le pérylène comme matériaux semi-conducteurs [14] dans une structure ITO/CuPC/ PTCBI/Ag et obtient des performances de l'ordre de 1%. Par la suite, la structure de cette cellule a été modifiée afin d'augmenter ses performances et sa stabilité dans le temps. On peut citer entre autre le remplacement de l'électrode d'Ag par l'or par le groupe de T. Tsutsui [18] et l'incorporation de couches d'interface de PEDOT:PSS et de BCP entre la couche active (CuPC/PTCBI) et les électrodes d'ITO et d'Ag qui a permis d'atteindre des rendements de 2,4%. [19]

Simultanément, les cellules à base de polymères conjugués se développent. Les premiers dispositifs fonctionnels sont élaborés à partir de poly[2-méthoxy-5-(2-éthyl-hexyloxy)-1,4-phénylène-vinylène] (MEH-PPV) et de fullerène (C_{60}) par l'équipe de N.S. Sariciftci en 1992. [20] En 2009, une structure bicouche de P3HT/$PC_{60}BM$ a permis d'atteindre des rendements de l'ordre de 3,4% [21] et en 2011, des structures bicouches P3HT/C_{70} atteignent des performances de 3,65%. [22] Ces études montrent que les dispositifs les plus efficaces correspondent à ceux où les couches de P3HT sont environ quatre fois plus épaisses que celles de PCBM, ce qui montre que la diffusion et l'extraction des électrons à travers le fullerène sont les paramètres qui limitent finalement la performance des structures bicouches.

La structure bicouche montre un certain potentiel, cependant les performances obtenues restent encore faibles. De nombreuses études ont été menées pour comprendre les facteurs limitant les performances de cette structure. On peut citer entre autre, certains facteurs :

- La faible longueur de diffusion des excitons dans les couches actives organiques : la longueur de diffusion varie de 2 à 20 nm [23-26] suivant le polymère utilisé, ce qui conduit à leur recombinaison avant d'être dissociés. [27]
- La faible mobilité des charges dans les matériaux organiques : la mobilité dans les polymères demeure très faible comparée à celle de leurs homologues inorganiques cristallins. Par exemple, la mobilité des électrons dans le PCBM est de $3x10^{-7}$ $m^2.V^{-1}.s^{-1}$ et celle des trous dans le P3HT est de $2x10^{-8}$ $m^2.V^{-1}.s^{-1}$ [28] alors que la mobilité dans le silicium est respectivement de $15x10^{-2}$ $m^2.V^{-1}.s^{-1}$ et 4,5 $x10^{-2}$ $m^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour les électrons les trous à température ambiante (300 K).

2.2.2. Hétérojonction en volume

Afin de contourner ces problèmes, une autre structure a vu le jour. Cette dernière, appelée « hétérojonction en volume », est basée sur l'augmentation des zones de contact entre les deux semi-conducteurs et sur la création de chemins de percolation des charges vers les électrodes : elle consiste à réaliser la couche active en mélangeant le matériau de type p (donneur d'électron) et le matériau de type n (accepteur d'électron) afin de former une seule couche de composite. On obtient ainsi des zones « donneur » et « accepteur » interpénétrées dans tout le volume de la couche active. La dissociation des excitons peut alors intervenir beaucoup plus facilement au niveau des différentes interfaces que dans le cas de la structure bicouche où celle-ci ne peut avoir lieu qu'au niveau de l'unique jonction plane entre les deux matériaux. Des études ont montré que le mélange des deux matériaux permet la séparation de phase avec la formation de domaines dont la taille est de l'ordre de 20 nm [29]. Or, la longueur de diffusion des excitons dans les semi-conducteurs organiques étant environ d'une dizaine de nanomètres, la majorité des excitons peut atteindre l'interface et ceci indépendamment de l'épaisseur de la couche composite. De plus, les distances à parcourir par les charges libres pour atteindre les électrodes deviennent plus courtes. Au final, l'utilisation d'une seule couche composée d'un mélange donneur/accepteur permet une amélioration significative des performances des cellules en diminuant d'une part les risques de recombinaison des excitons et d'autre part en favorisant la collecte des charges. La *figure 2.2.1* permet de visualiser la différence entre les deux structures :

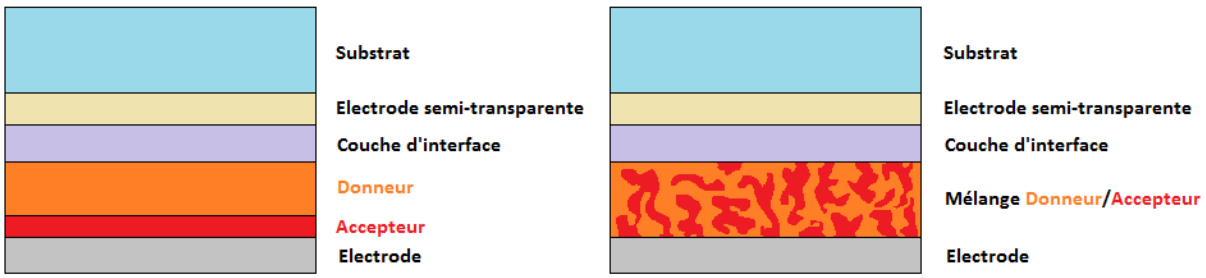


Figure 2.2.1 : Comparaison entre structure bicouche et hétérojonction en volume

Comme pour la structure bicouche, les petites molécules et les polymères conjugués ont été les deux voies principalement abordées. Les matériaux donneur et accepteur sont déposés en même temps

pour former la couche active, soit par coévaporation pour les petites molécules non solubles, soit par centrifugation pour les polymères et les petites molécules solubles.

En 1994, les premiers travaux à base de polymères conjugués et de dérivés de C_{60} ont été menés par l'équipe de Heeger [30] sur des dispositifs mettant en jeu le MEH-PPV et le C_{60} sur la structure suivante : ITO/MEH-PPV : C60 (10:1)/Calcium. L'année suivante, se servant de dérivés de fullerène synthétisés par J.C. Hummelen [31] possédant une meilleure solubilité, ils obtiennent des performances de 2,9% sous une illumination de 20 mW/cm2 sur la structure suivante : ITO/ MEH-PPV:[6,6]PCBM (1:4)/Calcium. [32] Dès lors, les performances des cellules à base de polymère : fullerène ont augmenté régulièrement en particulier en ajoutant des couches d'interface entre les électrodes et la couche active. En 2003, l'équipe de l'université d'Anger atteint des rendements de 2,9 % sous des conditions d'illuminations AM1.5 avec la structure suivante : ITO/PEDOT :PSS/MEH-PPV:PCBM(1:5)/LiF/Al [33]. L'utilisation du polymère P3HT dans l'hétérojonction en volume en tant que matériau « donneur » a permis de grandes avancées. Dès 2003, les cellules à base de P3HT:PCBM dépassent les 3% [34,35] puis en 2005 des rendements de l'ordre de 5% sont obtenus [36,37] et finalement un rendement record en 2007 est atteint avec des performances proches de 6% [38] mais qui restent toutefois controversées [39,40]. Aujourd'hui, les cellules à base de P3HT:PCBM servent de cellules de référence dans la recherche.

Durant la dernière décennie, l'apparition des polymères à absorption élargie appelés aussi « Low Band Gap » ont permis des avancées spectaculaires. Ainsi les cellules à hétérojonction en volume sous forme polymère/$PC_{71}BM$ ont permis de passer la barre des 7% avec les polymères PCDTBT, PBDTT-DPP et PBDTTT-C[41-43] et même d'atteindre un record de 8,37%, en utilisant le polymère PTB7. [41]

2.3. Les semi-conducteurs organiques

Comme nous avons pu le voir dans l'état de l'art, les semi-conducteurs organiques se classent en deux catégories : les petites molécules et les polymères conjugués. Les propriétés optiques et électriques de ces matériaux sont proches et c'est la technique de dépôt qui différenciera les uns des autres. Contrairement à leur homologue inorganique, les matériaux organiques ne possèdent pas de porteurs minoritaires. La nature des semi-conducteurs est définie par leur affinité électronique : les semi-conducteurs organiques de type p (donneur d'électrons) ont une faible affinité électronique alors que ceux de type n (accepteur d'électrons) ont une forte affinité électronique.

2.3.1. Les systèmes conjugués

La caractéristique d'un polymère semi-conducteur organique est sa structure carbonée basée sur l'alternance de simple liaison (C-C) et de double liaison (C=C) appelées respectivement liaison σ et π. La présence de nuage d'électrons délocalisés des liaisons π facilite le transport des électrons le long du système conjugué. La progression spatiale de la conjugaison ne peut avoir lieu que dans un plan du fait de la géométrie des orbitales 2pz mises en jeu. La délocalisation des électrons π provoque une rigidité au sein de la molécule et une distorsion de la planéité du système global. Il en résulte une diminution de la longueur de conjugaison. [44]

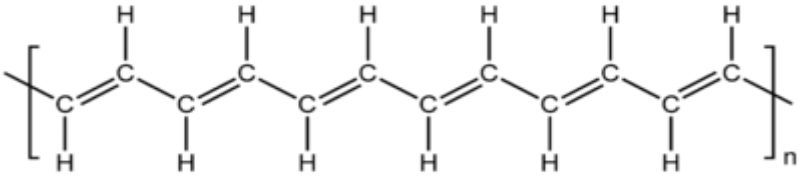


Figure 2.3.1 : Segment du polymère conjugué trans-polyacétylène

Les orbitales moléculaires σ (liantes) et σ* (antiliantes) ont un grand écart énergétique (bande interdite) dû à l'important recouvrement des orbitales. A l'inverse, les orbitales π et π* ont une différence énergétique relativement faible car le recouvrement latéral induit une faible interaction.
L'orbitale liante π de plus haute énergie est toujours pleine car elle contient les électrons à l'état fondamental : elle est appelée HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital). L'orbitale moléculaire anti-liante π* de plus basse énergie est vacante et constitue la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Les bandes HOMO et LUMO ainsi établies permettent alors de définir l'énergie d'oxydation de la molécule ou potentiel d'ionisation (PI), l'affinité électronique (AE) et la largeur de la bande interdite ou band gap (Eg) comme étant la différence d'énergie entre les bandes permises.

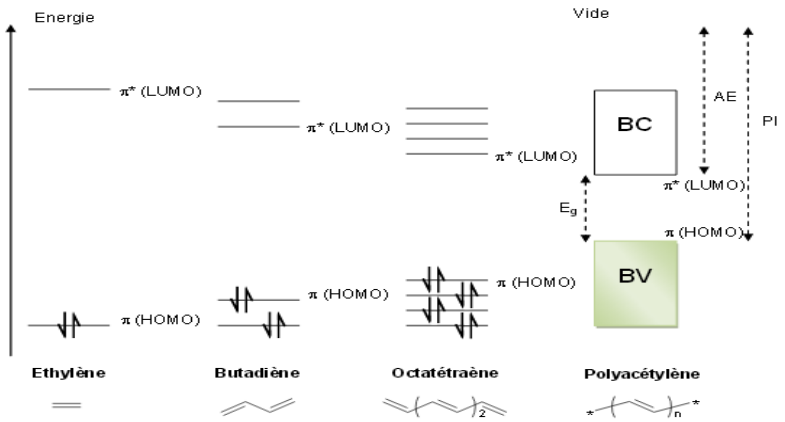


Figure 2.3.2 : Evolution des orbitales moléculaires π et π en fonction de l'augmentation de la longueur de conjugaison* [45]

On peut voir sur la figure 2.3.2 que l'augmentation de la longueur de conjugaison conduit à une diminution du gap et ainsi à une plage d'absorption plus importante de la molécule. Typiquement, le gap (bande interdite) formé par la différence entre les bandes d'énergies HOMO-LUMO est de l'ordre de 2-3 eV pour des polymères π-conjugués.

2.3.2. Les polymères π-conjugués

Un polymère est une macromolécule, obtenue par la répétition d'un motif appelé monomère. De par leur masse moléculaire élevée, on ne les dépose que par voie liquide. Techniquement, les polymères sont mis en solution sous forme d'encre et déposés afin d'obtenir des épaisseurs de l'ordre de 100-200 nm. Au sein du laboratoire, nous les déposons à la tournette (spin-coating) et par l'intermédiaire de notre partenaire Disasolar, nous avons eu accès à des dispositifs déposés par impression jet d'encre. Ces deux types de dépôts sont expliqués en annexe 1. La *figure 2.3.3* représente la structure de quelques polymères couramment utilisés à l'heure actuelle.

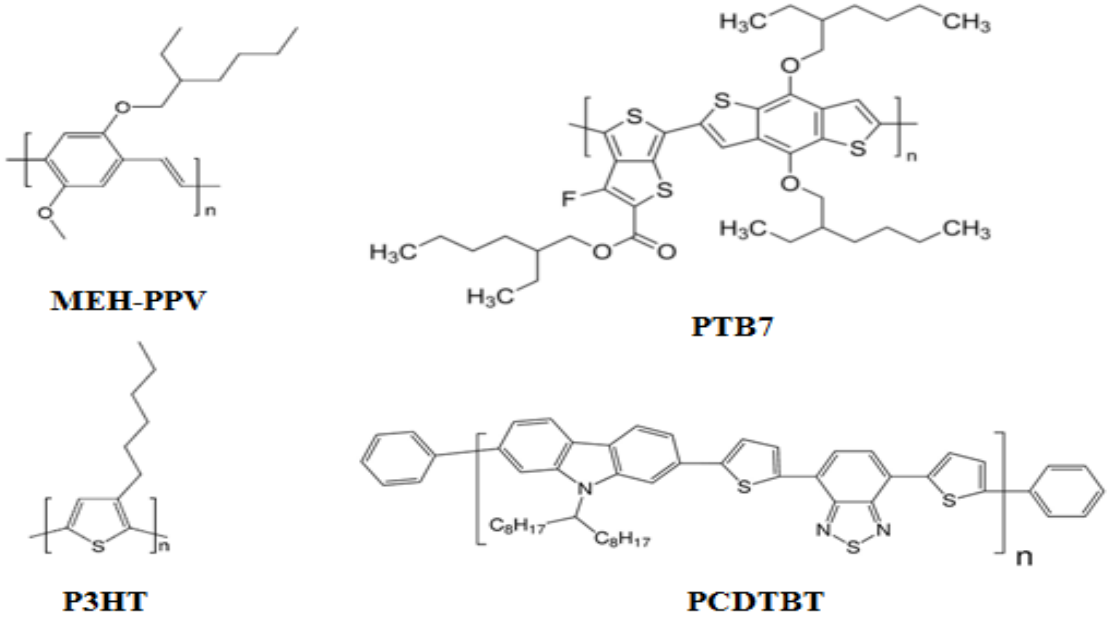


Figure 2.3.3 : Structures des polymères conjugués couramment utilisés dans les cellules solaires organiques

2.3.3.Les petites molécules

Les petites molécules peuvent être déposées par sublimation thermique sous vide, comme le C_{60}, contrairement aux polymères. Certaines petites molécules peuvent aussi être déposées par voie liquide comme par exemple le $PC_{60}BM$ ou les CuPc. La figure 2.3.4 présente la structure de petites molécules utilisées dans la réalisation de cellules solaires organiques.

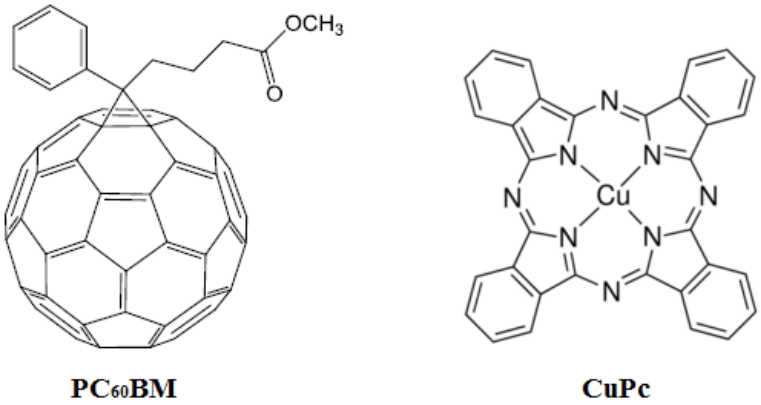


Figure 2.3.4 : Structures de petites molécules couramment utilisées dans les cellules solaires organiques

2.4. Les différentes étapes de la photo-conversion

Le principe général repose sur la conversion des photons incidents en courant électrique. Dans le cas des cellules organiques, la photo-conversion s'effectue en 6 étapes que nous allons détailler par la suite :

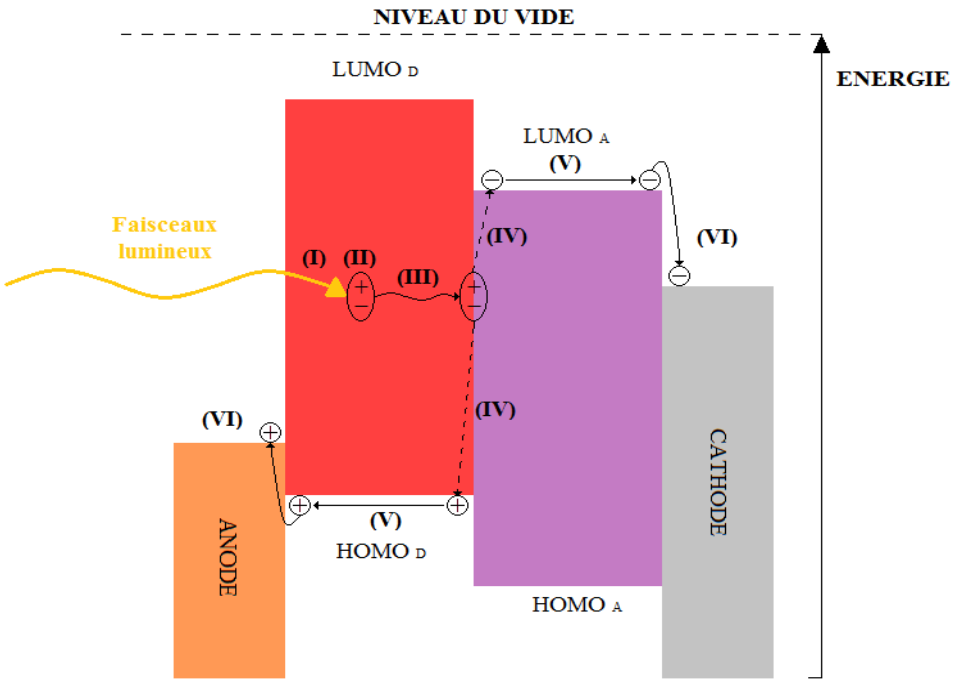


Figure 2.4.1 : Représentation des diverses étapes de la photo-conversion au sein d'un dispositif organique à hétérojonction en volume

- **(I)** : Absorption de la lumière par la couche active
- **(II)** : Création des paires électron-trou (excitons)
- **(III)** : Diffusion des excitons dans le semi-conducteur de type p
- **(IV)** : Dissociation des excitons à une interface Donneur/Accepteur
- **(V)** : Transport des charges : les trous par le matériau de type p et les électrons par le matériau de type n
- **(VI)** : Extraction des charges à leurs électrodes respectives

2.4.1. Absorption de la lumière et formation de paires (électron-trou)

Dans une cellule solaire organique, la lumière arrive par l'électrode semi-transparente (typiquement en ITO), la traverse et est absorbé en partie par le matériau de type p de la couche active. Ce matériau est très souvent un polymère conjugué. Il possède un fort coefficient d'absorption (10^7 m^{-1}) [46] qui lui permet d'absorber la quasi totalité de la lumière incidente sur des faibles épaisseurs, typiquement de l'ordre de 100 à 200 nm. L'absorption des photons par la couche active se traduit par la création de paires (électron-trou) appelées aussi excitons.

Il existe deux types d'excitons :

- Les excitons de type Frenkel : ce type d'excitons est formé d'une paire électron-trou confinée au sein d'une même molécule. [47]
- Les excitons de type Mott-Wannier : ce type d'excitons est formé d'une paire électron-trou qui est liée par une distance plus grande que la distance moléculaire. [48]

Il est admis que dans les matériaux organiques, les excitons les plus souvent générés sont ceux de type Frenkel. [49,50] Il s'agit d'ailleurs des excitons les plus fortement liés, ce qui est tout à fait évident lorsque l'on exprime les forces de coulomb :

$$\overrightarrow{Fc} = \frac{q_1 \times q_2}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 r^2}\,\vec{u}$$

Pour les semi-conducteurs organiques, $\varepsilon_r \sim 2$ à 3 tandis que pour les semi-conducteurs inorganiques $\varepsilon_r \sim 10$. La valeur de $\overrightarrow{Fc}$ est donc cinq fois plus élevée dans le cas des organiques que dans le cas des inorganiques.

Où r est le rayon de l'exciton et ε_0 est la permittivité diélectrique du vide.

De ce fait, à température ambiante, très peu de dissociation thermique d'excitons intervient dans les semi-conducteurs organiques. L'énergie de liaison est assez importante dans les matériaux organiques et peut varier de 0,1 eV à 1,4 eV [51-54] suivant le matériau contrairement à leur homologue inorganiques dont l'énergie de dissociation des excitons est assez faible et n'est que de quelques meV (≈14,7 mev pour le silicium [55]). L'exciton qui est par définition électriquement neutre ne peut pas directement rejoindre les électrodes. Il doit d'abord être dissocié par le champ électrique qui règne à une interface entre le donneur et l'accepteur (interface D/A) de la couche active comme nous le verrons par la suite.

2.4.2. Diffusion des excitons

Une fois l'exciton créé, il va se propager dans le matériau de type p. On introduit alors une longueur de diffusion L définie par une constante de diffusion D propre au matériau traversé et le temps de vie de l'exciton τ :

$$L_D = (D\tau)^{1/2}$$

Cette longueur de diffusion permet de quantifier la distance maximale parcourue d'un exciton dans le matériau avant de se recombiner. Comme nous l'avons dit précédemment, la longueur de diffusion dans les matériaux inorganiques varie de 2 à 20 nm suivant le matériau. [23-26] Idéalement, tous les excitons devraient atteindre une zone de dissociation au niveau d'une interface D/A avant d'atteindre leur longueur de diffusion et de se recombiner. Dans la pratique, le contrôle des domaines dans l'hétérojonction en volume est très complexe. Les matériaux possédent toujours des défauts dans leur matrice, ce qui fait qu'une partie des excitons se recombine et ne peut participer à la photo-conversion.

2.4.3. La dissociation des excitons

Comme nous l'avons vu, l'énergie de liaison de l'exciton dans les semi-conducteurs organiques est élevée. Il faut une énergie supérieure à cette énergie de liaison pour dissocier l'exciton. Il existe plusieurs causes de dissociation d'un exciton comme la collision entre excitons, la présence de défauts dans la matrice de matériau de type p ou encore le champ électrique local présent aux interfaces. Cependant, l'ensemble de ces phénomènes n'est pas suffisant pour dissocier tous les excitons. Une des solutions mise en œuvre dans l'hétérojonction en volume est la dissociation par transfert de charge à l'interface D/A. Cette solution peut être mise en œuvre si le potentiel d'ionisation (I_D) et l'affinité électronique (χ_D) du matériau de type p est moins élevé respectivement que le potentiel d'ionisation (I_A) et l'affinité électronique (χ_A) du matériau de type n. Pour qu'il y ait dissociation, il faut que l'énergie de l'exciton ($E_{excitation}$) soit supérieure à l'énergie nécessaire au

transfert de charge ($E_{transfert} = I_D - \chi_A$). En d'autres termes, l'énergie des deux charges prises séparément doit être plus petite que celle de l'exciton.

$$\text{Condition de dissociation : } E_{excitation} > I_D - \chi_A \rightarrow \Delta E > 0$$

La *Figure 2.4.2* montre le cas où les excitons sont photogénérés dans le donneur.

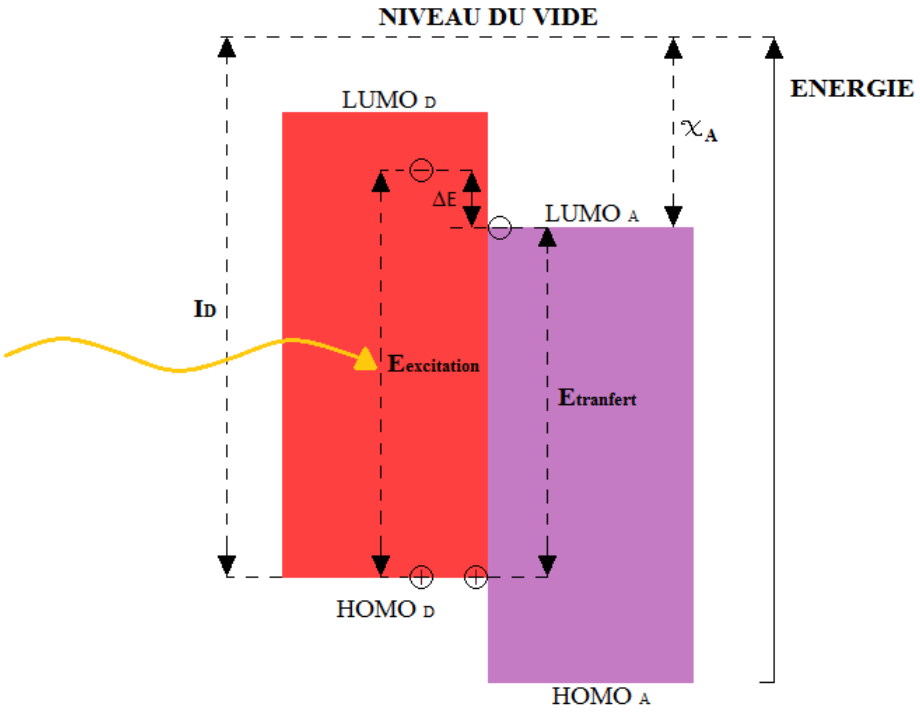


Figure 2.4.2 : Représentation des conditions énergétiques de dissociation des excitons

De plus, la différence entre les niveaux LUMO des matériaux donneur et accepteur doit être supérieure à au moins 0,3 eV pour que la dissociation ait lieu [56,57]. La différence de niveaux d'énergie entre les deux matériaux crée un champ électrique fort qui permet de dissocier les excitons et de former des paires de polarons appelées aussi charges libres qui vont tenter de transiter jusqu'aux électrodes.

2.4.4. Transport des charges libres

Dans cette quatrième étape, les polarons situés aux voisinages des interfaces D/A vont devoir traverser les matériaux donneur et accepteur avant de rejoindre les électrodes. Le déplacement de ces charges libres est provoqué par le champ électrique interne lié aux travaux de sortie des électrodes. Le processus de transport des charges dans les semi-conducteurs organiques s'effectue par un mécanisme de saut de polarons intra-chaîne et inter-chaînes (conduction de type Poole-Frenkel) [58] : la conduction le long de la chaîne de polymère se fait grâce aux liaisons π et la conduction entre différentes chaînes de polymère se fait par recouvrement des orbitales pz de plusieurs chaînes voisines. Cependant, l'arrangement des chaines de polymères est souvent mal contrôlé lorsque les dépôts sont obtenus par des techniques « bas coût » comme le spin-coating ou le jet d'encre. En outre, les couches de polymères conjugués obtenues sont principalement en phases amorphes. Il en résulte que la cristallinité et la morphologie obtenues pour les semi-conducteurs organiques sont nettement moins bonnes que celles obtenues pour leurs homologues

inorganiques. Les propriétés électriques des semi-conducteurs en sont aussi fortement impactées et cela se traduit essentiellement au niveau de la mobilité des charges électriques.

La mobilité μ des charges au sein de la couche active est un facteur prépondérant et permet de quantifier la vitesse de déplacement des porteurs de charge en fonction du champ électrique :

$$\mu\ (m^2.V^{-1}.s^{-1}) = \frac{\sigma}{n \times e}$$

où σ est la conductivité du matériau
n est la densité de porteurs de charges
e est la charge élémentaire associée

Comme nous l'avons déjà remarqué précédemment, les mobilités des porteurs de charges dans les matériaux organiques sont très inférieures à celles de leurs homologues inorganiques.

	$\mu_{électrons}$	μ_{trous}
	(m^2.V-1.s-1)	
Silicium	$15x10^{-2}$	$4,5\ x10^{-2}$
P3HT		$2x10^{-8}$
PC60BM	$3x10^{-7}$	

2.4.5. La collecte des charges par les électrodes

Le choix des électrodes métalliques a un impact important sur les performances de photo-conversion des cellules. Le travail de sortie des électrodes métalliques (E_{fermi}-E_0) doit permettre de former des contacts ohmiques avec les semi-conducteurs organiques afin de collecter respectivement les électrons et les trous dans les matériaux accepteurs et donneurs. Simultanément, ces contacts doivent être bloquants pour les porteurs de signe opposés afin de ne collecter qu'un seul type de charges. Pour la collecte d'électrons, il est préférable de choisir des électrodes à faible travail de sortie tel que l'Al, le Ca, ou l'Ag. Les métaux à fort travail de sortie, comme Au ou Pt, peuvent être utilisés pour collecter les trous. Toutefois, pour les cellules solaires, il est nécessaire d'avoir au moins une des deux électrode semi-transparente pour laisser passer la lumière jusqu'à la couche active.

Actuellement, la cathode la plus utilisée dans les cellules solaires organiques est faite à partir d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO : Indium Tin Oxyde) dont la largeur de la bande interdite (Gap) est de 3,7 eV et dont le travail de sortie est compris entre 4,5 et 4,9 eV. Comme nous le verrons par la suite, le recours à l'indium pose des problèmes économiques à moyens termes et de nombreuses pistes sont en voie de développement afin de remplacer les électrodes semi-transparentes à base d'indium.

3. Les caractérisations macroscopiques de base et les performances photovoltaïques

3.1. Le spectre solaire et les normes ASTM

Le rayonnement solaire se présente sous forme d'ondes électromagnétiques constituées de particules transportant de l'énergie appelées photons. Chaque photon transporte un quantum d'énergie correspondant à une longueur d'onde donnée. Ces derniers voyagent sous forme de flux à travers l'espace à 300 000 km.s^{-1} et atteignent la terre à différentes longueurs d'onde.

En considérant le soleil comme un corps noir avec une température de 5 780 K environ, on peut déduire la quantité d'énergie solaire que recevrait une surface de 1 m^2 située à une distance de 1 ua (distance moyenne Terre-Soleil), exposée perpendiculairement aux rayons du Soleil, en l'absence d'atmosphère. Cette intensité est appelée constante solaire et vaut environ 1360 W.m^{-2}. Par approximation, on considère cette constante comme l'intensité reçue par notre planète au dessus de la couche atmosphérique. Lors de la traversée de l'atmosphère, le rayonnement solaire subit différentes altérations : on peut citer entre autres les phénomènes de diffusion à partir des molécules d'air et des particules de poussière, ainsi que l'absorption par les molécules telles que l'ozone qui absorbe une partie du rayonnement UV. Ces différents phénomènes réduisent au final la puissance moyenne reçue sur terre à 1000 W.m^{-2}.

L'atténuation du rayonnement n'étant évidemment pas identique sur l'ensemble de la planète, un facteur de perte appelé « Masse d'Air traversée » (AMx) a été défini. Le coefficient x associé à la masse d'air est calculé comme suit :

$$x = \frac{1}{\sin(\theta)}$$

où θ est l'angle entre l'incidence des rayons lumineux et la droite tangente en ce point de la terre (confère figure 3.1.1)

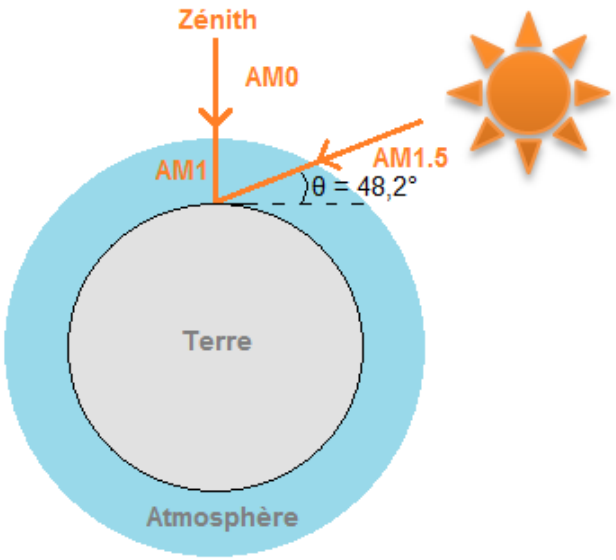


Figure 3.1.1 : Schéma représentant les conditions d'illumination (AMx)

Afin d'uniformiser et d'établir des comparaisons entre les différents dispositifs photovoltaïques à travers le monde, l'industrie du photovoltaïque en collaboration avec l'American Society for Testing and Materials (ASTM) a développé et défini deux normes concernant la distribution d'irradiation du spectre solaire standard, les normes AM1 et AM1.5 :

- AM1 désigne un éclairement solaire à incidence normale après avoir traversé la totalité de l'atmosphère.
- AM1.5 quant à elle désigne l'éclairement solaire lorsque la lumière atteint la surface de la terre avec un angle incident de 48,2°.

Ces deux normes ont été définies par diverses conditions atmosphériques rencontrées sur une période d'un an et sur un ensemble de 48 états contigus des USA.

A ces deux distributions vient s'ajouter la condition AM0 afin de générer le spectre solaire hors atmosphère. En 2000, l'ASTM a développé cette référence pour la communauté de l'aérospatial. Ce spectre est basé sur les données recueillies entre autre par des satellites et des missions spatiales et à haute altitude. L'intégrale du spectre est conforme à la valeur de la constante solaire citée précédemment.

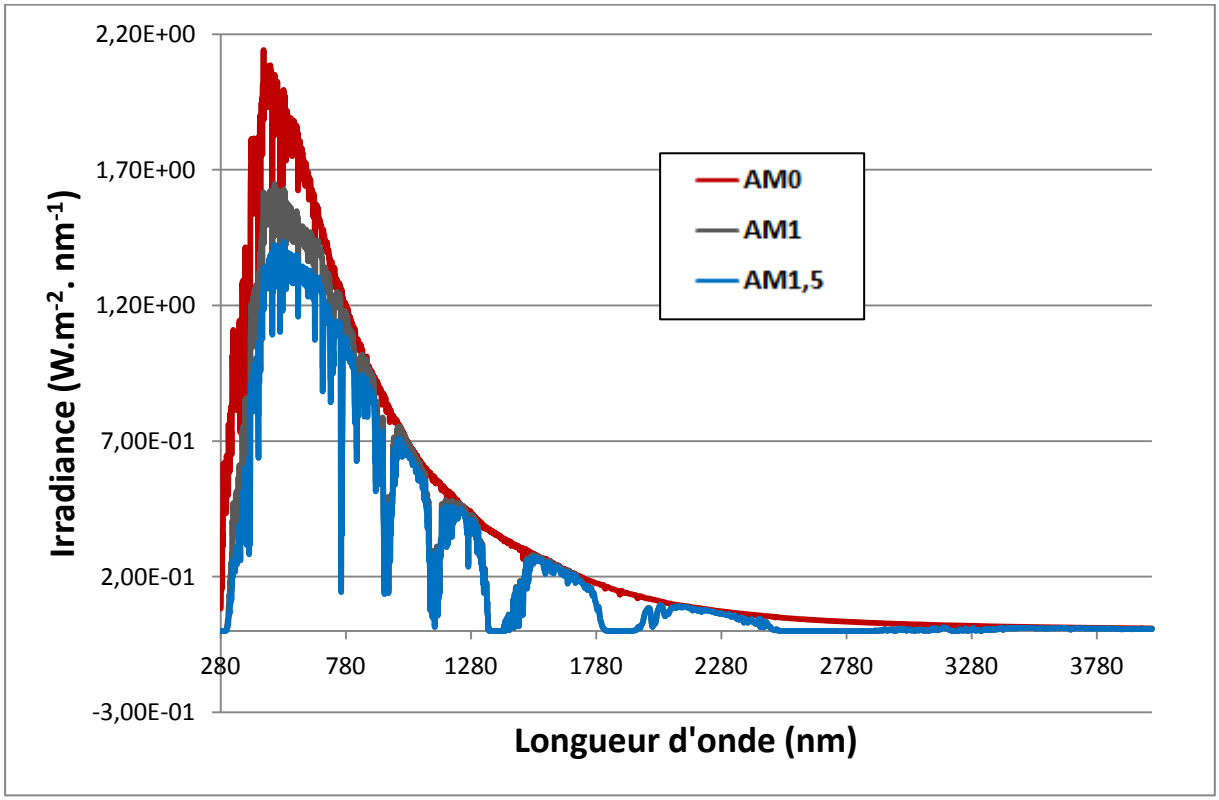


Figure 3.1.2 : Distribution spectrale des conditions AM0, AM1 et AM1.5

Comme le montre la figure 3.1.2, Le spectre solaire AM 1.5 est composé de différentes radiations dans les proportions suivantes :

- 3-4 % de rayonnement UV (< 390 nm),
- 45 % de rayonnement dans le visible (390-750 nm),

- 52 % de rayonnement infrarouge [38 % pour le « Proche IR » (750-1400 nm) et 14% pour l' « IR Lointain » (> 1400 nm).

L'éclairement maximal se situe dans la gamme du visible [380,780] nm et c'est dans cette zone du spectre solaire que nos dispositifs vont être amenés à fonctionner. Or, un des paramètres prépondérants au phénomène de conversion photovoltaïque est l'absorption de la lumière par nos dispositifs. De ce fait, le choix de matériaux photo-actifs possédant un spectre d'absorption le plus large possible sur l'intervalle [380,780] s'impose afin de récupérer un maximum d'énergie. Il faut également tenir compte de leurs capacités à absorber une quantité importante de lumière sur une faible épaisseur afin d'éviter les phénomènes de recombinaison.

Pour la caractérisation de nos dispositifs photovoltaïques, nous utilisons un spectre solaire produit par un simulateur ORIEL sous une irradiation de 1000 $W.m^{-2}$ (soit 1 Sun). Le spectre du simulateur Oriel est représenté sur la figure 3.1.3. Comme on peut le constater, le spectre issu du simulateur et le spectre AM 1.5 sont différents même si la puissance totale (aire sous la courbe) est la même pour les deux spectres.

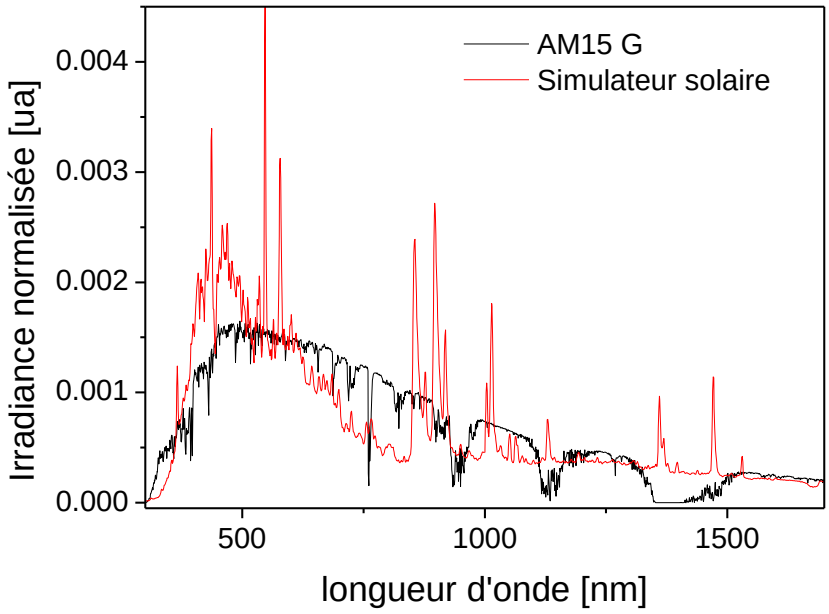


Figure 3.1.3 : Spectre du simulateur solaire ORIEL et spectre AM1.5

Il est nécessaire d'adapter l'irradiance du simulateur afin de s'approcher du spectre de référence AM1.5 sur le domaine spectral de la sensibilité de la cellule solaire à tester. Afin d'y parvenir, on définit un facteur de correction **M** (mismatch factor) qui tient compte à la fois de la sensibilité de la cellule à tester et de la sensibilité de la cellule de référence (certifiée par le NREL) qui permet de mesurer la densité de puissance du simulateur. L'équation suivante permet de calculer le facteur de correction M :

$$M = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E_{AM1.5}(\lambda) \times S_{référence}(\lambda) \times d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E_{Simulateur}(\lambda) \times S_{référence}(\lambda) \times d\lambda} \times \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E_{Simulateur}(\lambda) \times S_{test}(\lambda) \times d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E_{AM1.5}(\lambda) \times S_{test}(\lambda) \times d\lambda}$$

Rigoureusement, on devrait calculer un facteur M pour chaque cellule à tester. Cependant, il s'avère que les différences restent faibles pour un type de cellule possédant la même couche active. A partir du moment où l'on change la morphologie de la couche active ou les matériaux de cette dernière, il est nécessaire de calculer de nouveau le facteur de correction M.

En tenant de compte du facteur M, on peut réaliser des études comparatives fiables entre les performances photovoltaïques des cellules réalisées au laboratoire, peu importe leur génération et la technologie mise en œuvre pour les réaliser.

3.2. Obtention des courbes I(V)

3.2.1. Principe de la mesure

L'un des moyens les plus directs pour caractériser les paramètres électriques d'une cellule ou d'un module OPV est l'acquisition de la caractéristique courant-tension. [59] Le courant et la tension de la cellule éclairée sont mesurés pour différents points de fonctionnement sous un éclairement AM1.5. (Figure 3.2.1). Les courbes obtenues permettent d'accéder à divers paramètres physiques afin d'évaluer et de comparer ses performances à d'autres dispositifs photovoltaïques. On peut en particulier accéder au rendement de conversion des cellules, à savoir le rapport entre la puissance électrique maximale fournie par la cellule et la puissance lumineuse incidente reçue par unité de surface.

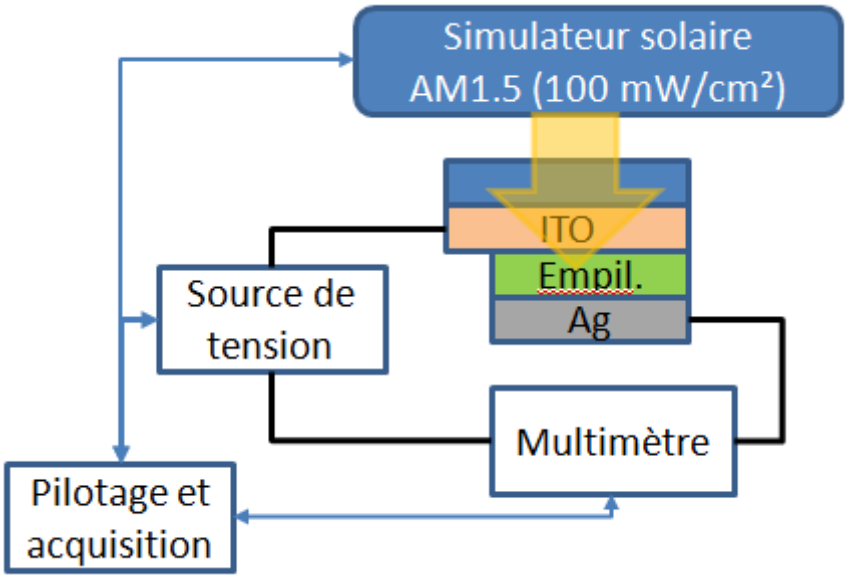


Figure 3.2.1 : Schéma du dispositif de mesure I(V) et

Cette caractérisation est relativement simple à mettre en œuvre car elle nécessite très peu d'équipements : le dispositif à tester, éclairé par le simulateur solaire, est connecté à une source de tension. Cette source permet d'effectuer un balayage en tension en appliquant une différence de potentiel à intervalle de temps régulier au dispositif photovoltaïque et ainsi de se placer à différents points de fonctionnement. Le signal électrique produit par la cellule ou le module est mesuré pour chaque tension appliquée et est transmis au système d'acquisition programmé en Labview. Dans la pratique, nous utilisons au sein du laboratoire un Keithley SMU 2400 qui permet à la fois de mesurer le courant issu du dispositif et de lui appliquer une différence de potentiel.

Cette méthode permet dans un premier temps de valider le protocole de fabrication des cellules en nous indiquant le comportement général du dispositif photovoltaïque. Une version automatisée permet de suivre l'évolution d'un dispositif laissé sous éclairement pendant plusieurs heures afin de visualiser l'impact d'un vieillissement accéléré sur les performances photovoltaïques.

3.2.2. Cellule solaire et circuit électrique équivalent

Une cellule photovoltaïque, non éclairée et polarisée par une tension V, est soumise à une réponse exponentielle se rapprochant de celle d'une diode. La densité de courant J, suit l'équation de Shockley :

$$J = J_S \left[exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] (1)$$

où J_s est la densité de courant de saturation sous polarisation inverse,
q la charge élémentaire,
kT l'énergie thermique,
n le facteur d'idéalité de la diode.

Cette même cellule photovoltaïque polarisée sous V et soumise à un rayonnement est alors le siège d'un courant supplémentaire I_{ph} et se comporte comme un générateur de courant. Le courant photogénéré I_{ph} circule dans le sens inverse de la diode. Si bien que l'équation (1) s'en trouve modifié :

$$J = J_s \left[exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] - J_{ph} (2)$$

Compte-tenu de l'expression (2), la cellule peut être schématisée sous forme d'un circuit électrique équivalent où cette dernière peut être vue comme un générateur de courant Iph (proportionnel au flux incident) en parallèle avec une diode :

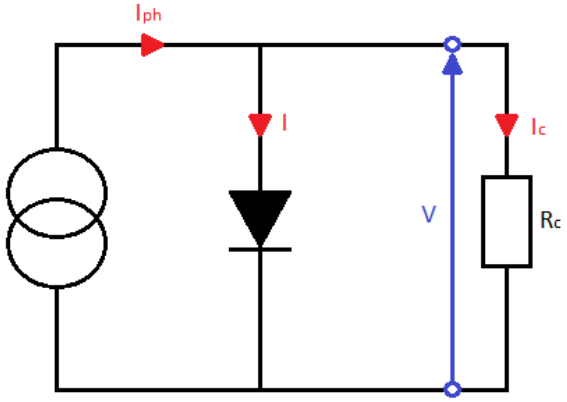


Figure 3.2.2 : Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque idéale

Cependant, les équations précédentes ne sont valables que pour des dispositifs idéaux. Afin de modéliser le fonctionnement réel d'une cellule photovoltaïque organique, il est nécessaire de modifier le circuit équivalent en introduisant deux résistances R_s (résistance série) et R_p (résistance parallèle) que nous allons définir par la suite. (Figure 3.2.3)

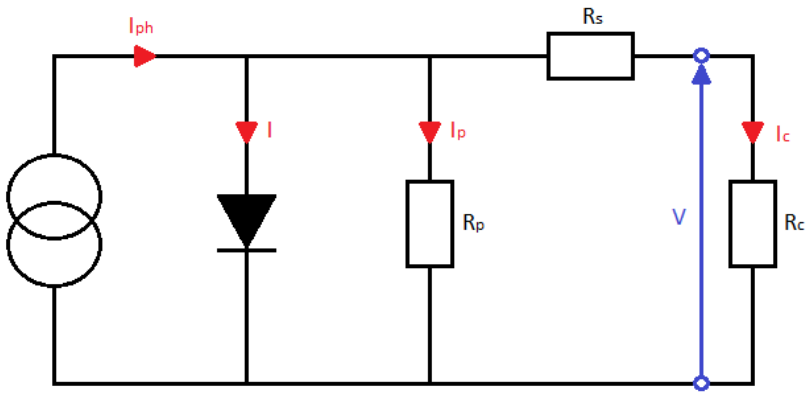


Figure 3.2.3 : Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque

L'équation (2) va s'en trouver elle aussi modifiée afin de décrire l'évolution de la densité de courant d'une cellule photovoltaïque réelle sous éclairement :

$$J(V) = j_s\left(exp\left(\frac{q(V-jR_S)}{nkT}\right)-1\right)-\frac{V-jR_S}{R_P}-j_{ph} \quad (3)$$

3.2.3. Les paramètres photovoltaïques

Afin de s'affranchir de la surface du dispositif étudié, nous tracerons la densité de courant en fonction de la tension plutôt que le courant en fonction de la tension. La figure 3.2.4 montre la réponse caractéristique J(V) d'une cellule solaire organique à base de P3HT/PCBM sous obscurité et sous éclairement.

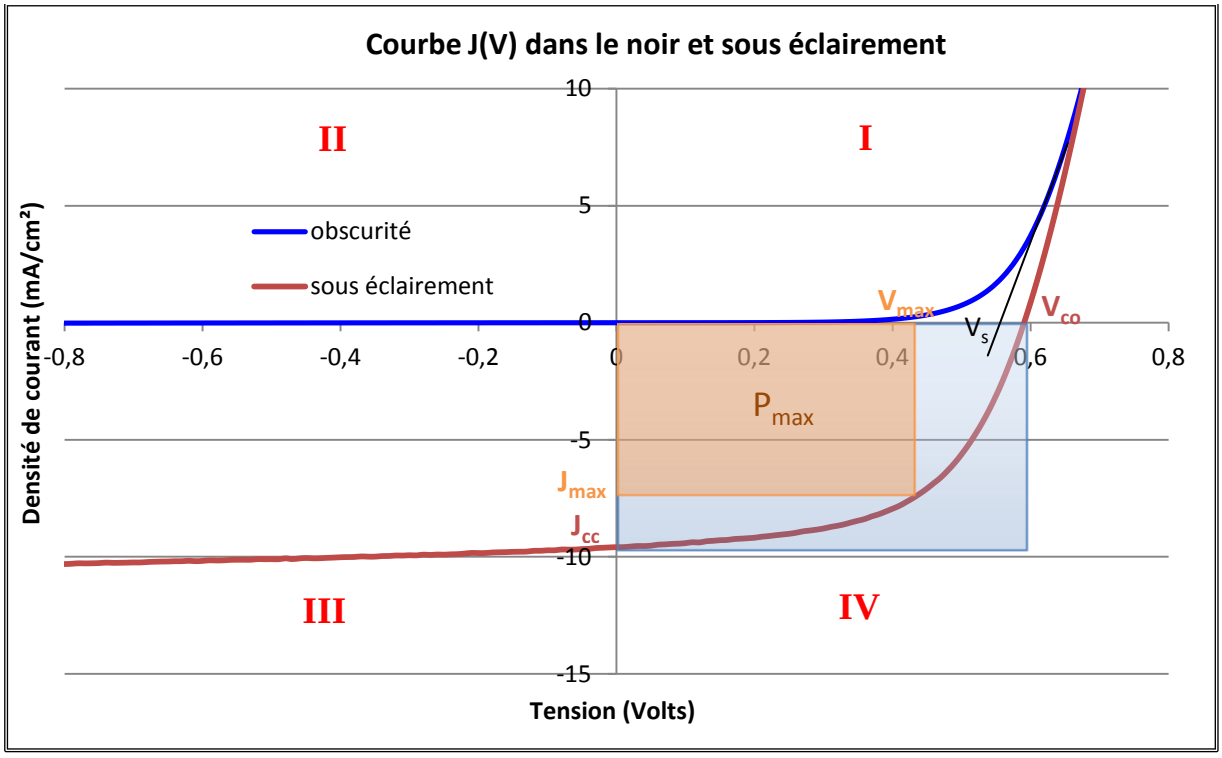


Figure 3.2.4 : Courbes caractéristiques J(v) dans le noir et sous éclairement d'une cellule à base de P3HT/PCBM

Sous obscurité, on retrouve la caractéristique typique d'une diode. Cette courbe nous permet de déterminer des paramètres intrinsèques tels que la tension de seuil ou le courant de saturation inverse Is (très faible dans le cas présent).

Sous éclairement, on peut identifier les régimes de fonctionnement de la cellule solaire :

- En redresseur, avec une polarisation directe (cadrant I)
- En régime photodiode, avec une polarisation inverse (cadrant III) : comme $I_s << I_{photogénéré}$, le courant mesuré est alors sensiblement celui dû au rayonnement
- En régime photovoltaïque (au cadrant IV) : c'est le régime pour lequel la cellule est en circuit ouvert mais débite dans une résistance de charge, la tension V_{co} étant mesurée par un voltmètre d'impédance infinie.

Comme illustré à la figure 3.2.2, la caractéristique sous éclairement nous permet d'accéder à plusieurs paramètres clés du dispositif photovoltaïque : la densité de courant de court circuit J_{cc}, la tension en circuit ouvert V_{co}, le facteur de forme FF, le rendement de conversion photovoltaïque ainsi que les résistances R_s et R_p.

- La densité de courant de court-circuit : J_{cc}

Le J_{cc} est la densité de courant photogénérée obtenue en appliquant une différence de potentiel nulle aux bornes du dispositif. La valeur de ce paramètre est directement proportionnelle au flux incident et dépend de la couche active utilisée (épaisseur, microstructure et absorption des matériaux qui la composent).

- La tension en circuit ouvert : V_{co}

La V_{co} est la tension obtenue lorsqu'aucun courant ne traverse la cellule sous éclairement. Ce paramètre est très peu sensible aux variations de l'illumination [60]. Il peut être défini par l'équation suivante :

$$Vco = \frac{kT}{q}\ Log(\frac{Iphotogénéré}{Is} + 1)$$

Dans le cas d'une hétérojonction en volume, la tension en circuit ouvert dépend principalement du niveau de la HOMO du matériau donneur et du niveau de la LUMO du matériau accepteur. [61-63] En particulier, l'équipe de Brabec et de Scharber [60,64] a montré qu'on pouvait estimer le V_{co} d'un couple Donneur/Accepteur par la relation suivante :

$$Vco = \frac{1}{e} \times |E_{HOMO}^{donneur}| - |E_{LUMO}^{accepteur}| - 0{,}3V$$

L'origine de la perte de 0,3V est attribuée aux transitions polaroniques [65] mais également aux recombinaisons des porteurs de charges et à la microstructure de la couche active. [66]

- Le facteur de forme : FF

Le facteur de forme est un facteur qui représente la qualité de la cellule. Il est calculé en faisant le rapport entre la puissance maximum que peut fournir la cellule ($P_{max} = J_{max} \times V_{max}$: rectangle orange sur la figure 3.2.2) et la puissance que pourrait fournir cette même cellule si elle était idéale ($P_{max\ idéale} = J_{cc} \times V_{co}$: rectangle bleu sur la figure 3.2.2).

$$FF = \frac{Pmax}{Pmax\ idéale} = \frac{Vmax \times Jmax}{Vco \times Jcc}$$

- Le rendement de conversion photovoltaïque : η

Le rendement de conversion photovoltaïque η est défini comme le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule (P_{max}) et la puissance lumineuse incidente par unité de surface (P_i) :

$$\eta = \frac{Pmax}{Pi} = \frac{Jmax \times Vmax}{Pi} = \frac{FF \times Vco \times Jcc}{Pi}$$

La puissance Pi généralement utilisée pour tester nos dispositifs est 100 $mW.cm^{-2}$.

- Les résistances série et parallèle : R_s et R_p

La résistance série R_s tient compte de la résistance propre au matériau semi-conducteur, de la résistivité volumique et des résistances de contact (interfaces, électrodes). Ce paramètre est extrait de la courbe J(V) sous éclairement : dans le cas où $r_p \gg r_s$, il est admis qu'une approximation satisfaisante de ce paramètre est donnée par l'inverse du coefficient directeur de la tangente à la courbe J(V) au point $V=V_{co}$. (Confère figure 3.2.5)

La résistance parallèle R_p, quant à elle, est liée aux pertes de charges dues aux effets de bord et aux recombinaisons volumiques. Tout comme la résistance série, ce paramètre est extrait de la courbe J(v) sous éclairement : il est admis qu'une approximation satisfaisante de ce paramètre est donnée par l'inverse du coefficient directeur de la tangente à la courbe J(V) au point V=0. (Confère figure 3.2.5)

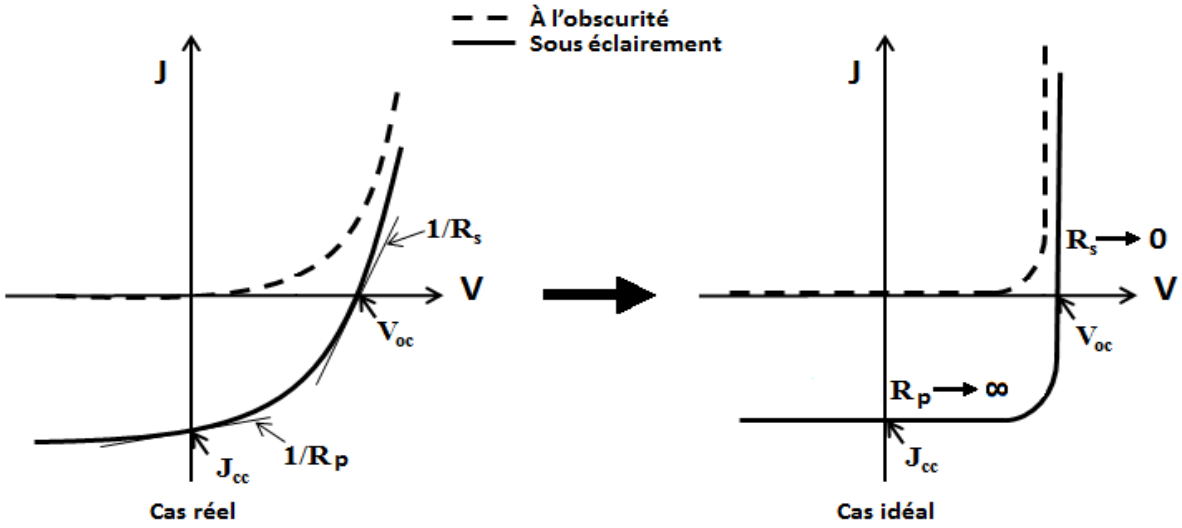


Figure 3.2.5 : Résistances séries et parallèles : cas réel et idéal

De nombreuses études ont été menées afin de comprendre les effets des résistances sur les performances. On peut citer entre autre les travaux effectués par de Yoo dans sa thèse qui, en faisant varier les valeurs des résistances séries et parallèle dans l'équation (3), s'est intéressé à l'impact sur le FF et donc sur le rendement η.

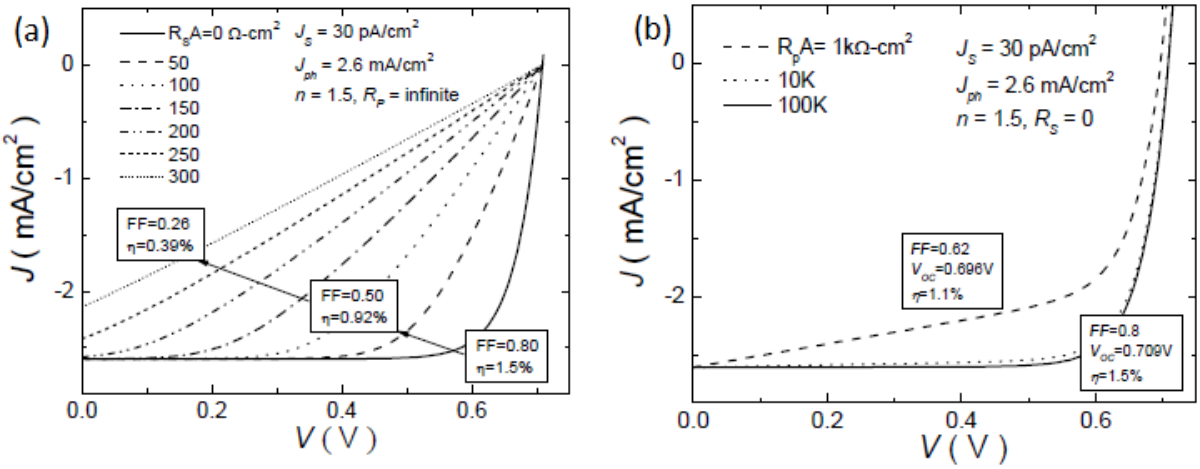


Figure 3.2.6 : Effet des résistances série et parallèle sur la caractéristique J(V)

Comme on peut voir sur les courbes J(V) simulées pour diverses valeurs de Rs et de Rp, ces paramètres peuvent avoir une très grande influence sur les performances finales d'une cellule. En faisant varier la résistance série, on constate que c'est essentiellement le facteur de forme qui est affecté et légèrement la Jsc pour de grandes valeurs de Rs. Dans le cas de la résistance parallèle, c'est également le FF qui est impacté même s'il faut une forte variation de Rp pour en voir l'effet sur la courbe J(V).

Au final, l'amélioration des performances peut se traduire à travers les résistances par :

$$Rs \ll Rp \rightarrow meilleur\ redressement\ de\ la\ diode \rightarrow amélioration\ du\ FF\ et\ de\ \eta$$

Dans la pratique, Rs est de l'ordre d'une dizaine d'ohms et Rp est de l'ordre de 10^3 ohms.

Si nous reprenons les performances de la cellule dont la caractéristique J(V) a été représentée à la *figure 3.2.4*, on obtient les paramètres suivants :

Paramètres photovoltaïques pour une cellule à base de P3HT/PCBM sous 1 sun (Surface active=0,18 cm²)	
Voc (V)	0,59
Jcc (mA.cm^{-2})	9,59
FF	0,57
n (%)	3,22
Pmax (mW.cm^{-2})	3,22
Rs (Ohms)	62,66
Rp (Ohms)	4970,83

Figure 3.2.7 : Paramètres photovoltaïques issus de la caractéristique J(V) présentée à la figure 3.2.4

3.3. Obtention du rendement quantique externe : IPCE

3.3.1. Définition

Le rendement quantique externe, noté EQE (External Quantum Efficiency), aussi appelé IPCE (Incident Photon to Current conversion Efficiency) correspond au rapport du nombre d'électrons photogénérés collectés par le nombre de photons incidents. Ce rendement ne prend pas en considération les photons réfléchis et transmis. Il nous permet au final d'évaluer l'efficacité de la cellule contrairement au rendement η. Il est donné par la relation suivante :

$$IPCE\ (\lambda) = \frac{Jcc(\lambda)}{Ei(\lambda)} \times \frac{h \times c}{e \times \lambda} = S(\lambda) \times \frac{h \times c}{e \times \lambda} \quad (4)$$

où Jcc est la densité de courant de court circuit
h est la constante de Planck
e est la charge élémentaire
c est la célérité de la lumière
Ei est la puissance lumineuse incidente par unité de surface

Le rapport Jcc(λ)/Ei(λ) est appelé « réponse spectral » de la cellule, elle est notée S (λ). Elle représente la sensibilité de la cellule pour chaque longueur d'onde λ. Ce paramètre est utilisé pour la cellule de référence afin de déterminer le mismatch factor **M** pour corriger et s'approcher du spectre de référence AM1.5.

3.3.2. Principe de la mesure

Le rendement quantique externe ou encore appelé IPCE nous permet d'obtenir la réponse du dispositif photovoltaïque à chaque longueur d'onde λ et ainsi de quantifier la proportion de photons convertis en électrons suivant λ. Le dispositif photovoltaïque est éclairé par un spot lumineux provenant d'une source simulant le spectre AM1.5. Le faisceau issu de la source est collimaté puis monochromaté avant d'être focalisé sur la cellule ou le module par une lentille convergente. Le signal électrique photogénéré par le dispositif à la longueur d'onde λ est mesuré par un picoampèremètre et retransmis au système d'acquisition. Le logiciel programmé en Labview permet de réaliser un balayage en longueur d'onde et ainsi d'obtenir la courbe IPCE= f(λ).

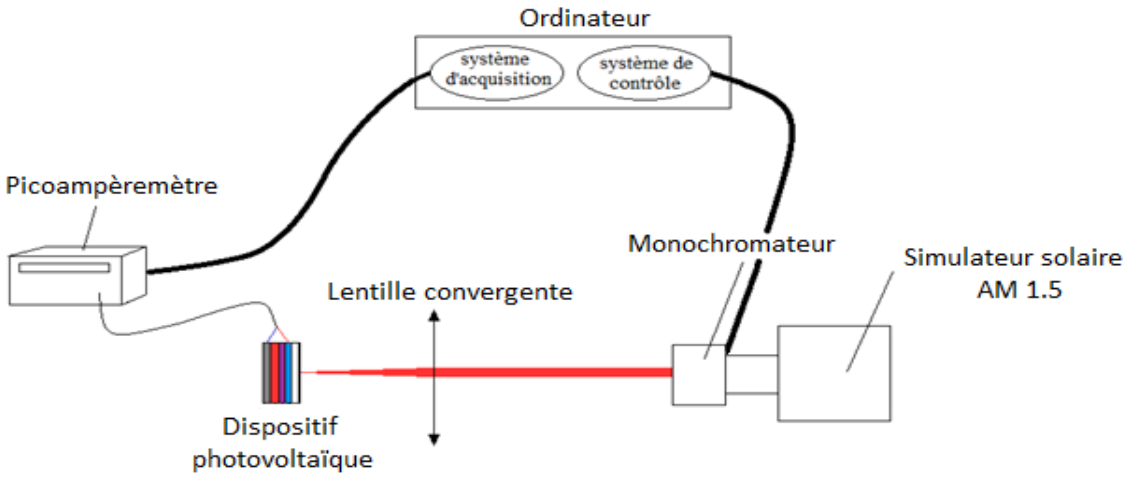


Figure 3.3.1 : Schéma du dispositif de mesure de l'IPCE

Dans la pratique, nous utilisons une cellule de référence en silicium (certifiée NREL) dont nous connaissons l'IPCE à chaque longueur d'onde. Cette cellule nous permet de déterminer la puissance lumineuse incidente Ei(λ) à chaque longueur d'onde pour une taille de spot fixée.

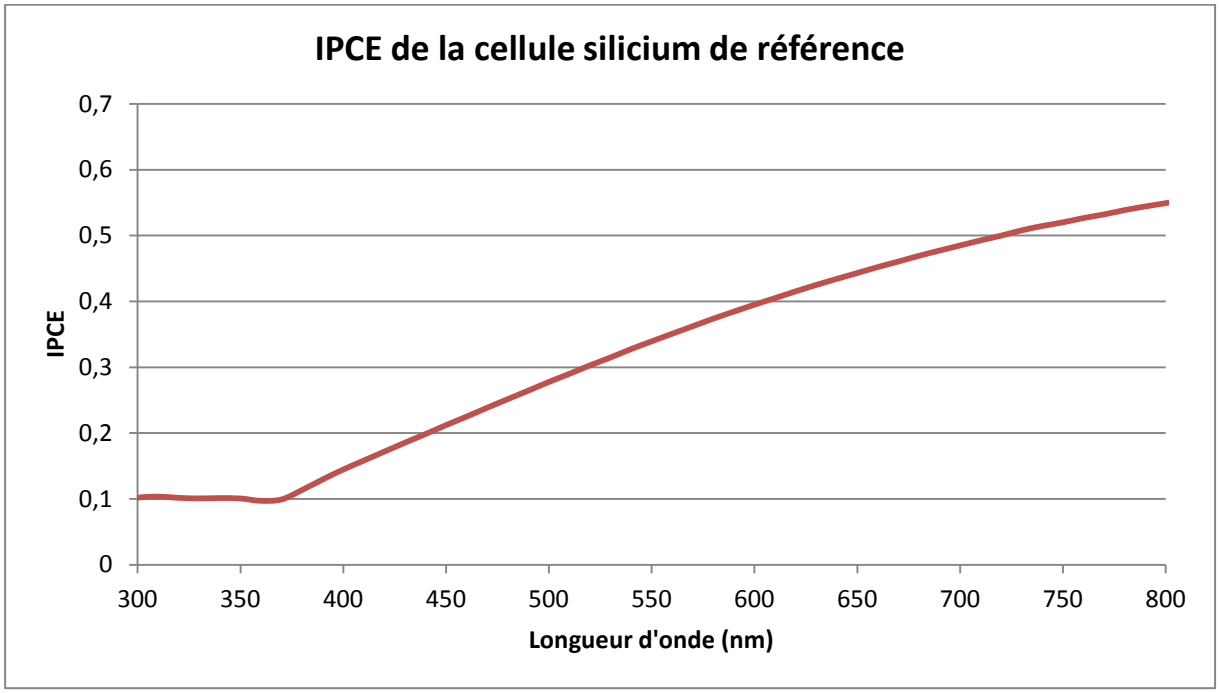


Figure 3.3.2 : IPCE de la cellule de référence en silicium

Une fois que nous avons déterminé Ei(λ), nous mesurons le courant photogénéré $J_{cc}(\lambda)$ pour notre cellule à chaque longueur d'onde et nous pouvons remonter à son IPCE grâce à la relation (4). A la *figure 3.3.3*, nous avons représenté l'IPCE de la cellule à base de P3HT/PCBM dont nous avons présenté les caractéristiques J(V) et les performances précédemment.

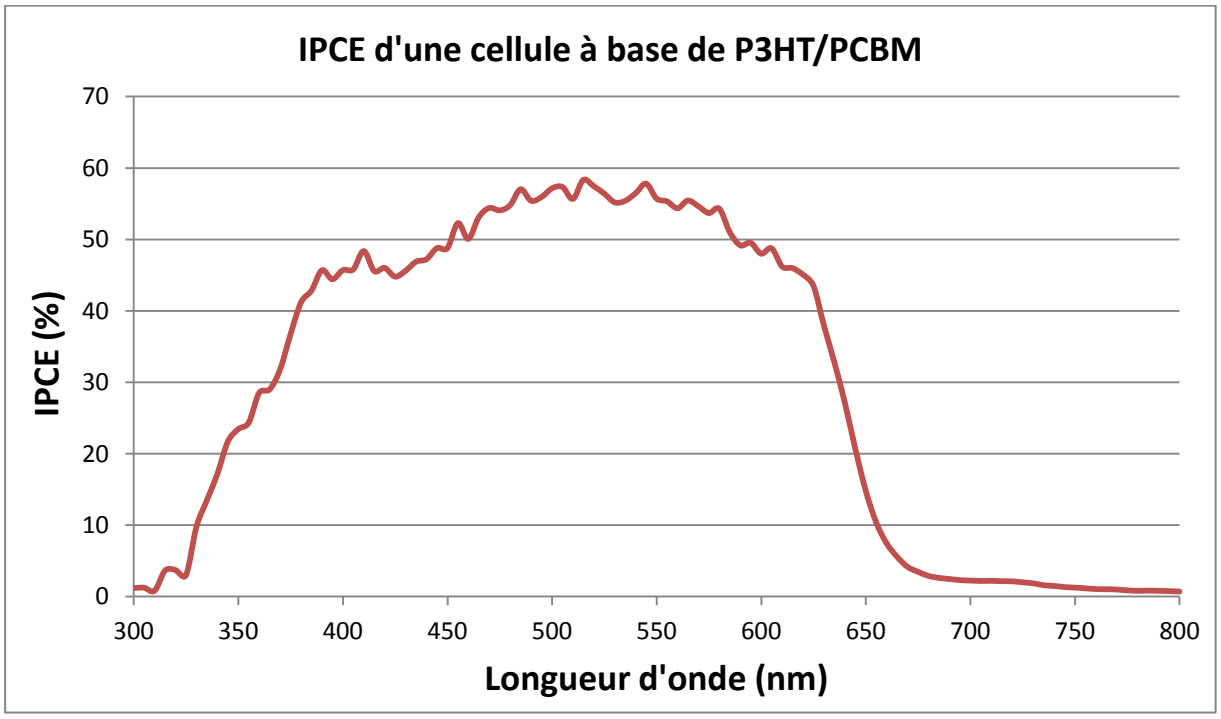


Figure 3.3.3 : IPCE de la cellule présentée à la figure 3.2.4 et 3.2.7

4. La stabilité des cellules solaires organiques

Malgré des rendements prometteurs et la possibilité d'utiliser des technologies bas coûts pour l'industrialisation, il reste un obstacle de taille qui est la stabilité des dispositifs. Les cellules solaires organiques se dégradent aussi bien sous illumination que dans l'obscurité. En outre, Il s'agit d'une des différences majeures entre cette génération et celle des semi-conducteurs inorganiques tels que le silicium. La majorité des applications nécessitent une durée de vie des dispositifs de plusieurs années et à l'heure actuelle, les meilleurs dispositifs encapsulés (modules encapsulés) peuvent tenir jusqu'à 10 000 h sous éclairement AM1.5G (1000 $W.cm^{-2}$) avant que leur performances ne tombent à zéro. [67] La compréhension des phénomènes de dégradation fait l'objet de nombreuses études et la durée de vie des dispositifs a augmenté significativement ces dernières années. (Voir figure 4.1 suivante)

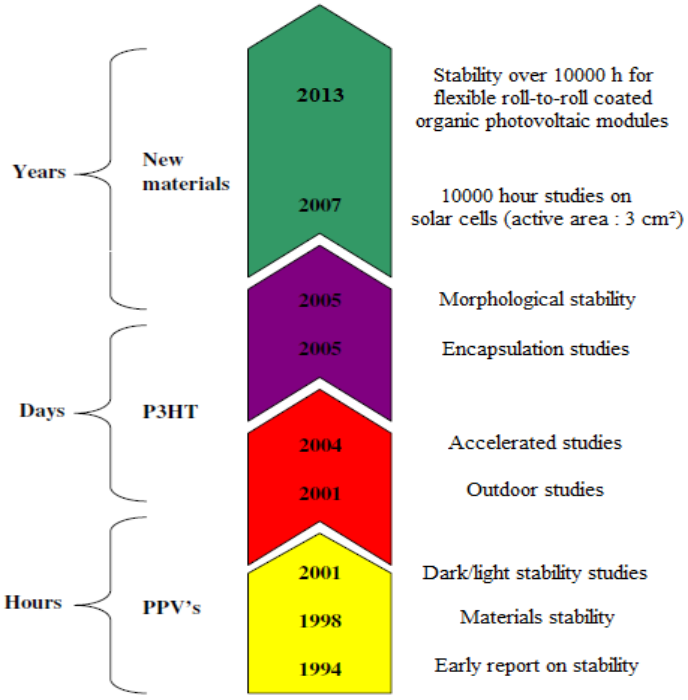


Figure 4.1 : Progression de la stabilité des dispositifs OPV au cours du temps [67,68]

Dans les années 1990, l'étude de la stabilité des dispositifs OPV n'est pas encore standardisée. Les données sont assez fragmentaires et les paramètres d'études étant différents, la comparaison d'un groupe de recherche à l'autre reste très difficile. Depuis lors les études sur la stabilité se sont standardisées et nécessitent des prérequis afin que l'ensemble des études puissent être comparées.

- La source lumineuse : intensité de la lumière incidente et spectre d'émission (AM 1.5D ou AM1.5G)
- La façon d'illuminer le dispositif OPV : en continue, par intermittence, uniquement pendant les mesures I(V), …
- Le suivi en température du dispositif OPV au cours de l'expérience
- L'atmosphère ambiante : hygrométrie, teneur en oxygène, atmosphère inerte (azote), sous vide, …

Dans les paragraphes suivants, nous allons présenter les principaux phénomènes de dégradation identifiés à l'heure actuelle et les solutions envisagées pour minimiser leurs effets.

4.1. Les dégradations chimiques :

Sous illumination, les matériaux organiques utilisés dans les dispositifs OPV réagissent par l'intermédiaire de réactions photolytiques et photochimiques. La liste des réactions possibles peut être longue. Certaines d'entre elles peuvent avoir des conséquences bénignes alors que d'autres conduisent inévitablement à la dégradation des performances photovoltaïques des dispositifs. Il convient à ce stade d'ajouter que le rendement et la vitesse des réactions photochimiques couvrent une vaste gamme. Pour compliquer les choses ces réactions photochimiques et photolytiques ne se limitent pas à l'absorption de lumière, mais aussi à la présence de composants de l'atmosphère tels que l'eau et l'oxygène ainsi qu'avec les interfaces et les composants qui constituent les dispositifs.

4.1.1. Dégradation photochimique de la couche active

La couche active d'un dispositif OPV est la plus sensible à la dégradation. Sous illumination, des réactions photochimiques peuvent être activées et rompre la conjugaison des matériaux la constituant. Les propriétés opto-électroniques des semi-conducteurs sont alors modifiées et peuvent provoquer une diminution significative des performances du dispositif. Des groupes de recherche se sont intéressés aux mécanismes de dégradation en fonction des conditions d'exposition (atmosphère inerte ou ambiante) du dispositif testé.

- Sous atmosphère ambiante :

Les dérivés de polyphenylene vinylene (PPV) ont été des matériaux grandement étudiés en tant que polymères conjugués donneurs d'électrons car ils permettaient d'atteindre des rendements records jusqu'en 2004. Shaheen et al. ont réussi à atteindre des performances de 2 ,5% en utilisant le MDMO-PPV mélangé avec du $PC_{60}BM$. [69] Toutefois ces dérivés sont extrêmement sensibles à la photo-oxydation, et l'irradiation dans l'air ambiant du MDMO-PPV, par exemple, conduit à un blanchiment complet de la couche en quelques heures d'heures. Ce mécanisme de dégradation chimique est aujourd'hui assez bien appréhendé [67-73]. Le MDMO-PPV avant l'exposition présente une large bande d'absorption centrée à 500 nm. Pendant l'irradiation, une diminution de l'intensité de la bande d'absorption est observée avec un décalage vers le bleu [72]. Ceci suggère une réduction de la longueur de conjugaison qui mène à la décoloration du polymère.

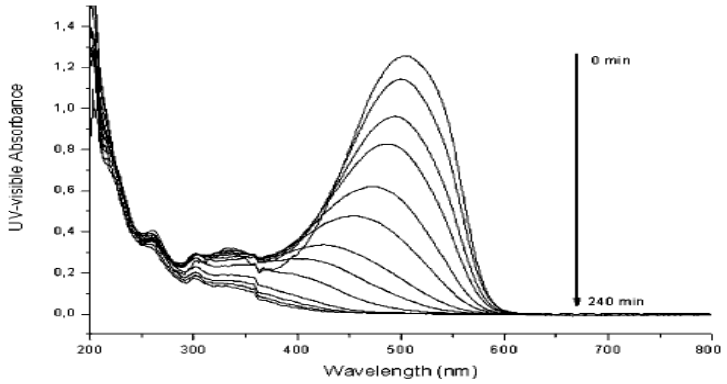


Figure 4.1.1 : Evolution du spectre d'un film de MDMO-PPV soumis à une atmosphère ambiante pendant 4 h sous une illumination (λ> 300 nm) [72]

Au final, Chambon et al. concluent que la perte de la conjugaison du PPV, les coupures de chaînes, et la diminution de l'absorbance visible résultant des réactions de photo-oxydation sont responsables

de l'altération des propriétés photovoltaïques du MDMO-PPV au cours du temps. Les dérivés de PPV ont été abandonnés par la suite pour des polymères plus stables tels que le P3HT. Manceau et al. [74] ont par ailleurs comparé la stabilité du P3HT et du MDMO-PPV en réalisant des dispositifs à base de PCBM. Ils mettent en évidence une meilleure stabilité d'au moins un ordre de grandeur des dispositifs à base de P3HT/PCBM sous atmosphère ambiante (confère figure 4.1.2).

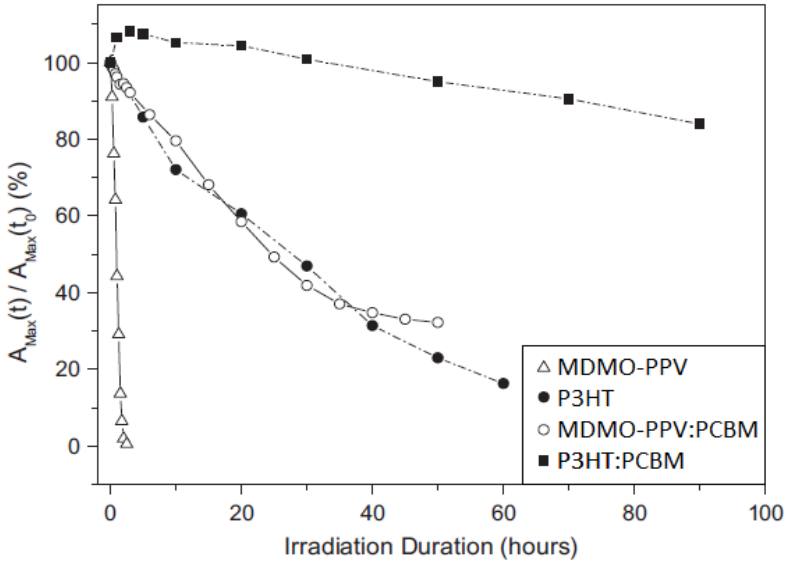


Figure 4.1.2 : Evolution des spectres d'absorption UV/visible normalisés d'échantillons à λ=520 nm de MDMO-PPV, de P3HT, de MDMO-PPV:PCBM et de P3HT/PCBM [74]

Malgré tout, le P3HT reste soumis à un phénomène de photo-oxydation non négligeable sous atmosphère ambiante avec une diminution progressive de l'absorption et un léger décalage vers le bleu :

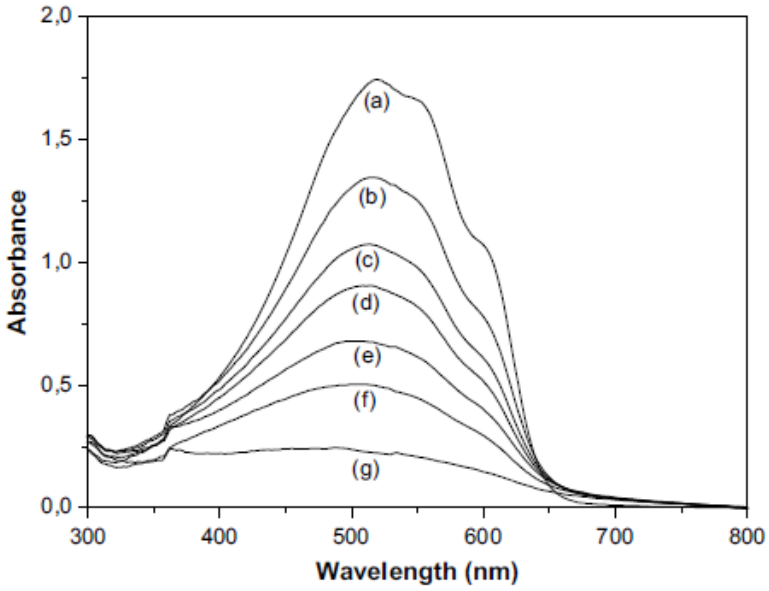


Figure 4.1.3 : Evolution du spectre UV/visible d'un film de P3HT soumis à une atmosphère ambiante sous une illumination (λ> 300 nm) et à une température de 60°c (a) 0 h, (b) 15 h, (c) 30 h, (d) 40 h, (e) 50 h, (f) 60 h, et (g) 80 h. [75]

Dans un article plus récent, Manceau et al. ont proposé deux mécanismes principaux de dégradation pour le P3HT [75,76]:

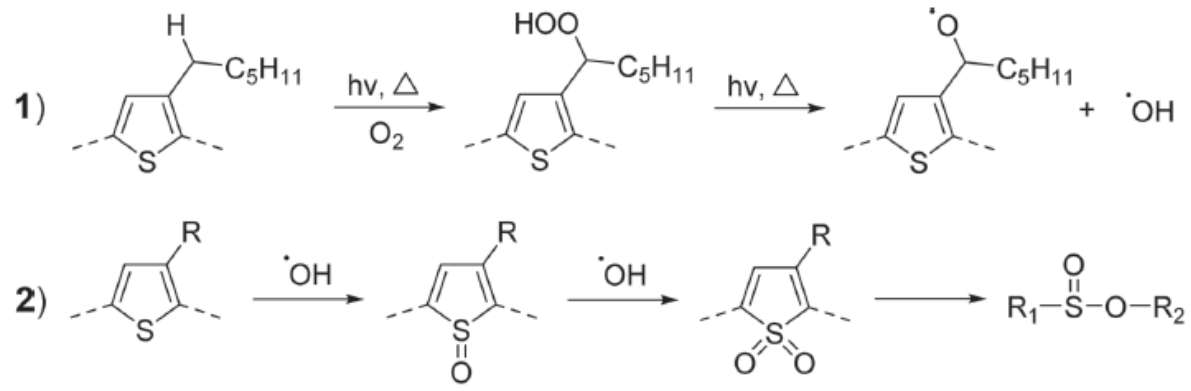


Figure 4.1.4 : Mécanismes de photo-oxydation du P3HT proposés par Manceau & al. :
1) Oxydation de la chaîne latérale, en présence de lumière et d'oxygène conduisant à la génération d'espèces réactives de peroxyde et à la perte de conjugaison
2) Oxydation de la chaîne principale par réaction avec des radicaux hydroxyles conduisant à une ouverture du cycle et à la perte de conjugaison

Hintz et al. ont aussi effectué des études sur la dégradation du P3HT [77,78]. A partir de la cinétique du décalage vers le bleu de l'absorption optique, ils ont conclu que le polymère est principalement attaqué au niveau des cycles terminaux de thiophène. Ils ont aussi étudié quantitativement l'influence des facteurs environnementaux sur le processus de dégradation [78] : le taux d'humidité et d'oxygène ainsi que la température du milieu ambiant impactent significativement sur le mécanisme de photo-oxydation du P3HT. Enfin, le changement de structure du polymère de régiorégulier à regiorandom accélère de manière significative sa dégradation.

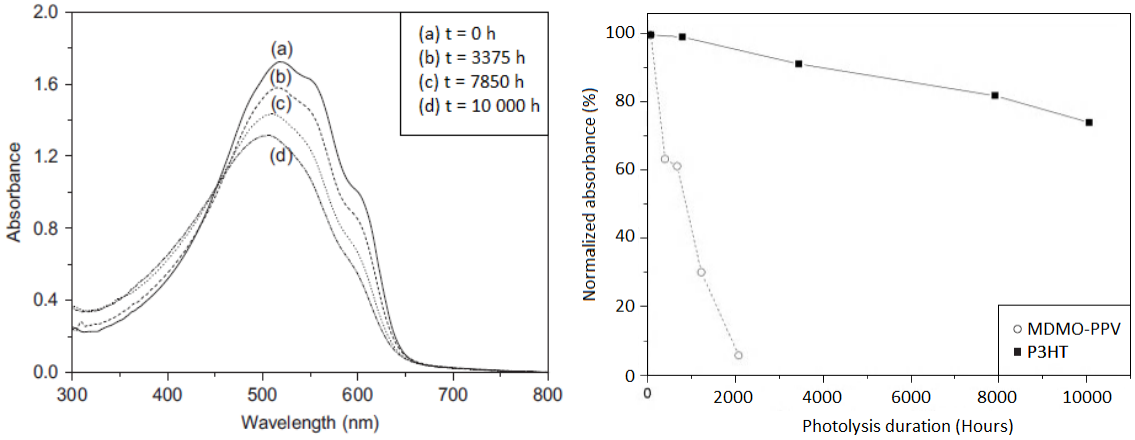
- Sous atmosphère inerte :

Comme pour la majorité des polymères, nous avons vu que le MDMO-PPV et le P3HT sont instables sous illumination sous atmosphère ambiante. Alors que la communauté scientifique s'accorde à dire que le dispositif doit être protégé de l'atmosphère environnante [68], le comportement des matériaux sous éclairage en l'absence d'oxygène doit également être étudié. En effet, une protection efficace face à l'oxygène et l'humidité n'implique pas forcément que les matériaux de nos dispositifs ne se dégradent pas.

La stabilité du MDMO-PPV sous illumination en l'absence d'oxygène a été étudiée par Chambon et al. [79]. En l'absence totale d'oxygène, l'exposition de MDMO-PPV à une illumination constante provoque une diminution de l'absorbance dans le visible. Cependant, la cinétique de dégradation est considérablement ralentie dans de telles conditions (environ d'un facteur 1000 par rapport à l'irradiation sous atmosphère ambiante).

Comme pour le MDMO-PPV, l'irradiation du P3HT en l'absence d'oxygène conduit aussi à une décroissance continue de l'intensité de la bande d'absorption à certaines longueurs d'onde ($\lambda > 450$ nm) avec un décalage vers le bleu nettement plus marqué [80]. Ceci indique une réduction de la longueur de conjugaison, et conduit au photo-blanchiment du polymère. L'irradiation en l'absence d'oxygène modifie également le degré d'ordre dans les domaines cristallins de P3HT, comme le

montre la disparition des épaulements à 550 et 600 nm. La première conclusion tirée de ces observations est que le P3HT est photo-instable même sous atmosphère inerte comme le MMDO-PPV. Cependant, il faut souligner qu'une fois de plus l'absence d'oxygène ralentit considérablement la dégradation du polymère : pour provoquer une diminution de 20% de l'absorbance initiale, il faut 20 h d'irradiation sous atmosphère ambiante et 10 000 h en absence d'oxygène.



Figures 4.1.5 et 4.1.6: Evolution du spectre d'absorption du P3HT sous illumination en l'absence d'oxygène (à gauche) et décroissance relative de l'absorbance du MDMO-PPV et du P3HT pendant la photolyse en l'absence d'oxygène (à droite) [80]

A partir de ces deux séries d'expériences, on peut conclure que le P3HT est intrinsèquement plus stable que le MDMO-PPV, quelles que soient les conditions environnementales. En 2011, Manceau et al. ont poursuivi leurs investigations sur la photo-oxydation en étudiant la dégradation de 24 polymères différents [81]. La comparaison des résultats obtenus a permis d'identifier plusieurs paramètres importants qui peuvent être résumés par les règles de base suivantes :

- L'utilisation de doubles liaisons exocycliques dans la chaine principale du polymère réduit la stabilité de ce dernier (ex : MEH-PPV, MDMO-PPV).
- Les groupements contenant un carbone quaternaire sont facilement oxydables et sont donc très instables (ex : fluorène, cyclopentadithiophene).
- La présence de liaisons faiblement liées telles que les liaisons (C-N) ou (C-O) limitent également la stabilité.
- Les chaînes latérales jouent un rôle clé dans la dégradation du polymère conjugué et une bonne règle de base est d'avoir un polymère en possédant un nombre le plus bas possible.
- Les unités aromatiques polycycliques montrent généralement une bonne stabilité photochimique.
- La vérification de la position du niveau HOMO d'un polymère n'est pas un critère suffisant pour conclure sur sa stabilité photochimique.

On note que les fullerènes présents dans la couche active peuvent également être dégradés en présence d'oxygène [82]. Chambon et al. ont montré que la photo-oxydation du $PC_{61}BM$ provoque une oxydation de la structure C_{60} de l'accepteur [83]. Néanmoins, dans un mélange MDMO-PPV:PCBM (ou P3HT:PCBM), les propriétés du PCBM à capter les radicaux libres permettent d'augmenter la stabilité du polymère en comparaison à un vieillissement du polymère seul (confère figure 4.1.2).

4.1.2. Dégradation de l'électrode transparente

Le matériau le plus utilisé pour réaliser l'électrode semi-transparente dans les dispositifs OPV à l'heure actuelle est l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO : Indium Tin Oxyde). La surface de ce matériau est polaire et hydrophile. Ainsi, pour favoriser son bon recouvrement par une couche active organique apolaire, il est nécessaire d'utiliser une couche d'interface d'une épaisseur variant de 30 à 50 nm. Le poly(3,4-éthylènedioxythiophène):poly(4-styrènesulfonate) ou PEDOT:PSS est généralement utilisé pour jouer ce rôle d'interface. Ce polymère a permis, dans un premier temps, d'améliorer la durée de vie des dispositifs organiques en limitant la diffusion d'oxygène provenant de l'électrode transparente vers la couche active. [84] Dans la même étude de stabilité réalisée par De Jong & al., il a été mis en évidence par des mesures RBS (spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford) que le PEDOT:PSS attaque l'électrode d'ITO. Au cours d'un traitement thermique de 2500 heures à 100◦C en atmosphère inerte, le taux d'indium dans la couche PEDOT-PSS est passé de 0,02% à 0,22%. La nature acide du polymère (PH ≈ 2) attaque la surface, faisant diffuser l'Indium à travers les couches. Cette réaction est accélérée lors d'une exposition sous atmosphère ambiante et au bout de quelques jours la concentration d'indium dans la couche de PEDOT-PSS atteint une concentration saturée de 1,2%. De plus, la présence de résidus de solvant aqueux dans la couche de polymère accélère la dégradation en oxydant les électrodes et la couche active. [85-87] Krebs et Norrman ont également étudié la diffusion de l'indium dans les différentes couches d'un dispositif complet ITO/P3CT poly(3-carboxythiophene-co-thiophene)/C60/Al. [88] Ils ont observé qu'après un traitement thermique de 10 000 heures sous illumination à 72°C, l'indium diffuse à travers toutes les couches du dispositif jusqu'à la surface de l'électrode d'aluminium. Cependant, ils n'ont pas pu déterminer dans quelle mesure l'indium est impliqué dans les processus de dégradation lorsqu'il se diffuse à travers les couches organiques du dispositif.

4.1.3. Dégradation de l'électrode métallique

Les métaux sont largement utilisés pour jouer ce rôle car ils peuvent être facilement déposés en une fine couche conductrice. Dans le cas d'un dispositif OPV monté en structure « standard » (confère figure 4.2), l'électrode nécessite un travail de sortie le plus bas possible afin d'extraire un maximum d'électrons créés par le dispositif. Cependant, cette contrainte nécessite d'utiliser des métaux tels que le calcium ou l'aluminium qui ont un pouvoir réducteur important : sous atmosphère ambiante, l'oxygène et l'eau présents dans l'air diffusent à travers l'électrode en Al ou Ca et des oxydes métalliques se créent à l'interface couche active/électrode métallique [87-91] réduisant fortement l'efficacité globale de la cellule au court du temps. E. Voroshazi et al. ont également montré que cette oxydation Al_2O_3 est accélérée en présence d'un film de PEDOT-PSS dans le cas de cellules avec l'empilement suivant : Verre/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al [85]. La nature hygroscopique du PEDOT-PSS permet l'infiltration de l'humidité environnante par les bords du dispositif.

En 2008, Krebs et al. ont répertorié les mécanismes de dégradations chimiques et physiques dont nous venons de parler. Le schéma suivant permet d'illustrer ces phénomènes de dégradation :

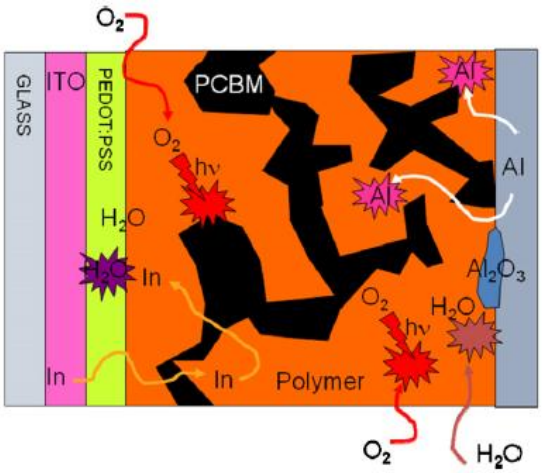


Figure 4.1.7 : Vue transversale schématique d'une cellule solaire en structure standard présentant les mécanismes de dégradation répertoriés précédemment [68]

4.2. Les solutions envisagées

Face à ces nombreux phénomènes de dégradation, des recherches ont été menées afin d'améliorer la durée de vie des dispositifs.

4.2.1. Au niveau de l'électrode transparente

Comme nous le verrons au chapitre 3, diverses solutions ont été abordées pour remplacer l'électrode d'ITO et ainsi éviter la diffusion de l'indium dans le dispositif. On peut citer les solutions les plus répandues à l'heure actuelle : les électrodes à base de ZnO dopé, de SnO2 dopé au fluor (FTO), de PEDOT:PSS, de nanotubes de carbone et de nanofils d'argent. Les deux dernières solutions ont par ailleurs été abordées au sein de cette thèse.

4.2.2. Au niveau de l'interface

Le remplacement du PEDOT:PSS par des oxydes de transition tels que le NiO[92], le V2O5[93] ou le MoO_3[94] a été réalisé aussi bien par évaporation que par voie liquide et permet d'augmenter significativement la stabilité du dispositif au cours du temps.

4.2.3. Au niveau de la géométrie du dispositif

La géométrie du dispositif dite « inversée » (confère Figure 4.2) est sans aucun doute l'un des développements les plus importants en terme de stabilité. Il évite très efficacement les problèmes d'oxydation au niveau de l'interface polymère/électrode métallique en insérant une nouvelle couche d'interface et en permettant l'utilisation d'électrodes métalliques stables. Le premier rapport qui distingue clairement la cellule solaire standard et inversée a été signalé en 2006 [95]. À l'époque, la stabilité n'a pas été mentionnée comme un avantage, mais cela a vite été rectifié par la suite. Un avantage supplémentaire de la structure inversée est l'utilisation des métaux nobles comme l'argent qui peuvent être formulés sous forme d'encres comme nous le verrons au chapitre 3. La possibilité de réaliser les cellules par impression jet d'encre ou par roll to roll de la première couche d'interface à l'électrode supérieure devient alors réaliste.

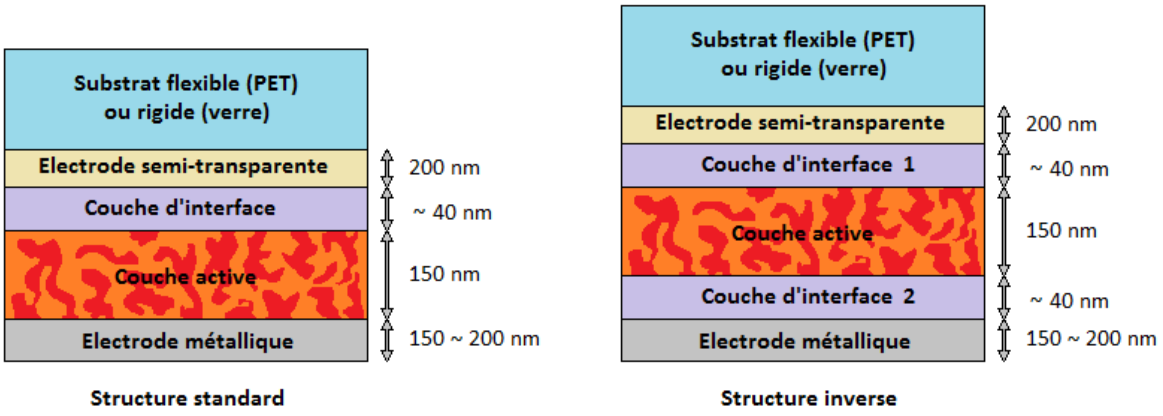


Figure 4.2 : Représentation des structures standard et inversée

4.2.4. Au niveau de l'encapsulation

Fin 2012, Konarka a testé des modules munis d'encapsulations flexibles d'une part et rigides d'autre part au sein d'une chambre climatique IEC-61646. Ces modules ont perdu respectivement 8% et 4% de leur performance initiale après avoir subi 1000 h de vieillissement accéléré en atmosphère humide, 200 cycles de tests thermiques et une batterie d'autres tests pendant 42 jours. C'était la première fois que des modules OPV résistaient à une telle série de tests. [96]

En 2013, Krebs et al. ont collaboré avec plusieurs laboratoires dans le monde pour étudier la fiabilité d'une même encapsulation sur des modules OPV en fonction des conditions climatiques. Ils ont montré que la durée de vie t_{80} (temps pour laquelle 20% des performances sont perdues) des modules peut varier de quelques centaines à plus de 10 000 h en fonction de la façon dont les reprises de contact sont scellées sur le module. Ils ont aussi montré jusqu'à 17 mois de performance stable pour les sous-cellules à l'intérieur des modules. [67]

Conclusion du 1er Chapitre

Suite à une demande croissante en énergie et à la nécessité de trouver des alternatives aux combustibles fossiles, nous avons mis en évidence, dans un premier temps, le fort développement du photovoltaïque ces dix dernières années. Dans ce contexte, le photovoltaïque organique se présente comme une alternative innovante. L'utilisation de mélanges en solution pour la plupart des couches constituant le dispositif permet à terme une fabrication « bas coût » à partir de méthode d'impression en ligne de production (Roll to roll, jet d'encre, Spray, …). A cela, il faut ajouter l'utilisation de matière première abondante, non toxique, abordable et recyclable que sont les polymères. A l'heure actuelle, certaines entreprises se positionnent déjà sur des marchés à court terme avec des dispositifs portatifs (tels que les sacs, les coques pour recharger les téléphones portables, …).

Dans un deuxième temps, nous avons expliqué le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique en explicitant les différentes étapes de la photoconversion. Les paramètres physiques intrinsèques aux dispositifs OPV et la manière dont les mesures sont réalisées ont été abordés afin de standardiser l'approche des performances et de permettre par la suite des comparaisons avec des études ultérieures.

Nous avons fini par aborder les problèmes de dégradation subis par les dispositifs OPV. Une liste non exhaustive de facteurs (eau, oxygène, température, exposition à la lumière) et de mécanismes de dégradation ont été évoqués ainsi que leurs impacts sur les dispositifs OPV. La recherche de solutions est au cœur de nombreuses études. La structure inversée est l'une des avancées les plus notables ces dernières années.

Dans le chapitre suivant, nous allons nous intéresser à un dispositif de caractérisation que nous avons monté de toute pièce au sein du laboratoire : le LBIC (Light Beam Induced Current). Il permet de mesurer le courant photogénéré en chaque point d'une cellule ou d'un module afin de réaliser une cartographie en fonction de l'intensité du courant mesuré. Ce dispositif peut être entre autre utilisé comme moyen pour déterminer la surface active exacte d'un dispositif ou pour suivre une étude de vieillissement comme nous pourrons le voir.

Bibliographie du 1er Chapitre

[1] Cours du pétrole (Site de l'Insee : lien internet)

[2] Répartition de la production d'énergie primaire dans le monde en 2009 (lien internet)

[3] Prévision de la production de combustible fossile 2014-2200 (lien internet), p.32

[4] Emission des gaz à effet de serre par pays émetteurs (lien internet), p.3

[5] Prévision sur le réchauffement climatique, Special Report on Emissions Scenarios (lien internet)

[6] « Global Market Outlook for Photovoltaics 2014-2018 » de l'EPIA. (European Photovoltaic Industry Association), p.22

[7] Rapport de la « Commission Energies 2050 », Ministère du développement durable, Chapitre 2 : Le contexte énergétique mondial et européen, p. 28 et 36 (lien internet)

[8] « Bilan énergétique de la France pour 2013 » de la commission général du développement durable (Juillet 2014), p.49

[9] J.Y. Kim & al., Efficient Tandem Polymer Solar Cells Fabricated by All-Solution Processing, Science (2007), 317, 222-225.

[10] V. Shrotriya & al., Efficient light harvesting in multiple-device stacked structure for polymer solar cells, Applied Physics Letters (2006), 88, 064104.

[11] J. M. Nunzi, Requirements for a rectifying antenna solar cell technology, Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering (2010), 7712, art. N° 771204.

[12] William A. Tisdale & al., Hot-Electron Transfer from Semiconductor Nanocrystals, Science (2010), 328, art. N° 5985, 1543-1547.

[13] N.F. Montcada, B. Pelado & al., High open circuit voltage in efficient thiophene-based small molecule solution processed organic solar cells, Organic electronics (2013), 14, 11, 2826-2832.

[14] C.W. Tang, Two-layer organic photovoltaic cell, Applied Physics Letters (1986), 48, N°2, 183-185.

[15] B. O'Regan & M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films, Nature (1991), 353, 737-740.

[16] Thèse de Charles Roger, Université de Grenoble (2013), p.16 (lien internet)

[17] Espace Presse CNRS : (lien Internet)

[18] T. Tsutsui, T. Nakashima, Y. Fujita & S. Saito, Photovoltaic conversion efficiency in copper-phthalocyanine / perylene-tetracarboxylic acid benzimidazole heterojunction solar cells, Synthetic Metals (1995), 71, 2281-2282.

[19] P. Peumans, V. Bulovic & S.R. Forrest, Efficient photon harvesting at high optical intensities in ultrathin organic double-heterostructure photovoltaic diodes, Appl. Phys. Lett. (2000), 76, 2650-2652.

[20] N.S. Sariciftci, D. Braun, & al, Semiconducting polymer buckminster fullerene heterojunctions: Diodes, photodiodes, and photovoltaic cells, Appl. Phys. Lett. (1993), 62, N°6, 585-587.

[21] A.L. Ayzner, C.J. Tassone, S.H. Tolbert, & B.J. Schwartz, Reappraising the Need for Bulk Heterojunctions in Polymer -Fullerene Photovoltaics: The Role of Carrier Transport in All-Solution-Processed P3HT/PCBM Bilayer Solar Cells, J. Phys. Chem. C (2009), 113, 20050-20060.

[22] D. Kekuda, H.-S. Lin, M. Chyi Wu, J.-S. Huang, K.-C. Ho & C.-W. Chu, The effect of solvent induced crystallinity of polymer layer on poly(3-hexylthiophene)/C70 bilayer solar cells, Solar Energy Materials and Solar Cells (2011), 95, 419-422.

[23] T.J. Savenije, J.M. Warman & A. Goossens, Visible light sensitisation of titanium dioxide using a phenylene vinylene polymer, Chemical Physics Letters (1998), 287, 148-153.

[24] S.R. Scully & M.D. McGehee, Effects of optical interference and energy transfer on exciton diffusion length measurements in organic semiconductors, Journal of Applied Physics (2006), 100, 034907.

[25] M. Theander, A. Yartsev & al., Photoluminescence quenching at a polythiophene/C_{60} heterojunction, Physical review B: Condensed Matter (2000), 61, 12957-12963.

[26] P. Peumans, A. Yakimov & S.R. Forrest, Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells, Journal of Applied Physics (2003), 93, 3693-3723.

[27] H.R. Kerp & E.E. van Faassen, Effects of oxygen on exciton transport in zinc phthalocyanine layers, Chem. Phys. Lett. (2000), 332, 5-12.

[28] F. Monestier, J.J. Simon, & al., Modeling the short-circuit current density of polymer solar cells based on P3HT:PCBM blend, Solar Energy Materials and Solar Cells (2007), 91, 405-410.

[29] J.J.M. Halls, C.A. Walsh, & al., Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks, Nature (1995), 376, 498-500.

[30] G. Yu, K. Pakbaz & A.J. Heeger, Semiconducting polymer diodes: Large size, low cost photodetectors with excellent visible ultraviolet sensitivity, Appl. Phys. Lett. (1994), 64, 3422-3424.

[31] J.C. Hummelen, B.W. Knight, Preparation and Characterization of Fulleroid and Methanofullerene Derivatives, J. Org. Chem. (1995), 60, N°3, 532-538.

[32]G. Yu & A.J. Heeger, Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions, J. Appl. Phys. (1995), 78, 4510.

[33] S. Alem, R. De Bettignies, & al., Efficient polymer-based interpenetrated network photovoltaic cells, Appl. Phys. Lett. (2004), 84,N°12, 2178-2180

[34] F. Padinger, R.S. Rittberger & N.S. Sariciftci, Effects of Postproduction Treatment on Plastic Solar Cells, Advanced Functional Materials (2003), 13, N°1, 85-88.

[35] Y. Kim, S. A. Choulis & al., Device annealing effect in organic solar cells with blends of regioregular poly(3-hexylthiophene) and soluble fullerene, Applied Physics Letters (2005), 86, 063502.

[36] M. Reyes-Reyes, K. Kim & al., Meso-structure formation for enhanced organic photovoltaic cells, Org. Lett. (2005), 7, 5749.

[37] W. Ma, C. Yang, X. Gong & al., Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology, Adv. Funct. Mater. (2005), 15, 1617-1622.

[38] K. Kim, J. Liu, M.A.G. Namboothiry & D. L. Carroll, Roles of donor and acceptor nanodomains in 6% efficient thermally annealed polymer photovoltaics, Applied Physics Letters (2007), 90, 163511.

[39] M. K. Riede, T. Mueller & al., Comment on “Roles of donor and acceptor nanodomains in 6% efficient thermally annealed polymer photovoltaics” [Appl. Phys. Lett.90, 163511 (2007)], Applied Physics Letters (2008), 92, 076101.

[40] D.L. Carroll, J. Liu & al., Response to “Comment on ‘Roles of donor and acceptor nanodomains in 6% efficient thermally annealed polymer photovoltaics’” [Appl. Phys. Lett.90, 163511 (2007)], Applied Physics Letters (2008), 92, 076102.

[41] Z. He, C. Zhong, X. Huang & al., Simultaneous enhancement of open-circuit voltage, short-circuit current density, and fill factor in polymer solar cells, Advanced Materials (2011), 23, 4636-4643.

[42] J. You, C.-C. Chen, & al., Metal Oxide Nanoparticles as an Electron-Transport Layer in High-Performance and Stable Inverted Polymer Solar Cells, Advanced Materials (2012), 24, 5267.

[43] G. Namkoong, J. Kong, M. Samson, I.-W. Hwang & K. Lee, Active layer thickness effect on the recombination process of PCDTBT:$PC_{71}BM$ organic solar cells, Organic Electronics (2013), 14, 74-79.

[44] A. Moliton, "Optoélectronique Moléculaire et Polymère: des concepts aux composants", Springer (2003)

[45] Thèse de Guillaume Wantz, Université de Bordeaux 1 (2004), p.26 (lien internet)

[46] C. Deibel, V. Dyakonov, Polymer–fullerene bulk heterojunction solar cells, Rep. Prog. Phys. (2010), 73, N°9, 096401.

[47] J. Frenkel, Some remarks on the theory of the photoelectric effect, Physical Review (1931), 38, 309.

[48] G.H. Wannier, The structure of electronic excitation levels in insulating crystals, Physical Review (1937), 52, 191.

[49] A.K. Ghosh & T. Feng, Merocyanine organic solar cells, Journal of Applied Physics (1978), 49, 5982-5989.

[50] K. Yamashita, Y. Harima, & al, Evaluation of exciton diffusion lengths and apparent barrier widths for metal/porphyrin Schottky barrier cells by using the optical filtering effect, The Journal of Physical Chemistry (1987), 91, 3055-3059.

[51] I.G. Hill, A. Kahn, Z.G. Soos & R.A. Pascal Jr., Charge-separation energy in films of π-conjugated organic molecules, Chem. Phys. Lett. (2000), 327, 181-188,

[52] S.F. Alvarado , P.F. Seidler, D.G. Lidzey & D.D.C. Bradley, Direct determination of the exciton binding energy of conjugated polymers using a scanning tunneling microscope, Physical Review Letters (1998), 81, 1082-1085.

[53] R. Kersting, et al., Ultrafast field-induced dissociation of excitons in conjugated polymers, Physical Review Letters (1994), 73, 1440-1443.

[54] M. Knupfer, Exciton binding energies in organic semiconductors, Applied Physics A: Materials Science & Processing (2003), 77, 623-626.

[55] C. Kittel, Physique de l'état solide, Dunod Université, 5ème édition, page 335, (1994).

[56] L.J.A. Koster, V. D. Mihailetchi, & P.W.M. Blom, Ultimate efficiency of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells, Appl. Phys. Lett. (2006), 88, N°9, 093511

[57] M.C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. WalDauf, A.J. Heeger & C.J. Brabec, Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10% Energy-Conversion Efficiency, Advanced Materials (2006), 18, N°6, 789–794.

[58] J.R. Yeargan & H.L. Taylor, The Poole-Frenkel Effect with Compensation Present, J. Appl. Phys., (2009), 39, N°12, 5600-5604.

[59] D.M. Tanenbaum & al, Edge sealing for low cost stability enhancement of roll-to-roll processed flexible polymer solar cell modules, Solar Energy Materials & Solar Cells (2012), 97, 157-163

[60] P. Schinlinsky, C. Waldauf, J. Hauch, C.J. Brabec, Simulation of light intensity dependent current characteristics of polymer solar cells, Journal of Applied Physics (2004), 95, N°5, 2816-2819.

[61] R. Kroon, M. Lenes, J. C. Hummelen, P.W.M. Blom & B. de Boer, Small bandgap polymers for organic solar cells (polymer material development in the last 5 years), Polymer Reviews (2008), 48, 531-582.

[62] C. J. Brabec, & al., The influence of materials work function on the open circuit voltage of plastic solar cells, Thin Solid Films (2002), 403-404, 368-372.

[63] M. Lenes, & al., Fullerene bisadducts for enhanced open-circuit voltages and efficiencies in polymer solar cells, Advanced Materials (2008), 20, 2116-2119.

[64] C. J. Brabec, A. Cravino , D. Meissner, N.S. Sariciftci, & al., Origin of the open circuit voltage of plastic solar cells, Adv. Funct. Mater (2001), 11, 374-380.

[65] A. Cravino, Origin of the open circuit voltage of donor-acceptor solar cells: Do polaronic energy levels play a role?, Applied Physics Letters (2007), 91, N°24, 243502.

[66] D. Credgington & J. R. Durrant, Insights from transient optoelectronic analyses on the open-circuit voltage of organic solar cells, The Journal of Physical Chemistry Letters (2012), 3, N°11, 1465‑1478.

[67] S. A. Gevorgyan, , M. Jørgensen, H. Hoppe , F.C. Krebs & al., Interlaboratory outdoor stability studies of flexible roll-to-roll coated organic photovoltaic modules: Stability over 10,000 h, Solar Energy Materials & Solar Cells (2013), 116, 187-196

[68] M. Jørgensen, K. Norrman, F. C. Krebs, Stability/degradation of polymer solar cells, Solar Energy Materials & Solar Cells (2008), 92, 686-714

[69] S.E. Shaheen, C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz & J.C. Hummelen, 2.5% efficient organic plastic solar cells, Appl. Phys. Lett. (2001), 78, 841-843.

[70] S. Chambon, A. Rivaton, J.-L. Gardette & M. Firon, Durability of MDMO-PPV and MDMO-PPV: PCBM blends under illumination in the absence of oxygen, Solar Energy Materials & Solar Cells (2008), 92, 785-792.

[71] S. Chambon, M. Manceau, M. Firon, S. Cros, A. Rivaton & J.-L. Gardette, Photo-oxidation in an $^{18}O_2$ atmosphere: A powerful tool to elucidate the mechanism of UV–visible light oxidation of polymers – Application to the photodegradation of MDMO-PPV, Polymer (2008), 49, 3288-3294.

[72] S. Chambon, A. Rivaton, J.-L. Gardette, M. Firon & L. Lutsen, Aging of a donor conjugated polymer: Photochemical studies of the degradation of poly [2-methoxy-5-(3', 7'-dimethyloctyloxy)-1, 4-phenylenevinylene], Polym. Sci. (2007), Part A: Polym. Chem. 45:317–331.

[73] S. Chambon, A. Rivaton, J.-L. Gardette & M. Firon, Reactive Intermediates in the Initiation Step of the Photo-Oxidation of MDMO-PPV, J. Polym. Sci. (2009), Part A:Polym. Chem., 47, 6044-6052.

[74] A. Rivaton, M. Manceau, S. Chambon, J.-L. Gardette, S. Guillerez & N. Lemaître, Light-induced degradation of the active layer of polymer-based solar cells, Polymer Degradation and Stability (2010), 95,278-284.

[75] M. Manceau, A. Rivaton, J.L. Gardette, S. Guillerez & N. Lemaître, The mechanism of photo-and thermooxidation of poly (3-hexylthiophene)(P3HT) reconsidered, Polym. Degrad. Stab. (2009), 94, 898-907

[76] E. Bundgaard, M.Helgesen, J.E. Carlé, F.C. Krebs & M. Jørgensen, Advanced functional polymers for increasing the stability of organic photovoltaics, Macromol. Chem. Phys. (2013), 214, 1546-1558

[77] H. Hintz, H.-J. Egelhaaf, H. Peisert & T. Chassé, Photo-oxidation and ozonization of poly (3-hexylthiophene) thin films as studied by UV/VIS and photoelectron spectroscopy, Polym. Degrad. Stab. (2010), 95, 818-824.

[78] H. Hintz, H.-J. Egelhaaf, L. Lüer, J. Hauch, H. Peisert & T. Chassé, Photodegradation of P3HT– a systematic study of environmental factors, Chem. Mater. (2011), 23, 145-154.

[79] A. Rivaton, S. Chambon, M. Manceau, & al., Light-induced degradation of the active layer of polymer-based solar cells, Polymer Degradation and Stability (2010), 95, 278-284

[80] M. Manceau, S. Chambon & al., Effects of long-term UV–visible light irradiation in the absence of oxygen on P3HT and P3HT:PCBM blend, Solar Energy Materials & Solar Cells (2010), 94, 1572-1577

[81] M. Manceau, E. Bundgaard, J.E. Carlé, O. Hagemann, M. Helgesen, R. Søndergaard, M. Jørgensen & F.C. Krebs, Photochemical stability of π-conjugated polymers for polymer solar cells: a rule of thumb,J. Mater. Chem. (2011), 21, 4132-4141.

[82] Y. Matsuo, A. Ozu, N. Obata, & al., Deterioration of bulk heterojunction organic photovoltaic devices by a minute amount of oxidized fullerene, Chemical Communications (2012), 48, 3878-3880.

[83] S. Chambon, A. Rivaton, J.-L. Gardette, M. Firon, Photo-and thermal degradation of MDMO-PPV: PCBM blends, Solar Energy Materials and Solar Cells (2007), 5, 394–398.

[84] M.P. De Jong, L.J. Van Ijzendoorn, M.J.A. De Voigt, Stability of the interface between indium-tin-oxide and poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/poly (styrenesulfonate) in polymer light-emitting diodes, Applied Physics Letters (2000), 77, N°14, 2255-2257.

[85] E. Voroshazi, B. Verreet, A. Buri, R. Müller, D. Di Nuzzo & P. Heremans, Influence of cathode oxidation via the hole extraction layer in polymer: fullerene solar cells, Organic Electronics (2011), 12, N°5, 736-744.

[86] E. Voroshazi, B. Verreet, T. Aernouts & P. Heremans, Long-term operational lifetime and degradation analysis of P3HT: PCBM photovoltaic cells, Solar Energy Materials and Solar Cells (2011), 95, N°5, 1303-1307.

[87] K. Norrman, M.V. Madsen, S.A. Gevorgyan, F.C. Krebs, Degradation patterns in water and oxygen of an inverted polymer solar cell, J. Am. Chem. Soc. (2010), 132, N°47, 16883-16892.

[88] F.C. Krebs and K. Norrman, Analysis of the failure mechanism for a stable organic photovoltaic during 10 000 h of testing, Progress in Photovoltaics : Research and Applications (2000), 15, 697-712.

[89] M.T. Loyd, D.C. Olson, P. Lu, & al., Impact of contact evolution on the shelf life of organic solar cells, Journal of Materials Chemistry (2009), 19, N°41, 7638.

[90] K. Feron, T. J. Nagle, L.J. Rozanski, B.B. Gong & C. J. Fell, Spatially resolved photocurrent measurements of organic solar cells: tracking water ingress at edges and pinholes, Solar Energy Materials and Solar Cells (2013), 109, 169-177

[91] B. Paci, A. Generosi, V. Rossi Albertini & al., Time-resolved morphological study of organic thin film solar cells based on calcium/aluminium cathode material, Chemical Physics Letters (2008), 461, N°1-3, 77-81.

[92] K.H. Wong, K. Ananthanarayanan, M.D. Heinemann, & al., Enhanced photocurrent and stability of organic solar cells using solution-based NiO interfacial layer, Solar Energy (2012), 86, 3190-3195.

[93] K. Zilberberg, S. Trost, H. Schmidt, T. Riedl, Solution processed vanadium pentoxide as charge extraction layer for organic solar cells, Advanced Energy Materials (2011), 1, 377-381.

[94] Y. Kanai, T. Matsushima, H. Murata, Improvement of stability for organic solar cells by using molybdenum trioxide buffer layer, Thin Solid Films, (2009), 518, 537-540.

[95] C. Waldauf, M. Morana, P. Denk, P. Schilinsky, K. Coakley, S.A. Choulis, C.J. Brabec, Highly efficient inverted organic photovoltaics using solution based titanium oxide as electron selective contact, Appl. Phys. Lett. (2006), 89, 233517.

[96] F. Yan, J. Noble, J. Peltola, S. Wicks, S. Balasubramanian, Semitransparent OPV modules pass environmental chamber test requirements, Solar Energy Materials & Solar Cells (2013), 114, 214-218.

Chapitre 2 : Le LBIC/LBIV

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que les performances électriques d'une cellule ou d'un module sont données par la caractéristique J(V). Cette caractérisation n'est cependant pas suffisante pour appréhender des dysfonctionnements locaux à l'intérieur d'un générateur photovoltaïque. De nombreux verrous technologiques restent à lever et, en particulier, au niveau de la compréhension des phénomènes physiques qui entrent en jeu lors de la réalisation de cellules grandes surfaces et de modules en ligne de production. C'est pour ces raisons que nous avons développé et mis en œuvre une méthode de caractérisation bien spécifique : le Light Beam Induced Current / Voltage (LBIC/V). Dans ce chapitre, nous allons aborder les différentes techniques de cartographie 2D, présenter le développement du LBIC/V au sein du laboratoire, valider le montage et enfin présenter différentes applications menées sur des dispositifs OPV.

1. Les techniques d'imageries et le LBIC/LBIV

1.1. Le projet IMCELPHOTOR

Dans le cadre du projet IMCELPHOTOR (2009-2012), le centre de recherche CNRS-XLIM, en partenariat avec la société Disasolar, avait pour objectif de définir une architecture de cellule stable compatible avec l'impression jet d'encre et permettant d'atteindre des rendements à l'état de l'art. L'équipe a travaillé sur l'architecture « inversée ». Une fois celle-ci mise au point à l'échelle du laboratoire, Disasolar a développé les procédés permettant d'imprimer une partie des différents matériaux constituant le dispositif OPV et a réalisé des modules de 5 cm X 5 cm. En complément, XLIM devait proposer une solution afin de contrôler l'homogénéité spatiale du fonctionnement des cellules et des modules photovoltaïques souples. L'outil de caractérisation, moyenne et grande surfaces développé et mis en place par XLIM au sein de ce projet, a été un banc de caractérisation LBIV et par la suite LBIC.

1.2. Les techniques d'imagerie appliquées aux dispositifs organiques

Les méthodes résolues spatialement appliquées à l'étude de dispositifs photovoltaïque ne sont pas récentes. Des techniques telles que la microscopie à force atomique en mode conductif (C-AFM) [1,2] et la microscopie optique en champ proche [3] permettent de cartographier différents paramètres au sein d'une cellule solaire avec une très grande résolution. Ces procédés sont adaptés à l'étude de zones de quelques centaines de µm², mais sont moins efficaces et surtout prohibitives en temps lorsqu'il s'agit d'observer des effets qui se produisent sur de grandes échelles. Les techniques d'imagerie telles que la thermographie par verrouillage en fréquence [4], la photo/électroluminescence [5] et la microscopie à induction de courant par faisceau lumineux (LBIC) [6] sont plus appropriées pour analyser les grandes surfaces. Ces techniques sont par ailleurs souvent utilisées de manière complémentaire.

1.2.1. L'électroluminescence et la photoluminescence

Depuis plusieurs années, les méthodes d'imagerie microscopique par électroluminescence (ELI) et par photoluminescence (PLI) ont été adaptées au domaine des panneaux solaires en silicium. Ces techniques permettent d'optimiser les cellules en silicium en cartographiant la répartition inhomogène des longueurs de diffusion et des résistances séries au sein d'un module [7,8]. Ces

paramètres physiques sont des points clés du bon fonctionnement des panneaux photovoltaïques inorganiques et se retrouvent aussi dans le domaine du photovoltaïque organique [5].

- Le principe d'acquisition :

Les dispositifs étudiés (modules ou cellules) sont soumis à une excitation et produisent en réponse un rayonnement électromagnétique plus ou moins intense suivant la zone excitée. Cette réponse est liée aux paramètres physico-chimiques intrinsèques de la couche à l'endroit excité. Une caméra CCD est utilisée pour photographier la réponse de ces zones. Plus précisément :

- Une image par ELI est obtenue en appliquant une polarisation en sens direct en utilisant une source de courant ou de tension au dispositif OPV étudié. Cette excitation conduit à l'injection de porteurs de charge résultant de la circulation d'un courant dans la couche active et provoque, en dehors des zones de défauts, des phénomènes de recombinaisons électron-trou radiatives qui sont enregistrées par la caméra. En outre, l'électroluminescence est l'action réciproque de l'effet photovoltaïque qui aura lieu dans un dispositif. Par conséquent, les mêmes processus physiques qui influencent le rendement photovoltaïque (recombinaisons, effets résistifs, …) sont également impliqués dans les propriétés d'électroluminescence. Il est à noter que le processus d'électroluminescence est celui là même dont les états sont directement impliqués lors d'un mécanisme de recombinaison bimoléculaire des charges dans la couche active.
- Une image par PLI est obtenue en excitant le dispositif avec un rayonnement dont la plage spectrale correspond au maximum d'absorption de la couche active. Il en résulte une absorption de photons et une formation de paires électron-trou importantes au sein de la couche active qui se traduisent, dans les zones où il n'y a pas de transfert de charge, par des relaxations radiatives qui sont enregistrées par la caméra. Ce dispositif nécessite l'utilisation de filtres au niveau de la caméra afin de discriminer le faisceau lumineux d'excitation de la réponse liée à la photoluminescence. Les transferts de charge photo-induit étant très rapide entre les matériaux donneur et accepteur d'électrons (dérivés de fullerènes) au sein des dispositifs OPV [9, 10, 11], les processus d'extinction de fluorescence (quenching) sont fortement présents et influent sur l'intensité globale de photoluminescence et la rendent assez faible.

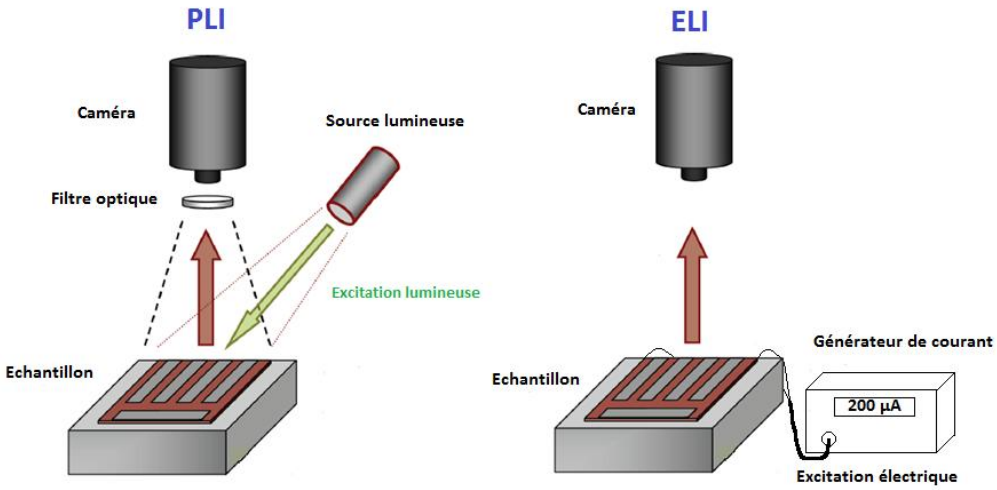


Figure 1.2.1 : Schémas des méthodes d'imagerie microscopique par photoluminescence (PLI) et par électroluminescence (ELI) [12]

L'avantage de l'imagerie par luminescence est la possibilité de discriminer les défauts observés en fonction du mécanisme d'excitation. L'imagerie par PLI, étant basée sur l'absorption par le semi-conducteur et la photoluminescence qui en résulte, permet d'observer les propriétés du semi-conducteur organique seul. En revanche, l'imagerie par ELI est basée sur l'injection de porteurs de charges dans le semi-conducteur organique à partir des électrodes du dispositif OPV. Par conséquent, les informations obtenues par ELI reflètent non seulement les propriétés de la couche active, mais aussi de celles de l'état des électrodes ainsi que celles des interfaces [13,14].

De plus, l'imagerie par luminescence permet d'obtenir l'image complète d'un dispositif rapidement (de l'ordre de la dizaine de millisecondes) et ainsi d'être monté en ligne de production. [5, 15]

1.2.2. Thermographie par verrouillage en fréquence (Lock-in Thermography)

- Le principe d'acquisition :

Les méthodes d'imagerie (ELI) et (PLI) se limitent à la partie visible et proche infrarouge du spectre électromagnétique. Il est possible de récupérer des informations 2D complémentaires sur les dispositifs photovoltaïques en s'intéressant à la partie infrarouge du spectre électromagnétique [5,16]. Ce type d'imagerie est appelé thermographie. Lorsque qu'un courant I traverse une résistance R, une perte de puissance par dissipation thermique (effet Joule) est générée au niveau de la résistance :

$$P = R \times I^2 \quad (1)$$

Cette dissipation thermique peut être détectée par une caméra sensible aux rayonnements infrarouge (IR). Lors de l'excitation électrique du dispositif photovoltaïque, toutes les parties qui subissent une circulation de courant électrique chauffent au-dessus de la température d'équilibre et peuvent être détectées par thermographie. En général, les parties du dispositif qui génèrent de la chaleur sous une excitation électrique sont la couche active, les contacts, les résistances shunts parasites et dans le cas des modules, les interconnections entre les différentes cellules [17].

Naturellement, le courant électrique dans une cellule photovoltaïque en fonctionnement est limité par la résistance ohmique de la couche active. Cela conduit à une variation thermique relativement faible sur l'ensemble du dispositif. Ces dernières peuvent être de l'ordre de quelques mK voir moins suivant les conditions d'excitation [18]. L'introduction d'un générateur de fonction verrouillé en fréquence (Lock-in) et d'un amplificateur au niveau de la thermographie est donc nécessaire. Le couplage de ces deux appareils permet de réduire les composantes de bruit résultant de la mesure et d'augmenter le rapport Signal/Bruit de plusieurs ordres de grandeur [19]. Cela permet ainsi d'atteindre une sensibilité proche de 50 µK.

L'équation (1) assure la détection de toutes les imperfections soumises à des changements de résistivité. Même des défauts mineurs inférieurs à la résolution de la caméra, qui ne peuvent être observés par ELI ou PLI, peuvent dissiper suffisamment pour être détectés par la thermographie lock-in.

On distingue deux types de thermographie qui dépendent du moyen utilisé pour exciter le dispositif photovoltaïque:

- Dark Lock-in Thermography (DLIT) : Dans cette méthode, on excite le dispositif photovoltaïque avec un signal de courant modulé. La fréquence de modulation est régie par le générateur de fonction. Comme pour l'électroluminescence, cette excitation conduit à l'injection de porteurs de charge dans la couche active et à des phénomènes de

recombinaison qui peuvent être radiatifs. Afin de localiser les défauts, le rayonnement thermique résultant est analysé. La densité de courant augmente aux endroits de disfonctionnement du dispositif et ce phénomène se traduit par une élévation locale de la température qui est enregistré par la caméra IR. Un logiciel de retraitement est alors utilisé pour évaluer les images thermiques obtenues et localiser les défauts.

- Illumination Lock-in Thermography (ILIT) : Dans ce cas, on excite le dispositif photovoltaïque avec un faisceau modulé. La fréquence de modulation est toujours régie par le générateur de fonction. Comme pour la photoluminescence, la source utilisée éclaire de façon homogène le dispositif et son spectre présente un maximum d'intensité proche du maximum d'absorption du matériau « accepteur d'électrons » de la couche active. Dans ces conditions les électrons de l'accepteur et aussi, souvent ceux du donneur, passent sur des états excités. Ce processus est suivit très rapidement (de l'ordre de la nanoseconde) par des recombinaisons qui peuvent être radiatives. Tout comme pour le mode DLIT, l'augmentation de la densité de courant localement se traduit par une élévation locale de la température qui est enregistrée par la caméra IR. Le même logiciel de retraitement est alors utilisé pour évaluer les images thermiques obtenues et localiser les défauts.

Bien que l'avantage du mode ILIT soit son excitation sans contact, il a également l'inconvénient de réchauffer l'ensemble du dispositif photovoltaïque de manière inhomogène et en particulier pour des éclairements de fortes intensités. Le rapport Signal/Bruit est alors réduit et il en résulte une baisse significative de la sensibilité de la caméra à la température. En revanche, le mode DLIT permet de se placer à des équivalents de fortes puissances en injectant des courants plus importants sans pour autant réchauffer significativement l'ensemble du dispositif. Ce mode est donc plus sensible aux défauts sous des conditions de haute puissance. Typiquement l'excitation utilisée au niveau du générateur de fonction est une onde de forme rectangulaire en raison de la non-linéarité des caractéristiques I(V) des dispositifs photovoltaïques.

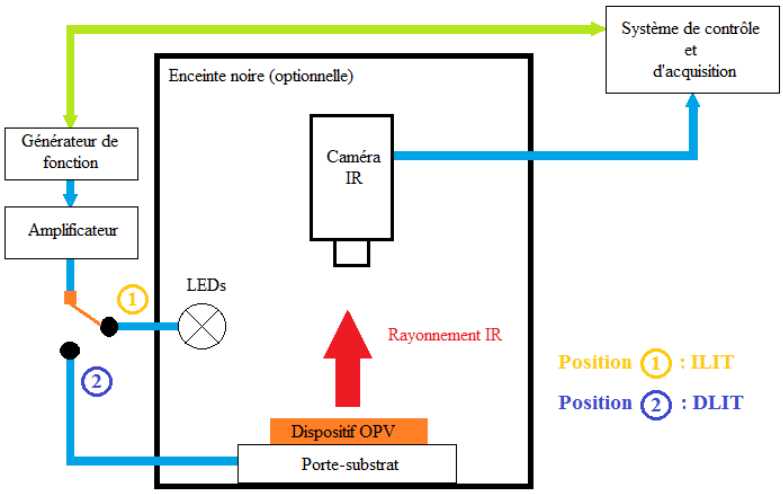


Figure 1.2.2 : Schéma du dispositif de thermographie par verrouillage en fréquence [20]

La figure représente le schéma standard d'un dispositif de thermographie par verrouillage en fréquence. Il se compose d'une caméra sensible à l'infrarouge FPA, un générateur de fonction en tant que générateur de fréquence lock-in, un amplificateur, un système de Leds pour l'excitation optique et un ordinateur de corrélation pour l'analyse des données et le contrôle de la fréquence de verrouillage.

1.2.3. La microscopie de courant/tension induit par faisceau lumineux (LBIC/V)

La microscopie de courant induit par faisceau lumineux (LBIC) est une méthode non destructive qui a été développée dans les années 80 [21-23] afin de valider des dispositifs photovoltaïques inorganiques à base de silicium. Cette technique permet de mesurer le courant photo-généré proche du point de fonctionnement ($I=I_{cc}$, $V=0$) (quand la cellule débite sur une charge nulle) par des surfaces éclairées de quelques micromètres carrés. La mesure est faite en chaque point d'une cellule ou d'un module afin de réaliser une cartographie en fonction de l'intensité du courant mesuré. Il est ainsi possible d'observer des zones produisant des courants de plus faible intensité et comprendre les phénomènes physiques limitant la performance globale du dispositif photovoltaïque. Elle est toujours employée dans le domaine de l'inorganique afin de détecter et localiser la présence de défauts au sein de modules à base de silicium ou de CdTe/CdS [24-26]. Elle permet entre autre d'accéder à des paramètres spécifiques tels que les propriétés électriques des joints de grains dans le silicium polycristallin [21, 27, 28] ou encore l'estimation de la longueur de diffusion des porteurs de charges libres [29]. Des variantes ont par la suite émergé afin d'accéder à certains paramètres locaux tels que les résistances séries et parallèles [30].

La microscopie de tension induite par faisceau lumineux (LBIV) est assez peu répandue. Cette technique permet de mesurer la tension proche du point de fonctionnement ($I=0$, $V=V_{co}$) en chaque point éclairé d'une cellule ou d'un module afin de réaliser une cartographie en fonction de la tension mesurée. Elle est utilisée dans le domaine de l'inorganique en complément du LBIC afin d'accéder à des paramètres complémentaires tels que la répartition du taux de recombinaison à une certaine profondeur dans le volume de la cellule [31,32], à condition que la résistance parallèle de la cellule soit suffisamment élevée.

- Le principe d'acquisition :

Les deux techniques sont très proches du point de vue de l'acquisition. La différence notable se situe au niveau du point de fonctionnement du dispositif sur lequel on se positionne afin d'effectuer la cartographie. Il est nécessaire de tenir compte de l'impédance d'entrée des appareils de mesures afin de savoir vers quel point de fonctionnement nous nous plaçons [31, 33]. Dans le cas du LBIV, il faut un appareil de mesure avec une grande impédance d'entrée alors que dans le cas du LBIC, il est nécessaire d'avoir une impédance d'entrée très faible.

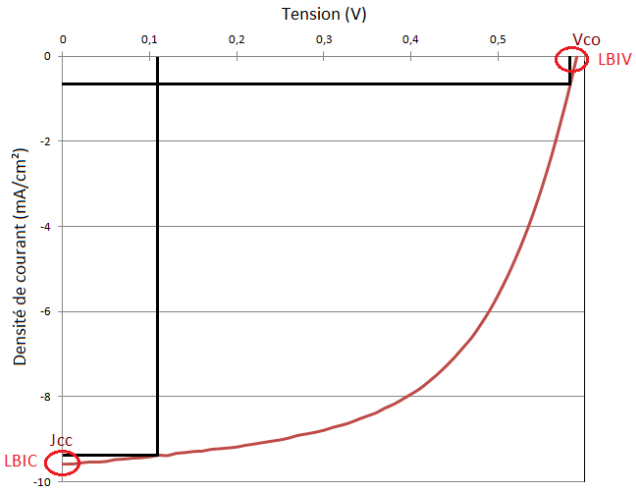


Figure 1.2.3: Points de fonctionnement LBIC et LBIV

L'amplificateur à détection synchrone SR 830 utilisé pour effectuer les mesures a une impédance d'entrée d'10 MΩ. Cet instrument aussi appelé plus communément « lock-in Amplifier » est parfait pour réaliser des mesures LBIV mais pas des mesures LBIC. Il est nécessaire d'intercaler, entre le dispositif étudié et le SR 830, un préamplificateur de courant → tension ayant une impédance d'entrée faible (≈ 1 Ω).

- Pour le LBIC :

Le dispositif photovoltaïque à étudier est disposé sur une platine XY. Un faisceau laser est collimaté, modulé et focalisé afin de l'éclairer localement. La couche active du dispositif absorbe les photons et après dissociation des paires électrons-trous (excitons), les charges sont collectées par les électrodes. Le signal est alors amplifié puis filtré à l'aide d'un amplificateur de courant → tension et envoyé à l'amplificateur à détection synchrone. Ce dernier amplifie (si nécessaire), démodule et filtre le signal avant de transmettre les valeurs de courant mesurées au système d'acquisition.

- Pour le LBIV:

Le dispositif photovoltaïque à étudier est disposé sur une platine XY et le système d'excitation lumineuse est similaire à celui du LBIC. Le signal produit par le dispositif photovoltaïque est directement transmis à l'amplificateur à détection synchrone puis au système d'acquisition.

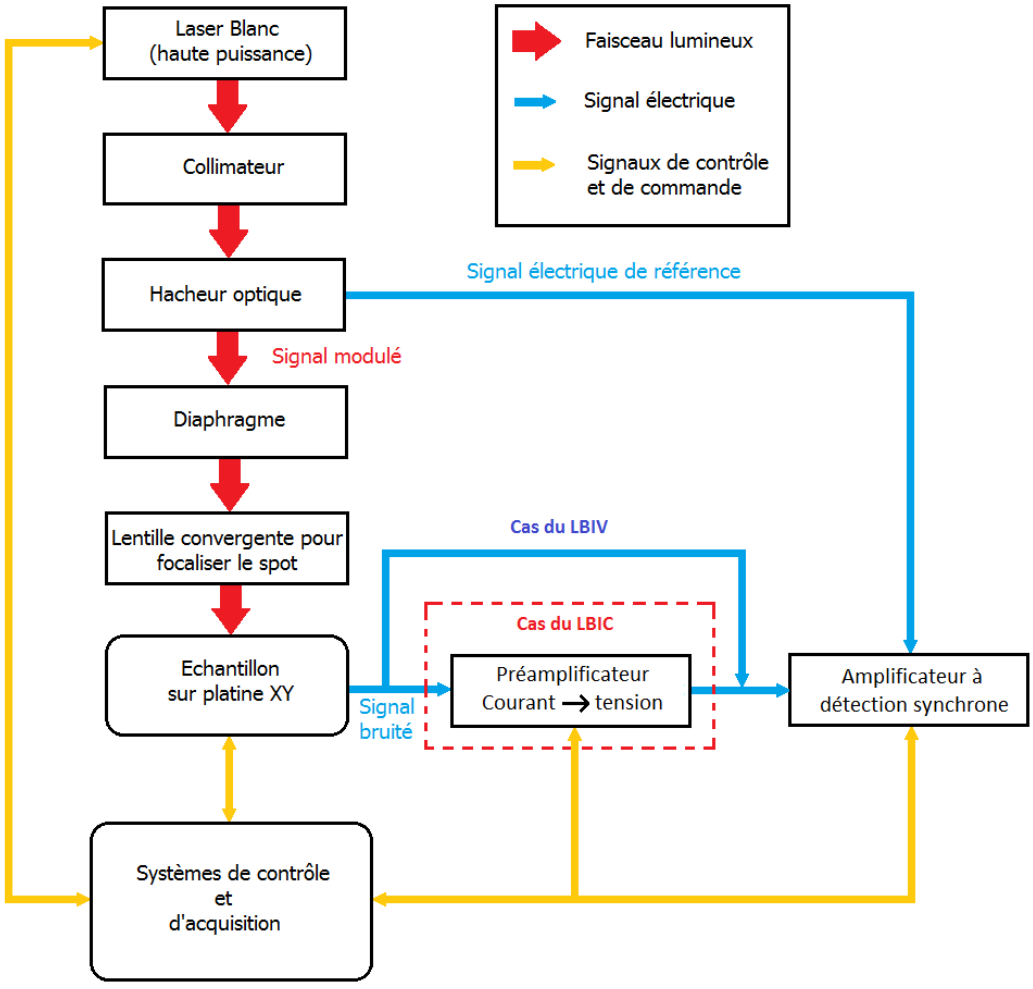


Figure 1.2.4 : Schéma du dispositif de microscopie à induction de courant/tension par faisceau lumineux (LBIC/V) *(retour au 2.2.1)*

Dans les deux cas, le logiciel développé en Labview permet de reconstruire l'image en 2D/3D à partir des données mesurées et de sauvegarder les cartographies obtenues. Nous reviendrons par la suite sur le montage et les différentes possibilités offertes par les logiciels d'acquisition et de retraitements que nous avons élaborés pour le LBIC/V.

1.3. Diverses applications de la méthode de caractérisation par LBIC/LBIV sur l'OPV

Malgré le développement de l'OPV dans les années 2000, cette technique était encore peu utilisée sur les cellules organiques jusqu'en 2010. Cela s'explique en grande partie par le temps d'acquisition nécessaire pour réaliser une cartographie par LBIC. Pour une surface de 10 cm² à imager avec une résolution de 100 µm, on effectue une cartographie de 10^6 points. Avec une vitesse de mesure moyenne de 100 ms par point (temps standard [34]), on atteint un temps d'acquisition de plus de 27 heures. La cartographie LBIC s'effectuant dans la grande majorité des cas sous atmosphère ambiante, il est nécessaire de tester un dispositif OPV stable durant la période d'acquisition. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, de nombreux progrès ont été réalisés au niveau de la stabilité et il a fallu un certain temps avant d'élaborer des dispositifs OPV suffisamment stables pour être cartographiés sous atmosphère ambiante par LBIC.

On note cependant quelques études notables au début des années 2000 sur le MDMO-PPV. Kroon et al. [35] ont effectué des cartographies par LBIC sur des dispositifs basés sur la structure standard suivante : ITO/PEDOT:PSS/MDMO-PPV:PCBM/LiF/Al. Ils ont observé une cartographie uniforme à t_0 d'amplitude moyenne I_0. Après une exposition sous 1 Sun pendant 457 h à 50°C, ils ont obtenu une cartographie nettement moins homogène avec une amplitude moyenne beaucoup plus faible de l'ordre de $\frac{I0}{3}$. Jeranko et al. [36] ont réalisé une étude similaire sur la structure standard : ITO/PEDOT:PSS/MDMO-PPV:PCBM/Al. Ils ont observé qu'au fil du vieillissement du dispositif les cartographies LBIC devenaient de plus en plus inhomogènes et en particulier sur les bords des dispositifs. En outre, l'étude de profils de cartographie LBIC au cours du temps a montré que les surfaces actives des dispositifs étaient devenues très inhomogènes après deux semaines et se répartissaient en îlots après deux mois de stockage dans l'obscurité.

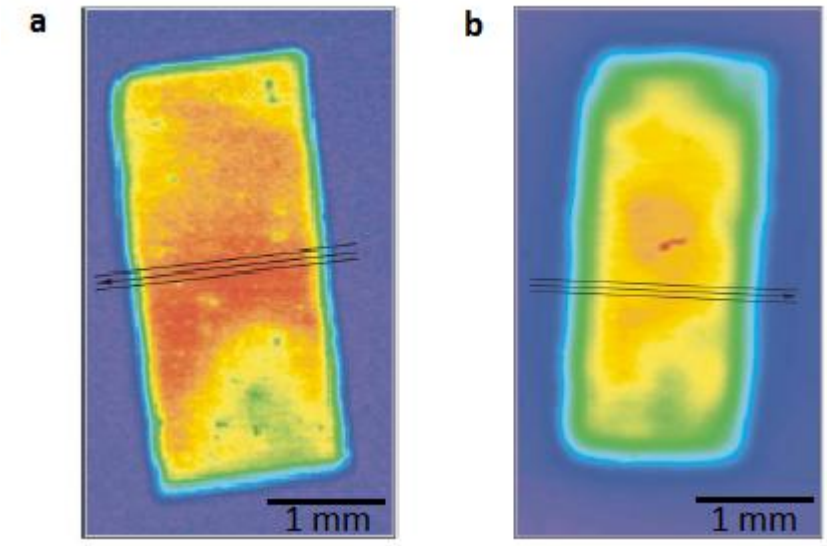


Figure 1.3.1 : Cartographies LBIC d'une cellule à base de MDMO-PPV:PCBM : [36]
a) *Cartographie du dispositif fraichement réalisé*
b) *Cartographie du dispositif après deux semaines de stockage à l'air et dans le noir*

Les auteurs ont conclu que la nature de l'interface polymère/aluminium joue un rôle essentiel dans le transfert d'électrons et de trous. Ils ont proposé un mécanisme de dégradation qui implique la diffusion de gaz ambiant à travers l'électrode en aluminium et par les bords des dispositifs. L'équipe de Krebs [37] a, par la suite, validé ce mécanisme en effectuant des analyses par spectrométrie de masse (TOF-SIMS) sur des dispositifs placés dans différentes conditions environnementales (atmosphère saturée et sans eau/O^2).

En 2010, Lloyd & al. [38] ont étudié par LBIC des dispositifs OPV basés sur la structure inversée suivante : ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS ou sans HTL/Ag. Les dispositifs fraîchement préparés avec et sans HTL ont donné des cartographies uniformes malgré des performances nettement meilleures pour les dispositifs avec PEDOT:PSS. Après 168 h sous une illumination de 100 $mW.cm^{-2}$, les cartographies des dispositifs à base de PEDOT:PSS présentent une distribution non homogène et de même amplitude que celles à t_0 alors que les dispositifs sans HTL présentent des cartographies uniformes avec une amplitude nettement inférieure aux cartographies initiales. La zone active des dispositifs à base de PEDOT:PSS s'est réduite d'environ 30% en raison de la dégradation au niveau des bords et de la formation de zones circulaires autour de défauts initialement présents dans les dispositifs. La surface de ces zones circulaires s'accroit progressivement avec le temps jusqu'à coalescer pour finir par annuler les performances des dispositifs.

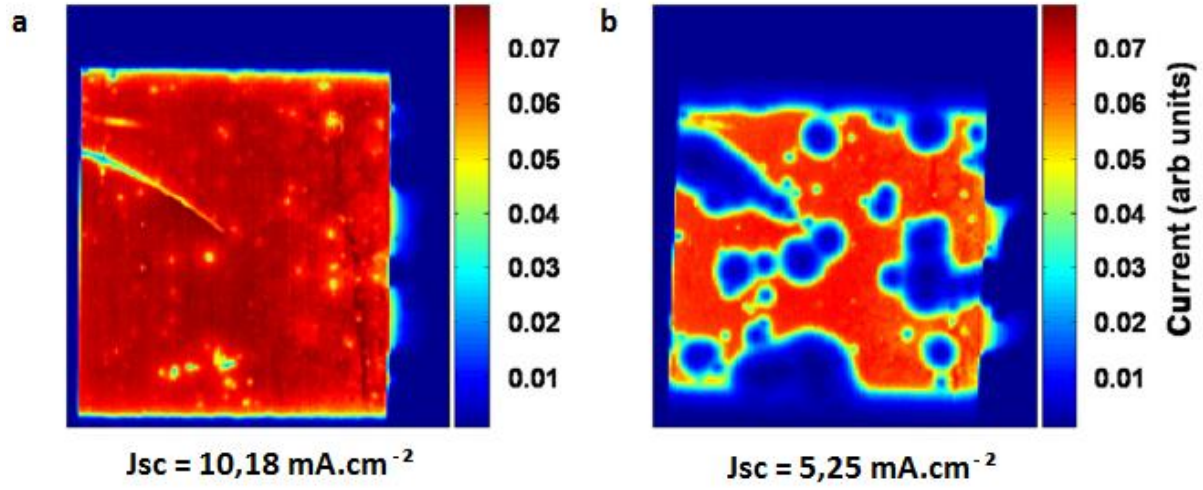


Figure 1.3.2 : Cartographies LBIC d'une cellule inversée avec du PEDOT:PPSS comme HTL [38]
a) *Cartographie de la cellule avant vieillissement*
b) *Cartographie de la cellule après exposition de 168h à 100mW.cm^{-2} sous atmosphère ambiante*

Comme nous l'avons fait remarquer dans le chapitre précédent, le PEDOT:PSS est de nature hygroscopique, ce qui a pour conséquence de favoriser l'infiltration d'eau issue de l'atmosphère ambiante dans le dispositif. Ce phénomène de diffusion a déjà été rencontré dans le domaine des OLEDS par Kim & al [39]. Il provoque une réaction de réduction entre les molécules d'eau et le PEDOT dopé et conduit à un état du PEDOT beaucoup plus résistif [40]. Dans certains cas, le délaminage de l'électrode peut être observé. Au final, la résistance locale augmentant significativement dans ces zones, l'extraction des charges ne peut avoir lieu, ce qui provoque une diminution de la surface active de la cellule [40,41]. Lloyd & al. suggèrent que la réduction de la surface active et l'apparition de zones circulaires observées sur les cartographies effectuées par LBIC sont donc liées à la diffusion des molécules d'eau et d'oxygène à la fois par les bords du dispositif et par les défauts de l'électrode d'argent jusqu'à la couche de PEDOT:PSS.

Yamanari & al. [42] ont également observé ce phénomène en travaillant sur des structures standards avec différentes couches HTL (PEDOT:PSS, MoO_3 et sans HTL). Ils ont constaté la présence de zones circulaires en plus grand nombre dans les dispositifs à base de PEDOT:PSS et une dégradation des performances beaucoup plus rapide que les dispositifs à base de MoO_3 ou sans HTL. L'électrode supérieure étant en aluminium, un phénomène d'oxydation de la cathode entre aussi en compte et progresse simultanément avec la pénétration de l'eau dans la couche de PEDOT:PSS. Ce phénomène se traduit par une accélération de la réduction progressive de la zone active. Les résultats qu'ils ont obtenus suggèrent fortement que le PEDOT:PSS absorbant l'eau de l'air ambiant accélère l'oxydation de la cathode en aluminium et la diminution des performances observées.

En 2011, Seeland & al. [13,14] ont étudié la structure suivante (ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al) par photoluminescence. Ils ont pu observer la formation de zones circulaires similaires au cours du temps sur des dispositifs placés sous atmosphère ambiante et sans encapsulation pendant 160 h. La comparaison des images ELI et PLI des dispositifs stockés sous illumination et dans le noir leur ont permis d'identifier deux phénomènes de dégradation : la photo-oxydation de la couche active d'une part et l'oxydation de la cathode au niveau de l'interface couche active/aluminium d'autre part. Cette étude permet de confirmer en partie les résultats obtenus par LBIC par Yamanari & al.

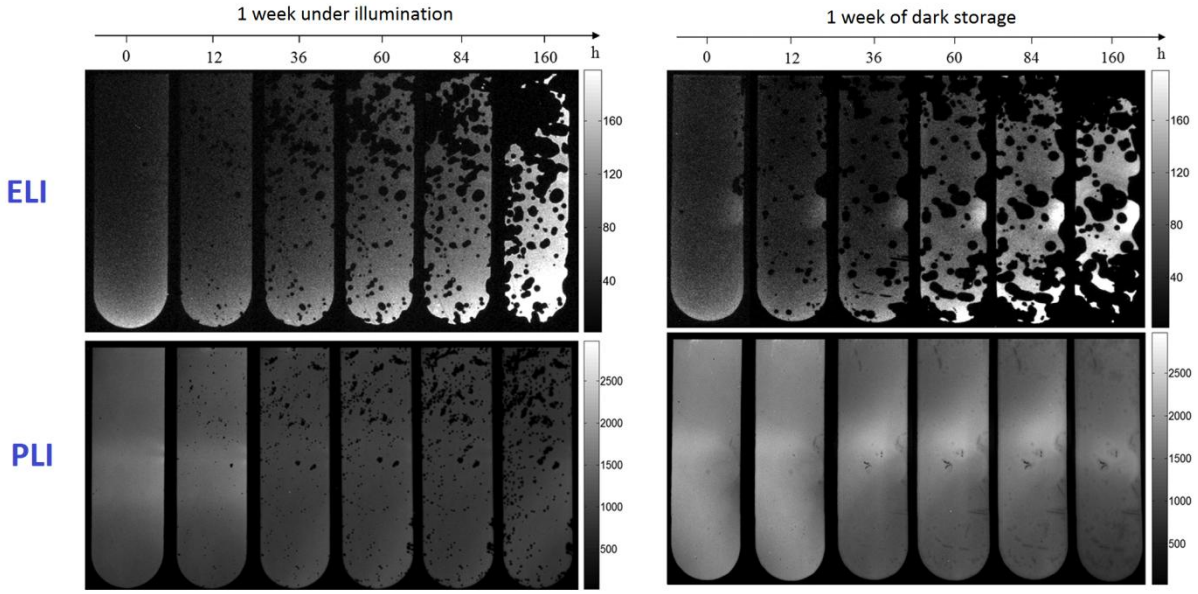


Figure 1.3.3 : Suivi de dégradations d'un dispositif OPV par ELI et par PLI [13]

En 2013, Feron & al. [43] ont suivi la diffusion de l'eau et l'oxydation de l'électrode d'aluminium au sein d'un dispositif standard : ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al. En utilisant un modèle de diffusion adapté au design de leur dispositif, ils ont pu établir que la présence d'une couche de PEDOT:PSS de 35 nm d'épaisseur augmentait la vitesse de diffusion de l'eau dans le dispositif d'un facteur dix.

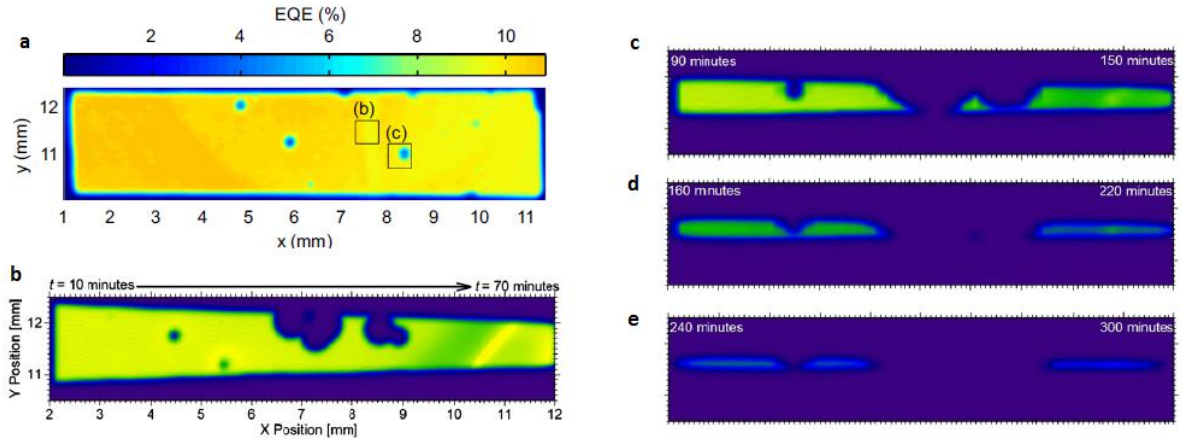


Figure 1.3.4 : Cartographies LBIC réalisées sous atmosphère ambiante de dispositifs standards (ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al) encapsulé et non encapsulé [43] :

***a)** Cartographie d'une cellule encapsulée*

***b)** Cartographie d'une cellule non encapsulée*

***c),d) et e)** Cartographies de la même cellule non encapsulée réalisées avec un intervalle de temps de 20 min entre chaque cartographie*

La figure 1.3.4 issue de l'étude de Feron & al. illustre bien la problématique de cartographier un dispositif instable au cours du temps. L'effet trapézoïdal présent dans la cartographie b) et qui ne se retrouve pas dans la cartographie a) du dispositif encapsulé est caractéristique d'une dégradation survenant au cours de l'acquisition de la cartographie LBIC. Les cartographies c), d), e) réalisées sur la même cellule que la cartographie b) montrent la rapidité de la dégradation et la disparition totale des performances en 5 h sous atmosphère ambiante.

L'encapsulation ayant un rôle primordial dans la commercialisation future de dispositifs OPV, Peters & al. [44] ont cartographié par LBIC des dispositifs à base de PCDTBT encapsulés par deux plaques de verre. Les cartographies LBIC obtenues permettent de montrer l'impact de l'encapsulation sur la sauvegarde des performances photovoltaïques.

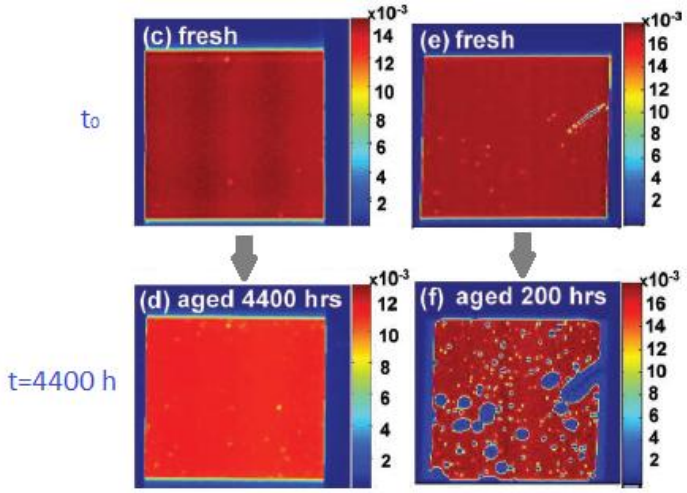


Figure 1.3.5 : Cartographies LBIC de 3,4 x 3,4 mm de deux dispositifs : l'un bien encapsulé (cartographies c et d) et l'autre non (cartographies e et f) [44]

Avec le développement accéléré des procédés de fabrication (jet d'encre, roll-to-roll, …), l'utilisation du LBIC s'est intensifiée ces cinq dernières années. Il est aussi utilisé dans des thématiques autres que le suivi de dégradation :

Krebs et al. [45] utilisent les cartographies LBIC pour valider leurs encres dédiées à l'électrode métallique. Ils comparent l'influence des formulations des encres sur l'intensité des cartographies obtenues. Ils ont par ailleurs observé un phénomène qui serait propre au dépôt par impression roll-to-roll. Le dépôt de la couche active serait inhomogène suivant l'axe parallèle aux rouleaux. Rivière & al. [46] ont étudié un module Konarka de 10x10 cm à base de P3HT:PCBM et ont observé le même phénomène. Le procédé permet d'obtenir des cellules individuellement homogènes en intensité mais de valeurs moyennes totalement différentes d'une cellule à l'autre du même module.

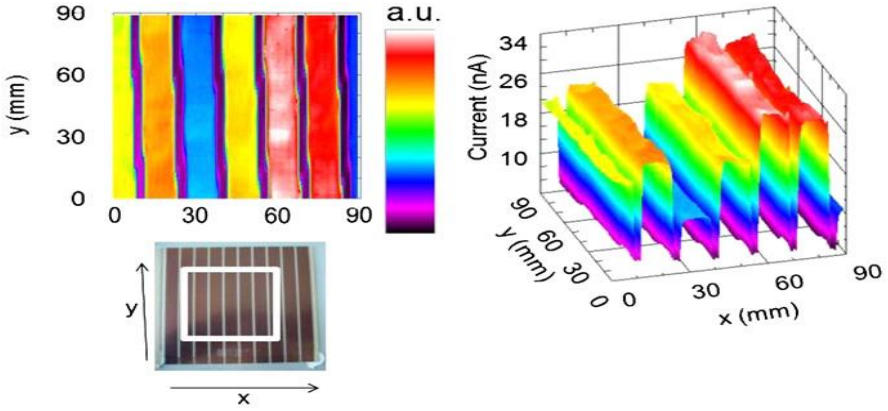
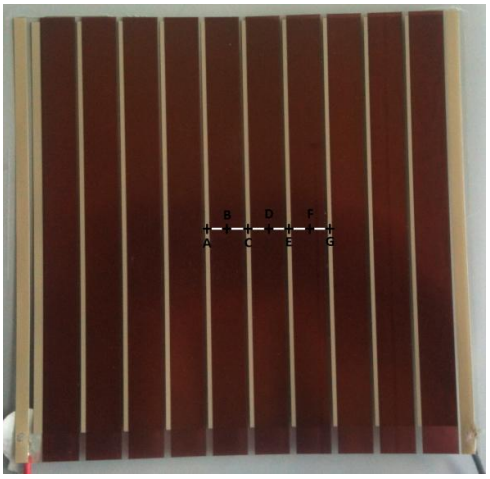


Figure 1.3.6 : Cartographie LBIC d'une portion d'un module Konarka [46]

Après avoir présenté dans cette première partie le principe du LBIC et les différentes applications rencontrées dans la littérature, nous allons aborder le développement du banc LBIC/V au sein du laboratoire.

2. Montage, développement et validation du banc de caractérisations LBIC/V

Le point de départ du développement du LBIC est le laser blanc LEUKOS SP-08-OEM présent au laboratoire à mon arrivée. A l'époque, nous avions fait quelques tests préliminaires afin de vérifier que cette source soit suffisamment puissante afin d'exciter localement un dispositif OPV à base de P3HT:PCBM. Nous avions monté un premier banc de tests comportant une platine linéaire manuelle, une lentille convergente et le laser. Muni d'un module encapsulé Konarka similaire à celui utilisé par Rivière & al. [46], nous avions mesuré le courant photogénéré en différents points du module en focalisant grossièrement le faisceau avec la lentille convergente. Le signal photogénéré était récupéré par un picoampèremètre (Keithley 485).



Points	I obscurité (nA)	I mesuré
A	3,1	30 ± 5 nA
B	3,2	6,4 ± 0,1 µA
C	3,4	12 ± 5 nA
D	3,1	6,2 ± 0,1 µA
E	3,6	6,9 ± 5 nA
F	3,1	6,2 ± 0,1 µA
G	3,9	25 ± 5 nA
Incertitudes sur la mesure	±1 nA	

Figure 2.1 : Module Konarka (KT50 : 17,4× 19,2 cm²) *composé de cellules connectées en série (taille d'une cellule :* 1,25 × 16 cm²) *(retour au 2.3.2)*

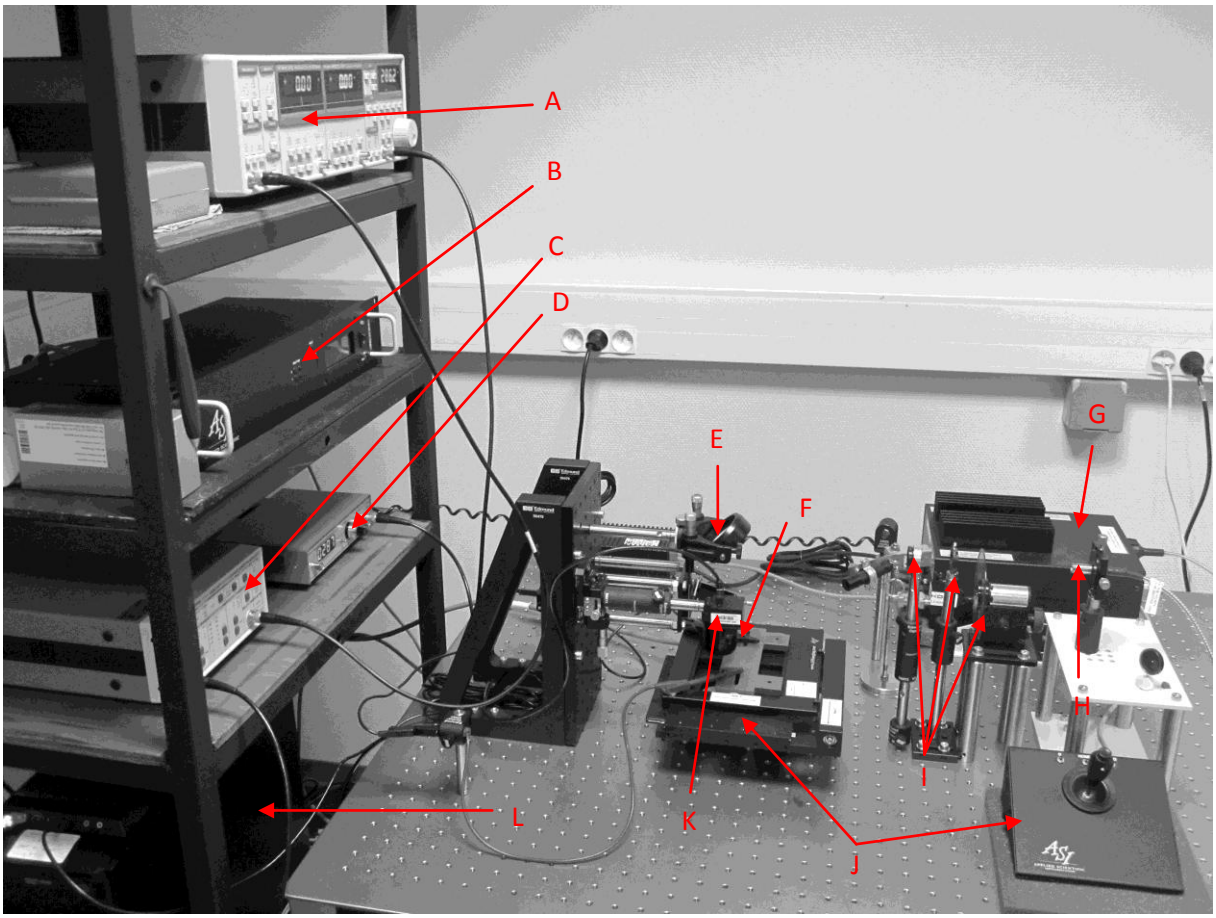
Malgré l'ensemble des pertes dues à un faisceau non collimaté et un système de focalisation basique, nous arrivions à observer des différences notables entre des zones n'étant pas sensées émettre (connectique entre les cellules, …) et les zones générant du courant. Suite à ces premiers résultats, nous avons décidé de développer un banc LBIC automatisé et permettant de caractériser des dispositifs pouvant aller jusqu'à une taille maximale de 10x10 cm.

2.1. Description du dispositif

Le banc de mesure que nous avons développé est constitué de différents éléments :

- Une source (G): le laser blanc qui produit un faisceau lumineux sur une plage de longueur d'onde de 350 à 2000 nm
- Un collimateur (H) permettant de collimater le faisceau sur la plage [350 ,700] nm
- Un filtre IR (H) afin de couper le rayonnement supérieur à 700 nm
- Un hacheur optique (Sr 540) (H) avec contrôleur (D) afin de moduler le faisceau
- Un miroir en zerodur (E) fixé sur une monture rotative afin de dévier le faisceau perpendiculairement
- Un objectif (Reflx Ajustable 25X : Edmund Optics) (F) permettant de focaliser le faisceau sur l'échantillon
- Une platine XY (ASI_MS-2000) (I) avec contrôleur programmable (B) et joystick de positionnement (I) permettant de déplacer l'échantillon sous le faisceau laser
- Un préamplificateur de courant→ tension (SR 570) (C) utilisé uniquement pour le mode LBIC

- Un amplificateur à détection synchrone (SR 830) (A) permettant de démoduler le signal et d'effectuer les mesures de tension.
- Un ordinateur (K) permettant de contrôler l'expérience et de récupérer les données
- L'ensemble de l'expérience est placée sur une table optique anti-vibration (Thorlabs)



LEGENDE		
A : Amplificateur à détection synchrone (SR 830)	B : Contrôleur de la platine XY	C : Préamplificateur de courant→ tension (SR 570)
D : Contrôleur du hacheur (SR 540)	E : Miroir en Zérodur	F : Objectif
G : Laser blanc Leukos fibré	H : Sortie de fibre + Collimateur	I : Hacheur optique, diaphragme, filtre IR (respectivement de droite à gauche)
J : Platine XY (ASI_MS-2000) + Joystick de positionnement	K : Caméra de positionnement	L : Système de contrôle et d'acquisition

Figure 2.1.1 : Photographie du banc de caractérisation LBIC/V

Nous allons présenter plus en détails les éléments importants constituant le dispositif de caractérisation LBIC/V.

2.1.1. Le laser Leukos SP-08-OEM et le système optique

Le laser Leukos est un laser blanc fibré dont le spectre en puissance est donné à la *figure 2.1.2*.

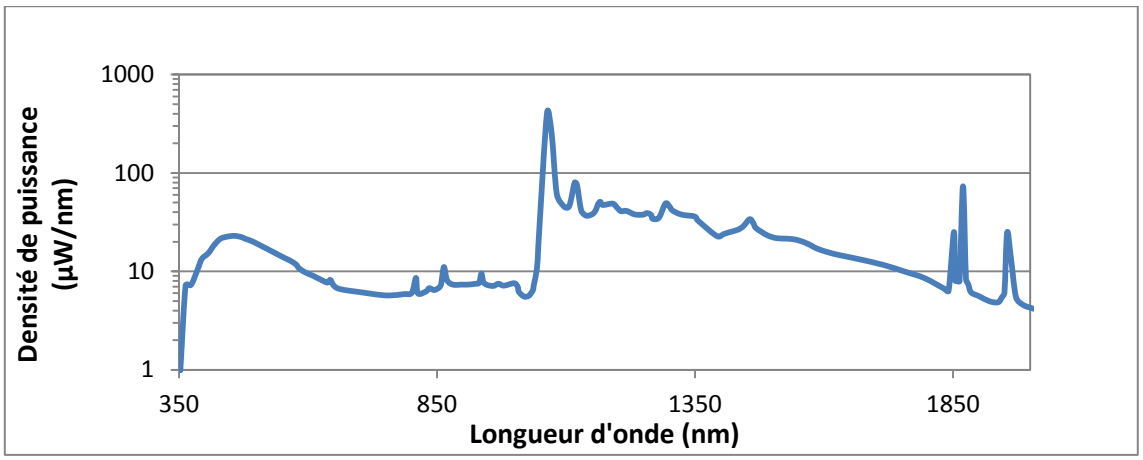


Figure 2.1.2 : Spectre d'émission du laser blanc LEUKOS SP-08-OEM

Ce laser produit un faisceau, à super continuum (350-2000nm) grâce a une fibre à cristal photonique, très divergent en sortie de fibre. Le spot obtenu est de plus d'1 cm de diamètre à une distance de 3 cm en sortie de fibre. Afin de recevoir suffisamment de puissance sur la plage d'absorption du dispositif photovoltaïque à étudier, nous avons placé en sortie de fibre, un collimateur permettant de récupérer un faisceau parallèle sur la plage de longueur d'onde du visible.

De manière à assurer une mesure dans une zone de bruit minimal, on vient moduler le faisceau avec le hacheur optique pour effectuer la mesure de courant/tension sur une fréquence donnée. Ainsi le dispositif photovoltaïque est alimenté non plus en continu mais via une fréquence de modulation.

Le faisceau modulé traverse un diaphragme qui nous permet de contrôler la puissance puis un filtre IR. Ce dernier permet de retirer totalement la plage de longueur d'onde située au dessus de 700 nm qui ne contribue pas à la photo-excitation du dispositif.

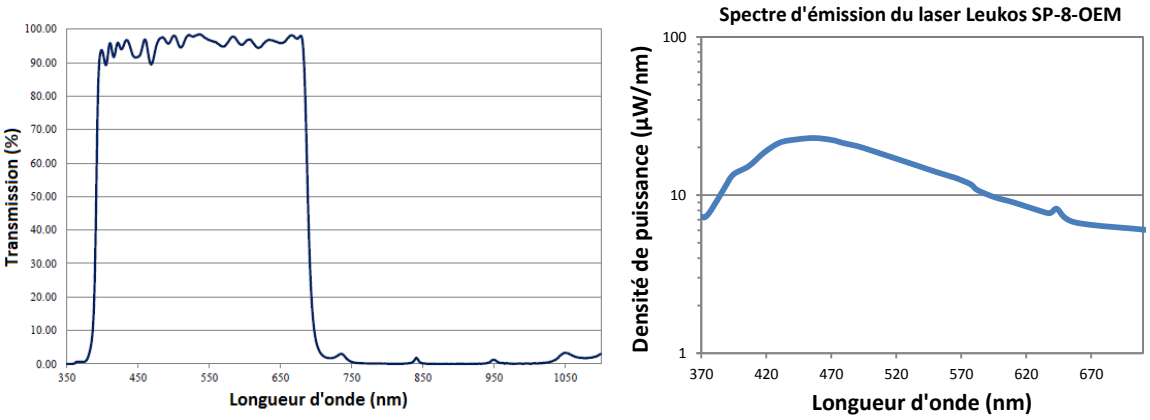


Figure 2.1.3 : Spectre de transmission du filtre IR (à gauche) et spectre du faisceau après le passage à travers le filtre

Le faisceau est ensuite dévié à 90° par le miroir et passe par l'objectif afin d'être focalisé sur le dispositif placé sur la platine XY.

2.1.2. Le contrôle de déplacement

La platine XY (ASI_MS-2000) est équipée d'un contrôleur et d'un joystick de positionnement. Le contrôleur est programmable et permet de piloter la platine à distance. Le joystick quant à lui permet d'effectuer un positionnement manuel, de définir le zéro de la platine et de réaliser quelques fonctions de base telles que le retour automatique au point d'origine sélectionné préalablement. Toutes les fonctions réalisées par le joystick sont évidemment possibles en programmant le contrôleur.

Cette platine possède une résolution spatiale de 0,022 µm et une répétabilité moyenne de repositionnement inférieure à 0,7 µm. La longueur de course maximale sur chacun des axes est de 10 cm. Comme nous le verrons dans le paragraphe sur le logiciel d'acquisition, l'utilisateur a la possibilité de choisir le pas de déplacement qu'il souhaite en micromètres tant que le trajet parcouru suivant un axe est un multiple du pas. Dans le cas contraire, une erreur lui sera retournée et l'acquisition n'aura pas lieu. Les pas typiquement utilisés en X et en Y pour les cartographies qui suivront seront de 100 et 200 µm.

2.1.3. Amplification et filtrage (cas du LBIC)

Comme nous l'avons signalé précédemment, nous utilisons un préamplificateur de courant-tension (SR 570) dans le cas d'une caractérisation par LBIC. Le signal mesuré est très faible en raison de la taille du spot et de la surface de la cellule. Le préamplificateur nous permet d'amplifier et de filtrer le signal tout en nous plaçant près du point de fonctionnement (I=Icc, V=0) du dispositif photovoltaïque étudié. Le préamplificateur SR 570 est composé de 4 étapes de traitement comme nous le montre le schéma bloc suivant :

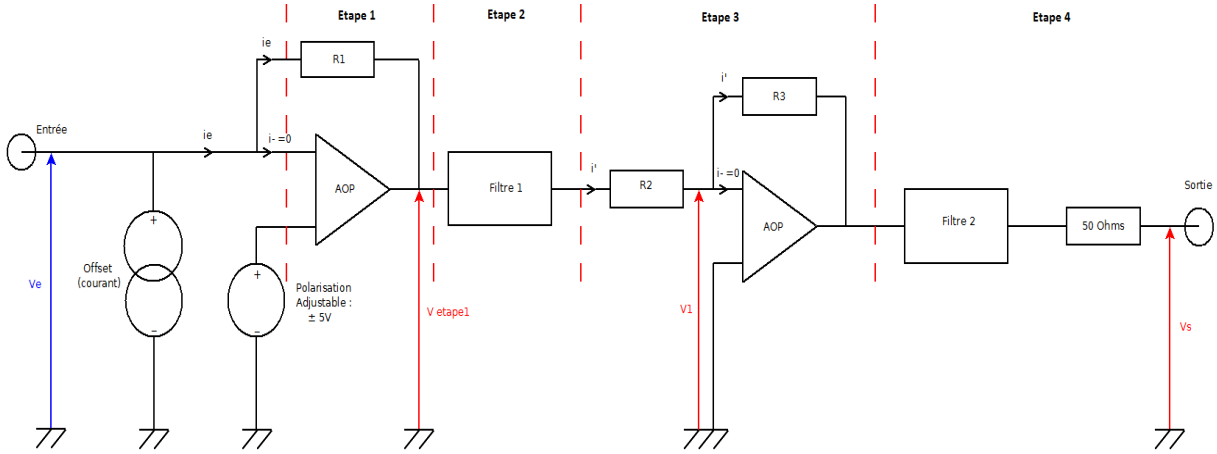


Figure 2.1.4 : Schéma Bloc du préamplificateur SR 570

L'étape 1 correspond à la conversion du courant en tension à l'aide d'un montage transimpédance (Résistance en parallèle avec un amplificateur opérationnel). L'AOP seul (en boucle ouverte) est régi par l'équation suivante :

$$V_{etape1} = G \times (V_{e+} - V_{e-}) = - G \times V_e \quad (1)$$

Où G est le gain de l'AOP et $(V_{e+} - V_{e-})$ est la tension d'entrée différentielle. Comme l'impédance d'entrée d'un AOP est quasi-infinie, il n'y pas de courant qui s'écoule dans l'entrée inverseuse ($i_{e-} = 0$) et on peut écrire :

$$V_{etape1} - V_e = - R_1 \times i_e \quad (2)$$

En exprimant V_e à partir de (1) ⇒ V_{etape1} x $(1 + \frac{1}{G})$ = -R_1 x i_e , on obtient la transimpédance :

$$\frac{\text{Vetape1}}{\text{ie}} = \frac{-R1}{(1+\frac{1}{G})} \text{ (3)}$$

L'impédance d'entrée Z_e définie par $Z_e = \frac{\text{Ve}}{\text{ie}}$ peut alors s'exprimer sous la forme :

$$\frac{-\text{G.Ve}}{\text{ie}} = \frac{-R1}{(1+\frac{1}{G})} \Rightarrow \text{-G x } Z_e = \frac{-R1}{(1+\frac{1}{G})} \Rightarrow Z_e = \frac{R1}{(G+1)} \text{ (4)}$$

Or $\frac{1}{G}$ >> 1, d'où $\frac{\text{Vetape1}}{\text{ie}} \approx -\text{R}_1$. La transimpédance est asservie et ne dépend que de R1 et pas des caractéristiques de l'AOP. D'autre part l'impédance d'entrée Z_e tend vers 0. Le signal n'est pas affecté par des éléments parasites sur l'entrée et le préamplificateur n'influe donc pas sur le point de fonctionnement du dispositif photovoltaïque étudié.

Les étapes 2 et 4 permettent d'appliquer différents filtrages au signal afin de minimiser les effets de bruits ou d'augmenter la réponse sur une plage de fréquence. Dans notre cas, nous utiliserons uniquement le mode « Low noise » qui permet de diminuer l'amplitude du bruit de Johnson créée par la résistance de rétroaction R_1. Ce bruit est par définition généré par l'agitation thermique des porteurs de charges dans une résistance électrique en équilibre thermique. Ce phénomène existe indépendamment de toute tension appliquée et peu s'exprimer par la relation de Nyquist :

$$\overline{V^2} = 4.k_B.T.R.\Delta f \text{ (5)}$$

où $\overline{V^2}$ est la variance de la tension aux bornes de la résistance, k_B est la constante de Boltzmann, T est la température absolue de la résistance exprimée en Kelvin, R est la résistance exprimée en ohms, et Δf est la bande passante considérée.

L'étape 3 permet d'amplifier la tension obtenue après la conversion à l'aide d'un montage inverseur. On peut relier V_s et V_e et déterminer l'expression du gain du préamplificateur SR 570 :

On a $V_{etape1} = -R_1 \times i_e$ (6)et $(V_{etape1} - V_1) = R_2 \times i'$ or $V_1 = 0$ d'où $V_{etape1} = R_2 \times i'$. (7)

En combinant (6) et (7), on peut exprimer $i' = \frac{-R1}{R2} \times i_e$ (8)

Comme l'impédance d'entrée d'un AOP est quasi-infinie, il n'y pas de courant qui s'écoule dans l'entrée inverseuse du second AOP. On peut donc écrire :

$$(V_1 - V_s) = R_3 \times i' \text{ or } V_1 = 0 \text{ d'où } V_s = -R_3 \times i'. \text{ (9)}$$

En remplaçant i' par (8) dans (9), on obtient au final :

$$V_s = \frac{R3\,.\,R1}{R2} \times i_e \text{ (10)}$$

Au final, le comportement du préamplificateur peut s'exprimer sous la forme $V_s = G \times i_e$ avec $G = \frac{R3\,.\,R1}{R2}$. En pratique, on parle de la sensibilité du préamplificateur qui est définie par l'inverse du gain et qui s'exprime en $A.V^{-1}$. Dans notre cas, on utilise une sensibilité de 500 $\mu A.V^{-1}$. Pour des courants de l'ordre de 50 nA, on récupère un signal de l'ordre de 100 µV tout à fait détectable par la détection synchrone.

L'utilisation du préamplificateur SR 570 nécessite cependant certaines contraintes. Il est nécessaire d'allumer et de laisser chauffer le préamplificateur pendant une heure avant utilisation et de le connecter avec un câble coaxial le plus cours possible afin de minimiser la présence de bruits qui pourraient noyer le signal.

2.1.4. La détection synchrone

Développée dans les années 1960, la détection synchrone est une technique de traitement du signal permettant d'extraire des signaux de faible amplitude noyés dans du bruit [47- 49]. L'amplitude du bruit est généralement de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle du signal à mesurer. Cependant, le bruit se distingue du signal par sa bande de fréquence large et sa distribution de phase aléatoire.

. Le principe d'acquisition :

De manière à assurer une mesure dans une zone de bruit minimal, on module le faisceau lumineux à l'aide du hacheur optique SR 540 à une fréquence fixe que l'on définit au niveau de son contrôleur. Ce dernier est connecté à la détection synchrone et lui fournit la fréquence de la modulation comme fréquence de référence [47- 50]. Le dispositif photovoltaïque en cours de test est sollicité à cette fréquence par le faisceau modulé et produit une réponse alternative qui est récupérée par l'amplificateur à détection synchrone.

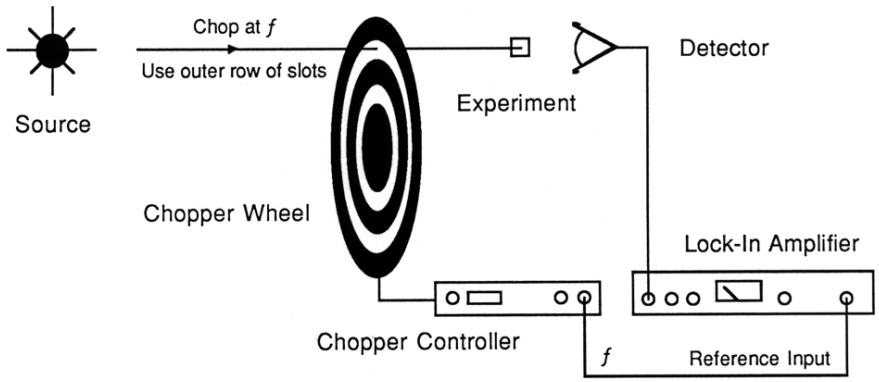


Figure 2.1.5 : Principe de la détection synchrone [51]

Cet appareil effectue alors trois étapes successives sur la réponse mesurée :

- Amplification sélective du signal avec un gain G_d : réduction à la bande de fréquence utile occupée par la modulation et forte atténuation du bruit hors bande.
- Démodulation en multipliant par le signal de référence.
- Filtrage à l'aide d'un filtre passe-bas : récupération des signaux avec une bande passante d'autant plus étroite que la constante de temps du filtre est grande.

Dans la pratique, si on considère un signal de la forme : V_{signal} (t) = V_{signal} sin (ω_{signal} t + θ_{signal}) et un signal de référence de la forme : V_{ref} (t) = V_{ref} sin (ω_{ref} t + θ_{ref}), la multiplication de ces deux signaux après l'amplification nous donne :

V_{multi} (t) = G_d x V_{signal} (t) x V_{ref} (t) = = G_d x V_{signal} sin (ω_{signal} t + θ_{signal}) x V_{ref} sin (ω_{ref} t + θ_{ref}) (11)

Compte tenu de l'identité trigonométrique : $\sin(a)\sin(b) = \frac{1}{2}(\cos(a-b) - \cos(a+b))$

$$\Rightarrow V_{multi}(t) = \left(\frac{G_d \times V_{signal} \times V_{ref}}{2}\right) \times [\cos((\omega_{signal} - \omega_{ref})t + \theta_{signal} - \theta_{ref}) - \cos((\omega_{signal} + \omega_{ref})t + \theta_{signal} + \theta_{ref})] \quad (12)$$

Comme la fréquence de référence est calée sur celle du signal (produit par le hacheur) : $\omega_{signal} = \omega_{ref}$ et $V_{multi}(t) = \left(\frac{G_d \times V_{signal} \times V_{ref}}{2}\right) \times [\cos(\theta_{signal} - \theta_{ref}) - \cos((2\omega_{ref})t + \theta_{signal} + \theta_{ref})]$

Le signal est ensuite filtré par un filtre passe-bas pour ne garder que la composante « continue » du comportement du dispositif photovoltaïque :

$$V_{multi}(t) = \left(\frac{G_d \times V_{signal} \times V_{ref}}{2}\right) \times \cos(\Theta) \text{ où } \Theta = (\theta_{signal} - \theta_{ref}) \quad (13)$$

Remarque : L'amplificateur à détection synchrone est équipé d'un verrouillage de phase (PPL) lui permettant de se verrouiller sur la phase du signal de référence et de maintenir $\cos(\Theta)$ constant dans le temps.

Le SR 830 est un « dual-phase lock-in ». C'est-à-dire qu'il est équipé de deux détecteurs de phase indépendants. Cette caractéristique lui permet d'une part d'effectuer la multiplication du signal par le signal de référence et d'autre part d'effectuer la multiplication du signal par le signal de référence déphasé de $\frac{\pi}{2}$: V_{ref2} (t) = V_{ref} sin (ω_{ref} t + $\theta_{ref} + \frac{\pi}{2}$). On obtient alors deux signaux X et Y respectivement proportionnels à $\cos(\Theta)$ et $\sin(\Theta)$:

$$\left.\begin{aligned} V_{multi1}(t) &= \left(\frac{G_d \times V_{signal} \times V_{ref}}{2}\right) \times \cos(\Theta) \Rightarrow X = V_{signal} \times \cos(\Theta) \\ V_{multi2}(t) &= \left(\frac{G_d \times V_{signal} \times V_{ref}}{2}\right) \times \sin(\Theta) \Rightarrow Y = V_{signal} \times \sin(\Theta) \end{aligned}\right\} \text{ où } \Theta = (\theta_{signal} - \theta_{ref}) \quad (14)$$

Ces deux quantités permettent de représenter le signal mesuré comme un vecteur (X,Y) par rapport au signal de référence. En calculant la norme R de ce vecteur, on accède directement à l'amplitude du signal que nous voulons mesurer :

$$R = \sqrt{X^2 + Y^2} = V_{signal} \quad (15)$$

On peut accéder à Θ à partir de X et Y :

$$\Theta = \tan^{-1}\left(\frac{Y}{X}\right) \quad (16)$$

Dans la pratique, le SR830 nous permet d'accéder aux couples (X,Y) et (R, Θ). Pour réaliser les cartographies LBIC et LBIV, nous relevons les valeurs de R pour chaque point cartographier.

La *figure 2.1.6* permet de résumer les différentes étapes de traitement subis par le signal au niveau du SR 830 avant d'être transmis au système d'acquisition.

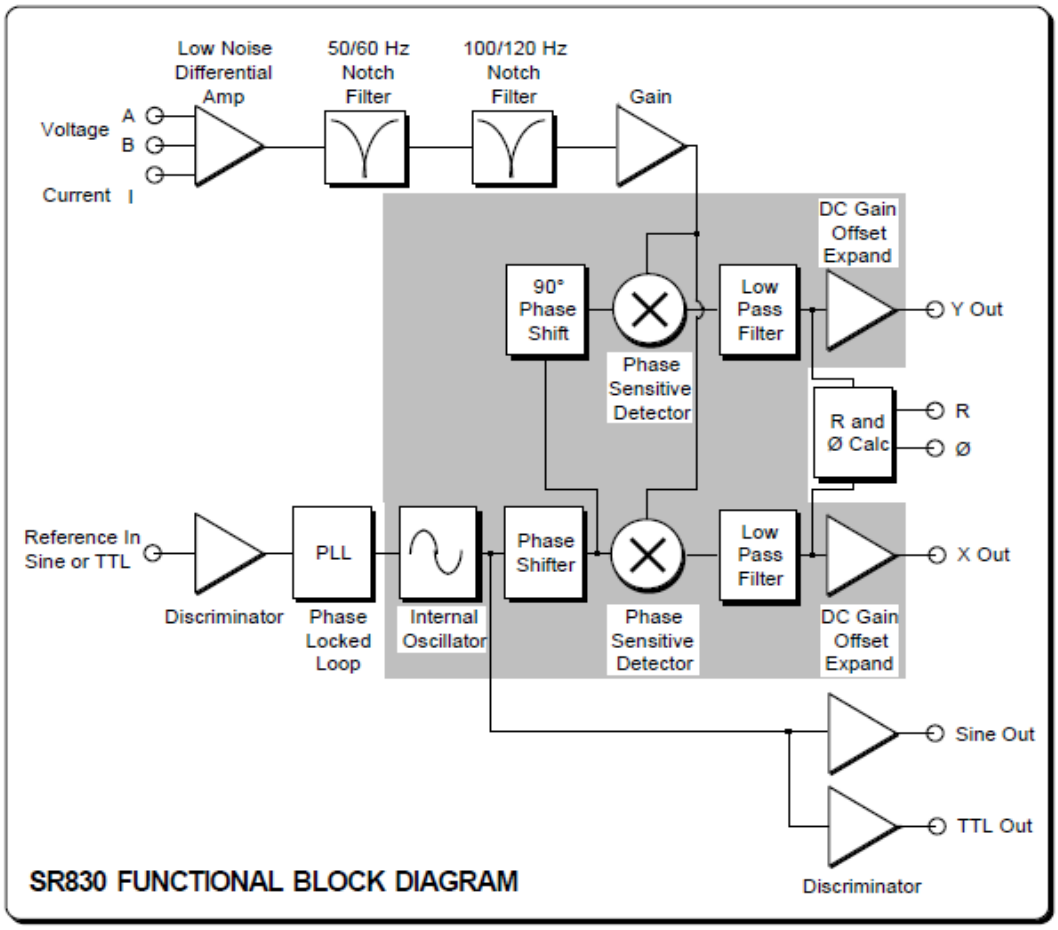


Figure 2.1.6 : Diagramme fonctionnel de l'amplificateur à détection synchrone SR 830 [52]

2.2. Elaboration des logiciels d'acquisition LBIC/V et de retraitement de données

Le pilotage et le retraitement des données ont nécessité un travail important en termes de programmation. Nous avons sélectionné la plate forme de conception Labview pour développer nos logiciels. Par sa conception, Labview est dédié au contrôle d'instruments de mesures et à l'automatisme industriel, ce qui le rend totalement adapté à nos besoins. Dans les paragraphes suivants, nous allons présenter les principales fonctionnalités des logiciels que nous avons développés.

2.2.1.Pilotage et logiciels d'acquisition

Comme le montre la figure 1.2.4 (lien), l'automatisation du banc LBIC/LBIV nécessite le pilotage de différents instruments : la platine de déplacement XY, le préamplificateur SR570, le laser Leukos et l'amplificateur à détection synchrone SR 830. Les trois premiers appareils sont connectés via des connectiques séries RS232 à l'ordinateur tandis que le SR830 est connecté via une connectique GPIB. Le hacheur optique ne possédant pas de connectique, il est nécessaire de régler manuellement la fréquence de modulation. A cela, nous avons ajouté une caméra USB pour permettre à l'utilisateur de sélectionner avec précision le point de départ de sa cartographie.

Seul le SR830 possédait un driver labview qui permettait une programmation directe de l'instrument. Sous labview, les drivers d'instruments sont appelés « Vi » pour virtual instrument. Les quatre autres appareils ont nécessité le développement de Vi adaptés à nos besoins. A l'heure actuelle, chaque instrument peut donc être utilisé seul et pour des applications autres que le LBIC/V.

Afin de hiérarchiser et réaliser les différentes étapes de pilotage, nous avons réalisé trois logiciels :

- Un logiciel dédié à l'acquisition par LBIC : il permet de régler les paramètres d'entrée des instruments en charge de la cartographie, de la suivre en tant réel et de stocker les données.
- Un logiciel dédié à l'acquisition par LBIV : ce logiciel est similaire au précédent à la différence près qu'il ne nécessite pas de contrôler le préampli SR570 vu que ce dernier n'intervient pas dans la chaîne de mesure LBIV.
- Un logiciel permettant de réaliser successivement une cartographie LBIC puis LBIV : une fenêtre s'ouvre entre les deux cartographies demandant à l'utilisateur de modifier les branchements (déconnection du SR570) afin de se positionner en mode LBIV. Une fois cette étape réalisée, la cartographie LBIV se lance avec les mêmes paramètres de balayage fixés par l'utilisateur que pour la cartographie LBIC.

Les logiciels d'acquisition LBIC et LBIV étant quasi-similaire, nous allons seulement décrire les fonctionnalités du premier. Le logiciel offre la possibilité de :

- Sélectionner les ports de communications entre les instruments de mesures et l'ordinateur: Les ports sont préalablement définis. En cas de modifications des branchements, l'utilisateur peut tout de même réaliser des cartographies en sélectionnant les ports de communication appropriés.
- Rentrer les options de balayage :

    - Le mode de balayage : « horizontal ou vertical » (confère *figure 2.2.1)*. Cette option n'influence pas les cartographies des dispositifs encapsulés mais elle est cependant très utile lors de la cartographie d'un dispositif non encapsulé ayant par exemple une longueur nettement supérieure à la largeur. La durée de la cartographie est réduite significativement car on perd moins de temps avec le changement de direction en fin de course. On est alors moins sensible à la dégradation du dispositif pendant l'acquisition.

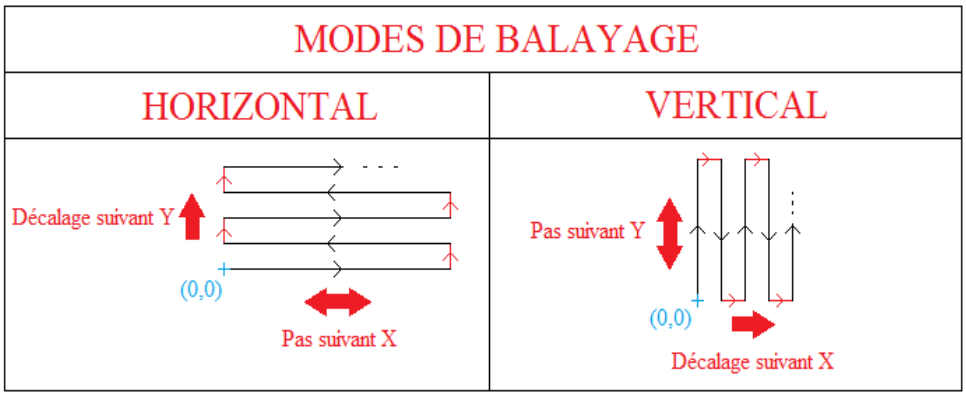


Figure 2.2.1: Mode de balayage de la platine XY

- La sélection du point de départ : Cette manœuvre peut être réalisée de 3 manières différentes suivant le choix de l'utilisateur. Il peut rentrer directement les coordonnées (X_0,Y_0), se positionner à vue avec le joystick ou encore sélectionner le positionnement avec la caméra.
- La sélection du point d'arrivée par ses coordonnées (X_A,Y_A) : Ces coordonnées sont évidemment relatives au point de départ sélectionné.
- Le pas suivant les directions X et Y: L'utilisateur peut sélectionner un pas différent pour chacun des axes tant que les conditions suivantes sont respectées : (Y_A - Y_0) est un multiple de « Pas Y » et (X_A - X_0) est un multiple de « Pas X ». Si ces conditions ne sont pas respectées, la cartographie n'aura pas lieu lorsque l'utilisateur tentera de la lancer et un message d'erreur lui sera envoyé.

- Modifier les paramètres par défaut du préamplificateur SR570 et/ou du SR 830.
- Sélectionner le répertoire de sauvegarde où seront stockées les données.
- Sélectionner les options possibles après acquisition telles que se repositionner au point d'origine ou éteindre le laser.
- Lancer l'acquisition et suivre en temps réel le déplacement de la platine et la construction de la cartographie.
- Afficher, une fois l'acquisition terminée, la cartographie obtenue en 2D et 3D.
- Afficher les paramètres de balayages utilisés après acquisition ainsi que des paramètres complémentaires tels que le gain utilisé pour le préamplificateur SR 570 et le temps d'acquisition.

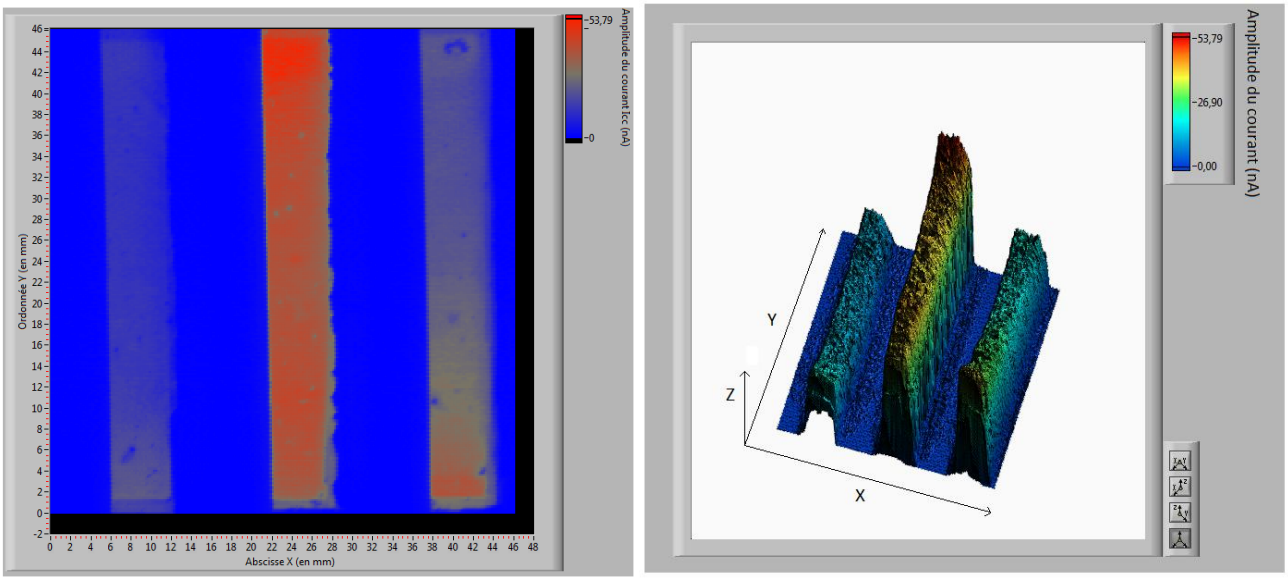


Figure 2.2.2 : Exemple de cartographies 2D/3D obtenues par LBIC sur un module OPV comportant trois cellules solaires (X et Y en mm et Z en nA)

Le logiciel sauvegarde en temps réel les données mesurées. En cas d'arrêt inopiné de l'acquisition (coupure d'électricité, erreur de manip, …), le logiciel de retraitement permet de reconstruire l'image en mettant à zéro tous les points de la cartographie n'ayant pu être mesuré. L'image peut être recoupée et ainsi exploitée. Le programme crée 5 fichiers différents en sortie avec le formatage suivant:

- «Courant I_heure_date.txt» : stocke le courant photogénéré sous forme d'une seule colonne.
- «Paramètres balayage_heure_date .txt» : stocke les paramètres nécessaires à la reconstruction de l'image pour le logiciel d'affichage « Cartographie LBIC.exe ».
- «Infos cartographies_heure date.txt» : stocke les paramètres de la cartographie afin que l'utilisateur puisse les exploiter par la suite.
- «Abscisses X_heure_date.txt» : stocke les abscisses X de chaque point où a été effectuée une mesure. Ce fichier est utilisé pour reconstruire l'image lorsque l'on veut qu'elle soit compatible avec Gwyddion.
- «Ordonnées Y_heure_date.txt» : stocke les abscisses X de chaque point où a été effectuée une mesure. Ce fichier est utilisé pour reconstruire l'image lorsque l'on veut qu'elle soit compatible avec Gwyddion.

Des exemples du contenu des fichiers sont fournis dans le protocole d'utilisation en annexe (ANNEXE 1). La *figure 2.2.3* permet de visualiser les différentes actions réalisées par le logiciel lors de son lancement par l'utilisateur.

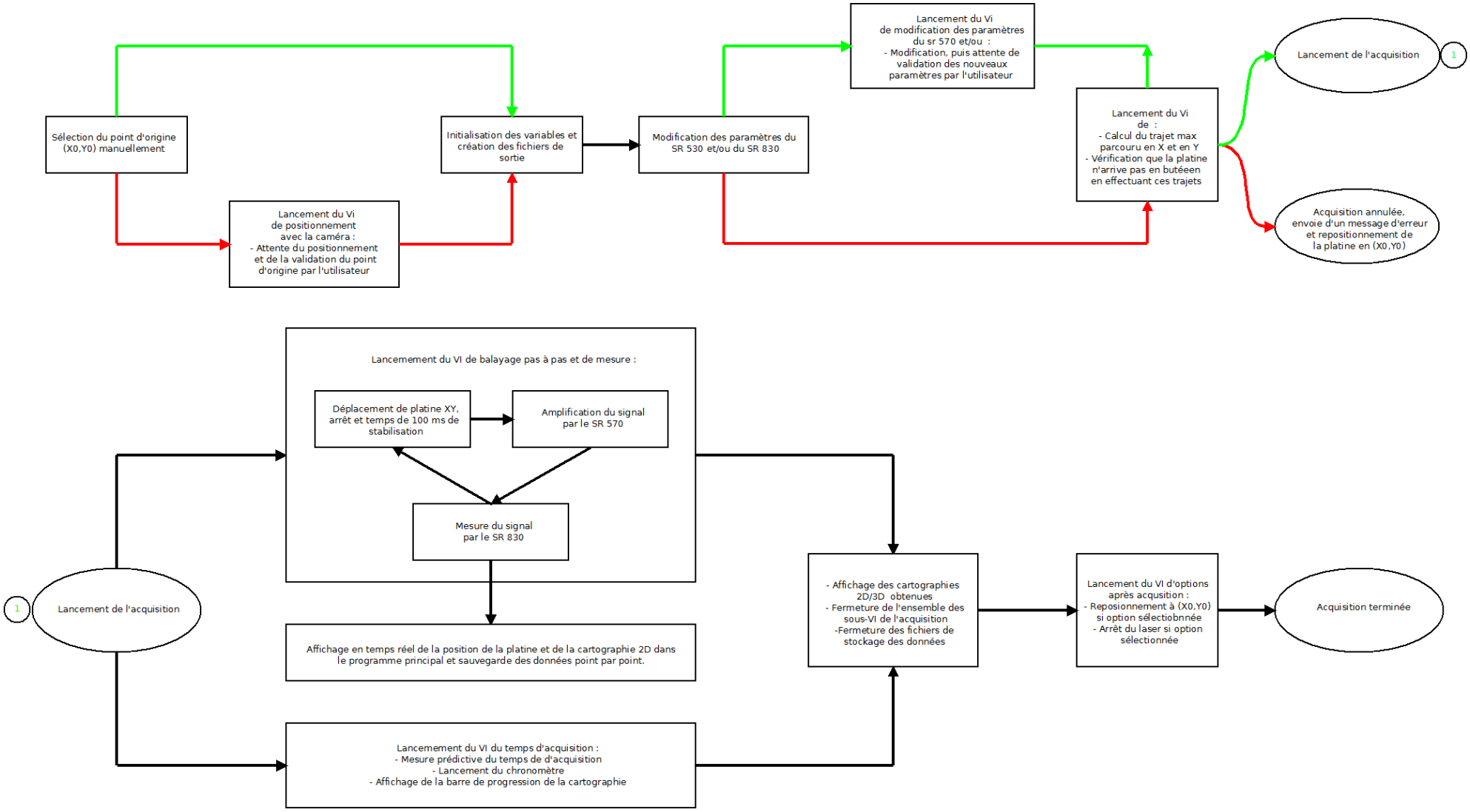


Figure 2.2.3 : Déroulement de l'acquisition lors de l'exécution du logiciel (— condition vraie et — condition fausse)

2.2.2. Logiciel de retraitement des données

Nous avons développé un seul logiciel de retraitement commun aux deux types de cartographies. Il se décompose en 4 modules indépendants :

- Affichage : Ce module permet d'afficher la cartographie et de l'exporter vers Excel et/ou de créer un fichier compatible avec le logiciel Gwyddion (logiciel « open source » couramment employé pour le retraitement de cartographie AFM/STM).
- Retraitement des données : Ce module offre quatre fonctionnalités de retraitements avec toujours la possibilité de créer un fichier compatible Gwyddion pour les trois premières :
    - Réduire la zone de la cartographie qui nous intéresse en X et/ou en Y.
    - Supprimer les pics aberrants de la cartographie en fixant la valeur seuil au-delà de laquelle les données sont considérées comme erronées. L'utilisateur a le choix de fixer la valeur de remplacement. Généralement, valeur seuil=valeur de remplacement.
    - Réaliser simultanément les deux retraitements précédents.
    - Extraire des profils en X ou en Y, les afficher en temps réel et les exporter vers Excel.
- Calcul de la surface active : L'utilisateur sélectionne la zone de la cartographie qui l'intéresse et fixe une valeur seuil au dessous de laquelle les pixels ne seront pas pris en compte pour le calcul de surface. Une simple règle de trois permet par la suite de déterminer la surface active de la cellule :

$$\text{Surface active} = \text{nombre de pixels sélectionnés} \times \frac{\text{Surface de la zone sélectionnée}}{\text{Nombre de pixels de la zone sélectionnée}}$$

  Nous avons ajouté un taux de modification dû au seuillage et la cartographie résultante afin que l'utilisateur se rende compte du nombre de points pris en compte pour le calcul de surface en fonction de la valeur seuil qu'il a sélectionné. Il peut ainsi juger si sa valeur seuil était adaptée ou non et recommencer si nécessaire.
- Un lancement automatique de Gwyddion afin de pouvoir réaliser d'autres retraitements plus poussés (moyenne sur une zone, effacer des effets lignes, …).

Le schéma suivant permet de synthétiser les différentes fonctionnalités du logiciel :

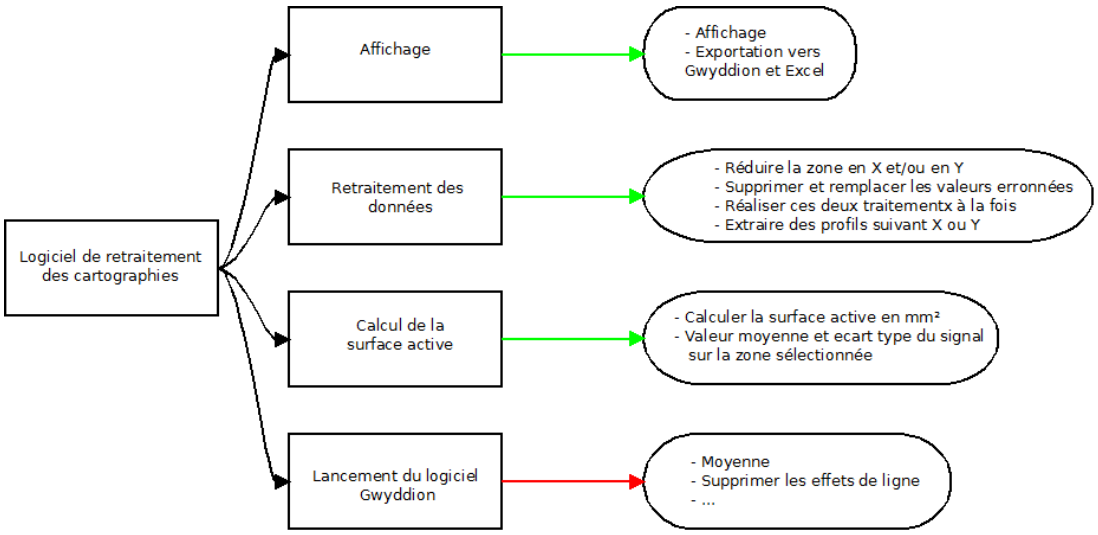
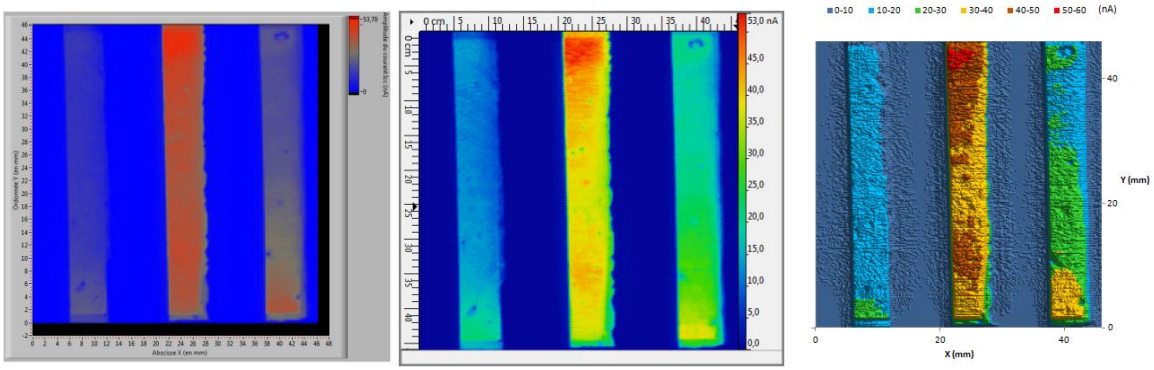


Figure 2.2.4 : Logiciel de retraitement (— développé au sein du laboratoire et – externe au laboratoire)

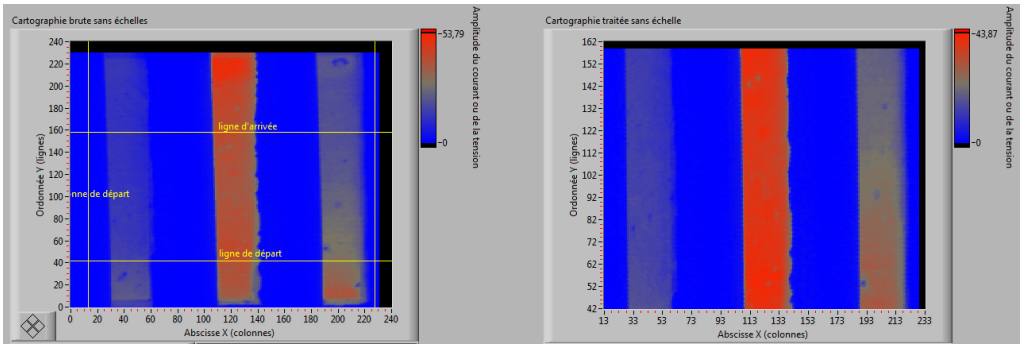
La *figure 2.2.5* montre des exemples de certaines fonctionnalités de retraitement :

Module « Affichage » :

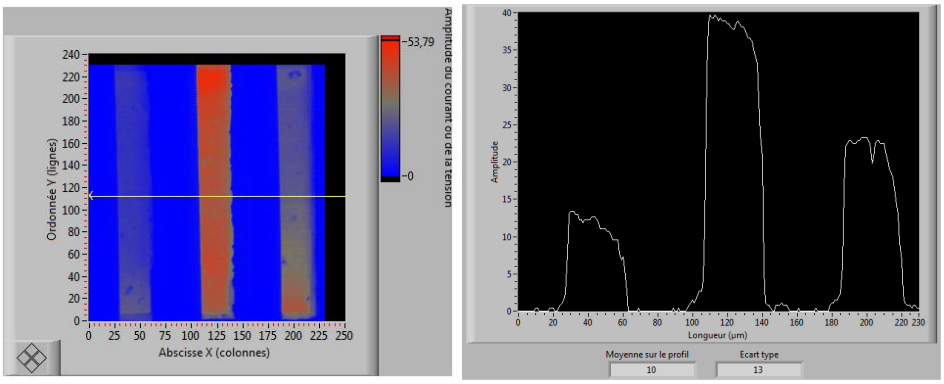


De gauche à droite : Image brute, image exportée sous Gwyddion et image exportée sous Excel

Module « Retraitement des données »

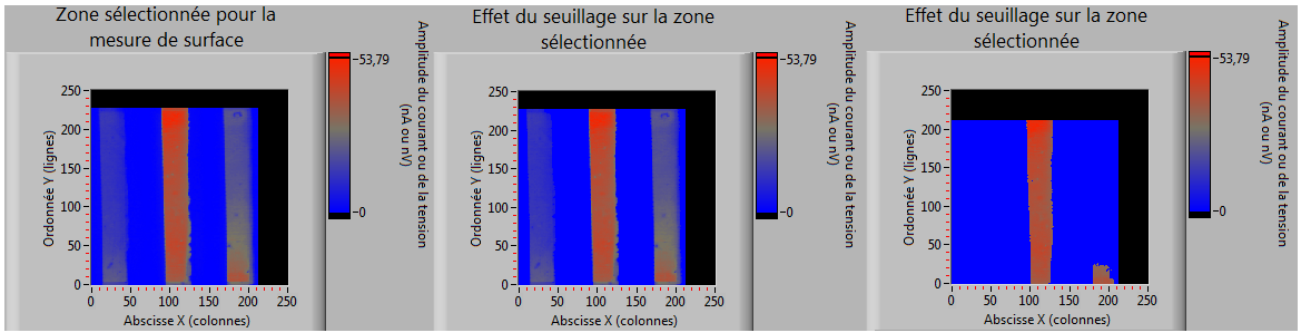


Sélection de la zone en X et en Y puis sauvegarde de la nouvelle image



Sélection de la zone en X et en Y puis sauvegarde de la nouvelle image

Module « Calcul de la surface active » : Exemple de bon et de mauvais seuillage



Cartographie d'origine

Cartographie avec un seuil à 5,3 nA (=10% de la valeur max de la cartographie initiale) → surface active ≈ 901 mm²

Cartographie avec un seuil à 32,3 nA (=60% de l valeur max de la cartographie initiale) → surface active ≈ 265 mm²

Figure 2.2.5 : Exemple de retraitements effectués sur la cartographie LBIC de la figure 2.7

L'utilisateur accède à ces différents modules grâce à une interface globale. Il lui suffit simplement de sélectionner le fichier «Paramètres balayage_heure_date.txt» de la cartographie, le type de cartographie (LBIC ou LBIV) puis de cliquer sur le module souhaité. Des captures d'écran des différentes interfaces sont présentées en annexe. Labview permet de créer des fichiers exécutables (.exe), ce qui a permis de rendre le logiciel exportable et utilisable sur tout ordinateur muni de Windows.

2.3. Caractérisation et validation du banc de mesure

Hormis l'alignement des différents éléments du banc et la mesure du spectre du laser, nous avons effectué différents tests complémentaires afin de caractériser et valider le montage.

2.3.1.Mesure de la taille du spot et densité de puissance

Afin de mesurer la taille du spot après focalisation sur l'échantillon, nous avons réalisé un montage spécifique à partir de l'ensemble du banc hormis les instruments de mesure (SR540, SR570 et SR830), une lame de rasoir, une photodiode et un picoampèremètre (Keithley 485). Nous avons disposé la photodiode sous la platine XY afin de récupérer le faisceau laser et de mesurer son intensité. A la place de l'échantillon, nous avons positionné la lame de rasoir de telle sorte qu'elle intercepte totalement le faisceau. Lors du déplacement de la platine suivant un axe donné, la lame de rasoir va progressivement laisser passer le faisceau, l'intensité récupérée par la photodiode va augmenter jusqu'à se stabiliser lorsque la lame laisse passer totalement le faisceau. La taille du spot suivant cette direction est donnée alors par la différence de position entre le moment où l'intensité se stabilise et le moment où l'intensité n'est plus nulle. Afin d'avoir une acquisition contrôlée, nous avons développé un VI sous labview pour piloter la platine et le picoampèremètre simultanément. La *figure 2.3.1* présente le montage utilisé pour réaliser ce test :

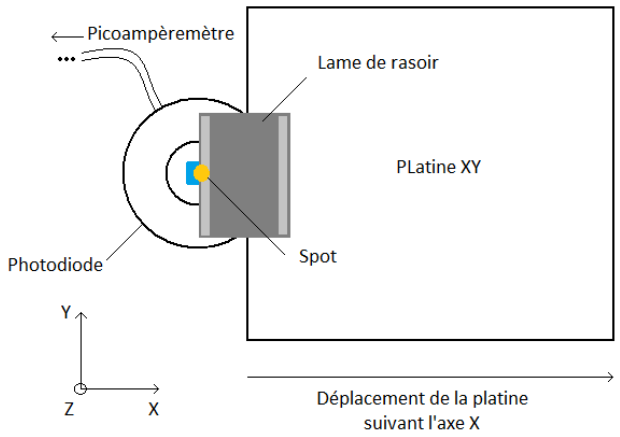


Figure 2.3.1 : Illustration du montage pour la mesure de la taille de spot suivant X

Les données récupérées sont ensuite tracées : I=f (position de la platine). La réponse est une courbe de type arc tangente avec un point d'inflexion. En faisant la dérivée de la courbe obtenue, on obtient le profil du spot dans la direction de déplacement de la platine. La *figure 2.3.2* présente les résultats obtenus pour la mesure du spot suivant les axes X et Y. Afin de pallier aux effets de bord et d'estimer la largeur du spot, nous avons effectué un seuillage sur le signal de la dérivée. Nous avons considéré que toute intensité inférieure à 10% du maximum était exclue de la mesure de la taille de spot. En

effectuant ce seuillage, nous avons pu caractériser le profil du spot. Ce dernier est de forme elliptique avec un diamètre approximatif de 205 µm suivant X et de 195 µm suivant Y.

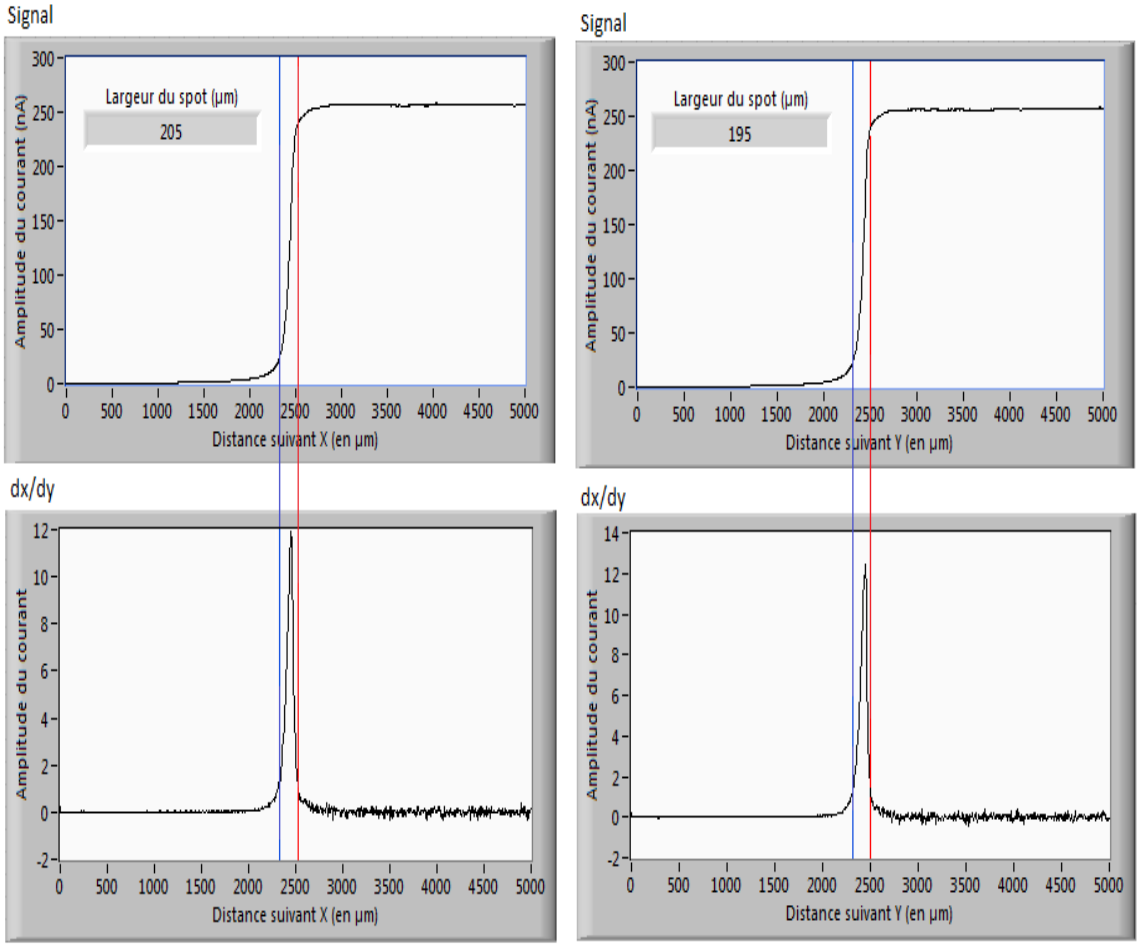


Figure 2.3.2 : Résultats obtenus pour la mesure de la taille de spot suivant X et Y :
(a) : I= f(x), (b) : $\frac{dI}{dx}$= f(x), (c) : I= f(Y) et (d) : $\frac{dI}{dy}$= f(y)

Nous nous sommes intéressés par la suite à la puissance issue du laser. A l'aide d'un pyromètre optique, nous avons mesuré une puissance en sortie du collimateur de 17,6 mW. Afin de quantifier les pertes et connaître la puissance arrivant sur l'échantillon, nous avons remplacé la photodiode par le pyromètre optique. Nous avons mesuré une puissance en sortie du dispositif de 500~600µW. Après filtrage des IR et les différentes étapes du banc de mesure, nous ne récupérons que 3% du signal d'excitation. Avec la puissance reçue par l'échantillon et la surface du spot, nous pouvons remonter à la densité de puissance du spot :

$$\text{Densité de puissance du spot} = \frac{\text{Puissance incidente}}{\text{Aire du spot}} = \frac{\text{Puissance incidente}}{\pi \times \text{Rx} \times \text{Ry}}$$

$$\Rightarrow \text{Densité de puissance du spot} \approx \frac{500\sim600 \times 10^{-6}}{\pi \times 100 \times 10^{-6} \times 100 \times 10^{-6}} \approx 1{,}59\sim1{,}91 \text{ W.cm}^{-2}$$

Au final, on obtient une densité de puissance de l'ordre de 2 W.cm^{-2} pour un spot éclairant une surface d'environ 3,1× 10^{-4} cm².

2.3.2.Evolution du photocourant et de la phototension mesurés en fonction du flux lumineux

Nous avons voulu étudier les variations de phototension et de photocourant suivant l'intensité d'éclairement en un point donné du module Konarka (*Figure 2.1*) utilisé précédemment. Pour cela, nous avons utilisé des filtres de densité neutre sur la plage du visible afin de ne laisser passer qu'un certain pourcentage de la lumière incidente. Nous nous sommes servis de filtres de 25, 30, 50 et 80% de transmission du signal après le filtre IR. Les mesures ont été réalisées dans le noir hormis le spot lumineux du dispositif qui vient exciter le dispositif OPV. Les résultats obtenus sont présentés à la *figure 2.3.3* :

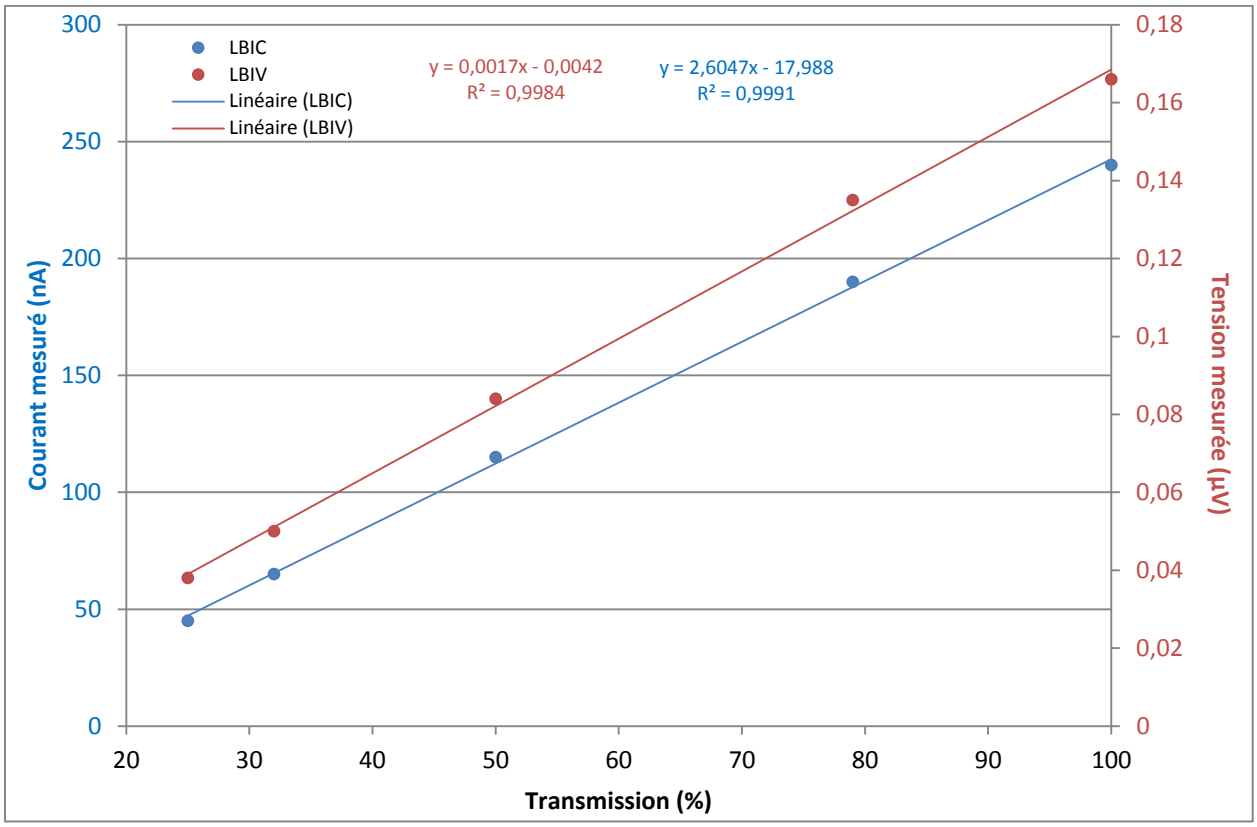


Figure 2.3.3 : Evolution du photocourant et de la phototension en fonction de l'éclairement

D'après les résultats obtenus, le photocourant évolue linéairement en fonction de l'éclairement. De nombreux auteurs ont rapporté une dépendance entre la puissance lumineuse incidente et la densité de courant de court-circuit Jsc. L'expression la plus souvent admise est de la forme $J_{sc} \propto P_{lum}^{\alpha}$ [53-56] où α peut varier de 0,85 à 1 suivant les matériaux donneur/accepteur et leurs ratios. A l'heure actuelle, on explique la variation de α par rapport à 1 par la présence de recombinaisons bimoléculaires plus ou moins marquée provoquant une perte de transport de charges. Dans le cas du P3HT/PCBM à température ambiante, $\alpha \approx 1$ [55] et l'évolution du J_{sc} est par conséquent quasi linéaire avec l'intensité d'éclairement. Cela corrobore les résultats que nous avons obtenus.

Concernant les mesures de phototension, l'évolution de V_{co} en fonction de l'intensité lumineuse est elle aussi linéaire. Comme nous l'avons rappelé au chapitre 1, la tension en circuit ouvert V_{co} d'un dispositif OPV en régime photovoltaïque peut être définie par l'expression suivante :

$$\mathrm{Vco} = \frac{\mathrm{kT}}{\mathrm{q}} \mathrm{Log}\left(\frac{\mathrm{Jphotogénéré}}{\mathrm{Js}} + 1\right) \quad (17)$$

Lorsqu'on effectue une mesure par LBIV (i.e. en circuit ouvert), on peut considérer que la jonction est autopolarisée par la tension V_{co}. Bien que le courant résultant soit nul, elle est le siège de deux courants inverses : le première d'origine photonique $J_{photogénéré}$ et le deuxième passant dans la diode autopolarisée $Is \times [\exp\left(\frac{qV_{co}}{kT}\right) - 1]$. Dans le cas du régime des faibles flux lumineux ($J_{photogénéré}$ << Js), l'expression de Vco peut se simplifier et on obtient :

$$Vco = \frac{kT}{q} \times \frac{Jphotogénéré}{Js} \quad (18)$$

En considérant que $J_{photogénéré} \approx J_{sc}$, on obtient $V_{co} \propto J_{sc} \propto P_{lum}^{\alpha}$ (19) et dans le cas où $\alpha \approx 1$, le Vco évolue linéairement en fonction de l'éclairement.

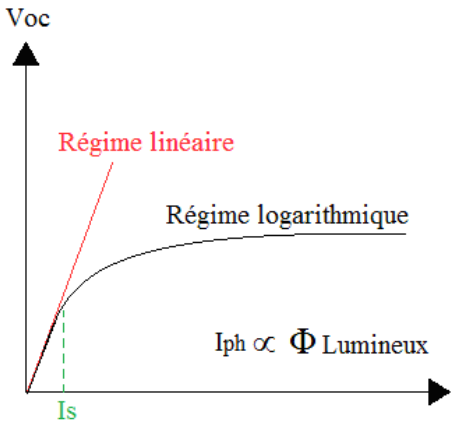


Figure 2.3.4 : Les différents régimes d'éclairement

Compte-tenue de la surface éclairée par le spot (3,1× 10^{-4} cm²) et de la surface active totale du dispositif (10×10 cm²), on peut considérer que le régime d'éclairement utilisé dans les mesures LBIC et LBIV est bien un régime de faibles flux lumineux. La dépendance linéaire observée entre le V_{co} et le flux lumineux confirme cette hypothèse.

2.3.3.Etude de l'amplitude de la phototension en fonction de la fréquence de modulation

Nous avons voulu étudier l'influence de la modulation sur l'amplitude de la tension mesurée par l'amplificateur à détection synchrone. En se positionnant en un point fixe du module Konarka précédent, nous avons relevé l'amplitude de la phototension toutes les 100 ms afin d'obtenir un échantillonnage d'un millier de valeurs pour chaque fréquence de modulation fixée. Le hacheur optique, fonctionnant sur une plage de fréquence de quelques Hz à 3,8 kHz, nous a permis de varier la fréquence de modulation de manière contrôlée. Les résultats obtenus pour diverses fréquences de modulation sont présentés à la *figure 2.3.5* :

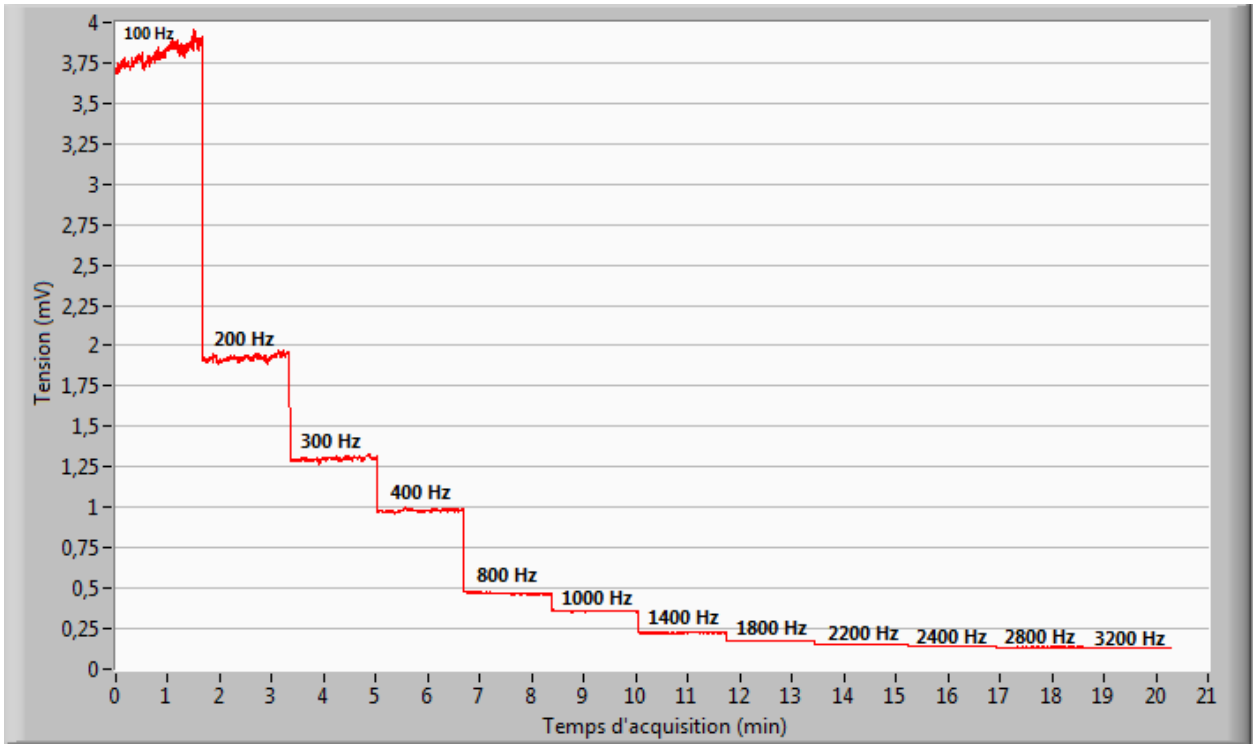


Figure 2.3.5 : Impact de la variation de la fréquence de modulation sur l'amplitude de la phototension en un point du module Konarka *(retour)*

On constate que l'amplitude de la phototension mesurée décroit significativement avec la fréquence. Entre 100 et 200 Hz, l'amplitude du signal diminue de moitié. A 800 Hz, cette dernière est inférieure à 80 % de celle obtenue à 100 Hz et à 3,2 kHz, l'amplitude du signal mesuré atteint à peine 5% de l'amplitude à 100 Hz. Cette mesure a été reproduite en différents points du module et la tendance reste la même.

Afin d'identifier le phénomène, nous avons procédé par élimination. Nous avons tout d'abord contrôlé le dispositif de mesures. A l'aide d'une photodiode de référence en silicium certifié NREL, nous avons mesuré l'amplitude de la phototension pour différentes fréquences : 100, 400, 1000, 2000 et 3000 Hz. L'amplitude mesurée reste stable d'une fréquence de modulation à l'autre. Cela nous a permis de mettre hors de cause des problèmes de modulation dûs au hacheur optique et de récupération du signal par l'amplificateur à détection synchrone. Par ailleurs, compte tenu de son impédance (R= 10 MΩ) et de sa capacité d'entrée (C= 25 pf), le SR 830 peut récupérer des signaux modulés sur une gamme de fréquence allant de 1 mHz et 102 kHz. Cela ne pose donc aucun problème pour récupérer des signaux sur la plage de fréquence étudiée.

Le phénomène observé provient donc du dispositif OPV étudié. Deux causes peuvent expliquer une diminution des amplitudes de phototension mesurées :

- Un temps de modulation trop rapide par rapport au temps de transit des porteurs de charges. Les charges n'ont pas le temps d'atteindre les électrodes et d'être collectées.
- Un effet capacitif important dû à la surface de l'électrode de collecte. L'augmentation de la fréquence de modulation empiète de plus en plus sur le temps de réponse (de charge et de décharge) du dispositif OPV.

Concernant les temps de transit, nous savons que ce module est composé d'une couche active à base de P3HT/PCBM. Les temps de transit des charges dans ce type de mélange sont typiquement de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-4} s suivant les ratios donneur/accepteur [57]. Compte-tenu de cet ordre de grandeur, la fréquence de modulation deviendrait trop rapide entre 10 et 100 kHz [58, 59]. Par conséquent, les temps de transit dans le P3HT/PCBM ne peuvent être mis en cause dans le cas présent.

Nous nous sommes alors intéressés aux possibles effets capacitifs du dispositif testé. La *figure 2.3.6* illustre l'impact de la modulation sur la réponse d'un dispositif OPV :

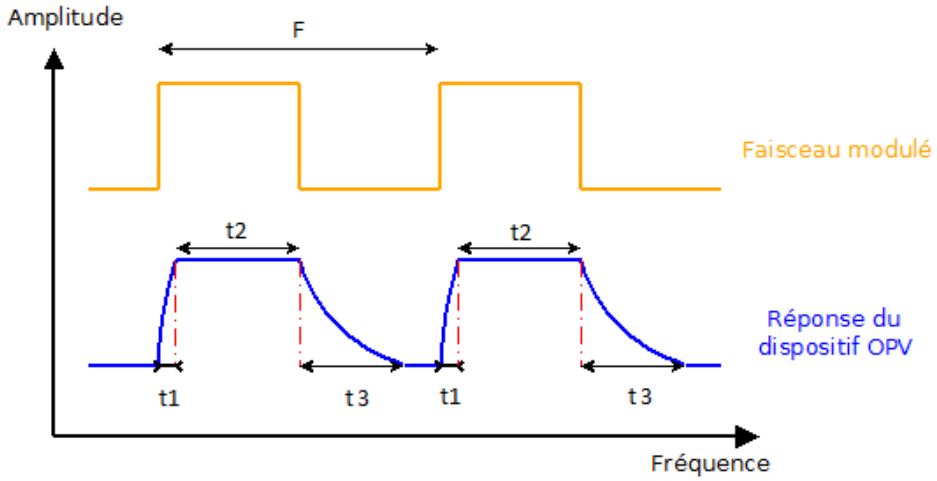


Figure 2.3.6 : Impact de la modulation sur la réponse du dispositif OPV

Tandis que le temps t_2 dépend de la fréquence de modulation, les temps de charge t_1 et de décharge t_3 dépendent des paramètres intrinsèques du dispositif photovoltaïque étudié et en particulier de sa capacité parasite. Cette dernière dépend de la permittivité des différentes couches constituant la structure, de la surface efficace électriquement active S et de l'épaisseur e de la structure.

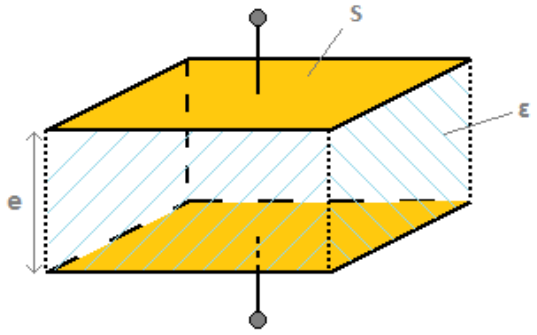


Figure 2.3.7 : Effet capacitif d'un dispositif OPV

Dans notre cas, la surface S est définie par l'électrode supérieure (en Ag) du dispositif. La capacité C du dispositif s'exprime alors par l'expression suivante :

$$C = \varepsilon \times \frac{S}{e} \qquad (20)$$

Avec S = surface de l'électrode supérieure

Afin de pouvoir visualiser la réponse du dispositif à l'excitation lumineuse, nous avons couplé un oscilloscope numérique (Voltcraft DSO 4022) en parallèle avec l'amplificateur SR830. Les *figures 2.3.8 et 2.3.9* présentent la réponse du module en circuit ouvert pour différentes fréquences de modulation mesurées avec l'oscilloscope. L'échelle en X est en nombre de mesures afin de pouvoir comparer l'allure des différents signaux.

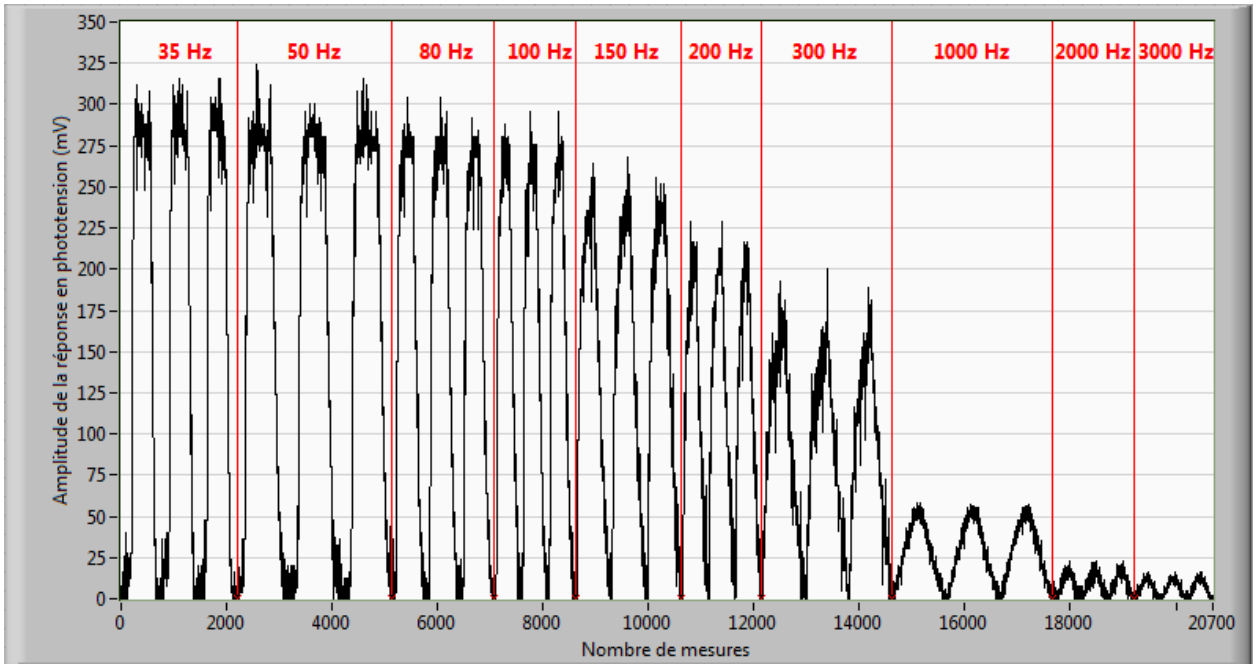


Figure 2.3.8 : Réponse du module en circuit ouvert pour différentes fréquences de modulation

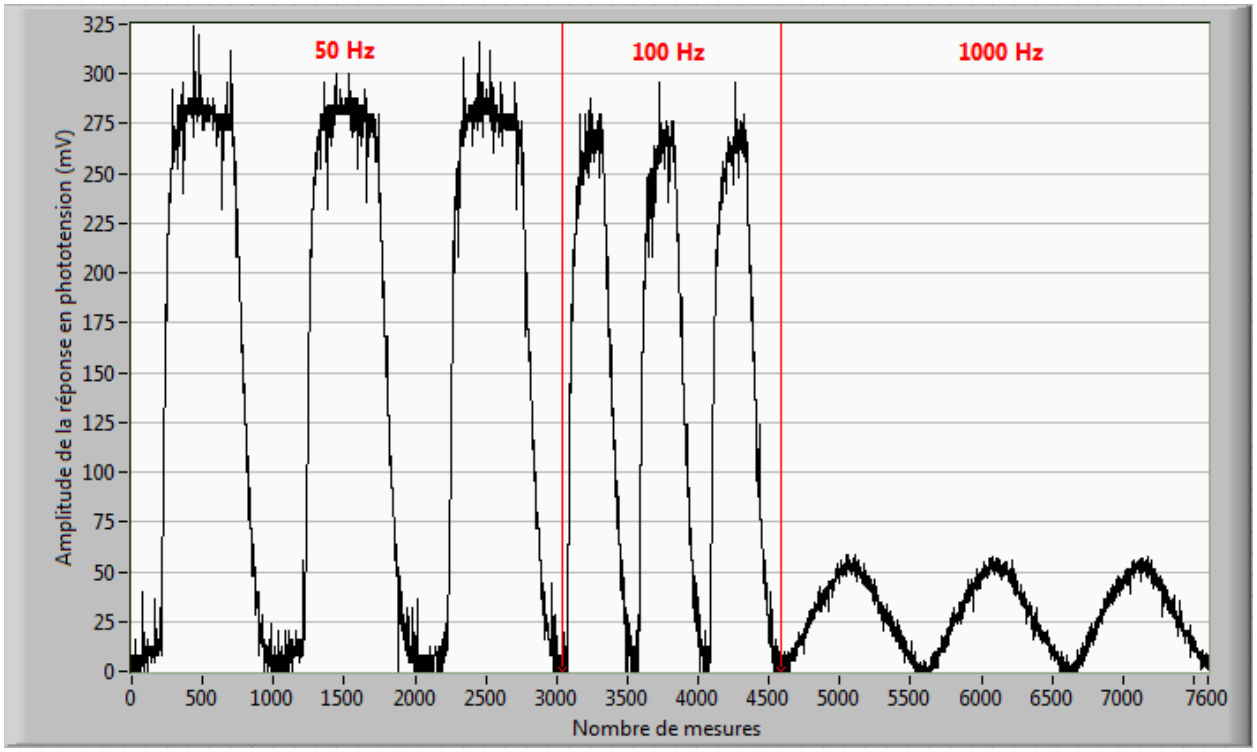


Figure 2.3.9 : Réponse du module en circuit ouvert pour 50, 100 et 1000 Hz

La réponse aux faibles fréquences est bien composée de trois parties distinctes : un temps de montée t_1, un temps t_2 de saturation et un temps de décharge t_3. On observe que lorsque la fréquence de modulation augmente, le temps t_2 diminue jusqu'à totalement disparaître aux alentours de 100-150 Hz. Passé ce seuil, la réponse n'est composée que d'un temps de charge et de décharge sans jamais atteindre l'amplitude de saturation. La fréquence de modulation est alors trop rapide et les effets capacitifs du dispositif ne lui permettent plus de suivre la fréquence de l'excitation lumineuse. Ce phénomène provoque alors la chute de la phototension mesurée avec l'augmentation de la fréquence de modulation et permet d'expliquer les résultats obtenus par LBIV à la *figure 2.3.5*.

Afin de confirmer que le phénomène observé est bien dû à un effet capacitif, nous avons réalisé une étude similaire sur des cellules réalisées au laboratoire possédant le même empilement que le module Konarka : ITO/ZNO/P3HT:PCBM (1:1)/PEDOT:PSS/Ag. La surface active de ces cellules est de 2 cm² tandis que, dans le module Konarka, la surface active d'une cellule est de l'ordre de 10 cm². En considérant que l'épaisseur e et la permittivité ε sont du même ordre de grandeur entre une cellule du module et une cellule réalisée au sein du laboratoire, on peut estimer que seule la surface électriquement active S intervient dans l'effet capacitif. En faisant cette hypothèse, on peut s'attendre à ce que l'effet capacitif soit nettement plus faible dans le cas de la cellule de 2cm² que dans le cas de celle de 10 cm². Cela diminuerait les temps t_1 et t_3 de charge et de décharge et décalerait le seuil pour lequel t_2 disparait vers des fréquences plus élevées.

Comme pour le module, nous nous sommes positionnés en un point de la cellule de 2 cm² et nous avons relevé l'amplitude de la phototension pour diverses fréquences de modulation. Les résultats obtenus sont présentés à la *figure 2.3.10* :

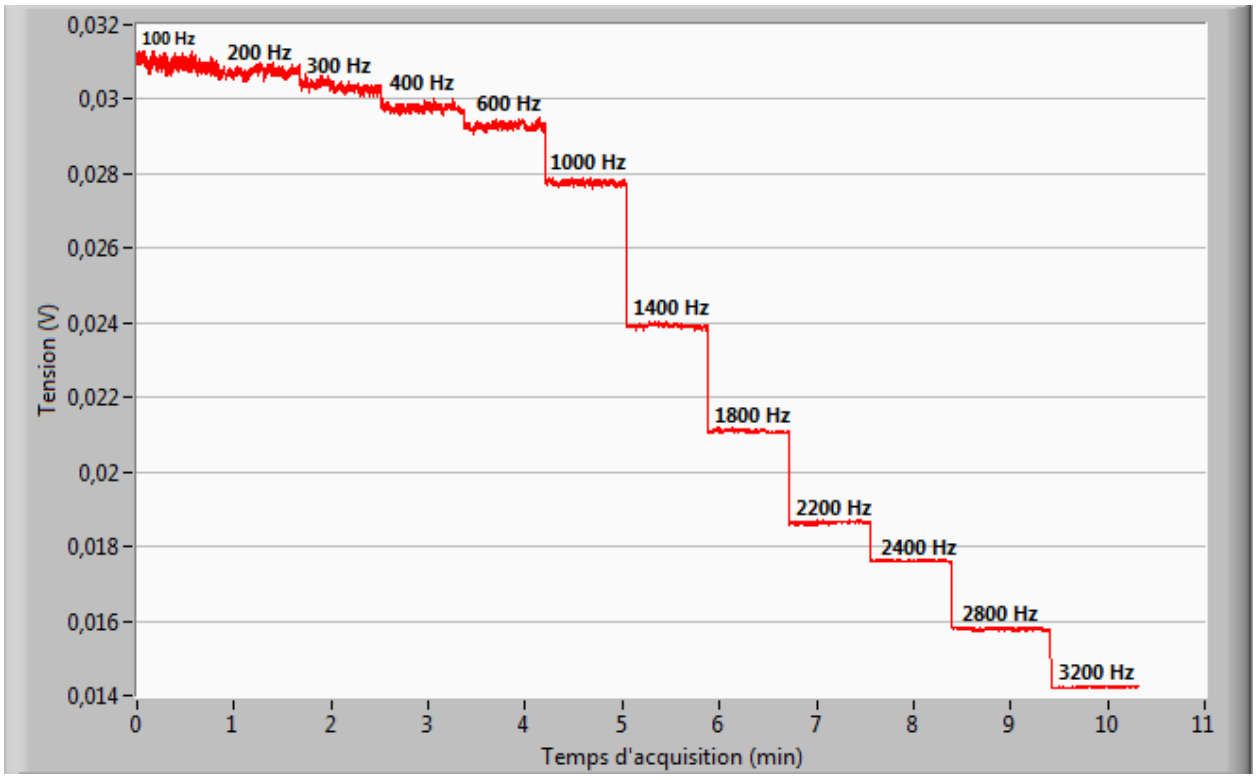


Figure 2.3.10: Impact de la variation de la fréquence de modulation sur l'amplitude de la phototension en un point d'une cellule de 2cm²

Comme pour le module Konarka, on observe une décroissance de l'amplitude de la phototension mesurée avec l'augmentation de la fréquence de modulation. Cependant, la chute brutale d'amplitude n'a plus lieu vers 100-150 Hz mais plutôt aux alentours de 1kHz. Afin de vérifier que cette fréquence correspond au seuil à partir duquel $t_2 \rightarrow 0$, nous avons visualisé la réponse de la cellule à l'aide de l'oscilloscope numérique. La *figure 2.3.11* présente la réponse de la cellule à diverses fréquences de modulation.

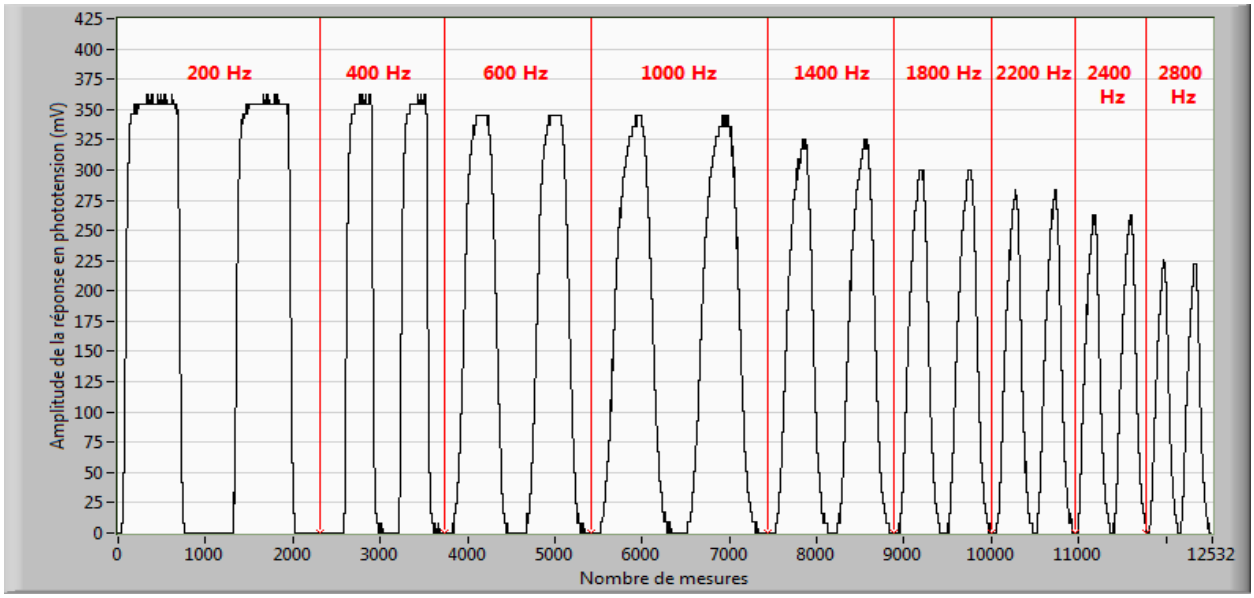


Figure 2.3.11 : Réponse de la cellule de 2cm² en circuit ouvert pour différentes fréquences de modulation

L'amplitude de la réponse reste relativement stable jusqu'à 1 kHz. Passé ce seuil, les effets capacitifs ne sont plus négligeables ($t_2 \rightarrow 0$) et l'amplitude diminue significativement avec la fréquence.

En réalisant une cellule de 1 cm², nous avons observé une légère diminution de la tension mesurée avec Le LBIV pour le même intervalle de fréquence de modulation mais pas de chutes brutales de l'amplitude. En visualisant la réponse de la cellule à 600 et 3500 Hz, on se rend compte que le seuil où les effets capacitifs ont une influence significative n'est pas encore atteint.

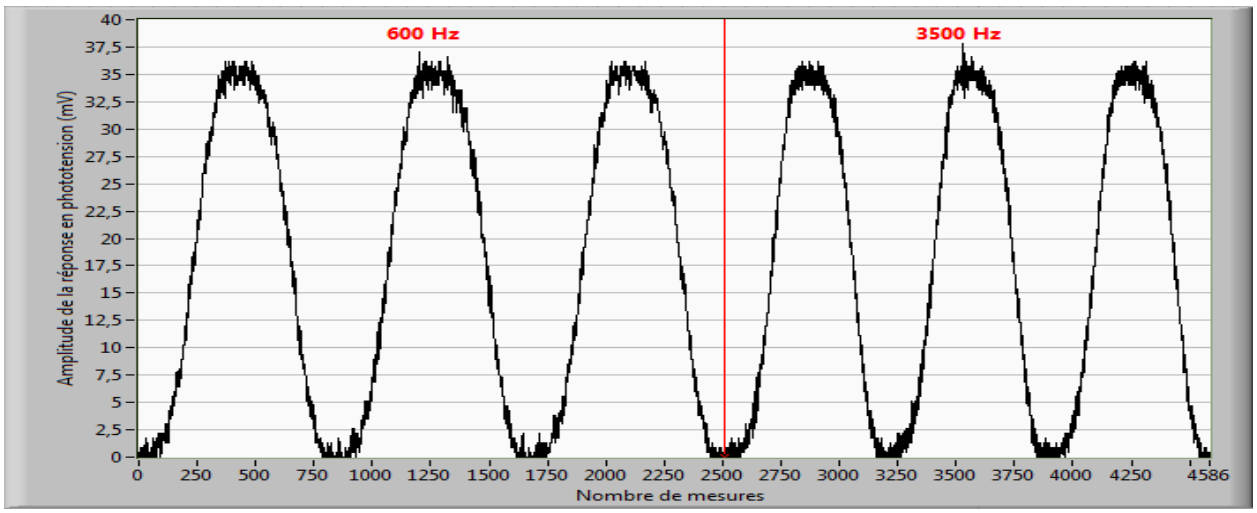


Figure 2.3.12 : Réponse d'une cellule de 1cm² en circuit ouvert pour des fréquences de modulation de 600 et 3500 Hz

En conclusion, suivant la fréquence de modulation utilisée, les effets capacitifs peuvent influencer considérablement l'amplitude de la phototension mesurée par LBIV. Comme nous l'avons montré, la surface active du dispositif a un effet direct sur la valeur de la capacité parasite. Plus le dispositif a une surface active importante et plus les effets capacitifs sont marqués. Le seuil en fréquence pour lequel $t_2 \rightarrow 0$ est plus rapidement atteint et passé ce seuil, l'amplitude de la réponse en phototension diminue significativement.

Dans notre cas, les dispositifs en dessous de 1 cm² ont des effets capacitifs négligeables et la fréquence de modulation n'influence pas les mesures. Pour des dispositifs de 2 cm², les effets commencent à se faire ressentir et pour des modules les effets sont non négligeables sur l'amplitude du signal mesuré.

Dans l'absolu, ces effets capacitifs ne sont pas forcément pénalisant dans l'acquisition de cartographie par LBIV. Comme la cartographie est réalisée à une fréquence de modulation donnée, chaque point cartographié sera confronté aux mêmes phénomènes d'excitation et leurs réponses seront de la même forme. Si on choisit une fréquence de modulation où les effets capacitifs sont importants, l'amplitude mesurée est nécessairement moins importante qu'aux faibles fréquences, néanmoins l'amplificateur SR830 est adapté à mesurer des signaux de très faibles amplitudes. Le contraste des zones sur les cartographies ne devrait donc pas en pâtir. Nous avons cependant la possibilité d'éviter de se placer dans cette situation, c'est pourquoi l'ensemble des cartographies que nous présenterons par la suite sera réalisé à des fréquences de modulation inférieure à 300 Hz.

2.3.4. Indépendance de la mesure par rapport à la reprise de contact

Nous avons voulu vérifier que le positionnement des reprises de contact n'influence pas les cartographies obtenues. En fonction de la distance à parcourir par les charges jusqu'au reprise de contact, on pourrait s'attendre à la présence d'un gradient : plus le point excité du dispositif est proche du point de collecte, plus la probabilité que les charges soient collectées est grande et inversement, plus un point est éloigné et plus les charges ont une probabilité de collecte faible. Ce phénomène proviendrait d'une résistivité trop importante de l'électrode de collecte en ITO. Dans cette optique, nous avons élaboré une cellule rectangulaire de dimension ($0{,}8 \times 4$) cm et possédant la structure suivante : ITO/ZnO nanoparticules/ P3HT:PCBM (1:1)/PEDOT:PSS/Ag. A l'aide de bandes d'argent adhésives, nous avons positionné la reprise de contact sur la largeur de la cellule et nous avons effectué une cartographie LBIV. Puis nous avons fait de même sur la longueur de la cellule.

La *figure 2.3.13* représente le positionnement des reprises de contact et la *figure 2.3.14,* les cartographies LBIV obtenues réalisées dans le noir avec un pas de 200 µm en X et en Y.

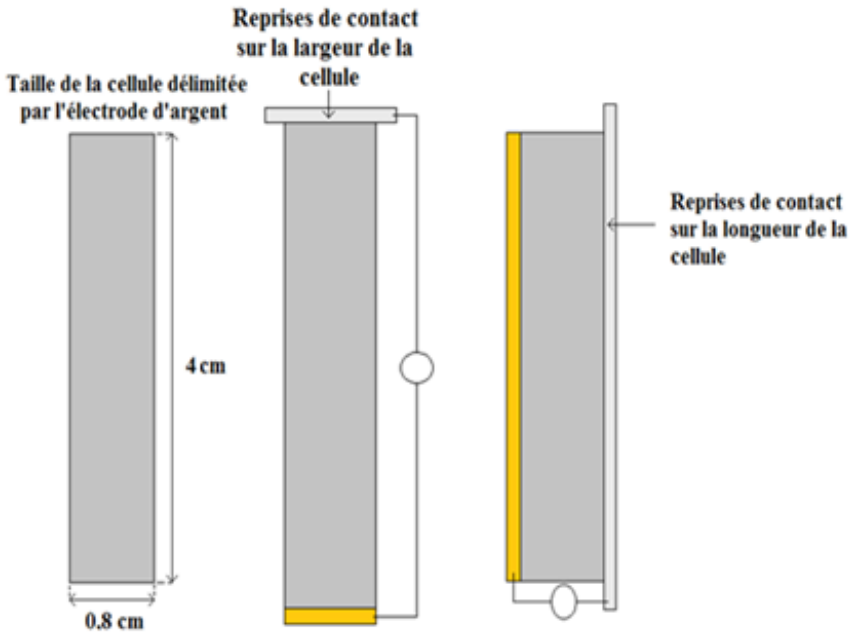


Figure 2.3.13 : Schéma du positionnement des reprises de contact

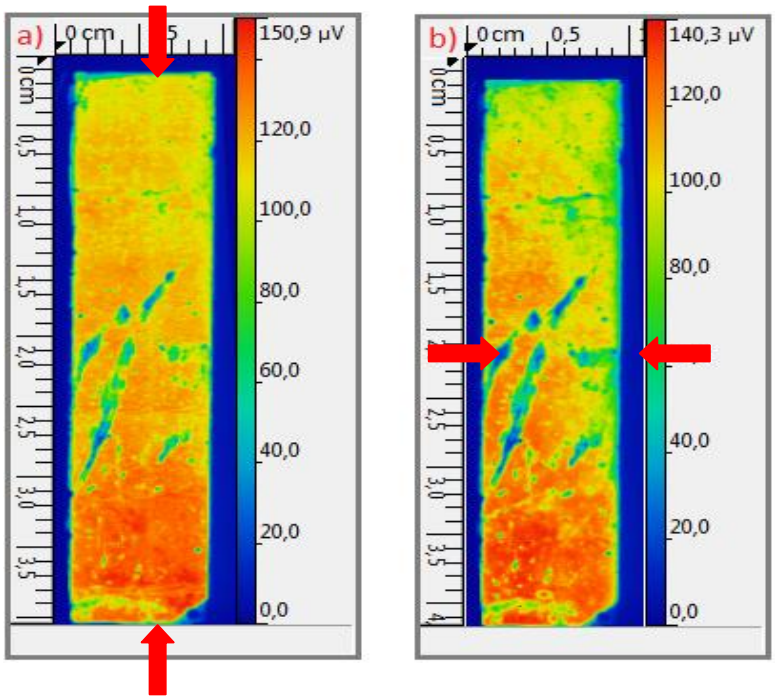


Figure 2.3.14 : Cartographie LBIV d'une cellule non encapsulée avec reprise de contact sur la largeur (a) et reprise de contact sur la longueur (b)

Comme le montre les deux cartographies précédentes, les zones de fortes et faibles intensités sont positionnées aux mêmes endroits. Les deux cartographies ne possèdent pas de gradients particuliers selon le positionnement des reprises de contact. Cependant, le dispositif n'étant pas encapsulé, on observe une dégradation certaine des performances du dispositif entre les deux cartographies. Les zones externes sur la cartographie b) sont beaucoup moins lisses que sur la cartographie a) et les niveaux d'intensités sont plus faibles. Afin d'être certain que le vieillissement prématuré de la cellule ne cache pas le phénomène de gradient, nous avons réalisé avec l'aide de la société Disasolar la même expérience sur une cellule encapsulée. La *figure 2.26* montre les cartographies obtenues sur

ce nouveau dispositif et permettent de conclure que la mesure par LBIC/LBIV est indépendante du positionnement des reprises de contact :

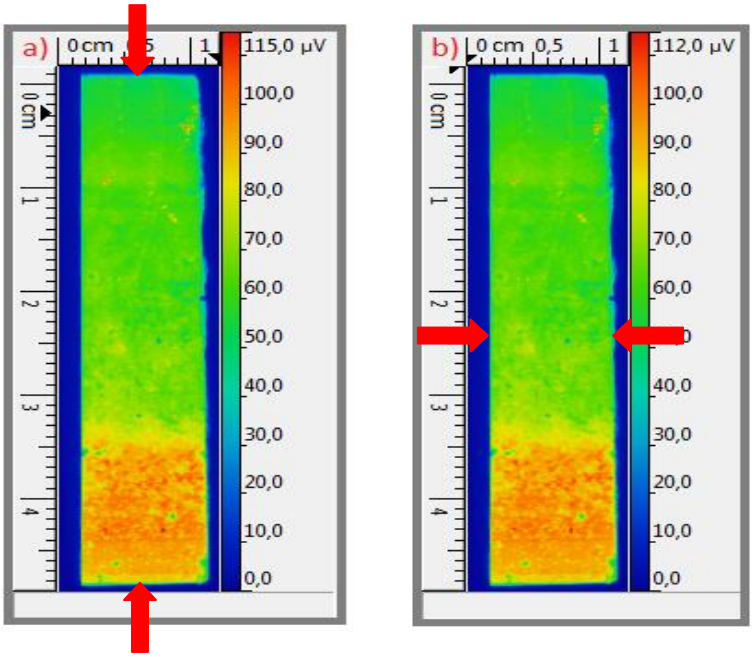


Figure 2.3.15 : Cartographie LBIV d'une cellule encapsulée avec reprise de contact sur la largeur (a) et reprise de contact sur la longueur (b)

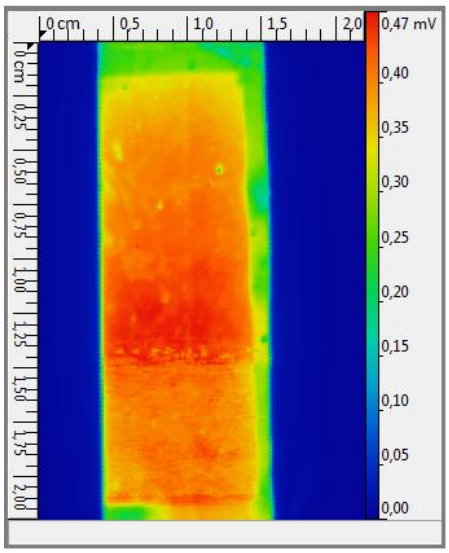
3. Diverses applications des cartographies réalisées par LBIC/LBIV

Dans cette partie, nous allons présenter différentes cartographies réalisées avec le banc de mesure LBIC/V que nous avons développé. Nous essaierons d'interpréter certaines de ces cartographies obtenues et de les relier à des défauts de structuration des dispositifs étudiés. Cette partie a pour but de montrer les diverses possibilités qu'offre le banc de mesure et d'ouvrir des perspectives sur des études futures. Toutes les cartographies ont été réalisées dans le noir et sans polarisation des dispositifs avec un pas de 200 µm en X et en Y.

3.1. Caractérisations de dispositifs avec défauts contrôlés

A l'aide de la société Disasolar, nous avons élaboré des dispositifs avec des défauts volontairement créés afin de visualiser l'impact de ces derniers sur les cartographies LBIV. Cette étude a été menée sur des cellules grandes surfaces (>1cm²) non encapsulées et basées sur la structure inversée suivante : PET/ITO/ZnO nanoparticules/ P3HT:PCBM (1:0,8)/PEDOT:PSS/Ag évaporé. Les couches de ZnO, de P3HT:PCBM et de PEDOT:PSS sont déposées par impression jet d'encre afin de mieux contrôler le positionnement des zones possédant des défauts de structuration.

Dans un premier temps, nous avons élaboré une cellule de référence sans défaut de structure afin de comparer par la suite sa cartographie obtenue par LBIV avec celles des cellules comportant des défauts. Sa surface active est censée être de 1,6 cm² (0,8 × 2 cm). La *figure 3.1.1* représente la cartographie LBIV obtenue pour la cellule de référence et ses performances photovoltaïques extraites des courbes J(V).



Paramètres photovoltaïques mesurés sous 1 Sun	
Surface active (cm²)	1,6
Voc (V)	0,51
Jcc (mA.cm^{-2})	6,78
FF	0,47
n (%)	1,63
$R_{série}$ (Ohms)	13,77
$R_{//}$ (Ohms)	227,18

Figure 3.1.1 : Cartographie LBIV et performances d'une cellule fonctionnelle servant de référence

Cette cartographie montre clairement deux zones sur la cellule de référence. La zone centrale de plus forte intensité fait environ 1,6 cm² comme la surface supposée active de la cellule. Cette cellule a été élaborée par impression jet d'encre (hormis les électrodes). Les différentes couches ZnO, P3HT:PCBM et PEDOT:PSS sont imprimées sur des zones plus grandes que la surface de la cellule souhaitée afin d'éviter les effets de bord lors du séchage et de possibles courts-circuits par la suite. L'électrode d'argent est déposée par évaporation afin de délimiter la surface active du dispositif. Cependant, nous n'avions pas prévu que la couche de PEDOT:PSS serait suffisamment conductrice pour jouer en partie le rôle de l'électrode supérieure. Cela explique la présence de photogénération plus claire autour de la zone définie par l'électrode d'argent sur la cartographie LBIV. Les paramètres photovoltaïques mesurés ci-contre sont donc en partie erronés puisque la surface active réelle est supérieure au 1,6 cm² prévu.

A l'aide de la cartographie LBIV et du logiciel de mesure de surface que nous avons développé, nous avons pu estimer la surface réellement active du dispositif. Cette dernière est de l'ordre de 1,77 cm² en utilisant un seuillage fixé à 10% de la valeur maximale de la phototension. L'erreur sur la surface active est donc de 10% environ. En connaissant la surface réelle, on peut corriger une partie des paramètres photovoltaïques précédents sans être obligé de les mesurer de nouveau.

Paramètres photovoltaïques mesurés sous 1 Sun		
Surface active (cm²)	supposée : 1,6	réelle : 1,77
V_{CO} (V)	0,51	0,51
J_{CC} (mA.cm^{-2})	6,78	6,13
FF	0,47	0,43
n (%)	1,63	1,48
$R_{série}$ (Ohms)	13,77	légèrement inférieur à 13,77
$R_{//}$ (Ohms)	227,18	légèrement supérieur à 227,18

Figure 3.1.2 : Performances corrigées de la cellule de référence

Ce premier résultat a permis par la suite de rectifier le protocole d'élaboration des cellules grandes surfaces afin de ne pas surestimer les performances de nos dispositifs.

Néanmoins, cela n'empêche en rien d'utiliser ce dispositif comme cellule de référence étant donné que tous les dispositifs de cette étude ont été conçus avec le même protocole d'élaboration et donc le même défaut.

3.1.1. Défauts de structuration de l'ETL

Nous avons conçu des cellules avec un défaut au niveau de la couche de ZnO. Seule la moitié de la cellule possède une couche d'interface d'ETL de 30 nm d'épaisseur. La couche de ZnO favorisant l'extraction des électrons, nous pouvons nous attendre à ce que la cartographie présente une meilleure photogénération sur la partie avec ZnO que sans ZnO. La *figure 3.1.3* représente le positionnement du ZnO sur la cellule et la *figure 3.1.4,* la cartographie LBIV obtenue.

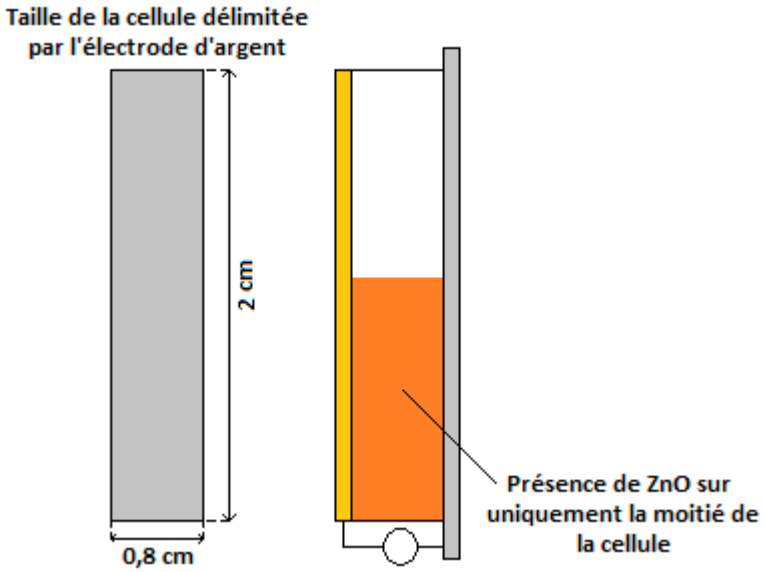
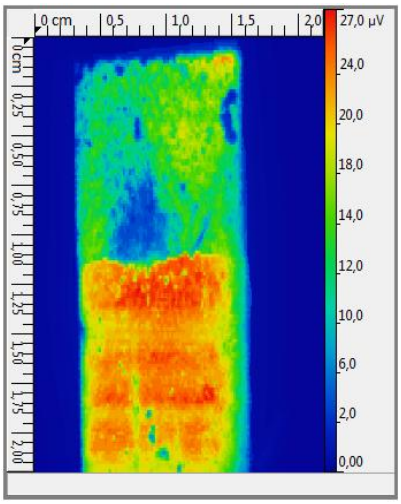


Figure 3.1.3 : Schéma du positionnement du ZnO sur la cellule



Paramètres photovoltaïques mesurés sous 1 Sun	
Surface active (cm²)	1,6
Voc (V)	0,41
Jcc (mA.cm^{-2})	5,31
FF	0,3
n (%)	0,64
$R_{série}$ (Ohms)	46,41
$R_{//}$ (Ohms)	90,56

Figure 3.1.4 : Cartographie LBIV et performances photovoltaïques d'une cellule avec défaut de ZnO

La cartographie montre que le dispositif fonctionne nettement moins bien que la cellule de référence. La délimitation entre les deux zones est très claire. La zone ne possédant pas de couche de

ZnO photogénère deux fois moins que celle avec du ZnO. En utilisant le logiciel de mesure de surface, on estime que seulement une surface de 1,16 cm² contribue à la photogénération. La présence de ZnO est donc indispensable au bon fonctionnement du dispositif.

3.1.2. Défauts de structuration de l'HTL

Nous avons conçu des cellules avec un défaut au niveau de la couche de PEDOT:PSS. Seule la moitié de la cellule possède une couche d'interface d'HTL de 40 nm d'épaisseur mais cette fois-ci dans le sens de la longueur de la cellule. La couche de PEDOT:PSS favorisant l'extraction des électrons, nous pouvons nous attendre à ce que la cartographie présente une meilleure photogénération sur la partie avec PEDOT:PSS. La *figure 3.1.5* représente le positionnement du PEDOT:PSS sur la cellule et la *figure 3.1.6,* la cartographie LBIV obtenue.

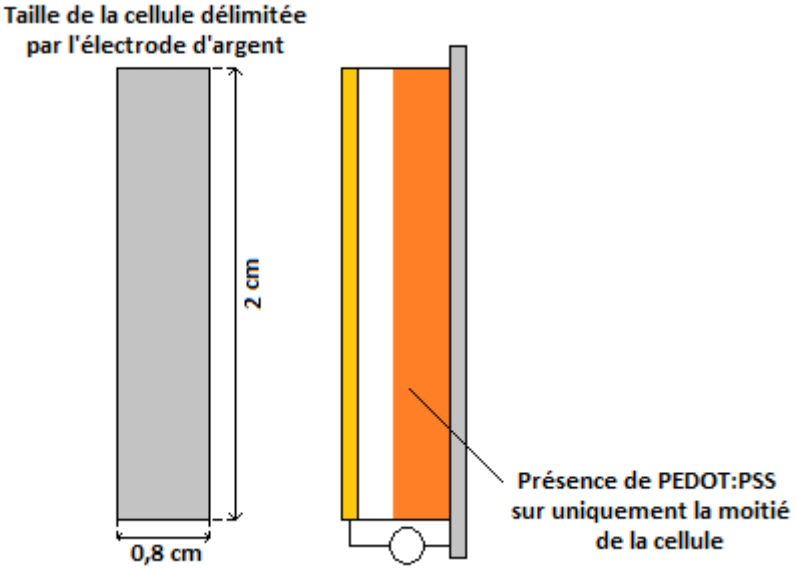
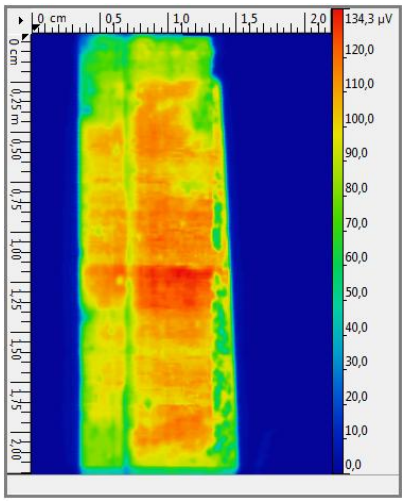


Figure 3.1.5 : Schéma du positionnement du PEDOT:PSS sur la cellule



Paramètres photovoltaïques mesurés sous 1 Sun	
Surface active (cm²)	2
Voc (V)	0,50
Jcc (mA.cm^{-2})	5,61
FF	0,39
n (%)	1,08
$R_{série}$ (Ohms)	19,58
$R_{//}$ (Ohms)	101,98

Figure 3.1.6 : Cartographie LBIV et performances photovoltaïques d'une cellule avec défaut de PEDOT:PSS

Les performances de la cellule sont inférieures à celles de la cellule de référence mais le dispositif peut quand même être considéré comme fonctionnel. Comme on peut le voir sur la cartographie, la

zone ne possédant pas de couche de PEDOT:PSS photogénère moins que celle avec du PEDOT:PSS, cependant le manque de PEDOT:PSS n'a pas des conséquences aussi dramatiques sur la photogénération que le manque de ZnO. En utilisant le logiciel de mesure de surface, la surface contribuant à la photogénération est de 1,7 cm². L'électrode d'argent semble pallier en partie au manque de PEDOT:PSS.

3.1.3.Défauts de structuration de la couche active

La société Disasolar nous a fourni un module possédant le même empilement de couche que les cellules précédentes. Lors de l'élaboration de ce module, trois types de défauts ont été créés au niveau de la couche active : des gradients d'épaisseur, des zones sans P3HT:PCBM et des zones avec des agrégats. Les performances de ce module sont quasi nulles car les défauts au sein de la couche active sont rédhibitoires pour le fonctionnement du module. On peut cependant réaliser des cartographies sur ce module. La *figure 3.1.7* présente la photographie et la cartographie LBIV du module.

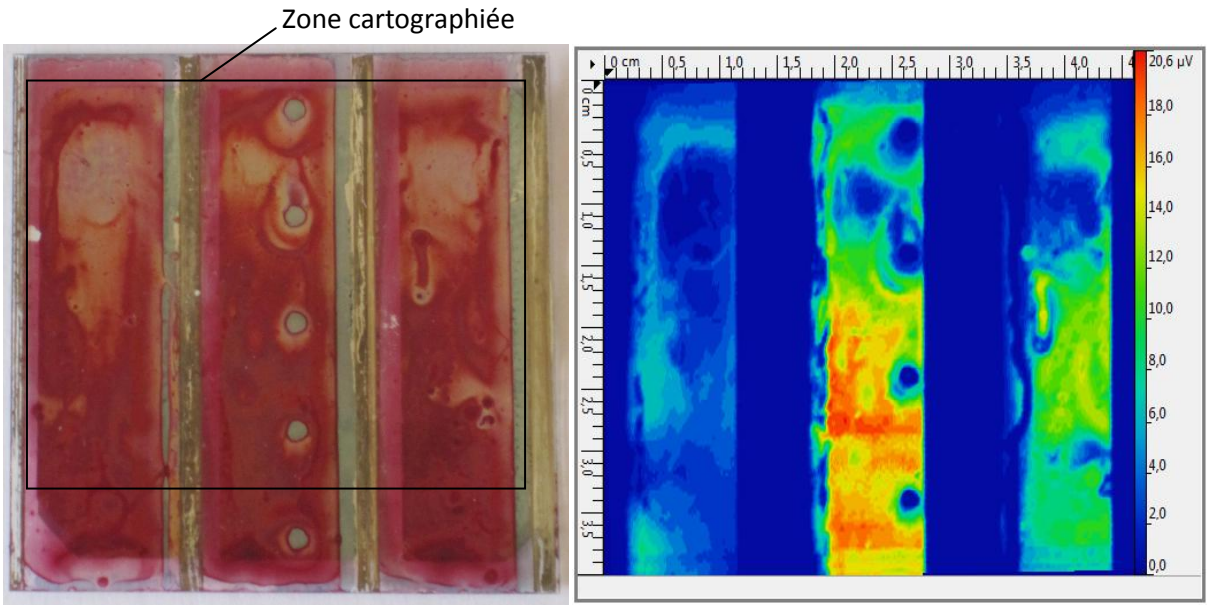


Figure 3.1.7 : Photographie et cartographie LBIV d'un module avec défauts de P3HT:PCBM

L'épaisseur de la couche active représente une portion non négligeable de l'épaisseur du dispositif final. Les défauts importants créés présentement dans la couche active influencent significativement le dépôt des couches suivantes. Par conséquent, les variations de phototension observées sur la cartographie LBIV ne sont pas simplement dues à l'impact des défauts de la couche active mais plutôt à la résultante des défauts de l'empilement P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag. On constate que la photo-génération suit principalement les changements d'épaisseur de cet empilement sur le module. Les zones avec très peu de couche active ou des trous ne produisent aucune photogénération. Les gradients d'épaisseur produisent un gradient de phototension et les agrégats produisent des pics de phototension entourés de zones mortes.

3.1.4.Conclusion de l'étude

La caractérisation par LBIV nous a permis de mettre en évidence :

- Un problème de protocole d'élaboration : le PEDOT:PSS étant suffisamment conducteur, il peut en partie jouer le rôle d'électrode supérieure et ainsi fausser la détermination de la surface active du dispositif. Les performances obtenues par les courbes J(V) deviennent en parties obsolètes (J_{cc} et η). On peut cependant déterminer la surface active avec une cartographie par LBIC/V et corriger certains des paramètres photovoltaïques.
- Une augmentation significative des performances du dispositif en présence de la couche d'ETL. Sa présence est indispensable à son bon fonctionnement.
- L'amélioration des performances du dispositif en présence de la couche d'HTL. Sans cette couche, le dispositif reste cependant fonctionnel.
- L'influence significative des défauts de la couche active sur les cartographies obtenues. De plus, un dispositif donnant des performances globales nulles peut être cartographié par LBIV. La cartographie obtenue permettra d'identifier les zones de défauts et peut-être remonter à la cause du dysfonctionnement.

3.2. Caractérisations de dispositifs avec et sans encapsulation et vieillissement accéléré

Dans cette étude, nous avons caractérisé des dispositifs élaborés par Djazia Chalal (doctorante de l'équipe). Ces dispositifs sont des cellules de 2 cm² basées sur la structure inversée suivante : Verre/ITO/ZnO nanoparticules/ P3HT:PCBM (1:0,8)/PEDOT:PSS/Ag évaporé. Les bandes de reprise de contact sur la cathode sont en Au évaporé sur toute la longueur de la cathode pour limiter la résistance série. Le protocole d'élaboration optimisé par Djazia est présenté en annexe (ANNEXE 2). Une partie de ces cellules présente un design auto-encapsulant tandis que les autres présentent un design sans encapsulation. L'auto-encapsulation est réalisée par l'anode d'argent. Cette dernière n'est pas seulement évaporée sur la cellule mais aussi sur les zones adjacentes à cette dernière afin d'éviter que l'empilement de couches soit directement exposé à l'air. Par ailleurs, ce procédé d'auto-encapsulation par l'électrode supérieure a fait l'objet d'un dépôt de brevet [60]. La *figure 3.2.1* montre la différence entre les deux designs et l'empilement des différentes couches :

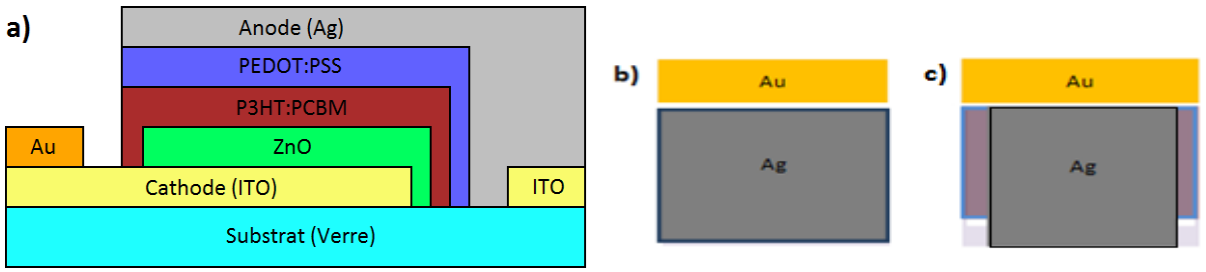


Figure 3.2.1 : ***(a)*** *Empilement des couches (Vue de profil),* ***(b)*** *Design auto-encapsulé (Vue de dessus),* ***(c*** *Design sans encapsulation (Vue de dessus)*

Pour chacun des designs, nous avons mesuré les performances des dispositifs à t_0 juste après leur fabrication : courbes J(V) dans le noir et sous éclairement (sous 1 Sun) ainsi qu'une cartographie LBIV. Nous avons ensuite réalisé des tests de vieillissement accéléré sur ces dispositifs. Pour finir, nous avons mesuré leurs performances après vieillissement et réalisé une cartographie LBIV.

3.2.1. Paramètres des cellules à t_0

Les paramètres photovoltaïques et les courbes J(V) des cellules auto-encapsulée et non encapsulée sont réalisés en boite à gant et présentés à la *figure 3.2.2*. Comme le montre cette dernière, les paramètres initiaux des deux dispositifs sont très semblables et la comparaison après vieillissement en sera facilitée.

	Paramètres photovoltaïques	
	Cellule encapsulée	Cellule non encapsulée
	à t_0	
Eclairement (sun)	1	1
Voc (V)	0,57	0,59
Jcc (mA,cm-2)	10,36	9,22
FF	0,54	0,59
n (%)	3,22	3,24
Rserie (Ohms)	7,66	6,75
Rshunt (Ohms)	402,93	541,24

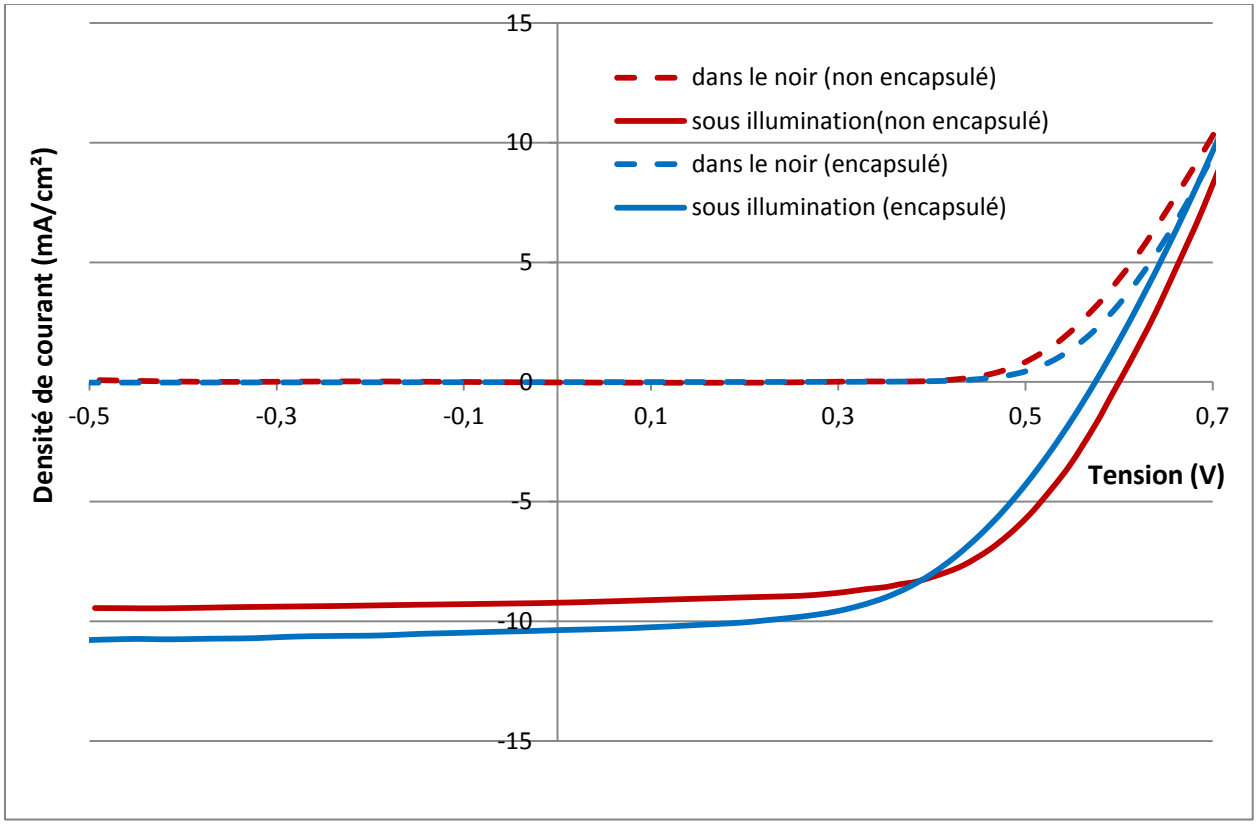


Figure 3.2.2 : Courbes J(V) des cellules auto-encapsulée et non encapsulée à t_0

La figure 3.2.3 présente les cartographies LBIV de chacun des dispositifs. Les cartographies ont nécessité la sortie des échantillons de la boite à gant pendant la durée d'acquisition. Dans le cas présent, les échantillons ont été en contact avec l'air ambiant pendant 1h 45 min avant l'étude de vieillissement accéléré. Les cartographies ont été faites de telle sorte que la bande de reprise de contact en or se situe à droite sur la cartographie.

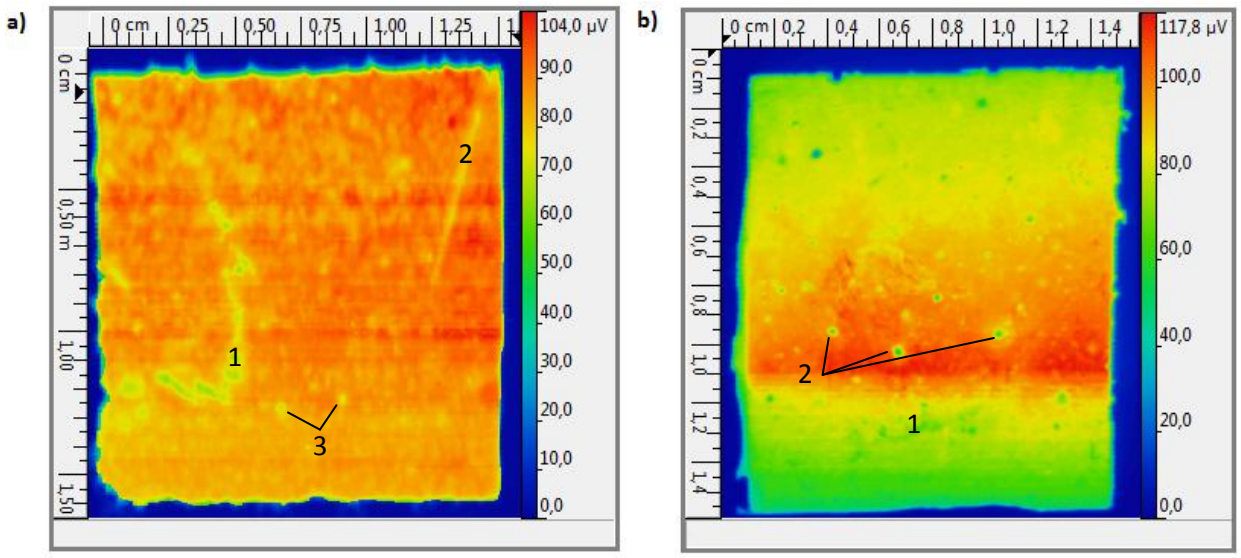


Figure 3.2.3 : ***(a)*** *Cartographie du dispositif auto-encapsulé à* t_0, ***(b)*** *Cartographie du dispositif non encapsulé à* t_0

Bien que les deux dispositifs aient des performances similaires, les cartographies à t_0 présentent déjà des différences. La cartographie (a) du dispositif auto-encapsulé semble plus homogène en intensité de phototension que la cartographie (b) du dispositif non encapsulé. Dans les deux cas, on observe des défauts :

- Dans le cas de la cartographie (a), on observe différents défauts. Le défaut (1) est un défaut présent au niveau de l'anode d'argent tandis que le défaut (2) intervient sur une couche sous-jacente. Le défaut (1) semble altérer plus significativement la photogénération que le défaut (2). L'origine de ces défauts est probablement de nature humaine (rayures). On observe aussi des zones circulaires de plus faible photogénération (3). Elles rappellent celles observées par Lloyd & al. [38] qui étaient provoquées par des micro-défauts de l'électrode d'argent créés lors de l'évaporation.
- Dans le cas de la cartographie (b), on observe une légère zébrure (1) et la présence des mêmes zones circulaires (2) que sur la cartographie (a).

Après avoir été cartographiés, les dispositifs sont entreposés une journée dans l'obscurité en boite à gant avant de subir les tests de vieillissement accéléré.

3.2.2.Tests de vieillissement accéléré

Dans notre cas, les tests de vieillissement accéléré consistent à placer le dispositif à tester sous illumination à 1 Sun et sous atmosphère ambiante pendant une nuit (≈14 h). Les paramètres photovoltaïques du dispositif sont relevés toutes les 5 min et sont présentés pour les deux designs à la *Figure 3.2.4*. L'échelle des graphiques est normalisée afin de faciliter la comparaison.

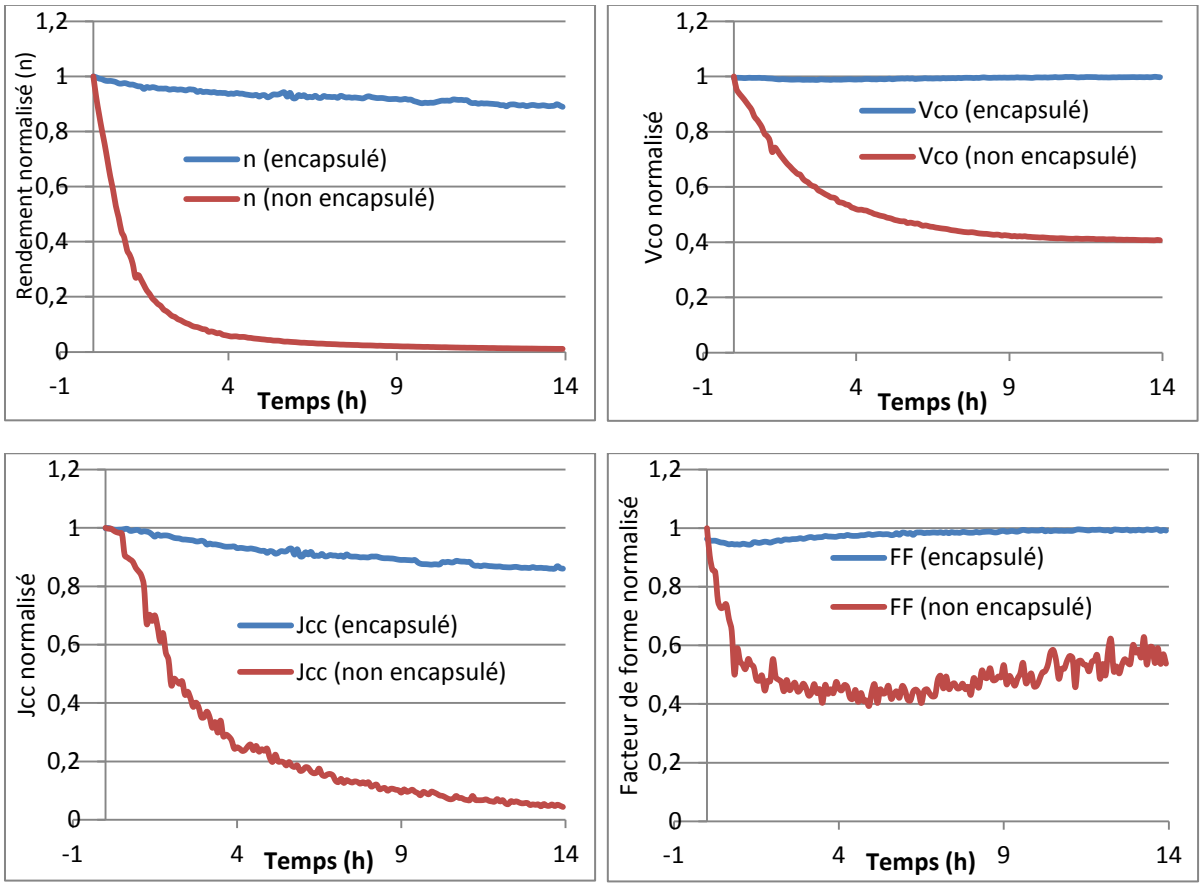


Figure 3.2.4 : Evolution des paramètres photovoltaïques au cours du vieillissement pour des cellules auto-encapsulée et non encapsulée

L'évolution des paramètres au cours du temps montre une meilleure stabilité du dispositif auto-encapsulé. Ce dernier ne perd que 15 % de ces performances initiales après 14 h de vieillissement tandis que le dispositif non encapsulé perd quasiment la totalité de ces performances.

Après les tests de vieillissement, les dispositifs sont entreposés une journée dans l'obscurité en boite à gant.

3.2.3. Performances des cellules après vieillissement

Les paramètres photovoltaïques et les courbes J(V) des dispositifs auto-encapsulé et non encapsulé mesurés après vieillissement sont présentés à la *figure 3.2.5*.

	Paramètres photovoltaïques			
	Cellule encapsulée		Cellule non encapsulée	
	Avant vieillissement	Après vieillissement	Avant vieillissement	Après vieillissement
Eclairement (sun)	**1**	**1**	**1**	**1**
Voc (V)	0,57	0,56	0,59	0,54
Jcc (mA,cm-2)	10,36	9,46	9,22	3,66
FF	0,54	0,52	0,59	0,4
n (%)	3,22	2,73	3,24	0,8
Rserie (Ohms)	7,66	9,12	6,75	29,21
Rshunt (Ohms)	402,93	235,41	541,24	204,64

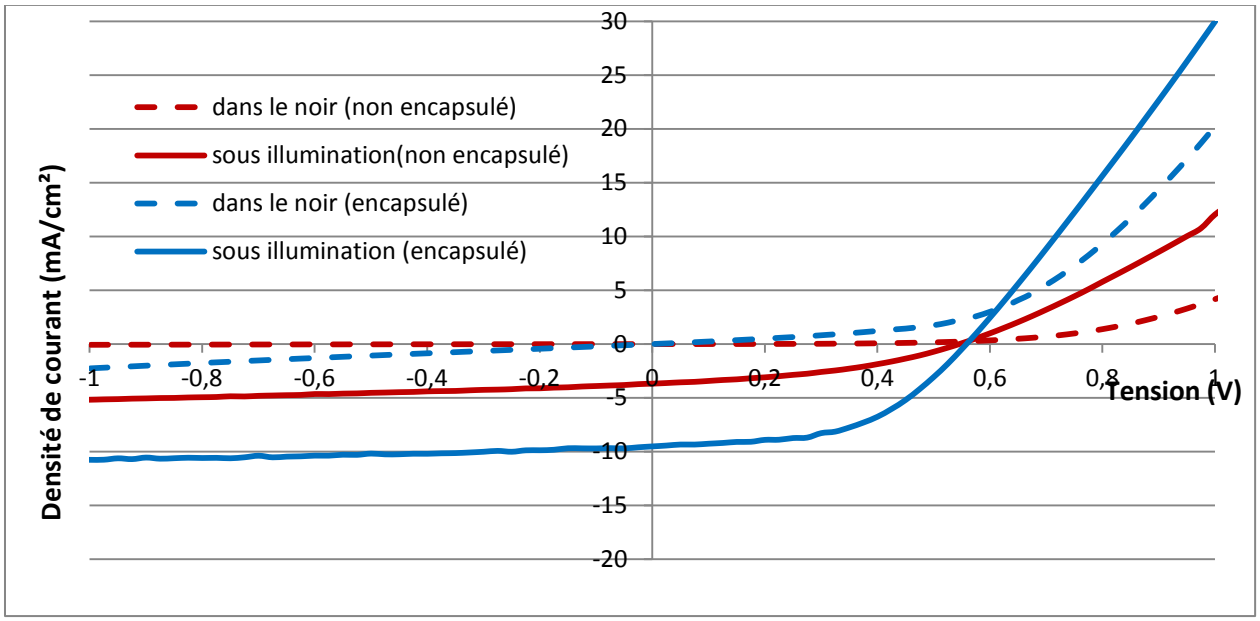


Figure 3.2.5 : Paramètres photovoltaïques et courbes J(V) des cellules auto-encapsulée et non encapsulée après vieillissement

Les paramètres mesurés confirment que le design auto-encapsulant est plus stable que le design non encapsulant. Dans les deux cas, on observe un léger regain de performances entre cette mesure et la dernière effectuée lors du vieillissement accéléré. Nous avons observé cette tendance pour tous les dispositifs testés que nous avons laissé une journée dans l'obscurité en boite à gant.

La figure *3.2.6* présente les cartographies LBIV de chacun des dispositifs avant et après vieillissement. Comme on peut le constater, les cartographies des dispositifs obtenues après vieillissement sont très différentes de celles obtenues à t_0 :

- Dans le cas de la cellule auto-encapsulée, la cartographie après vieillissement est nettement moins homogène que celle à t_0. Le défaut (1) s'est accentué, propagé et a créé une zone de non photogénération. A cet endroit, l'électrode endommagée n'a pas protégé les couches sous-jacentes, ce qui a permis l'infiltration d'eau et d'oxygène. La couche de PEDOT:PSS a favorisé la diffusion et le défaut s'est agrandi. En revanche, le défaut (2) ne s'est ni accentué ni propagé et ne nuit pas plus à la photogénération qu'à l'instant t_0. Le fait que l'électrode à cet endroit ne soit pas endommagée permet de le protéger de l'atmosphère ambiante. Les zones circulaires (3) observées précédemment se sont légèrement agrandies et peuvent donc être expliquées par des micro-défauts de l'électrode d'argent créés lors de l'évaporation.
- Dans le cas de la cellule non encapsulée, la cartographie après vieillissement est considérablement plus faible en intensité que celle à t_0. Des zones de non photogénération ont fait leur apparition et semblent se propager des bords vers le centre de la cellule. Le défaut (1) qui semblait négligeable à t_0 a formé une zone circulaire importante de non photogénération autour du défaut originel. On observe que la diffusion de l'atmosphère par un des bords a sûrement accéléré la formation de cette zone. Concernant les zones circulaires (2) observées précédemment, elles ont réagi de la même manière que celles de la cellule auto-encapsulée en s'agrandissant légèrement.

La comparaison des cartographies des deux cellules après vieillissement confirme que le design auto-encapsulé ralentit la pénétration d'oxygène et d'eau au sein du dispositif et augmente significativement sa durée de vie.

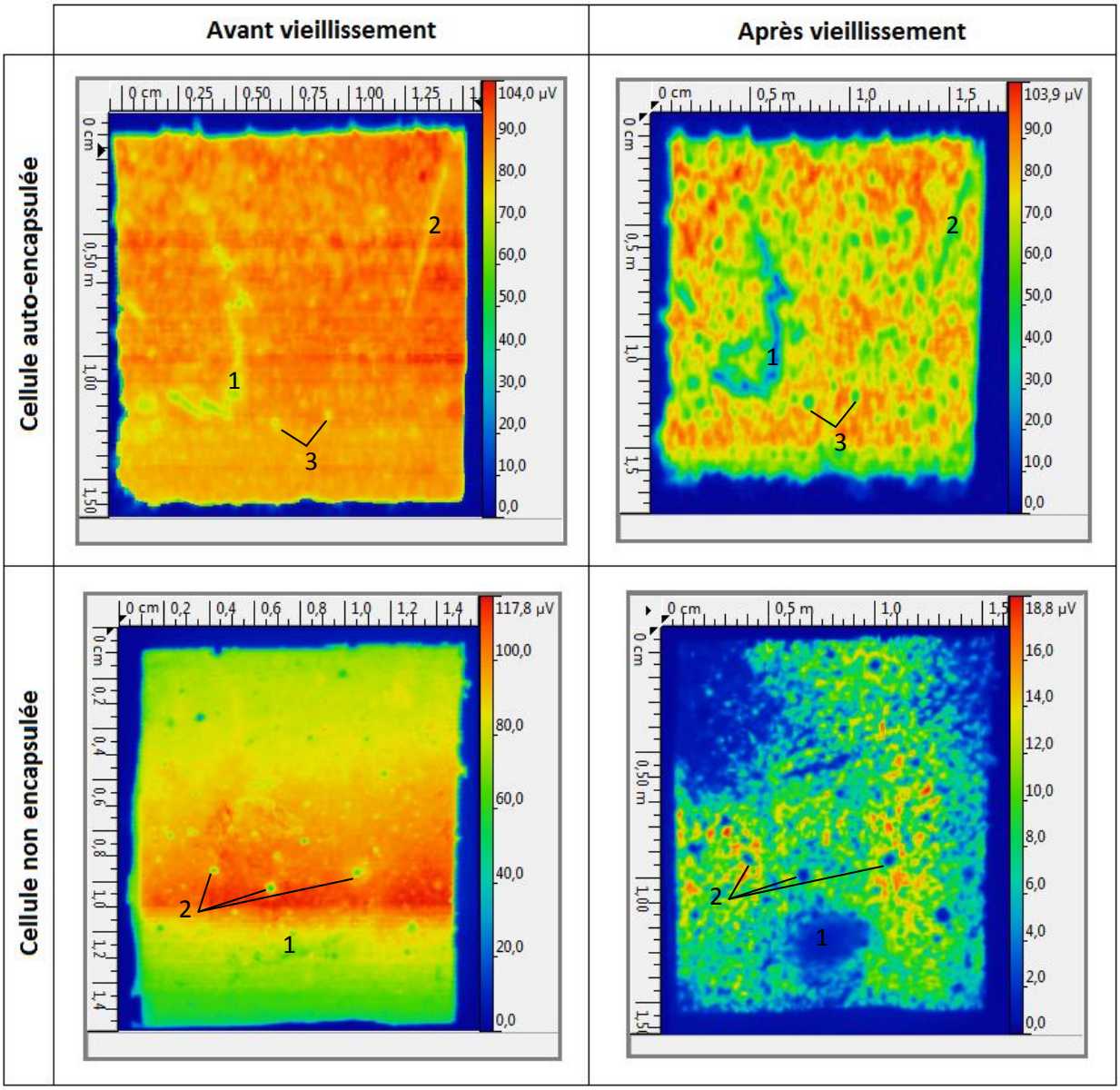


Figure 3.2.6 : Comparaison des cartographies LBIV des cellules avant et après vieillissement

3.2.4. Conclusion de l'étude

Nous avons montré que les cartographies par LBIV sont un outil supplémentaire dans le suivi de vieillissement de dispositifs photovoltaïques et permettent d'identifier les zones de défaut provoquant la chute des performances. En effectuant des cartographies à certain stade d'une étude, on peut suivre l'évolution de défauts et identifier les phénomènes dus à leur propagation. Le couplage avec d'autres méthodes d'imagerie (ELI/PLI) aurait été intéressant et aurait pu permettre d'identifier avec plus de précision les couches sur lesquelles intervenaient les défauts.

3.3. Cartographies LBIC et LBIV :

3.3.1. Le principe

La modification du dispositif LBIV en LBIC est assez récente (mars 2014). Dans cette partie, nous allons envisager l'intérêt de réaliser des cartographies LBIC et LBIV comparatives sur un même dispositif. Avant tout, il est nécessaire de s'interroger sur l'information complémentaire que peu nous fournir la cartographie LBIC par rapport à la cartographie LBIV :

- Le LBIV permet de mesurer localement la tension d'un dispositif en circuit ouvert et de reconstruire une image à partir des différentes valeurs de V_{co} locales mesurées. Comme nous l'avons vu au chapitre 1, la tension en circuit ouvert dans le cas d'une hétérojonction en volume dépend du décalage des quasi-niveaux de Fermi. Cette hypothèse est vraie seulement dans les conditions de fonctionnement en continu, pour lesquelles les charges ont thermalisé et se retrouvent bien sur les quasi-niveaux de Fermi. On supposera que la modulation de notre signal due au hacheur optique est suffisamment lente pour que cette hypothèse soit effectivement vérifiée. Comme le niveau de Fermi du matériau p est proche de la HOMO et celui du matériau n est proche de la LUMO, la relation empirique suivante est admise et permet d'estimer le V_{co} d'un couple Donneur/Accepteur [61-65] :

$$Vco = \frac{1}{e} \times |E_{HOMO}^{donneur}| - |E_{LUMO}^{accepteur}| - V_{Perte} \quad (21)$$

  La valeur de V_{perte} est attribuée aux transitions polaroniques [64] mais également aux recombinaisons des porteurs de charges et à la microstructure de la couche active. En outre, cette valeur est sensible aux pertes de charges aux interfaces. La valeur du V_{co} est en effet modifiée par les chutes de tension provoquées aux interfaces par des contacts Schottky suivant le modèle Métal-isolant-Métal [65]. Comme nous l'avons vu pour les cartographies des dispositifs avec défauts de couche d'interface, l'ajout adapté de couche d'interface permet de limiter les pertes et d'améliorer les performances. En résumé, les cartographies par LBIV peuvent nous permettre de mettre en évidence des défauts au sein de la microstructure locale de la couche active, des effets de recombinaison et des pertes aux interfaces.

- Le LBIC permet de mesurer localement le courant de court-circuit d'un dispositif et de reconstruire une image à partir des différentes valeurs d'I_{cc} locales mesurées. La densité de courant de court-circuit peut être définie par la relation suivante [66,67] :

$$Jcc = q \int_{\lambda min}^{\lambda max} S(\lambda).EQE(\lambda).d\lambda \quad (22)$$

  Avec $EQE(\lambda) =$ rendement quantique externe et $S(\lambda) =$ spectre d'émission du laser

  Or, le rendement quantique externe du dispositif est donné par :

$$EQE(\lambda) = \eta_{Absorption}(\lambda) \times \eta_{ED}(\lambda) \times \eta_{CT} \times \eta_{CC} \quad (23)$$

Avec
- $\eta_{Absorption}(\lambda)$ = Rendement d'absorption de la couche active à la longueur d'onde λ.
- $\eta_{ED}(\lambda)$ = Rendement de diffusion des excitons = probabilité que l'exciton photogénéré diffuse jusqu'à une interface donneur/accepteur.
- η_{CT} = Rendement de transfert de charges à l'interface donneur/accepteur = probabilité que l'exciton se dissocie par transfert de charge à l'interface donneur/accepteur.
- η_{CC} = Rendement de collecte des charges = probabilité de collecte des charges aux électrodes.

Dans le cas de l'hétérojonction en volume, les rendements η_{ED} et η_{CT} sont souvent considérés comme très proches de 100% [67,68], ce qui permet de simplifier l'expression du rendement quantique externe et par la même occasion l'expression de J_{cc} :

$$Jcc = q\int_{\lambda min}^{\lambda max} S(\lambda).\eta_{Absorption}(\lambda).\eta_{CC}\,.d\lambda \quad (24)$$

La densité de courant J_{cc} de chaque point cartographié va donc dépendre uniquement des paramètres $\eta_{Absorption}$ et η_{CC} au point considéré. Le paramètre $\eta_{Absorption}$ est influencé par l'empilement des couches, leurs épaisseurs [66,68-70] et la plage de longueur d'onde d'excitation tandis que le paramètre η_{CC} est influencé par les recombinaisons biomoléculaires au sein de la couche active et des pièges aux interfaces [67]. La plage de longueur d'onde étant la même pour chaque mesure réalisée par LBIC, le courant de court-circuit ne sera influencé que par l'empilement et les épaisseurs des couches ainsi que les phénomènes de recombinaison dans la couche active et de piégeage aux interfaces.

En comparant les cartographies LBIC et LBIV d'un même dispositif stable (encapsulé), les différences entre les deux cartographies permettront d'affiner l'interprétation des défauts, en particulier au niveau de la couche active, comme nous allons le voir dans les exemples suivants.

3.3.2.Comparaison de cartographies LBIC/LBIV réalisées sur le module Konarka

Le module Konarka étant composé de cellules en série, certaines études montrent que le photocourant mesuré par LBIC sur ce type de module ne représenterait pas le vrai courant photogénéré [71]. Celui-ci serait influencé non seulement par la cellule éclairée mais également par les propriétés électriques des cellules non éclairées [46]. Ces dernières peuvent se comporter comme des diodes bloquantes et limiter le photocourant collecté [45]. Ces phénomènes empêchent la comparaison des niveaux de photocourant d'une cellule à l'autre au sein d'un même module. Certaines solutions ont été envisagées afin de pallier à ces phénomènes tels que l'application de filtrage, d'offset de courant ou d'éclairement uniforme sur le dispositif en plus du laser. Dans notre cas, nous avons effectué les cartographies dans le noir sans compenser les phénomènes de limitation, le but étant ici de comparer les défauts observés entre les deux types de cartographie au sein d'une même cellule. Nous avons réalisé successivement une cartographie LBIC et LBIV sur une zone de 9 cm × 9,5 cm du module Konarka.

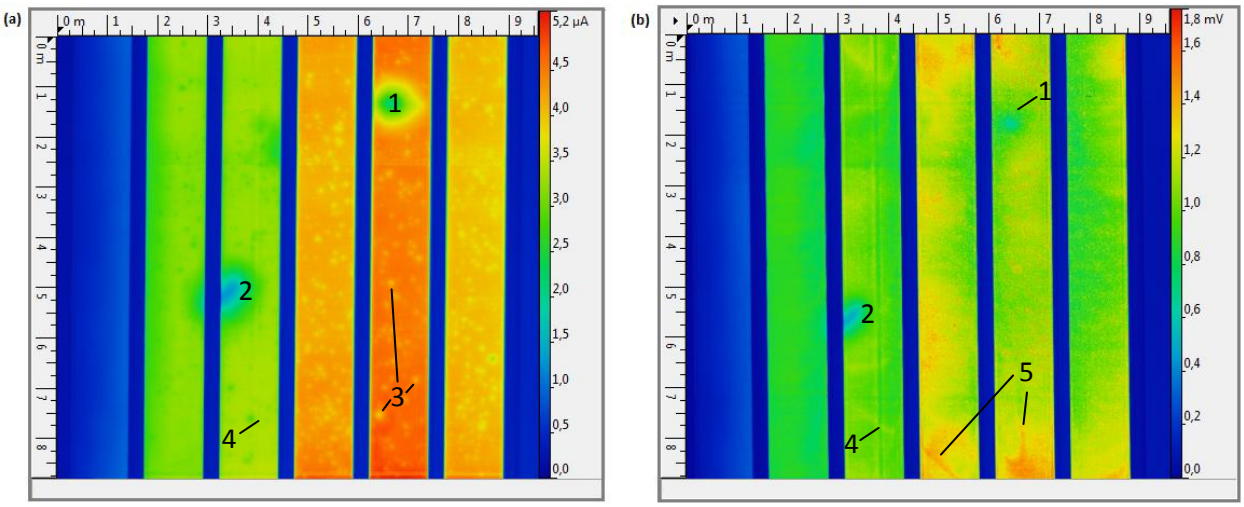


*Figure 3.3.1 : Comparaison des cartographies LBIC **(a)** et LBIV **(b)** obtenues sur une portion du module Konarka*

En comparant les cellules au niveau des cartographies LBIC et LBIV obtenues, on constate des différences significatives même si on localise des défauts communs :

- Le défaut 1 présente une chute significative de photocourant et une légère baisse de phototension en son centre. Le photocourant dépendant de l'absorption et donc de l'épaisseur de la couche active contrairement à la phototension, cette variation permet d'estimer que ce défaut provient principalement d'une variation significative de l'épaisseur de la couche active sur cette zone du module.
- Le défaut 2, présent sur les deux cartographies, permet de considérer que le défaut provient d'un souci dans l'empilement des couches provoquant une zone de non photogénération.
- Les défauts 3 sont uniquement présents sur la cartographie LBIC et n'interviennent aucunement sur la cartographie LBIV, ce qui laisse penser à des variations locales d'épaisseur de la couche active.
- Le défaut 4 est particulièrement visible sur la cartographie LBIV et provient sans conteste d'un problème de dépôt par impression roll to roll lors de l'impression du module. Le fait qu'il soit nettement plus visible sur la cartographie LBIV que LBIC permet d'estimer que ce défaut est survenu lors de l'impression d'une des couches d'interface.
- Les défauts 5 présents uniquement sur la cartographie LBIV sont typiquement représentatifs de variations d'épaisseur de couche d'interface. Des exemples similaires sur des défauts de PEDOT:PSS sont présentés en annexe (ANNEXE 3).

Cette première étude permet de montrer des différences significatives entre les cartographies LBIC et LBIV d'une même zone d'un dispositif encapsulé.

3.3.3. Comparaison de cartographies LBIC/LBIV réalisées sur un module issu du département de conversion et de stockage de l'énergie de l'université technique du Danemark (DTU energy)

Afin de valider l'intérêt de comparer les cartographies LBIC et LBIV d'une même zone d'un dispositif encapsulé, nous avons étudié un module issu de l'institut Fraunhofer. La structure du module est présentée à la figure *3.3.2* [72] et les cartographies LBIC et LBIV de la zone cartographiée (2,5 × 2,6 cm²) sont présentées à la figure 3.3.3 :

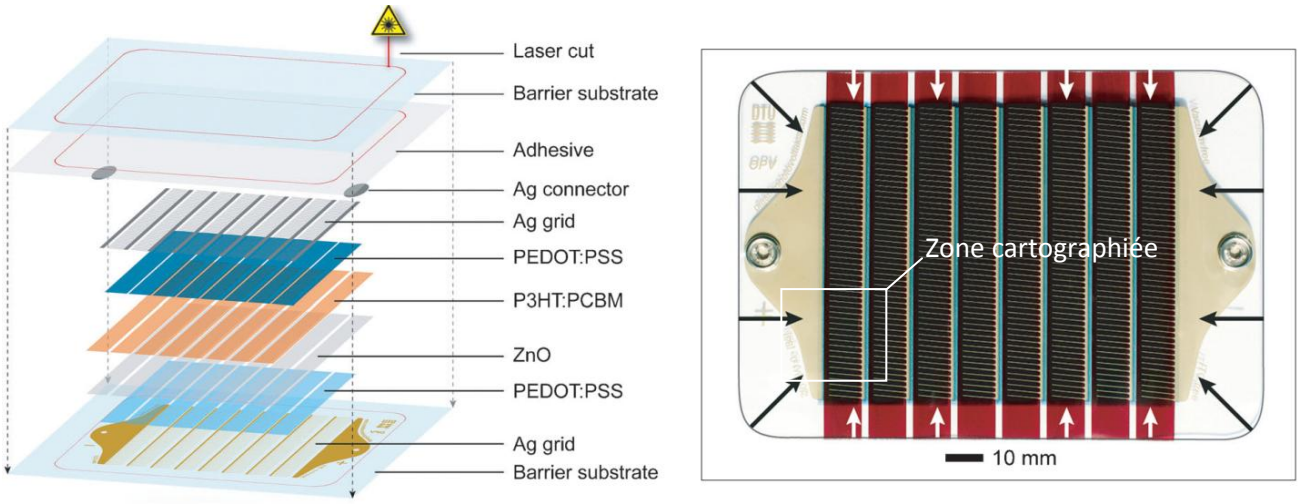


Figure 3.3.2 : Structure et représentation du module (10 × 14,2 cm²) provenant de l'équipe de Krebbs (DTU energy) (taille d'une cellule : 0,9 × 8 cm²)

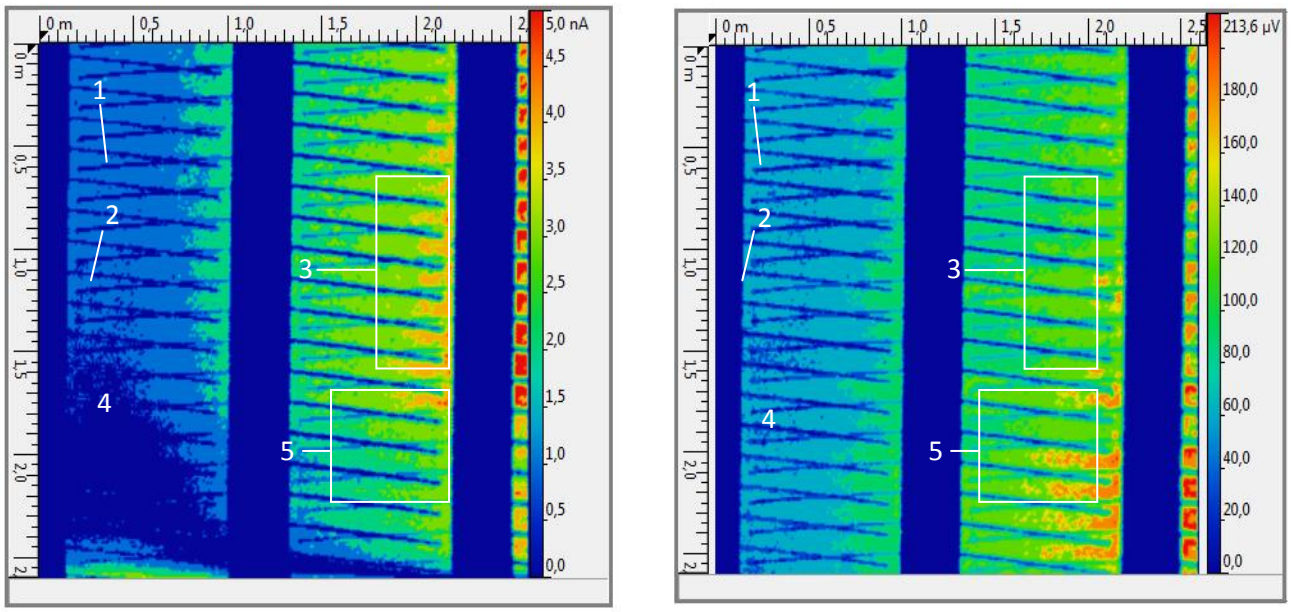


Figure 3.3.3 : Comparaison de cartographies LBIC et LBIV d'une partie d'un module encapsulé provenant de l'équipe de Krebbs (DTU energy)

Comme dans le cas précédent, les cartographies LBIC et LBIV issues de la même zone sont nettement différentes :

- Les zones de non photogénération du type 1 et 2 proviennent des grilles d'argent servant d'électrodes. Les zones de type 1 correspondent à un effet d'ombrage des électrodes supérieures et sont nettement plus visibles sur la cellule de plus forte photogénération. On observe aussi un effet d'ombrage moins marqué issu des électrodes inférieures. Une partie du faisceau laser est réfléchie par le substrat et retraverse l'ensemble des couches semi-transparentes du module. [72]
- La zone 3 présente une augmentation du photocourant alors que la phototension reste relativement stable, ce qui pourrait être significatif d'une augmentation locale de l'épaisseur de la couche active avec une légère amélioration de sa microstructure qui expliquerait une légère amélioration de la phototension.
- Le défaut 4 s'étend sur une zone assez importante des deux cellules. Il n'apparait que sur la cartographie LBIC. Ce phénomène pourrait être expliqué par une épaisseur de couche active trop fine pour produire un photocourant. Malgré tout, l'empilement étant complet, la phototension n'est pas influencée par ce défaut.
- La zone 4 présente une forte augmentation de la phototension alors que le photocourant reste stable. Ce phénomène pourrait être expliqué par une variation d'épaisseur d'une couche d'interface ou une meilleure structuration de la couche active dans cette zone.

3.3.4. Conclusion de l'étude

Ces études préalables permettent de montrer des différences significatives entre les cartographies LBIC/LBIV. Par ailleurs, l'interprétation des défauts observés dans certain cas en est facilitée et permet de déterminer avec plus de précision les couches en cause. Il sera nécessaire par la suite de réaliser une nouvelle étude avec des dispositifs avec défauts contrôlés afin de comparer avec exactitude l'influence des défauts créés sur les deux types de cartographies et ainsi créer une base de données. Parallèlement, le couplage avec des méthodes ELI et PLI permettrait d'apporter des informations complémentaires sur les défauts et d'enrichir la base de données.

Conclusion du 2ème Chapitre

Dans ce chapitre, nous avons commencé par présenter le projet IMCELPHOTOR et le cadre de développement du banc de mesures LBIC/LBIV. Nous avons introduit les différentes techniques d'imagerie permettant d'obtenir des cartographies 3D. Depuis ces cinq dernières années, ces techniques sont de plus en plus employées dans l'OPV en raison de l'augmentation croissante de la durée de vie des dispositifs. L'étude des défauts est devenue primordialE dans un contexte où le domaine tend vers une production industrielle dans un avenir proche. En particulier, les caractérisations par LBIC sont fréquemment utilisées dans le suivi de vieillissement accéléré et commence à servir dans la validation de procédés de fabrication.

Par la suite, nous avons présenté le développement du banc de caractérisation au sein du laboratoire. En partant du laser à supercontinuum blanc Leukos, nous avons monté un banc de mesure LBIV et programmé en Laview un logiciel capable de piloter l'expérience et d'effectuer des vérifications avant de lancer une cartographie. Nous avons également élaboré un logiciel capable d'effectuer un certain nombre de retraitements sur les cartographies obtenues et de les exporter vers Excel ou Gwyddion. Nous avons qualifié certains paramètres du banc tels que la taille de spot et la densité de puissance arrivant sur l'échantillon. Après avoir vérifié que l'expérience travaille sous faible éclairement, nous avons étudié la variation de la fréquence de modulation sur la réponse du dispositif étudié et mis en évidence un effet capacitif. Cet effet augmente avec la taille du dispositif OPV et limite la réponse de ce dernier ainsi que la plage de fréquence pouvant être utilisée pour la modulation. L'effet capacitif reste négligeable pour les dispositifs inférieurs à 1 cm^2. Nous avons fini par montrer que la façon de connecter le banc de mesures au dispositif OPV n'influence pas les cartographies obtenues.

Nous nous sommes ensuite intéressés aux cartographies LBIV. Nous avons réalisé une étude sur des dispositifs avec défauts contrôlés afin de déterminer l'impact de ces derniers sur les cartographies LBIV. Certains défauts et leurs causes ont pu ainsi être déterminés. Nous avons poursuivi en réalisant une étude de vieillissement sur des cellules auto-encapsulées et non encapsulées et mis en évidence que le design auto-encapsulé augmente significativement la durée de vie des cellules. Les cartographies permettent d'identifier les zones de défauts provoquant la chute des performances. Elles apportent la confirmation que la dégradation survient généralement par le bord du dispositif et diffuse vers le centre de celui-ci.

Nous avons fini par aborder la comparaison des cartographies LBIC/LBIV. Malgré le développement récent du dispositif LBIC, les études préliminaires ont montré une nette différence entre les deux types de cartographies et par la même occasion, l'opportunité d'obtenir des informations complémentaires sur les défauts des dispositifs OPV. De nombreuses études restent à faire afin d'identifier avec exactitude les différences observées entre les cartographies. En particulier, une étude sur des dispositifs avec défauts contrôlés sera nécessaire afin de construire une base de données sur le type de défauts et son effet sur les cartographies LBIC et LBIV.

A l'heure actuelle de nombreuses perspectives sont en cours d'études :

- Changer de source afin d'exciter la couche active du dispositif au niveau de son pic d'absorption.
- Développer un outil permettant de normaliser les cartographies LBIC/LBIV d'une même zone puis de les soustraire afin d'identifier clairement les zones qui possèdent des différences.
- Réaliser des courbes I(V) locales. Après avoir réalisé une cartographie LBIC ou LBIV, l'utilisateur peut se positionner en différents points de la cartographie et lancer l'acquisition de courbes I(V) locales afin d'extraire des informations complémentaires sur la zone étudiée. Un exemple est présenté en annexe. (ANNEXE 3)
- Caractériser aussi bien des dispositifs organiques qu'inorganiques (Silicium, CIGS, …). Des cartographies sont présentées en annexe. (ANNEXE 3)

Bibliographie du 2ème Chapitre

[1] B.J. Leever, M.F. Durstock, M.D. Irwin, A.W. Hains, T.J. Marks, L.S.C. Pingree, & al., Spatially resolved photocurrent mapping of operating organic photovoltaic devices using atomic force photovoltaic microscopy,Applied Physics Letters (2008), 92, 0133021-0133023.

[2] D.C. Coffey, O.G. Reid, D.B. Rodovsky, G.P. Bartholomew, D.S. Ginger, Mapping local photocurrents in polymer/fullerene solar cells with photoconductive atomic force microscopy, NanoLetters (2007), 7,738-744.

[3] C.R. McNeill, H. Frohne, J.L. Holdsworth, J.E. Furst, B.V. King, P.C. Dastoor, Direct photocurrent mapping of organic solar cells using a near-field scanning optical microscope, NanoLetters (2004), 4, 219-223.

[4] O. Breitenstein, M. Langenkamp, Lock-in Thermography—Basics and Use for Functional Diagnostics of Electronic Components (2003), Springer, Berlin, 193.

[5] R. Rösch, D.M. Tanenbaum, M. Jørgensen, M.Seeland, M.Bärenklau, M. Hermenau,& al., Investigation of the degradation mechanisms of a variety of organic photovoltaic devices by combination of imaging techniques— the ISOS-3 inter-laboratory collaboration, Energy and Environmental Science (2012), 5, 6521-6540.

[6] M. Acciarri, S. Binetti, A. Racz, S. Pizzini, G. Agostinelli, Fast LBIC in-line characterization for process quality control in the photovoltaic industry, Solar Energy Materials and Solar Cells (2002), 72, 417-424.

[7] T. Fuyuki, H. Kondo, T. Yamazaki, Y. Takahashi, & Y. Uraoka, Photographic surveying of minority carrier diffusion length in polycrystalline silicon solar cells by electroluminescence, Applied Physics Letters (2005), 86, 262108

[8] M.D. Abbott, J.E. Cotter, F.W. Chen, T. Trupke, R.A. Bardos, & K. C. Fisher, Application of photoluminescence characterization to the development and manufacturing of high-efficiency silicon solar cells, Journal of Applied Physics (2006), 100, 114514

[9] N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A.J. Heeger, F. Wudi, Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene, Science (1992), 258(5087):1474-1476

[10] C.J. Brabec, G. Zerza, G. Cerullo, & a l., Tracing photoinduced electron transfer process in conjugated polymerfullerene bulk heterojunctions in real time, Chemical Physics Letters (2001), 340, 232-236

[11] B. Kraabel, C.H. Lee, D. McBranch, D. Moses, N.S. Sariciftci and A.J. Heeger, Ultrafast photoinduced electron transfer in conducting polymer-buckminsterfullerene composites, Chemical Physics Letters (1993), 213,n°3,4

[12] Présentation des équipements de l'équipe « Solution Processed Photovoltaics » (Université technique d'Ilmenau) (Lien internet)

[13] M. Seeland, R. Rösch, H. Hoppe, Luminescence imaging of polymer solar cells: Visualization of progressing degradation, Journal of Applied Physics (2011), 109(6):064513:5

[14] M. Seeland, R. Rösch, B. Muhsin & al., Electroluminescence as characterization tool for polymer solar cells and modules, Energy Procedia (2012), 31, 167-172

[15] Exemple d'équipement ELI pour la ligne de production (lien internet)

[16] O. Breitenstein, J. Bauer, K. Bothe, Luminescence imaging versus Lock-In Thermography on solar cells and wafers, 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition

[17] H. Hoppe, J. Bachmann, B. Muhsin & al., Quality control of polymer solar modules by lock-in thermography, Journal of Applied Physics (2010), 107, 014505

[18] J. Bachmann, C. Buerhop-Lutz, C. Deibel & al., Organic solar cells characterized by dark lock-in thermography, Solar Energy Materials & Solar Cells (2010), 94, 642-647

[19] O. Breitenstein & M. Langenkamp, Lock-in Thermography - Basics and Use for Functional Diagnostics of Electronic Components, Springer Series in Advanced Microelectronics (2003),Vol. 10, Springer, Berlin Heidelberg.

[20] R. Rösch, F.C. Krebs & al., Quality control of roll-to-roll processed polymer solar modules by complementary imaging methods, Solar Energy Materials and Solar Cells (2012), 97, 176-180

[21] J. Marek, Light beam induced current characterization of grain boundaries, J. Appl. Phys., 1984, 318-326.

[22] W. Hergert, S. Hildebrandt & L. Pasemann, Theoretical Investigations of Combined EBIC, LBIC, CL and PL Experiments, phys. Stat. Sol. (1987), 102, 819

[23] W. Hergert, Unified Theoretical Description of EBIC, LBIC, CL and PL signals, phys. Stat. Sol. (1991), 124, 557

[24]K. Durose , S.E. Asher, W. Jaegermann & al., Physical Characterization of Thin-film Solar Cells, Prog. Photovolt: Res. Appl. (2004), 12, 177-217

[25] B. Moralejo, M.A. Gonzalez, J. Jiménez, V. Parra, O. Martinez, J. Gutiérrez, O. Charro, LBIC and reflectance mapping of multicrystalline Si solar cells, J. Electron. Mater. (2010), 39, 663-670.

[26] N.M. Thantsha, E.Q.B. Macabebe, F.J. Vorster, E.E. van Dyk, Optoelectronic analysis of silicon solar cells by LBIC investigations and current-voltage characterization, Physica B (2009), 404, 4445-4448.

[27] W. Dimassi, L. Derbali, M. Bouaïcha, B. Bessaïs & H. Ezzaouia, Two-dimensional LBIC and Internal-Quantum-Efficiency investigations of grooved grain boundaries in multicrystalline silicon solar cells,

[28] H. Nouri, W. Dimassi, M. Bouaicha & al., Impacts of spatially reduced grain boundary recombination regions on multicrystalline silicon solar cell performance, Thin Solid Films 451- 452 (2004), 312-315

[29] M. Acciarri, S. Acerboni, S. Binetti, & al., A novel method for the determination of the radiation damage effetcs in silicon detectors, Nuclear Physics B (1993), (Proc. Suppl.) 32, 410-414

[30] J. Carstensen, G. Popkirov, J. Bahr, H. Föll, CELLO: an advanced LBIC measurement technique for solar cell local characterization, Solar Energy Material & Solar Cells, Solar Energy Materials & Solar Cells (2003), 76, 599-611

[31] J. Salinger, V. Benda and Z. Machacek, A Note on Solar Cell Diagnostics Using LBIC and LBIV Methods, Proc. 26th International Conference On Microelectronics (MIEL 2008)

[32] V. Benda, Diagnostics of Homogeneity of Recombination Rate in Individual Layers of Large-Area Silicon Solar Cells Using LBIV Method, Proc. 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference , Barcelone (2005), 670-673

[33] J. Vanek and K. Jandova, Solar Cells - Silicon Wafer-Based Technologies, INTECH (2011), Chap. 6, ISBN 978-953-307-747-5

[34] F. C. Krebs and M. Jørgensen, 2D Characterization of OPV from Single and Tandem Cells to Fully Roll-to-Roll Processed Modules with and without Electrical Contact, Adv. Optical Mater. (2014), DOI: 10.1002/adom.201400016

[35] J.M. Kroon, M.M. Wienk, W.J.H. Verhees, J.C. Hummelen, Accurate efficiency determination and stability studies of conjugated polymer/fullerene solar cells, Thin Solid Films (2002), 403, 223-228.

[36] T. Jeranko, H. Tributsch, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, Patterns of efficiency and degradation of composite polymer solar cells, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. (2004), 83, 247-262.

[37] K. Norrman, S. Gevorgyan, F. C. Krebs, Water-induced degradation of polymer solar cells studied by $H_2{}^{18}O$ labeling, ACS Appl.Mater.Interfaces (2008), 1, 102-112.

[38] M.T. Lloyd, C.H. Peters & al., Influence of the hole-transport layer on the initial behavior and lifetime of inverted organic photovoltaics, Solar Energy Materials & Solar Cells (2011), 95, 1382-1388

[39] J. Kim, P. Ho, C. Murphy, N. Baynes, R.H. Friend, Nature of non-emissive black spots in polymer light-emitting diodes by in-situ micro-Raman spectroscopy, Adv. Mater. (2002), 14, 206-209.

[40] K. Norrman, M.V. Madsen, S.A. Gevorgyan, K.C. Krebs, Degradation patterns in water and oxygen of an inverted polymer solar cell, J. Am. Chem. Soc. (2010),132, 16883-16892.

[41] E. Voroshazi, B. Verreet, A. Buri & al. Influence of cathode oxidation via the hole extraction layer in polymer:fullerene solar cells (2011), Organic Electronics, 12(5):736–744.

[42] T. Yamanari, T. Taima, J. Sakai & al. Effect of buffer layers on stability of polymer-based organic solar cells, Japanese Journal of Applied Physics (2010), 49(1):01AC02:4.

[43] K. Feron, T.J. Nagle, L. J. Rozanski, B.B. Gong, C.J. Fell, Spatially resolved photocurrent measurements of organic solar cells: Tracking water ingress at edges and pinholes, Solar Energy Materials & Solar Cells (2013), 109, 169-177

[44] C. H. Peters, I. T. Sachs-Quintana, J. P. Kastrop, S. Beaupré, M. Leclerc, & M.D. McGehee, High efficiency polymer solar cells with long operating lifetimes, Adv. Energy Mater. (2011), 1, 491-494

[45] F.C. Krebs, R. Søndergaard, M. Jørgensen, Printed metal back electrodes for R2R fabricated polymer solar cells studied using the LBIC technique, Sol. Energy Mater. Sol. Cells (2011), 95, 1348-1353.

[46] G. A. Rivière, J-J. Simon, L. Escoubas, W. Vervisch, M. Pasquinelli, Photo-electrical characterizations of plastic solar modules, Solar Energy Materials & Solar Cells (2012), 102, 19-25

[47] G. B. Armen , Phase sensitive detection: the lock-in amplifier (2008) (lien internet)

[48] O. Français, Détection Synchrone, Cours de l'ESIEE (2003-2004)/Cours de l'ENS Cachan (2013) (lien internet)

[49] About Lock-In Amplifiers, Stanford Research Systems, Application Note #3 (lien internet)

[50] D. A. Skoog,F. J. Holler, T.A. Nieman, Principes d'analyse instrumentale, De Boeck (2003), chap.5, p. 106 (lien internet)

[51] Manuel d'utilisation du hacheur Optique SR 540 : Page 8 (lien internet)

[52] Manuel d'utilisation de l'amplificateur à détection synchrone SR 830 : Page 3-5 (lien internet)

[53] L.J.A. Koster, V.D. Mihailetchi, H. Xie & P.W.M. Blom, Origin of the light intensity dependence of the short-circuit current of polymer/fullerene solar cells , Applied Physics Letters (2005), 87, 203502

[54] J.K.J. van Duren, X. N. Yang, C.W.T. Bulle-Lieuwma, A.B. Sieval, J.C. Hummelen & R.A.J. Janssen, Relating the Morphology of Poly(p-phenylene vinylene)/ Methanofullerene Blends to Solar-Cell Performance, Adv. Funct. Mater. (2004), 14, 425

[55] V. Dyakonov, Electrical aspects of operation of polymer–fullerene solar cells, Thin Solid Films 451- 452 (2004), 493-497

[56] P. Schillinsky, C. Waldauf, & C. J. Brabec, Recombination and loss analysis in polythiophene based bulk heterojunction photodetectors, Appl. Phys. Lett. (2002), 81, 3885

[57] A. Baumann, J. Lorrmann, C. Deibel, & V. Dyakonov, Bipolar Charge Transport in Poly(3-hexyl thiophene)/Methanofullerene Blends: A Ratio Dependent Study, Applied Physics Letters (2008), 93, 252104

[58] Thèse de Peiqing Yu, Université Pierre et Marie Curie (2011), p.120 (lien internet)

[59] H.H.P. Gommans, M. Kemerink, G. G. Andersson, R.M.T. Pijper, Charge transport and trapping in Cs-doped poly.dialkoxy-p-phenylene vinylene light-emitting diodes, Physical Review B (2004), 69, 155216-1_155216-10

[60] B. Ratier, J.M. Nunzi, A. Moliton & M. Chakaroun, Brevet : « Electronic components with integrated encapsulation », US 2012104365 (A1) (2012)

[61] D. Credgington & J.R. Durrant, Insights from Transient Optoelectronic Analyses on the Open-Circuit Voltage of Organic Solar Cells, J. Phys. Chem. Lett. (2012), 3, 1465-1478

[62] L. Chen, L. Yang, & al. , Phase, Controlled all-polymer bulk-heterojunction photovoltaic cells with high open-circuit voltage, Solar Energy Materials & Solar Cells (2010), 94, 2244-2250

[63] T. S. Ripolles, A. Guerrero, and G. Garcia-Belmonte, Polymer defect states modulate open-circuit voltage in bulk-heterojunction solar cells, Apllied Physics Letters (2013), 103, 243306

[64]A. Moliton, Electronique et Optoélectronique organiques, Springer Science & Business Media (2011), Chap.10, 448-450

[65] V. D. Mihailetchi, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, and M. T. Rispens, Cathode dependence of the open-circuit voltage of polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells, Journal of Applied Physics (2003), 94, 6849

[66] P. Peumans, A. Yakimov, & S.R. Forrest, Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells, Journal of Applied Physics (2003), 93, 3693

[67] S. Banerjee, S. Sundar Kumar Iyer, Short-circuit current density and spectral response modelling of bulk-heterojunction solar cells, Organic Electronics (2010), 11, 2032-2036

[68] J. Xue, B. P. Rand, S. Uchida, & S. R. Forrest, Mixed donor-acceptor molecular heterojunctions for photovoltaic applications. II. Device performance, Journal of Applied Physics (2005), 98, 124903

[69] Z. Zhao, L. Rice, H. Efstathiadis & P. Haldar, Annealing and thickness related performance and degradation of polymer solar cells, Microelectronics Reliability (2013), 53, 123-128

[70] L. Murphy, W. Hong, H. Aziz & Y. Li, Organic photovoltaics with thick active layers (800 nm) using a high mobility polymer donor, Solar Energy Materials & Solar Cells (2013), 114, 71-81

[71] J. Reinhardt, P. Apilo, B. Zimmermann, S. Rousu & U.Würfel, Determining the photocurrent of individual cells within an organic solar module by LBIC and the filtering approach: Experiments and simulations, Solar Energy Materials & Solar Cells (2015), 134, 157-164

[72] F. C. Krebs, M. Hösel, M. Corazza & al., Freely available OPV—The fast way to progress, Energy Technology (2013), 1, 378-381

Chapitre 3 : Les électrodes

Dans ce chapitre, nous allons aborder la qualification des matériaux pour les électrodes supérieure et inférieure. Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, l'architecture de notre dispositif est constituée de l'empilement de couches suivantes :

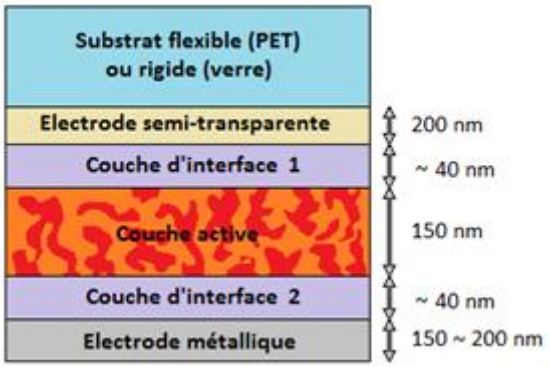


Figure 1 : Architecture inversée

L'électrode supérieure est une électrode métallique permettant de collecter les trous. Cette électrode est généralement composée d'une fine couche d'argent évaporée sous vide. Afin d'être compatible avec l'impression jet d'encre et donc un procédé en ligne de production, nous avons testé différentes encres d'argent nanoparticules.

L'électrode inférieure permet de collecter les électrons et doit laisser passer la lumière afin que cette dernière puisse atteindre la couche active et initier l'effet photovoltaïque. Comme nous le verrons par la suite, il existe un compromis entre conductivité électrique et transparence. Afin d'être compatibles avec les techniques d'impression, nous avons envisagé des solutions telles que les nanofils d'argent dispersés en solution et les nanotubes de carbone dispersés dans du PEDOT:PSS.

1. Impression jet d'encre et cahier des charges

1.1. Le projet SprinTroniCs

Dans le cadre du projet européen SprinTroniCs (2011-2014) piloté par CERADROP, le centre de recherche CNRS-XLIM avait pour objectif de sélectionner des matériaux compatibles avec l'impression jet d'encre et permettant de réaliser des dispositifs fonctionnels basés sur l'architecture « inversée ». La société Disasolar était en charge de l'impression et de la production de dispositifs fonctionnels par impression jet d'encre. L'enjeu à terme est de réaliser des dispositifs OPV en imprimant chaque couche en un seul passage.

Les matériaux sélectionnés pour les électrodes sont des matériaux commerciaux ou en cours de développement au sein de la société Nanogap (partenaire du projet). Les études menées sur les couches d'interface et la couche active ne seront pas présentées dans cette thèse. On peut cependant préciser que des solutions viables ont été trouvées pour réaliser le dépôt de ces couches par impression jet d'encre et obtenir des dispositifs fonctionnels.

1.2. L'impression jet d'encre

1.2.1. Historique et état de l'art

Le jet d'encre est un procédé de prototypage additif développé en 1992 permettant de concevoir des pièces 2D et 3D couche par couche [1,2]. La conception est basée sur un fichier de CAO (Conception Assistée par Ordinateur) facilement modifiable dans lequel l'objet est structuré en différentes strates.

A l'origine, l'encre n'était pas directement éjectée de l'imprimante pour fabriquer la pièce. Une solution de liant était déposée sur un lit de poudre métallique ou céramique et réagissait sélectivement avec la poudre selon un motif défini [2,3]. Cette méthode, appelée le 3D-Printing (3DPTM) est toujours utilisée et permet de créer une architecture tridimensionnelle en déposant des couches de poudre successives, suivi du dépôt du liant. Le procédé se termine en éliminant la poudre non liée et en consolidant la pièce formée par un traitement thermique.

Par la suite, d'autres méthodes ont été développées pour réaliser des objets 3D en éjectant directement la suspension du matériau désiré. L'impression jet d'encre en particulier, a été développée par Evans & al. pour imprimer des suspensions de poudres céramiques [4-5]. Simultanément, De Rossi & al. développent un prototype d'imprimante jet d'encre pour réaliser des micro-dispositifs à base de polymères conjugués [6-7]. Par la suite, les applications de l'impression jet d'encre tendent à se diversifier. En 2005, Marin & al. réalisent une des premières impressions de couche active photovoltaïque à hétérojonction en volume de RuPMMA:$PC_{60}BM$ (ruthenium(II) polypyridyl poly(methyl methacrylate) co-Polymer : methano[60]fullerene [6,6]-phenyl C61 butyric acid methyl ester) [8]. L'équipe optimise la composition et la proportion du mélange pour obtenir des films continus et d'épaisseur adaptée aux dispositifs photovoltaïques sans malgré tout réaliser de dispositifs complets. Deux ans plus tard, l'équipe de Brabec présente des cellules fonctionnelles dont la couche active de P3HT:PCBM (1 :1) est déposée par impression jet d'encre [9]. L'influence des solvants sur l'éjection et la morphologie de la couche obtenue y est abordée avec l'impact direct sur les performances des cellules. Ces premiers essais ont depuis lors inspiré de nombreux groupes de recherche [10-12].
Par la suite, certaines équipes se sont intéressées à l'impression des couches d'interfaces et notamment au PEDOT:PSS [11,13,14]. L'ajout d'additifs est un point clé dans l'impression. L'ajout d'octanedithiol optimise la morphologie de la couche active tandis que l'ajout de glycerol et d'éthylène glycol au sein de la couche d'interface améliore sa mouillabilité et sa morphologie. Ainsi Eom & al. [13,15] obtiennent des cellules avec un rendement de 3,7% en imprimant par jet d'encre la couche active et le PEDOT:PSS.

Enfin, la technique de jet d'encre est également utilisée pour imprimer les électrodes. Les encres d'argent nanoparticules sont essentiellement utilisées pour réaliser le dépôt de l'électrode supérieure. Pour l'électrode semi-transparente, de nombreuses solutions sont à l'étude : on peut citer entre autre des encres à base de polymères conducteurs [16] et de nanotubes de carbone [16,17]. Des encres imprimables par spray tel que des dispersions de nanofils d'argent [18] sont aussi des solutions viables. Nous y reviendrons par la suite.

1.2.2. Le principe d'impression de l'imprimante CERADROP

L'imprimante utilisée par Disasolar, dans le cadre du projet est une imprimante CERADROP qui fonctionne sur le procédé de «la goutte à la demande». Le dépôt de la goutte sur l'échantillon est réalisé en déplaçant la tête d'impression à l'endroit désiré avant son éjection. L'encre est maintenue à pression atmosphérique et chaque goutte est créée individuellement par un actionneur piézoélectrique commandé par ordinateur. L'encre est initialement stockée dans une cavité dont le volume est modifié par l'actionneur. Ce dernier crée une onde de pression permettant d'éjecter la goutte à une vitesse donnée. L'onde de pression doit être adaptée à l'encre suivant ses caractéristiques propres (viscosité, tension de surface, …), ce qui rend certaines encres plus difficiles que d'autres à éjecter.

L'imprimante CERADROP est composée de trois parties :

- Un système de micro-positionnement XYZ : Le positionnement XYZ est assuré par une micro-platine possédant une précision de l'ordre du micromètre et une résolution de l'ordre du nanomètre [19]. Le positionnement n'est donc pas un facteur limitant dans l'élaboration d'un design précis à imprimer. Comme nous le verrons, la limitation provient plutôt de l'étalement de l'encre sur le substrat.
- Un moteur d'impression : Ce terme regroupe l'ensemble des dispositifs liés au stockage, au contrôle et à l'éjection de l'encre (régulation de la pression, application du pulse, têtes d'impression, …).
- Un système de contrôle et d'acquisition : Le pilotage informatique permet d'assurer la synchronisation entre le positionnement des buses et leur éjection lors de la fabrication. Le logiciel de CAO « Ceraslice » permet de concevoir la structure de la cellule à imprimer. Ensuite, le logiciel Drop Analyser permet de visualiser l'état d'éjection de l'encre au niveau des buses avec une caméra CCD et d'effectuer les réglages nécessaires au niveau du pulse pour adapter l'éjection de l'encre. Et enfin, le logiciel « Fab Analyser » permet de contrôler et d'analyser un dépôt 'test' pour valider la qualité de dépôt avant de lancer l'impression globale.

La *figure 1.2.1* présente le schéma du procédé d'impression par jet d'encre d'une imprimante CERADROP.

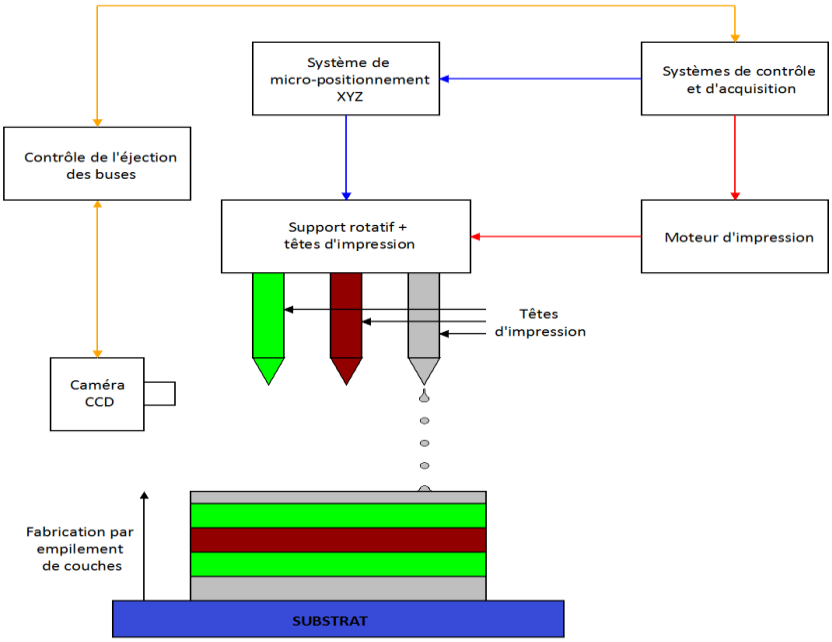


Figure 1.2.1 : Procédé d'impression par jet d'encre

1.2.3. Cahier des charges lié à l'impression jet d'encre

L'imprimante utilisée dans le cadre du contrat SPrintroniCs, possède actuellement trois têtes d'impression montées sur un support rotatif, chacune dédiée à l'impression d'un type particulier d'encres (encres métalliques, encre pour les interfaces et encre pour la couche active). Elles sont adaptées aux encres et possèdent des spécifications différentes. Par exemple, la tête d'impression dédiée à la couche active résiste au solvant chloré, ce qui n'est pas le cas de la tête dédiée aux encres métalliques. Dans cette partie, nous allons présenter les paramètres importants que doivent respecter l'encre afin d'obtenir une éjection optimale lors de l'impression.

- La taille des particules et la stabilité dans le temps

Les encres que nous allons utiliser pour fabriquer les électrodes sont composées de particules en suspension dans un solvant. Cette suspension doit respecter deux critères essentiels : une taille de particule adaptée à la tête d'impression et une bonne stabilité dans le temps. Lors de l'impression, les particules ne doivent pas boucher les buses et doivent donc avoir une granulométrie adaptée aux diamètres d'ouverture de ces dernières. Les fabricants de tête d'impression préconisent d'utiliser des encres qui respectent la spécification suivante :

$$D_{90} < \frac{D_{ouverture}}{50} \quad (1)$$

Où D_{90} : diamètre de 90% de la distribution de particules constituant l'encre
$D_{ouverture}$: diamètre d'ouverture d'une buse

Tant que 90% des particules de l'encre ont un diamètre cinquante fois inférieur à celui d'une buse, la taille des particules n'influence pas l'éjection de l'encre.

Quant à la stabilité de l'encre, elle est liée en particulier à la formulation et aux techniques de dispersion des particules [20]. Il est nécessaire d'avoir une bonne stabilité de l'encre dans le temps afin d'empêcher l'agglomération des particules dans le réservoir de la tête d'impression et l'obturation des buses lors de l'impression.

- La formulation et le solvant

La formulation et le solvant ont aussi une influence sur la stabilité à cours terme et définissent le paramètre d'«open time». Ce paramètre correspond au laps de temps pour lequel les réglages d'impression restent valides entre deux utilisations consécutives de l'encre. Ce paramètre est grandement influencé par l'évaporation du solvant. Une solution couramment utilisée dans le cas des solvants non chlorés est la saturation en solvant de l'atmosphère environnante.

Le PH de la solution a une certaine importance pour une utilisation continue. Le PH de l'encre doit être dans les gammes d'utilisation spécifiées au niveau de la tête d'impression afin d'éviter une dégradation du système d'alimentation de l'encre.

- Paramètres physico-chimiques de l'encre

Les paramètres physico-chimiques de l'encre tels que sa viscosité et sa tension de surface ont également un rôle important pour une bonne éjection. Fromm [21,22] a proposé un modèle afin de lier ces paramètres à l'éjection de l'encre. Ce modèle fait intervenir deux nombres sans dimension, le

nombre de Reynolds (Re) et le nombre de Weber (We) sous la forme d'un rapport appelé « Rapport d'éjection » : $\frac{R_e}{\sqrt{W_e}}$ (2)

Le nombre de Reynolds représente le rapport entre les forces d'inertie ressenties par le fluide et les forces de viscosité au sein de ce dernier [23,24] :

$$W_e = \frac{Forces\ d'inertie}{Viscosité} = \frac{\rho.r.v}{\eta} \quad (3)$$

Où ρ est la masse volumique du fluide (kg.m^{-3}),
η est sa viscosité (Pa.s),
r est une grandeur caractéristique (m) souvent fixé comme le rayon d'une buse,
v est la vitesse du fluide (m.s^{-1}).

Le nombre de Weber quant à lui met en jeu le rapport entre les forces d'inertie ressenties par le fluide et les forces de tension superficielles s'appliquant à ce dernier [23,24]. Il permet de caractériser si une goutte va ou non se désagréger :

$$W_e = \frac{Forces\ d'inertie}{Tension\ superficielle} = = \frac{\rho.r.v^2}{\gamma} \quad (4)$$

Où γ est la tension superficielle du fluide (mN.m^{-1}).

Le rapport d'éjection peut donc s'exprimer sous la forme :

$$\frac{R_e}{\sqrt{W_e}} = \frac{\sqrt{\rho.r.\gamma}}{\eta} \quad (5)$$

Derby et al. [24] ont estimé que pour la majorité des imprimantes fonctionnant sur le principe de la goutte à la demande, le rapport d'éjection doit être compris entre 1 et 10 afin d'obtenir une éjection satisfaisante avec des gouttes individualisées. Si le rapport est trop faible, les forces de viscosité dominent et l'éjection nécessite un pulse d'amplitude élevée. Dans le cas contraire, un rapport trop élevé peut conduire à la formation de gouttes satellites non désirées (voir cas (a) de la figure1.2.2).

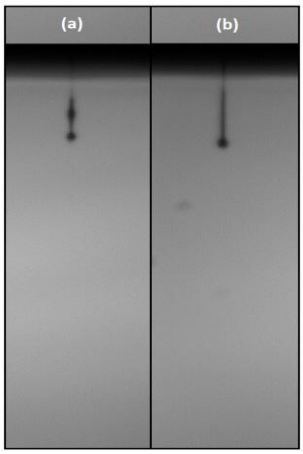


*Figure 1.2.2 : **(a)** Problème d'éjection : goutte avec des satellites*
***(b)** Ejection standard : formation d'une goutte après éjection*

Afin de limiter globalement ces phénomènes, les fabricants de têtes d'impression préconisent des gammes de viscosité et de tension de surface garantissant ainsi une éjection correcte. La *figure 1.2.3* présente les spécifications que doit respecter l'encre afin d'être imprimable avec la tête d'impression dédiée aux encres métalliques :

Paramètres de la tête d'impression utilisée sur l'imprimante CERADROP	
Nombre de buses	128
Diamètre d'une buse (µm)	35
Volume d'une goutte (pL)	25-30
Diamètre d'une goutte (µm)	36-38
Type de solvants acceptés	Organique
Intervalle de viscosité (mPa.s)	5-20
Intervalle de tension de surface (mN/m)	24-36
Taille max des particules : D90 (µm)	0,7
Taille max des particules : Dmax (µm)	1,5
Intervalle de PH	4-9

Figure 1.2.3 : Spécifications de la tête d'impression dédiée aux encres métalliques

2. Qualification des encres métalliques pour l'électrode supérieure

Au cours de la thèse, nous avons testé quatre encres à base de nanoparticules d'argent destinées à l'impression de l'électrode supérieure. Les spécifications données par les fournisseurs sont présentées à la *figure 1.2.4* :

Spécifications de l'encre	ENCRE 1	ENCRE 2	ENCRE 3	ENCRE 4	**Spécifications de la tête d'impression**
Fournisseur (Référence) :	Sun Chemical (Suntronic)	Nanogap (FI Ag-4101)	Nanogap (DS0013)	Harima (NPS-JL)	
Taille des particules :	46,42 ± 10,88 nm	<=150 nm	Deux tailles de particules: 46,42 ± 10,88 nm 8,06 ± 1,90 nm	5-12 nm	D_{max} = 1,5 µm D_{90} = 0,7 µm
Quantité :	500 ml	100 ml	500 ml	200 ml	
Morphologie des particules :	nanoparticules	nanoparticules	nanoparticules	Nano paste	
Dispersées dans une solution de :	Alcool et glycol	Ethanol et Ethylène glycol	Ethylène glycol, Isopropanol et eau (<3%)	Tétradécane	
Concentration :	30.11 % Wt	20% Wt	29,29 % Wt	53- 57% Wt	
Aspect de l'encre :	Gris métallique	Gris métallique	Marron foncé	Bleu nuit	
Tension de surface (mN/m) :	25,96	28-31	26,73	28-31	24-36
Densité :	1,32	???	1,32	???	
Viscosité (20°C) :	???	11,6-13 mPa.s	???	???	5-20 mPa.s

Figure 1.2.4 : Spécifications fournies par les fournisseurs pour les diverses encres d'argent

Les spécifications précédentes respectent celles de la tête d'impression. A priori, ces encres peuvent être imprimées avec l'imprimante CERADROP. Cependant, il est nécessaire de vérifier ces diverses spécifications et de contrôler que les films obtenus peuvent jouer le rôle d'électrode supérieure de nos dispositifs photovoltaïques.

Afin de pouvoir qualifier ces encres, nous avons réalisé un protocole de tests permettant de contrôler les paramètres indispensables pour l'impression (tension de surface, mouillabilité, …) et pour la réalisation d'une électrode suffisamment performante pour réaliser des dispositifs fonctionnels (épaisseur, résistivité, …).

Le protocole de qualification est composé des étapes suivantes :

- Qualification des caractéristiques de l'encre :

  Mesures des paramètres suivant :

  - Tension de surface
  - Viscosité
  - Test de sédimentation (sur 2 jours)

- Qualification de l'interaction encre/substrat :

  Mesures des paramètres suivants :

  - Mouillabilité et adhésion de l'encre sur les couches inférieures

- Dépôt de l'encre à la tournette sur verre et qualification du dépôt obtenu :

  - Optimisation des paramètres de dépôts à la tournette afin d'obtenir une couche réfléchissante d'épaisseur constante de 150 nm ± 15 nm. Cette valeur correspond à l'épaisseur standard de l'électrode supérieure de nos dispositifs lorsqu'on la dépose par évaporation.

  Mesures des paramètres suivants :

  - Mesure de la résistance par carré (Ω/□) du dépôt en fonction de la température de recuit de la couche sur la plage 120-150°C. Cette plage a été choisie afin d'être compatible avec les substrats flexibles en PET qui ont tendance à se déformer passé une température de 150°C.

Les encres satisfaisant les spécifications de la tête d'impression et permettant d'obtenir des dépôts à la tournette avec de bonnes propriétés conductrices sont ensuite transmises à Disasolar afin d'être testées par impression jet d'encre.

Nous allons revenir sur chacun des points du protocole, les expliciter, présenter le principe de mesures de certains paramètres et donner les résultats pour chacune des encres testées.

2.1. Qualifications des caractéristiques de l'encre

2.1.1. Mesure de la tension de surface d'une encre

La tension de surface ou tension interfaciale est une grandeur caractéristique de l'encre qui intervient lorsque cette dernière est en contact avec un autre milieu. Dans le cas de l'impression jet d'encre, cet autre milieu est l'air ambiant. La tension de surface se traduit par une force s'exerçant sur l'encre qui l'incite à diminuer sa surface de contact avec l'air et à avoir davantage d'affinités avec lui même. Cette grandeur a la dimension d'une force par unité de longueur et s'exprime en $N.m^{-1}$.

Afin d'accéder à la tension de surface γ de l'encre, nous avons utilisé un instrument optique de mesure d'angle de contact et de tensiométrie OCA 15 EC. Cet instrument utilise la technique de la goutte pendante afin de calculer le paramètre γ.

- Le principe

Le principe de cette mesure repose sur l'analyse de la forme d'une goutte liquide pendante issue d'une seringue à l'équilibre entre gravité et capillarité. L'équation de Young-Laplace dicte la forme de cette goutte axisymétrique et s'exprime sous la forme suivante [25-29] :

$$\gamma.\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right) = -\Delta\rho.g.\mathrm{y} + \gamma.\frac{2}{R_0} \quad (6)$$

Où R_0 est le rayon de courbure au niveau de l'apex de la goutte (sommet 0)
R_1 et R_2 sont les rayons de courbure principaux au point M de coordonnée (x, y)
$\Delta\rho$ représente la valeur absolue de la différence entre la masse volumique de l'encre et celle de l'air
g est l'accélération de la pesanteur
γ est la tension de surface de l'encre

La *figure 2.1.1* précise la définition du système de coordonnées (0,x,y).

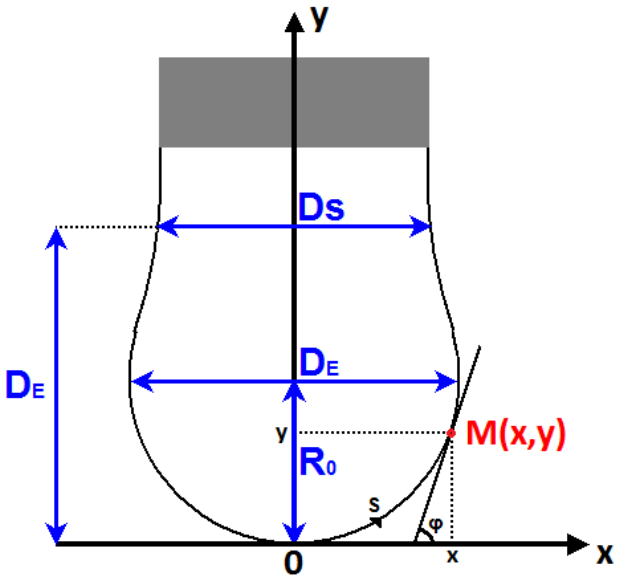


Figure 2.1.1: Définition du système utilisé pour la technique de la goutte pendante (retour)

En fixant l'abscisse curviligne « s » et l'angle « φ » comme présenté sur la *figure 2.1.1*, on peut exprimer x et y en fonction de « s » et de « φ » tels que : $x = R_0.\cos(\varphi).s$ (7) et $y = R_0.\sin(\varphi).s$ (8).

On peut faire de même avec R_1 et R_2 : $R_1 = \frac{ds}{d\varphi}$ et $R_2 = \frac{x}{\sin(\varphi)}$ et exprimer l'équation (6) sous la forme : $R_0.\frac{d\varphi}{dS} = 2 - \frac{\Delta\rho.g.y.R_0}{\gamma} - \frac{\sin(\varphi)}{x}.R_0$ (9)

En utilisant les coordonnées adimensionnées X, Y, S telles que : $X = \frac{x}{R_0}, Y = \frac{y}{R_0}$ et $S = \frac{s}{R_0}$, on peut alors définir une équation paramétrique du profil de la goutte à partir de (7), (8) et (9) :

$$(10)\begin{cases} \frac{dX}{dS} = \cos(\varphi) \\ \frac{dY}{dS} = \sin(\varphi) \\ \frac{d\varphi}{dS} = 2 - \beta Y - \frac{\sin(\varphi)}{X} \text{ avec } \beta = \frac{\Delta\rho.g.(R_0)^2}{\gamma} \end{cases}$$

L'équation paramétrique (10) obtenue est non linéaire et n'a pas de solution analytique dans le cas général. Historiquement, les premières déterminations de tension de surface à partir de la technique de goutte pendante étaient réalisées à partir de tables [28,29]. Ces dernières permettaient de remonter à la tension de surface à partir de la forme de la goutte en équilibre. Elles étaient construites en calculant le rapport $S = \frac{D_S}{D_E}$ afin de déterminer les paramètres β et R_0. D_E est défini comme le diamètre maximum de la goutte et D_S est défini comme le diamètre de la goutte à une distance D_E de l'apex (voir *Figure 2.1.1*). L'arrivée du calcul numérique et la numérisation des images a alors permis la mise au point de méthodes rapides et précises [30], basées sur un ajustement entre le profil d'une goutte et la résolution numérique de l'équation de Young-Laplace qui permettent de trouver précisément les valeurs des paramètres β et R_0. C'est sur ce procédé que s'appuie l'instrument OCA 15 EC pour déterminer une valeur de la tension de surface de l'encre.

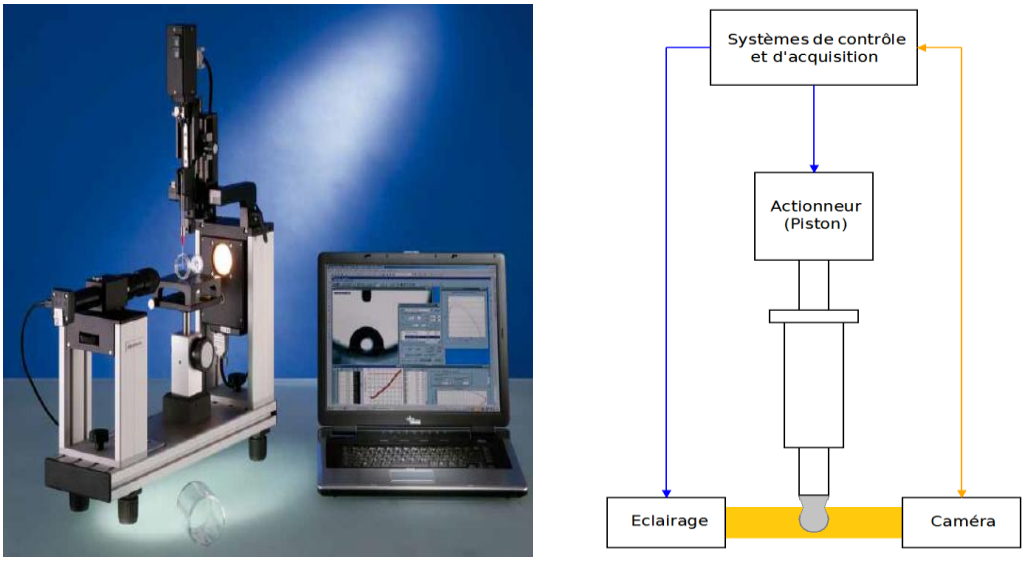


Figure 2.1.2 : Photographie et schéma du dispositif de mesures de tension de surface OCA 15 EC

- Les résultats

Les encres sont placées sous agitation pendant 1 h avant d'effectuer la mesure. L'agitation est faite par un agitateur à rouleaux afin d'éviter toute pollution de la solution avec des agitateurs magnétiques. Après avoir rentré les spécifications des fournisseurs dans la base de données de l'appareil de mesures, nous avons pu caractériser la tension de surface par la technique de la goutte pendante pour chacune des encres. Un exemple de mesure de tension de surface est présenté à la *figure 2.1.3* et une synthèse des résultats obtenus est présentée à la *figure 2.1.4* :



Lors de l'acquisition, l'actionneur est activé et pousse l'encre dans la seringue. Au moment où la goutte atteint sa limite de décrochage, l'utilisateur effectue une capture d'image à l'aide de la caméra. Il fixe par la suite les niveaux 1, 2 et 3 sur la photographie obtenue. Le niveau 1 permet de fixer l'échelle de longueur en connaissant le diamètre de la seringue et le nombre de pixels qui la représente sur l'image. Le niveau 2 indique le début de la goutte et le niveau 3 marque le milieu extérieur. Par la suite, le logiciel peut ajuster le profil de la goutte, résoudre l'équation de Young-Laplace et donner une valeur de la tension de surface de l'encre testée.

Figure 2.1.3 : Mesure de tension de surface de l'encre 1

		ENCRE 1	ENCRE 2	ENCRE 3	ENCRE 4	Tête d'impression
Tension de surface	Spécifications (mN/m)	26	28-31	27	28-31	24-36
	Mesures (mN/m)	26 ± 1	31 ± 1	28 ± 1	30 ± 1	

Figure 2.1.4 : Tension de surface pour les quatre encres testées

Les résultats obtenus sont proches des spécifications des fournisseurs et rentrent dans les spécifications de la tête d'impression.

2.1.2. Mesure de la viscosité

La viscosité dynamique η caractérise l'aptitude de l'encre à s'écouler. Elle se manifeste chaque fois que les couches voisines d'un même fluide sont en mouvement relatif, avec frottement, les unes par rapport aux autres.

Considérons l'écoulement d'un fluide entre deux plans parallèles de surface S. L'un des plans est immobile tandis que l'autre se déplace à une vitesse uniforme sous l'action d'une force

tangentielle $\overrightarrow{F_x}$. Ce déplacement engendre un mouvement de cisaillement des couches les unes par rapport aux autres sans qu'il y ait transfert de matière.

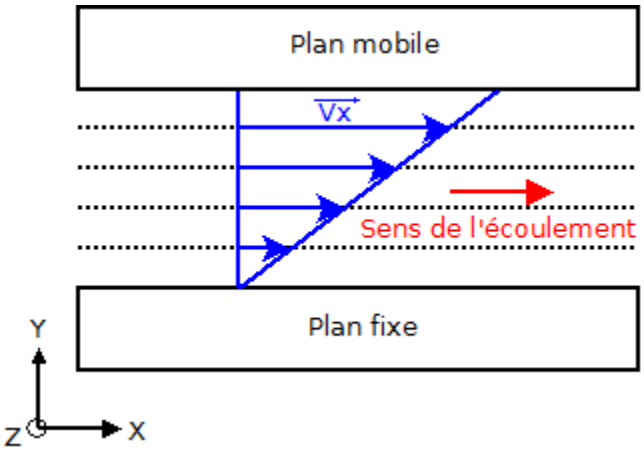


Figure 2.1.5 : Ecoulement de cisaillement d'un fluide entre deux plans

La viscosité dynamique η peut alors s'exprimer à partir des forces de cisaillement « $\overrightarrow{F_x}$ », de la surface de contact S et de la vitesse de cisaillement $\frac{\overrightarrow{dv_x}}{dy}$:

$$\overrightarrow{F_x} = \eta . S . \frac{\overrightarrow{dv_x}}{dy} \rightarrow \eta = \frac{F_x}{S} . \frac{dy}{dv_x} \quad (11)$$

La viscosité a la dimension d'une (Pression × Temps) et s'exprime en Pa.s.

Nous avons utilisé un viscosimètre SV-1A à onde sinusoïdale utilisant la méthode de vibration du diapason pour déterminer la viscosité dynamique de l'encre. Cette méthode permet des mesures quasi immédiates sur une large plage de 0,3 à 10^5 mPa.s.

- Le principe

Le principe de cette mesure repose sur le mouvement microscopique d'un corps vibrant tout en conservant l'équilibre thermodynamique du fluide. Ce corps vibrant est un composé piézoélectrique constitué de deux électrodes métalliques auxquelles est appliquée une tension sinusoïdale. Cette tension engendre la vibration du corps solide et se traduit sous la forme d'un mouvement de torsion. Les deux électrodes sont immergées dans le milieu étudié jusqu'à une hauteur fixe. On connait ainsi, la masse immergée et la surface des électrodes en contact avec le fluide étudié. Les forces visqueuses exercées à cette surface modifient la fréquence de résonance du corps vibrant. La mesure de viscosité tient compte des caractéristiques connues du corps vibrant dans un milieu de référence et dans le milieu étudié et s'exprime à partir de la relation suivante [31] :

$$\eta = \left(\pi - \frac{f}{\rho_{fluide}}\right) \times \left[\left(\frac{m_c}{S_c}\right) . \left(\frac{\Delta f}{f} - \frac{\Delta f_0}{f_0}\right)\right]^2 \quad (12)$$

Où f et f_0 sont respectivement la fréquence d'oscillation dans le fluide et dans le milieu de référence

$\frac{\Delta f}{f}$ et $\frac{\Delta f_0}{f_0}$ représentent l'amortissement mécanique du corps vibrant dans le fluide et dans le milieu de référence

m_c représente la masse immergée des électrodes
S_c est la surface immergée des électrodes
ρ_{fluide} est la densité du fluide

La force exercée reste constante, la méthode ne permet pas de caractériser totalement les fluides non newtonien mais donne suffisamment d'indications par rapport à l'impression.

- Les résultats

Comme pour la mesure de tension de surface, les encres sont placées sous agitation pendant 1 h avant d'effectuer la mesure. Les résultats obtenus sont présentés à la *figure 2.1.6 :*

		ENCRE 1	ENCRE 2	ENCRE 3	ENCRE 4	Tête d'impression
Viscosité	Spécifications à 20°c (mPa.s)	???	11-13	???	???	5-20
	Mesures à 19°c (mPa.s)	12 ± 1	12 ± 1	13 ± 1	18 ± 1	

Figure 2.1.6 : Viscosité pour les quatre encres testées

Les résultats obtenus pour la viscosité de chacune des encres sont compatibles avec les spécifications de la tête d'impression. Le rapport d'éjection n'est donc pas problématique pour ces quatre encres.

2.1.3. La sédimentation

Afin de vérifier si les encres testées sont sujettes à une sédimentation rapide, nous avons effectué un test sur une journée. Cette période correspond au temps moyen que passe une encre dans l'imprimante avant d'être éjecté.

Après avoir mis sous agitation les encres pendant 1 h, nous avons placé 2 ml de chaque encre dans un tube à essai placé verticalement, fermé et à température ambiante. Les tubes sont restés au repos et à l'abri de la lumière pendant la journée. Au bout de cette période, nous avons constaté que trois des quatre encres ne présentaient pas de signes visibles de sédimentation mais que l'encre 3 possédait clairement deux phases distinctes :



Figure 2.1.7 : Sédimentation de l'encre 3

- La phase supérieure plus claire comportant principalement du solvant et des additifs.
- La phase inférieure plus sombre comportant les nanoparticules d'argent agglomérées.

La sédimentation de cette encre en si peu de temps peut poser des problèmes d'impression. Une détérioration de la tête est à craindre lors d'une utilisation en continue. Compte-tenu du coût d'une tête d'impression (>1000 €), l'encre ne peut être utilisée telle quelle pour l'impression sans une reformulation.

Nous avons cependant continué à réaliser des tests sur celle-ci afin d'avoir un point de comparaison avec les autres encres.

2.2. Qualification de l'interaction encre/substrat

Après avoir mesuré les paramètres intrinsèques de l'encre, nous allons qualifier l'interaction de cette dernière avec le substrat et plus particulièrement les couches sur lesquelles elle sera amenée à être déposée. L'encre d'argent, ayant pour rôle de servir d'électrode et de connectique, va être amenée à être imprimé sur le PEDOT:PSS et l'ITO. Nous avons donc testé la mouillabilité et l'adhésion des quatre encres sur l'empilement de couches réelles et par la même occasion sur le substrat vierge (verre et PET) afin de pouvoir réaliser des dépôts par la suite à la tournette et caractériser électriquement les films obtenus.

2.2.1. Mouillabilité de l'encre sur les couches inférieures

La mouillabilité caractérise l'étalement de l'encre sur un substrat. Le paramètre qui permet d'estimer la mouillabilité de l'encre est l'angle de contact θ formé par le substrat et le liquide. Cet angle est défini par la tangente à la goutte de liquide au point de rencontre des trois phases : liquide, solide, gaz. La valeur de l'angle θ résulte de l'équilibre des forces interfaciales : solide-liquide ($\overrightarrow{\gamma_{SL}}$), solide-vapeur ($\overrightarrow{\gamma_{SV}}$) et liquide-vapeur ($\overrightarrow{\gamma_{LV}}$). La *figure 2.2.1* illustre l'état d'équilibre d'une goutte suivant sa mouillabilité avec le substrat :

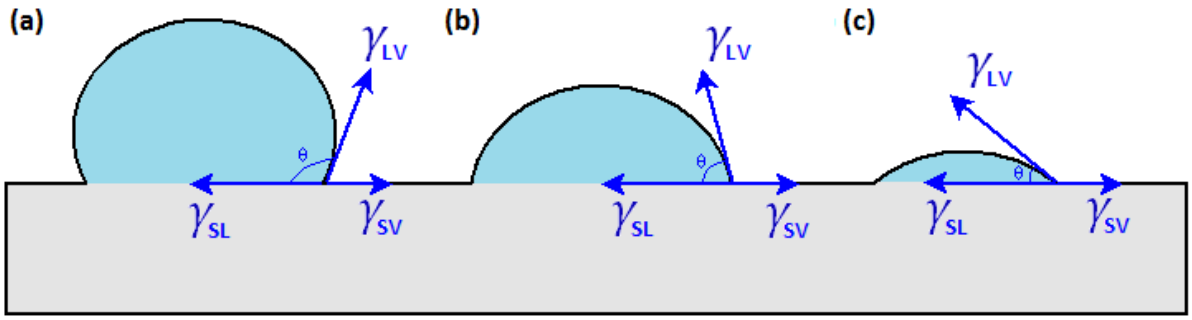


Figure 2.2.1 : Schéma des forces appliquées à la goutte d'encre suivant sa mouillabilité (retour)

A partir de cet état d'équilibre, Young a établi en 1805 la relation suivante :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos(\theta) \quad (13)$$

En fonction de la valeur prise par θ, on distingue différents types de mouillage :

- θ = 0 : le liquide s'étale spontanément et le mouillage est dit parfait.
- 0 < θ < 90° : le mouillage est considéré comme partiel. (cas **(b)** et **(c)** *figure2.2.1*)
- 90° < θ < 180° : le mouillage est mauvais. (cas **(a)** *figure2.2.1*)

Dans le cadre de l'impression jet d'encre et pour les dépôts de couches nécessitant un motif précis, nous avons réduit empiriquement l'intervalle de valeurs de θ considéré comme valide. Si l'angle θ est trop faible et tend vers un mouillage parfait, la résolution du motif obtenue va être mauvaise. A l'inverse, si l'angle θ tend vers 90°, la quantité d'encre utilisée augmente en même temps que les problèmes d'adhésion et de contrôle d'épaisseur du film que l'on va obtenir par la suite. Nous avons donc réduit la plage de θ à [20°,70°].

Afin de mesurer l'angle de contact pour chaque encre sur les différents substrats, nous avons utilisé la méthode «sessile drop» de l'OCA 15 EC.

- Le principe

A partir d'une goutte déposée sur le substrat, le logiciel extrapole le profil de la goutte et détermine l'angle de contact de part et d'autre de la goutte en faisant passer les tangentes au profil au niveau des points A et B. La *figure 2.2.2* présente un exemple de détermination d'angles de contact.

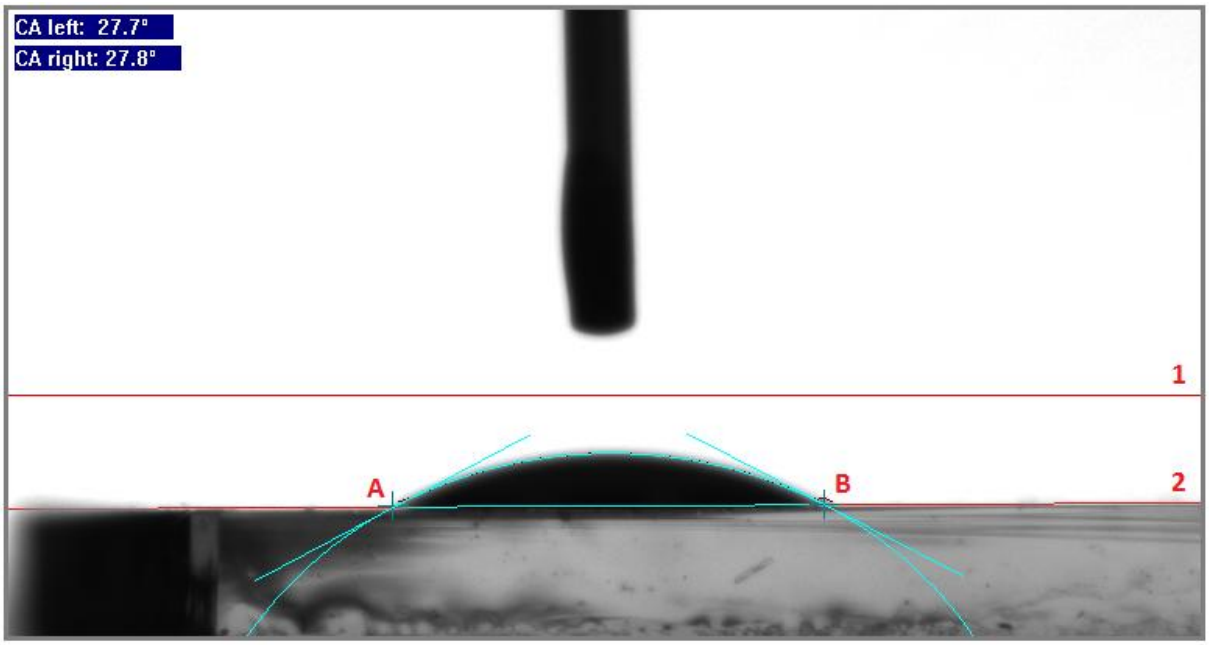


Figure 2.2.2 : Exemple de mesure d'angles de contact de l'encre 2 sur verre

- Les résultats

La f*igure 2.2.3* présente les mesures d'angles de contact pour les 4 encres sur les différents empilements de couches sur lesquelles elles seront déposées. Chaque résultat présenté ci-dessous correspond à une valeur moyenne d'angles de contact effectuée sur 4 mesures (= 4 échantillons distincts). Seuls les substrats de verre et de PET ont subis un traitement de surface (UV-Ozone). Le traitement par UV-Ozone augmente la mouillabilité en provoquant la rupture des liaisons moléculaires à la surface du solide, ce qui cause l'augmentation de γ_{SV} [32].

	Angle de contact θ (degrés)			
Substrat	Encre 1	Encre 2	Encre 3	Encre 4
Verre	39	27	25	45
Verre + ITO	30	34	29	33
Verre + ITO+ ZnO + P3HT:PCBM + PEDOT:PSS	40	31	27	28
PET	47	41	35	26
PET + ITO	67	50	45	24
PET + ITO + ZnO + P3HT:PCBM + PEDOT:PSS	43	30	25	29

Figure 2.2.3 : Mesure des angles de contact des 4 encres pour différents empilements

Les mesures effectuées montrent des angles compris entre 20° et 70°. Les quatre encres satisfont notre critère de mouillabilité. On peut cependant constater certaines tendances :

- La mouillabilité sur verre et sur verre+ITO est meilleure que sur PET et sur PET+ITO pour les encres 1, 2 et 3.
- La mouillabilité sur le PEDOT:PSS semble indépendante du substrat PET ou verre.
- Les encres 3 et 4 présentent globalement une meilleure mouillabilité que les encres 1 et 2.

2.2.2. Adhésion de l'encre sur les couches inférieures

- Le travail d'adhésion

L'adhésion de l'encre sur le substrat a une importance capitale lors de l'impression. Si l'encre encore humide n'adhère pas correctement au substrat, le positionnement et la qualité du motif d'impression peuvent être grandement influencés et devenir des facteurs limitants pour la réalisation de dispositifs fonctionnels. Le paramètre qui caractérise l'adhésion de l'encre sur le substrat est le travail d'adhésion.

Le travail d'adhésion W_{AB} entre deux milieux A et B peut être défini comme le travail réversible à fournir pour séparer le milieu A du milieu B et les éloigner à une distance suffisante pour éviter toutes interactions. Ce changement énergétique se traduit par l'équation établie par Dupré en 1869 :

$$W_{AB} = \gamma_L + \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (14)$$

En remplaçant γ_S par l'équation de Young (13), on obtient l'expression suivante :

$$W_{AB} = \gamma_L \times [1 + \cos(\theta)] \quad (15)$$

A partir de l'angle de contact θ et de la tension de surface de l'encre, on peut remonter au travail d'adhésion entre l'encre et le substrat sur lequel elle a été déposée. La *figure 2.2.4* présente le calcul du travail d'adhésion pour chaque encre et chaque empilement étudiés :

	$W_{AB} = \gamma_L \times (1+\cos(\theta contact))$ (en Joules)			
Substrat	Encre 1	Encre 2	Encre 3	Encre 4
Verre	56,64	49,87	52,73	51,21
Verre + ITO	59,47	48,23	51,85	55,16
Verre + ITO+ ZnO + P3HT:PCBM + PEDOT:PSS	56,28	48,97	52,31	56,48
PET	53,6	46,27	50,3	56,96
PET+ITO	44,32	43,32	47,21	57,4
PET + ITO+ ZnO + P3HT:PCBM + PEDOT:PSS	55,18	49,2	52,72	56,23

Figure 2.2.4 : Travail d'adhésion des encres sur les différents empilements

Le travail d'adhésion est globalement du même ordre de grandeur pour les différentes encres pour un même substrat et tourne aux alentours des 50 Joules. On note cependant quelques différences :

- L'encre 2 présente des valeurs de travail d'adhésion légèrement plus faibles que les autres encres.
- L'encre 4 présente globalement les meilleures valeurs de travail d'adhésion.

Remarque : Dans les équations (14) et (15), nous avons effectué une hypothèse. Nous avons considéré que l'énergie de surface du solide est assimilée à l'énergie de surface du solide en équilibre avec la vapeur ambiante, γ_S=γ_{SV}. Or, l'énergie de surface d'un solide peut être influencée si des molécules de vapeur de l'air ambiant sont adsorbées à sa surface. Lorsque le solide est en équilibre avec la vapeur de liquide, la diminution de l'énergie libre de surface du solide, due a l'adsorption de vapeur est déterminée comme étant la pression d'équilibre d'étalement $\pi_e = \gamma_S - \gamma_{Sv}$ (≥ 0) et influence la relation (15) de telle sorte que $W_{AB} = \gamma_L \times [1 + \cos(\theta)] + \pi_e$ [33,34]. Ne pouvant accéder simplement à ce paramètre, nous l'avons négligé dans les calculs de W_{AB}. Les valeurs de travail d'adhésion sont donc légèrement sous-estimées.

- Détermination des composantes γ_S et γ_{SL}

A partir du travail d'adhésion, on peut remonter aux tensions superficielles γ_S et γ_{SL} présentées précédemment à la *figure 2.2.1* et ainsi caractériser plus précisément l'interaction encre/substrat.

En 1964, Fowkes [35] montre que les tensions superficielles sont une somme de composantes additives indépendantes et que les tensions interfaciales sont la somme des tensions s'exerçant sur chacune des deux phases à l'interface. Si seules des interactions dispersives sont présentes entre un solide et un liquide, la tension interfaciale γ_{SL} se traduit par la moyenne géométrique des composantes de la tension superficielle du solide et du liquide :

$$\gamma_{SL}^d = \left(\sqrt{\gamma_S^d} - \sqrt{\gamma_L^d}\right)^2 = \gamma_S^d + \gamma_L^d - 2\sqrt{\gamma_S^d.\gamma_L^d} \quad (16)$$

En 1969, Owens et Wendt [36] étendent le modèle de Fowkes en tenant compte des forces associées aux liaisons hydrogène. Dans ce modèle, les énergies de surface sont séparées en deux composantes, l'une dite dispersive γ^d et l'autre dite polaire γ^p telle que l'énergie de surface totale γ soit : $\gamma = \gamma^d + \gamma^p$. γ^p est la composante de la tension de surface due aux interactions polaires et aux liaisons hydrogène. Ils généralisent la formule (16) et postulent que:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d.\gamma_L^d} - 2\sqrt{\gamma_S^p.\gamma_L^p} \quad (17)$$

En remplaçant γ_{SL} dans l'équation (14), on peut exprimer le travail d'adhésion sous la forme :

$$W_{AB} = 2 \times \left(\sqrt{\gamma_S^P.\gamma_L^P} + \sqrt{\gamma_S^d\gamma_L^d}\right) \quad (18)$$

A partir de ce modèle, on peut déterminer les composantes dispersive et polaire de la tension de surface du solide et remonter à γ_S [37]. Pour cela, on effectue des mesures d'angle de contact sur le substrat étudié à partir de deux liquides dont on connait les composantes γ_L^p et γ_L^d . On résout ensuite le système suivant :

$$(19) \begin{cases} \gamma_{L1} \times [1 + \cos(\theta_1)] = \left(\sqrt{\gamma_S^P.\gamma_{L1}^P} + \sqrt{\gamma_S^d\gamma_{L1}^d}\right) \\ \gamma_{L2} \times [1 + cos\ (\theta_2)\ ] = \left(\sqrt{\gamma_S^P.\gamma_{L2}^P} + \sqrt{\gamma_S^d\gamma_{L2}^d}\right) \end{cases}$$

Dans notre cas, nous avons choisi deux liquides que nous avions en stock : l'acétate d'éthyle et l'ortho-xylène. La *Figure 2.2.5* présente les résultats obtenus pour la détermination de la tension de surface γ_S pour les différents empilements utilisés précédemment.

Substrat	Eléments de la base de données sélectionnée	Partie dispersive (mN/m)	Partie polaire (mN/m)	Energie de surface totale (mN/m)
Verre	.Ethyl acétate (partie disp. : 19,6 partie pol. : 3,92) [Schultz & al.] .Ortho-xylène (partie disp. : 28,73 partie pol. : 1,37) [Janczuk & al.]	17,29	17,67	34,97
Verre + ITO		19,02	10,08	29,1
Verre + ITO + ZnO + P3HT:PCBM + PEDOT:PSS		15,83	23,54	39,36
PET		21,01	5,72	26,73
PET+ ITO		27,23	0,01	27,24
PET + ITO + ZnO + P3HT:PCBM + PEDOT:PSS		15,89	23,61	39,5

Figure 2.2.5 : Détermination de γ_S par la méthode d'Owens et Wendt

Dans l'ensemble, les énergies de surface obtenues sont assez faibles. On constate en particulier que les valeurs de γ_S pour le verre et le PET ne sont pas très élevées malgré le traitement UV-Ozone. Il est à noter que ces échantillons ont dû attendre entre 1h et 1 h 30 environ (temps de transport, …) entre le moment où ils ont subi le traitement de surface et le moment où l'on a effectué les caractérisations. Il y a donc de fortes chances que les effets du traitement se soient estompés.

A partir des valeurs de γ_S et l'équation de Dupré(14), on peut déterminer la composante interfaciale γ_{SL}. La *figure 2.2.6* présente les valeurs obtenues de γ_{Sl} pour chaque interaction encre/substrat ainsi qu'une synthèse de l'ensemble des tensions de surfaces présentées précédemment :

	Υ_{LV} mesurée par la technique de la goutte pendante				
	Encre 1	Encre 2	Encre 3	Encre 4	
	31,8	26,37	27,66	30	$\Upsilon_S = \Upsilon_{solide/air}$ déterminée avec le méthode d'Owens et Wendt
Substrat	Υ_{SL} déduite de l'équation de Dupré				
Verre	10,13	11,47	9,9	13,76	34,97
Verre + ITO	1,43	7,24	4,91	3,94	29,1
Verre+ ITO+ZnO+ P3HT:PCBM +PEDOT:PSS	14,88	16,76	14,71	12,88	39,36
PET	4,93	6,83	4,09	0,23	26,73
PET+ITO	14,72	10,29	7,69	0,16	27,24
PET + ITO + ZnO + P3HT:PCBM +PEDOT:PSS	16,12	16,67	14,44	13,27	39,5

Figure 2.2.6 : Composantes des tensions interfaciales des 4 encres pour les différents empilements

2.3. Dépôt de l'encre à la tournette et qualification du film obtenu

Après avoir caractérisé les différentes encres et leurs interactions avec le substrat, nous allons qualifier les propriétés électriques des films obtenus après dépôt et recuit de l'encre.

2.3.1. Dépôt des encres

Nous avons effectué le dépôt des encres à la tournette sur verre et sur PET. Nous avons optimisé les paramètres de dépôts pour chaque encre et chaque substrat afin d'obtenir un film sec d'une épaisseur de 150 nm en moyenne. Le contrôle d'épaisseur a été effectué par profilométrie mécanique à l'aide d'un Dektak XT. Les paramètres de dépôts varient significativement d'une encre à l'autre. La gamme de variation est la suivante :

Vitesse : 1000 à 3000 rpm

Temps : 60 s

Accélération : 1000 r/sec²

L'étape de dépôt est immédiatement suivie d'un recuit. Afin d'éliminer toute trace de solvant et d'obtenir des propriétés électriques satisfaisantes, nous avons fait varier la température de recuit entre 120°C et 150°C par pas de 10°C. Une couche sèche et réfléchissante a été obtenue pour les encres 1 à 3 après 2 min de recuit en moyenne. Pour l'encre 4, il a fallu attendre 1h de recuit à 130°C pour obtenir une couche sèche et réfléchissante. En regardant les solvants constituants les quatre encres, on constate que les encres 1 à 3 sont constituées de solvants à faible température d'ébullition alors que l'encre 4 a pour solvant le tétradécane dont la température d'ébullition est de 253,55°C.

	Solvant	Température d'ébullition (°c)	Références
Encre 1,2 et 3	Isopropanol	82.5	[38]
	Ethanol	78,2	[39]
	Eau	100	[39]
	Ethylène glycol	198	[39]
Encre 4	Tétradécane	253,55	[40]

Figure 2.3.1 : Température d'ébullition des solvants des différentes encres d'argent

Le recuit de cette couche est limité :

- Au niveau de la durée : la couche active du dispositif OPV ne peut pas être soumis à des températures de recuit élevé (>100°C) pendant un laps de temps prolongé sans détériorer cette dernière et les performances du dispositif.
- Au niveau de la plage de température : à court terme, les cellules devront être imprimées sur des substrats flexibles en PET. Au dessus de sa température de cristallinité t_{cr} ($\approx 140°C$), la morphologie du PET amorphe change et tend à se cristalliser. Le substrat a alors tendance à se déformer.

L'encre 4 ne permettant pas d'obtenir une couche sèche et réfléchissante dans la plage de température spécifiée a donc été éliminée.

2.3.2. Les propriétés électriques des films obtenus

Une électrode se caractérisant en partie par sa capacité à conduire un courant, elle doit donc avoir une faible résistance de surface. Nous avons donc mesuré la résistance par carré (Ω/□) du film obtenu en fonction de la température de recuit à l'aide d'un dispositif 4 pointes.

Le dispositif de mesure est composé de quatre pointes en carbure de tungstène séparées par une distance identique « S » (=1 mm dans notre cas). Ces dernières sont placées à la surface de l'échantillon conducteur dont on veut déterminer la résistivité. Les deux pointes externes permettent d'appliquer un courant I tandis que les deux pointes restantes permettent de mesurer la différence de potentiel V. Si la couche mince étudiée possède une épaisseur e << S (typiquement e < 0,4 × S [41]), on peut considérer que les lignes de champ électrique diffusent dans la couche perpendiculairement par rapport aux pointes et que les pertes de signal dues à une diffusion en profondeur dans la couche sont négligeables. Cette hypothèse permet de construire un modèle qui mène à l'expression suivante [41-43] :

$$\frac{V}{I} = K \times \frac{\rho}{e} = K \times R_{\square} \quad (20)$$

Où K est un facteur sans dimension caractéristique de la géométrie 2D (forme des contours, position des contacts, …)

$R_{\square}$ est la résistance □

Dans le cas où la couche est considérée comme infinie, c'est-à-dire dans le cas où L et l > 10 × S [41], on peut déterminer analytiquement le facteur K :

$$K = \frac{\ln(2)}{\pi} \quad (21)$$

Ce qui permet d'exprimer la résistance sous la forme :

$$R_{\square} = \frac{\pi}{\ln(2)} \times \frac{V}{I} \approx 4{,}532 \times \frac{V}{I} \quad (22)$$

La *figure 2.3.2* présente le schéma du principe de la mesure 4 pointes.

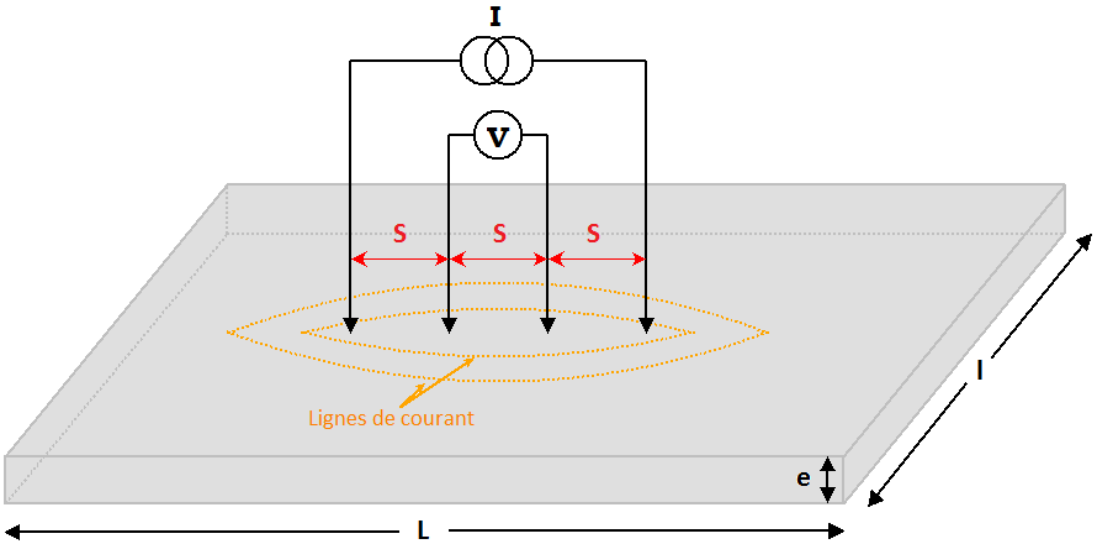


Figure 2.3.2 : Schéma du principe de la mesure 4 pointes

- Les résultats

Les mesures de résistivité ont finalement été effectuées sur les couches déposées sur des substrats en verre. Les échantillons sur PET n'ont pas permis de réaliser des mesures fiables car le substrat en PET se déformait sous les pointes. Le dépôt d'argent de 150 nm en moyenne recouvre la totalité du substrat en verre de dimension (1×1) cm. Les conditions préalables pour effectuer des mesures 4 pointes viables sont donc validées :

- L (= 1 cm) et l (= 1 cm) sont strictement supérieures à 10 × S (=10 mm)
- e (≈ 150 nm) est nettement inférieure à 0,4 × S (= 400 µm).

Les dépôts de référence effectués par évaporation sous vide ont donné des résistances par carré inférieures à 1 Ω/□. Dans le cadre du projet et compte-tenu du développement des encres d'argent, les spécifications au niveau de la résistivité ont été fixées à 1∼2 Ω/□. Les encres dépassant ce seuil ne seront donc pas validées. La *figure 2.3.3* présente l'évolution de la résistance par carré en fonction de la température de recuit pour les différentes encres d'argent. Chaque résultat pour les encres 1 à 3 est la moyenne effectuée sur 3 échantillons distincts :

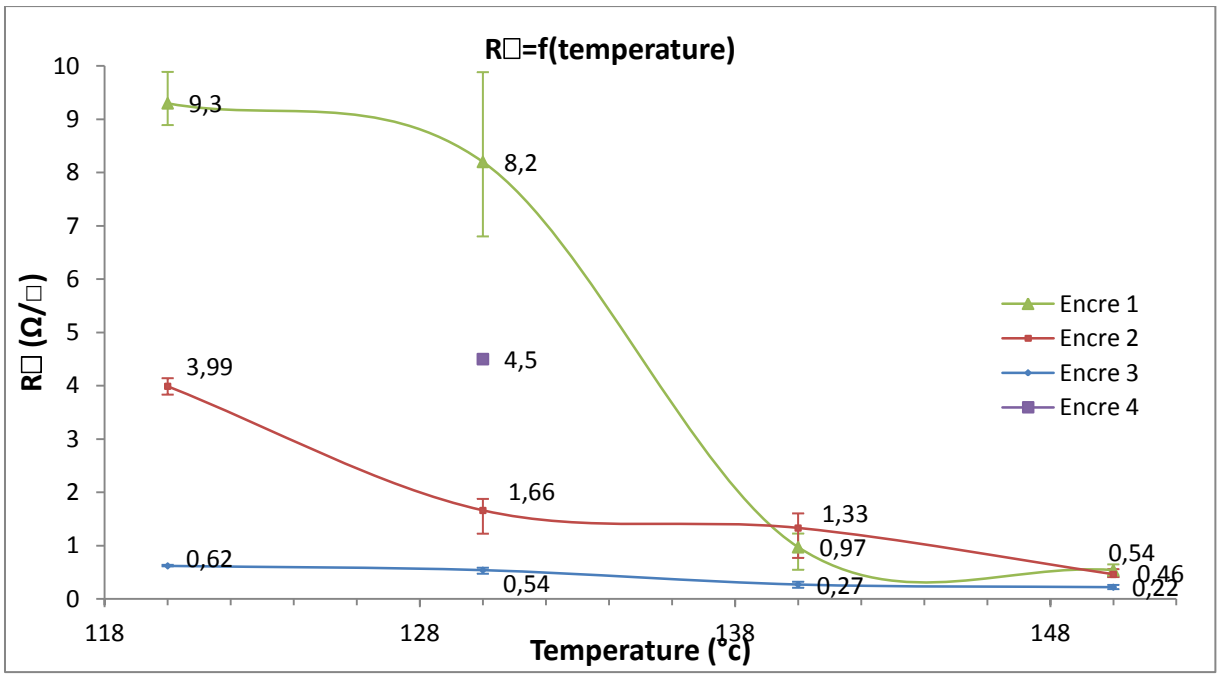


Figure 2.3.3 : $R_{\square} = f(T°)$ pour les 4 encres d'argent

D'après le graphique précédent, on constate que :

- Les encres 1 et 2 respectent les spécifications de résistivité pour des températures de recuit de 140°C et 150°C.
- L'encre 3 respecte les spécifications et présente les meilleures performances au niveau de la résistivité de la couche obtenue quelque soit la température de recuit utilisée.
- L'encre 4 malgré 1 h de recuit à 130°C n'atteint pas la barre des 2 Ω/□.

Au final, les encres 1, 2 et 3 permettent d'obtenir des couches conductrices suffisamment performantes pour jouer le rôle d'électrode supérieure pour des températures de recuit de 140°C et 150°C.

2.4. Conclusion sur la sélection des encres

En définitive, les encres 1 et 2 sont les seules encres respectant les spécifications de la tête d'impression et celles d'une électrode métallique conductrice. L'encre 3, malgré une très faible résistance par carré des couches obtenues, sédimente rapidement. Une reformulation est nécessaire afin de l'utiliser en impression jet d'encre. Notre partenaire Nanogap n'a malheureusement pas pu nous fournir une nouvelle version de cette encre au cours du projet. L'encre 4 commerciale respecte les spécifications de la tête d'impression mais les températures nécessaires pour sécher la couche ne sont pas adaptées à la réalisation de dispositifs OPV.

2.5. Tests en cellule des encres 1 et 2 par impression jet d'encre

Dans cette partie, nous allons présenter les performances de dispositifs OPV dont l'électrode supérieure a été obtenue par impression jet d'encre à partir des encres 1 et 2. Les dispositifs présentent la structure suivante (PET/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag imprimé) et ont été réalisés par notre partenaire Disasolar.

2.5.1. Impression de l'électrode d'argent

Après les qualifications que nous avons réalisées, les ingénieurs de Disasolar ont dû optimiser les paramètres d'impression. Hormis le réglage des paramètres de pulse pour l'éjection et obtenir une formation de goutte bien définie, ils ont dû adapter un paramètre qui influence particulièrement la morphologie de la couche après séchage [44] : le « drop spacing ».

- Le drop spacing

Le résultat de l'impression d'une goutte d'encre sur un substrat est appelé un « splat ». Avant toute impression, il est nécessaire de déterminer le diamètre du « splat » car ce dernier varie suivant la mouillabilité et l'adhérence de l'encre sur le substrat. Une fois ce paramètre déterminé, il est possible de paramétrer le fichier de CAO en fonction de celui-ci. On peut ainsi choisir l'espacement entre chaque « splat » d'une même ligne d'impression et entre chaque ligne d'impression. Cet espacement est appelé « drops spacing » et noté « S ». Afin d'obtenir un film continu lors de l'impression, il est nécessaire de fixer un paramètre $S < 2 \times R_{splat}$. Plus S est petit, plus la superposition entre deux gouttes successives est importante et plus l'épaisseur de la couche après séchage sera grande. Il est donc nécessaire d'optimiser S afin d'obtenir l'épaisseur souhaitée. La *figure 2.5.1* illustre le réglage du « drop spacing ».

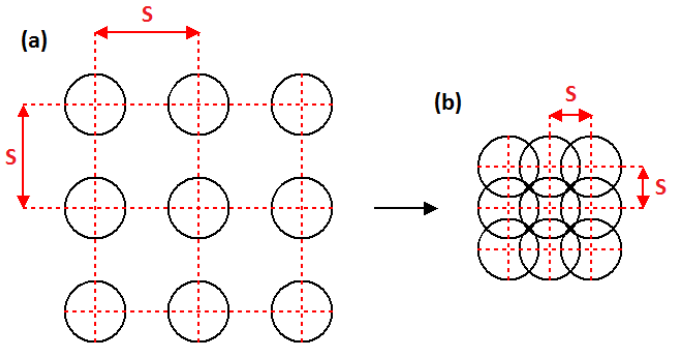


Figure 2.5.1 : Réglage du « drop spacing » afin d'obtenir une couche continue :
(a) $S > 2 \times R_{splat}$
(b) $S < 2 \times R_{splat}$

Les encres d'argent ont été imprimées sur un empilement PET/ITO/PEDOT:PSS pour différents paramètres de « drop spacing » afin d'obtenir une épaisseur uniforme et une résistivité de 1~2 Ω/□. Les dépôts par impression sont réalisés sur des substrats de 2,5 ×1,6 cm² et sont suivis d'un recuit de 145°C pendant 3 min pour l'encre 1 et de 145°C pendant 2 min pour l'encre 2.

Encre 1		
Drop spacing (µm)	Epaisseurs obtenues par profilométrie (nm)	R□ (Ω/□) obtenues à l'aide du dispositif 4 pointes
40	37 ± 10	7,5 ± 0,2
20	138 ± 10	4,8 ± 0,2
Encre 2		
Drop spacing (µm)	Epaisseurs obtenues par profilométrie (nm)	R□ (Ω/□) obtenues à l'aide du dispositif 4 pointes
40	52 ± 10	4,5 ± 0,2
25	140 ± 10	1,8 ± 0,2

Figure 2.5.2: Réglage du « drop spacing » afin d'obtenir une couche uniforme et conductrice

Le paramètre de « drop spacing » qui a été retenu est 20 µm pour l'encre 1 et 25 µm pour l'encre 2. On constate que la résistivité de l'encre 1 est inférieure à celle de l'encre 2. Ce phénomène provient en partie du fait que l'encre 1 met moins de temps à sécher sur le PEDOT:PSS que l'encre 2.

2.5.2. Tests en cellule

Les tests en cellules ont été réalisés sur des substrats flexibles de 2,5 ×1,6 cm² et chaque cellule possède une surface active de 2 cm². Le protocole d'élaboration des cellules est similaire à celui présenté pour les cellules grandes surfaces en annexe (ANNEXE 2) mais optimisé par Disasolar pour les substrats flexibles. L'ensemble des couches de l'empilement hormis l'électrode supérieure est déposé à la tournette. Dans le cadre du projet SprinTroniCs, différentes couches d'interface (ETL) à base de nanoparticules de ZnO ont été testées. Les *figures 2.5.3 et 2.5.4* présentent la comparaison des performances de dispositifs OPV obtenus avec l'électrode supérieure imprimée et évaporée pour deux ETL différents. La moyenne a été effectuée sur 5 échantillons pour chaque type de dispositif.

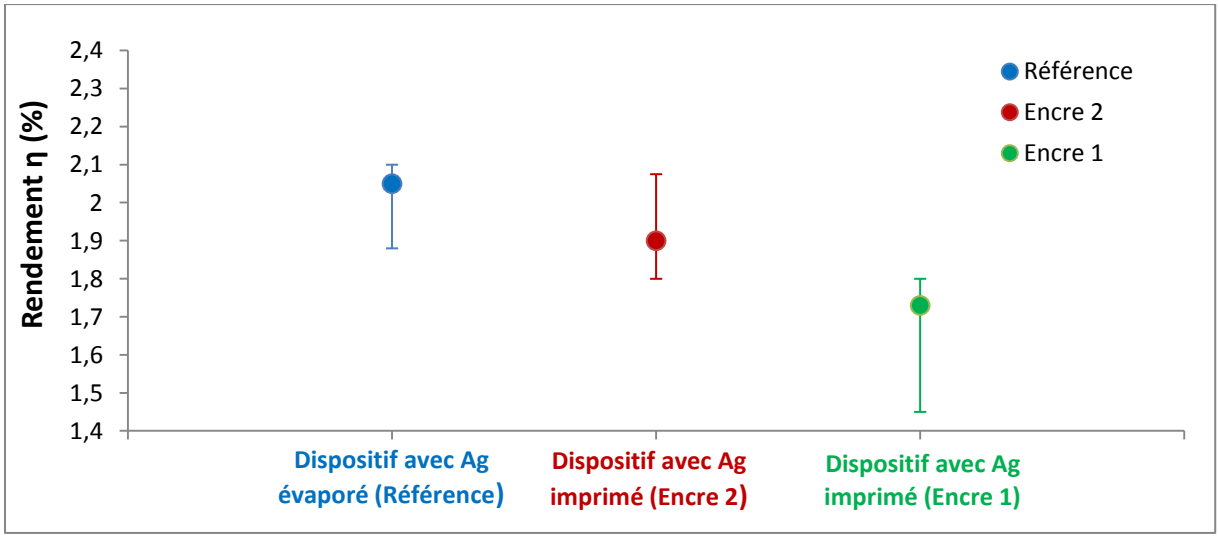


Figure 2.5.3 : Comparaison des performances de dispositifs à base d'ETL 1 pour différentes électrodes supérieures

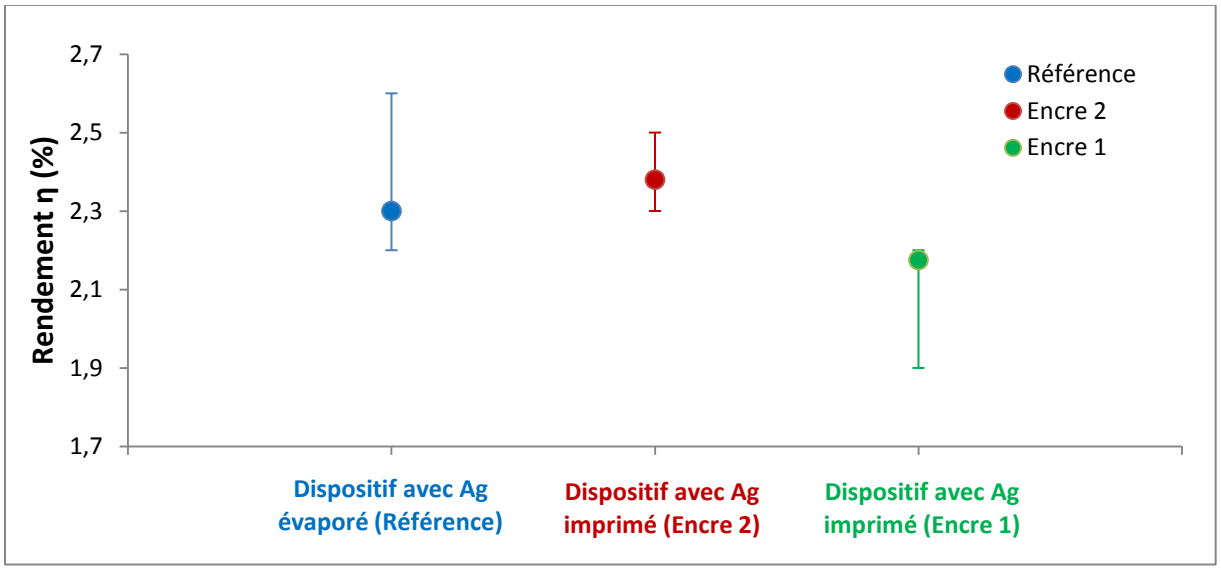


Figure 2.5.4 : Comparaison des performances de dispositifs à base d'ETL 2 pour différentes électrodes supérieures

On constate dans les deux cas que :

- Les performances obtenues avec l'encre 2 sont proches des performances obtenues avec l'électrode évaporée de référence voire même supérieures en présence de l'ETL 2.
- L'encre 1 donne des dispositifs avec des performances nettement inférieures à celles obtenues avec la référence ou l'encre 1.

Les différences de performances obtenues entre les deux encres peuvent s'expliquer en partie par les différences de résistivité observées précédemment.

2.5.3. Conclusion sur les encres d'argent pour l'électrode supérieure

Les encres 1 et 2 permettent de réaliser des électrodes supérieures et des dispositifs OPV fonctionnels sur PET. Dans le cas de l'encre 1, les performances obtenues n'atteignent pas celles des dispositifs de référence. De plus, cette encre était une encre commerciale répandue dans le domaine de la recherche mais qui n'est malheureusement plus produite à l'heure actuelle. Depuis plus de 2 ans, l'encre 2 développée par notre partenaire Nanogap, permet de réaliser des cellules et modules OPV permettant de dépasser les performances obtenues par électrode supérieure évaporée.

3. Solutions pour l'électrode inférieure

Dans une seconde partie du projet, nous avons abordé les matériaux imprimables pour l'électrode inférieure transparente. L'utilisation d'oxydes conducteurs transparents (OTC) est en plein essor depuis ces quinze dernières années en raison d'une demande croissante liée à l'usage d'appareils électroniques personnels (écrans LCD, Smartphones, tablettes, …) ainsi qu'au développement de cellules solaires à base de couches minces. Jusqu'à présent, l'OTC le plus courant est l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO). L'indium est une terre rare extraite du minerai de Zinc dont l'environnement géopolitique lié à son approvisionnement et à sa production est complexe. La *figure 3.1* présente la production et le cours de l'indium de ces trente dernières années :

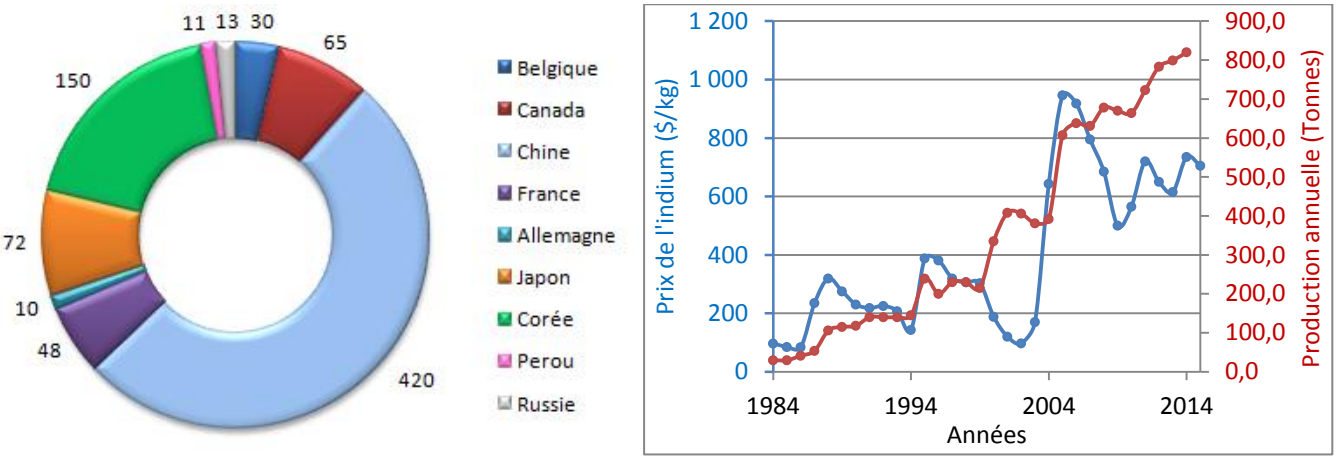


Figure 3.1 : ***(a)*** *Répartition de la production d'indium en 2014* [46]
(b) *Production mondiale et cours de l'indium* de 1984 à 2015 [45-47,49]

Le principal producteur d'indium est la Chine avec plus de 50% de la production. Le pic de 2005, ayant multiplié par dix le prix au kilogramme de l'indium, est de nature politique. Il a été provoqué par la décision du gouvernement chinois de restreindre ses ventes sur le marché international [48,49]. Dans un même temps, la production ne cesse de croitre et a atteint les 820 tonnes par an en 2014. En partant du principe que pour l'essentiel, l'indium est un sous-produit du zinc et que sa teneur moyenne est de 50 ppm (parties par million), les réserves calculées d'indium contenues dans le minerai de zinc sont à l'heure actuelle de l'ordre de 12 400 tonnes dans le monde [50].

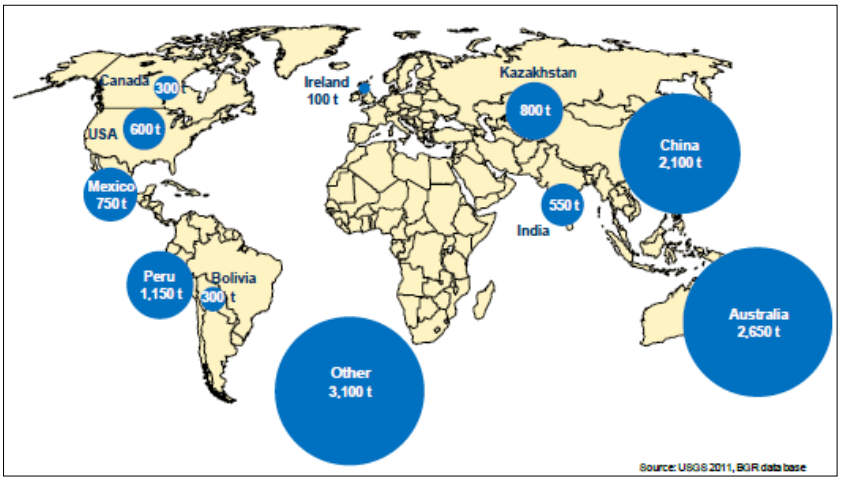


Figure 3.2 : Réserves d'indium estimées dans le monde [50]

Ces prévisions permettent d'estimer un épuisement des ressources d'indium dans les quinze prochaines années. En outre, la famille des oxydes transparents conducteurs possède de faibles propriétés mécaniques (mauvaise résistance aux déformations [51]) et exige souvent, pour leur dépôt, soit une synthèse à haute température (> 400 °C) inadaptée aux substrats flexibles, soit des procédés sous vide incompatible avec le concept de ligne de production. Pour ces raisons, la recherche au cours des dernières années a mis l'accent sur la découverte et l'élaboration de matériaux conducteurs transparents alternatifs (TCM) afin de remplacer l'ITO.

3.1. Electrodes transparentes conductrices sans indium pour les cellules OPV

Les matériaux alternatifs à l'ITO en dehors d'être imprimables doivent respecter des contraintes afin d'obtenir une électrode semi-transparente et conductrice. Généralement, plus la couche est épaisse, plus la résistivité et la transmission diminuent. Il est nécessaire de trouver un compromis entre résistivité et transmission afin d'obtenir une couche qui laisse suffisamment passer de lumière pour initier l'effet photovoltaïque tout en ayant une conductivité suffisante pour extraire les charges. Dans le cadre du projet SprinTroniCs, nous avons été amenés à tester deux matériaux à base de nanofils d'argent et un matériau à base de nanotubes de carbone (MWCNT) dispersés dans du PEDOT:PSS. Dans les paragraphes qui suivent, nous présentons l'état de l'art lié à ces différents matériaux ainsi que le principe de leurs propriétés optique et électrique.

3.1.1. Electrode à base de PEDOT:PSS

Comme nous l'avons vu précédemment, le PEDOT:PSS est couramment utilisé comme matériau d'interface dans les cellules OPV. Ce polymère possède des propriétés intéressantes [52,53] :

- Il peut être dispersé dans l'eau et dans certains solvants organiques.
- Les films obtenus possèdent une transmission supérieure à 80% sur une large plage du spectre visible pour de faibles épaisseurs de dépôts (< 100 nm).
- Ils ont de bonnes propriétés mécaniques et une excellente stabilité thermique. Plusieurs essais ont montré que les films de PEDOT:PSS déposés sur des substrats flexibles sont très résistants à la flexion [54], et même à l'extensibilité [55], contrairement aux films d'ITO qui se fissurent et commencent à perdre leurs propriétés optiques et électriques après quelques cycles de flexion [56].

Cependant, les films de PEDOT/PSS obtenus à partir d'une solution aqueuse atteignent une conductivité rarement supérieure à 1 $S.cm^{-1}$, ce qui est notablement plus faible que la conductivité de l'ITO (~10^4 $S.cm^{-1}$ [57]). La conductivité du PEDOT:PSS peut être augmentée en ajoutant des solvants à point d'ébullition élevé et des composés polaires tels que le diméthylsulfoxyde (DMSO) [58-61], l'éthylène glycol [60], ou encore le sorbitol [62]. La conductivité des films obtenus avoisine les 10^3 $S.cm^{-1}$ avec un record de 1418 $S.cm^{-1}$ obtenu par Kim et al. [60]. Dernièrement, Xia & al. [52,53] ont augmenté la conductivité du PEDOT:PSS (Clevios PH1000) jusqu'à 3064 $S.cm^{-1}$ en réalisant 3 traitements successifs des films de PEDOT:PSS à 160°C à l'aide d'acide sulfurique (H_2SO^4) à une concentration de 1 $mol.L^{-1}$. Ce traitement permet d'obtenir des films de PEDOT:PSS ayant une résistance par carré inférieure à 70 Ω/□ sur substrat flexible pour des transmissions supérieures à 87%. Ces électrodes ont permis par ailleurs d'obtenir des dispositifs OPV ayant de bonnes performances mais légèrement inférieures à celles obtenues avec l'ITO. La *figure*

3.1.1 présente un bref panorama des propriétés optiques et électriques des électrodes à base de PEDOT:PSS ainsi que des performances des dispositifs OPV utilisant ces électrodes :

PEDOT:PSS	Technique de dépôt	T° de dépôt (°C)	Epaisseur (nm)	T_{moy} (%)	R□ (Ω/□)	Couche active	Substrat	$\eta_{Electrode}$ (%)	η_{ITO} (%)	Réf.
PH1000	Spin-coating	160	66	87	67	P3HT:PCBM	Verre	3,56	4,13	[53]
PH510	Impression	110	100	89	359		Verre	-	3,5	[54]
							Flexible (PET)	2	-	
PH1000	Spray	120	40-360	95-70	259-24		Verre	3,2	4,1	[55]
PH500	Spin-coating	120	100	90	180		Verre Flexible (PET)	3,27	3,66	[56]
							Flexible (PET)	2,8	2,9	
PH510	Spray	120	150	80	200		Verre	3,48	3,89	[59]
PH1000	Spin-coating	120	100-140	88-80	176-65	ZnPc:C60	Verre	2,54	2,55	[60]
							Flexible (PET)	1,95	-	

Figure 3.1.1 : Bref panorama des performances de dispositifs OPV avec électrode inférieure à base de PEDOT:PSS

A l'heure actuelle, les films d'ITO peuvent atteindre une résistance par carré de 7 et 15 Ω/□ respectivement sur verre et sur plastique [63] pour une transmission supérieure à 80% sur la plage du visible. Comme nous venons de le voir, il est compliqué d'obtenir à la fois une conductivité et une transmission optique élevées pour une électrode à base du PEDOT:PSS. Le couplage avec des nanomatériaux tels que les nanotubes de carbone [64,65] et les nanofils d'argent [66,67] peut être un compromis intéressant.

3.1.2. Electrode à base de nanotubes de carbone

Depuis les articles de référence de S.Iijima [68,69] au début des années 90, les nanotubes de carbone se sont avérés très intéressants pour le développement de la nanoélectronique. En particulier, ils sont considérés comme des candidats prometteurs pour le remplacement de l'ITO dans le domaine de l'électronique plastique [70]. On définit généralement un nanotube de carbone comme une structure unidimensionnelle creuse constituée entièrement d'atomes de carbone. Ces derniers sont essentiellement hybridés sp^2 et organisés suivant une structure hexagonale au sein du nanotube. On peut distinguer deux catégories de nanotubes [71]:

- Les nanotubes de carbone mono-feuillet (SWCNT) sont constitués d'un feuillet de graphène enroulé sur lui-même qui peut être terminé par une demi-molécule de fullerène à ses deux extrémités. Suite à la synthèse, on obtient un mélange de SWCNTs qui peuvent être des nanotubes semi-conducteurs ou métalliques suivant leur chiralité [72]. Ils ont des diamètres typiques de l'ordre du nanomètre, des longueurs caractéristiques de quelques microns ou plus et ont tendance à se regrouper sous forme de faisceaux. Il est possible de séparer les

deux types de nanotubes par ultra-sonication afin de ne garder que les nanotubes métalliques. Cependant un effet secondaire de cette technique est le raccourcissement des nanotubes, ce qui limite leurs conductivités [70,73].

- Les nanotubes de carbone multi-feuillet (MWCNT) sont constitués de plusieurs feuillets de graphène (de 2 à 50) enroulés les uns autours des autres. Ils sont essentiellement métalliques par nature. [74] Leurs diamètres sont plus importants que ceux des SWCNTs et peuvent varier de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres.

Les nanotubes métalliques SWCNTs sont plus conducteurs que les nanotubes de carbone multi-feuillet. C'est pour cette raison que les investigations se sont principalement focalisées sur les SWCNTs en tant que matériau de remplacement de l'ITO. De plus, des études théoriques et expérimentales ont établi que le travail de sorti des SWCNTs est compris dans la gamme [4,8-4,9] eV et donc supérieure à celle de l'ITO (4,7 eV) [75]. Autrement dit, le travail de sortie des SWCNTs est suffisamment élevé pour assurer une collecte efficace des trous et jouer le rôle de l'ITO. La *figure 3.1.2* présente la compilation de quelques études sur les électrodes à base de SWNTs dans les cellules solaires organiques :

Substrat	Epaisseur (nm)	T_{moy} (%)	R□ (Ω/□)	Couche active	$\eta_{Electrode}$ (%)	η_{ITO} (%)	Référence
Verre	-	70	50	P3HT:PCBM	0,61	0,68	[76]
	80	64	362		1,2	1,35	[77]
	40	70	60		3,1	3,6	[78]
	-	70	56		4,13	3,51	[79]
	24	90	128		2,3	2,3	[80]
	-	92	-		2,05	3,15	[81]
PET	30	85	200		2,5	3	[82]

Figure 3.1.2 : Bref panorama des performances de dispositifs OPV avec électrode inférieure à base de SWCNTs

En 2010, Barnes & al. [79] ont obtenu des dispositifs OPV avec des SWCNTs possédant des performances supérieures à celles des dispositifs avec ITO. Cependant, le coût de production des SWCNTs est à l'heure actuelle encore très élevé [83]. Depuis lors, on note un certain regain d'intérêt pour les MWCNTs. Même si ces derniers sont moins conducteurs, leur coût de revient est plus abordable et leur travail de sortie peut être adapté et varier de [4,3-5,1] eV suivant le traitement de surface utilisé après leur dépôt [74]. De plus, ils sont moins sujets à la formation de faisceaux et se dispersent mieux. En 2013, W. Aloui & al. ont réalisé un dispositif sur PET possédant la structure suivante : MWCNTs/P3HT:$PC_{70}BM$/Al et atteignant des performances de 0,44% [84]. Compte-tenu du diamètre des MWCNTs, il est à noter que leur emploi donne une couche rugueuse et que l'utilisation de couche lissante est fortement conseillée pour réduire la rugosité et limiter la présence de court-circuit ou de pièges aux interfaces.

3.1.3. Electrode à base de nanofils d'Argent

Depuis ces dix dernières années, les nanofils d'argent (AgNWs) ont attiré l'attention en grande partie grâce à la méthode de synthèse. Le procédé polyol [85] est le plus utilisé et permet de produire simplement et à bas coût une grande quantité de nanofils d'argent conducteurs [86,87]. Il est ainsi possible d'obtenir des nanofils d'une longueur de 40-50 µm et d'un diamètre variant d'une dizaine à

plus d'une centaine 100 de nanomètres. Lors du dépôt, la percolation entre les nanofils permet de créer un réseau conducteur tandis que l'espace entre les fils permet d'obtenir une transmission élevée de la lumière sur la plage du visible. De nombreuses études montrent la possibilité d'obtenir des couches de nanofils d'argents avec des résistances par carré inférieures à 20 Ω/□ et des transmissions supérieures à 80 % sur le domaine du visible. La *figure 3.1.3* présente une synthèse de quelques études sur les électrodes à base d'AgNWs dans les cellules solaires organiques :

Substrat	Matériau	T_{moy} (%)	R□ (Ω/□)	Couche active	$\eta_{Electrode}$ (%)	η_{ITO} (%)	Référence
Verre	AgNW/ PEDOT:PSS	~ 86	16	CuPc/PTCBI	0,38	0,48	[88]
Verre	AgNW/ PEDOT:PSS	~ 83	10	ZnPc:C60	2,1	2,2	[89]
		~ 81	25		2,31	2,5	[90]
Verre	PEDOT:PSS: AgNW	> 80	12	P3HT:PCBM	4,2	4,2	[91]
PET		> 80	17		3,8	3,4	
PET	PEDOT:PSS/ AgNW	> 90	20		1,84	2,31	[92]
Verre	AgNW/ZnO	~ 95	16		3,25	3,46	[93]
PES		~ 90	16		2,96	3,05	

Figure 3.1.3 : Bref panorama des performances de dispositifs OPV avec électrode inférieure à base de nanofils d'argent (AgNWs) (retour 1-retour 2)

Comme on peut le constater, les performances des dispositifs avec les nanofils d'argent sont globalement du même ordre de grandeur que celles des dispositifs avec ITO. En 2013, Song & al. [94] ont réalisé une étude comparative (électrique, optique et mécanique) montrant que les électrodes en AgNWs étaient nettement plus performantes que celles en ITO sur substrat flexible. Cependant, quelques difficultés restent à surmonter. Généralement, les dépôts de nanofils ont une faible adhérence sur le substrat et une forte rugosité [95,96]. Actuellement, la solution la plus courante est le dépôt d'une couche de lissage afin de combler les trous et d'augmenter la surface de contact avec le substrat [90,93]. D'autres solutions pour réduire la rugosité sont étudiées telles que la dispersion directe des nanofils d'argent dans une matrice de polymère [90,97], les recuits thermiques ou l'utilisation de presse mécanique [98,99].

3.2. Compromis transmission et résistivité

L'élaboration d'une électrode inférieure pour un dispositif OPV nécessite une transmission de la lumière incidente optimale sur la plage d'absorption de la couche active tout en ayant des propriétés électriques suffisantes afin de pouvoir collecter les charges. Les films de nanotubes de carbone et de nanofils d'argent ont de nombreux points communs. Les propriétés électriques du film obtenu dépendent à la fois des caractéristiques intrinsèques des nanostructures (nanofils/nanotubes) et de la morphologie du réseau dans son ensemble. En général, la résistivité du réseau augmente lorsque la longueur ou le diamètre des nanostructures utilisées diminue [100]. Dans ces systèmes, le mécanisme de conduction dépend principalement de la percolation entre les différentes nanostructures [100,101]. Lorsque deux nanostructures se touchent dans le réseau, elles forment une jonction qui les relie toutes les deux électriquement. La formation d'une électrode conductrice nécessite beaucoup de ces jonctions pour créer un chemin conducteur avec l'électrode. Hecht et al. [102] ont présenté avec simplicité le mécanisme de conduction expliquant la dépendance de la résistivité du réseau avec la longueur des nanotubes de carbone. Ce modèle est également

applicable aux réseaux métalliques tels que les nanofils d'argent. Au-delà des dimensions des nanostructures elles-mêmes, la densité de nanostructures joue un rôle important dans les propriétés de conduction du réseau. De nombreuses études ont montré que l'augmentation du nombre de nanostructures diminue la résistivité, mais cela se traduit également par une diminution de la transmission optique du film [97, 99, 103]. Trouver un équilibre entre les propriétés électriques et optiques reste donc primordial dans l'élaboration d'une électrode semi-transparente.

3.3. Qualification des encres

Les encres 1 et 2 sont des encres à base de nanofils d'argent et l'encre 3 est une encre à base de nanotubes de carbone (MWCNT) dispersés dans du PEDOT:PSS. L'encre 3 étant arrivée en fin de projet, seuls des résultats préliminaires seront présentés dans ce manuscrit. Les spécifications transmises par les fournisseurs pour ces trois matériaux sont présentées à la *figure 3.3.1* :

Spécifications de l'encre	ENCRE 1	ENCRE 2	ENCRE 3	**Spécifications de la tête d'impression**
Taille des particules :	Diamètre : 36,5 ± 5,1 nm Longueur : 2,5 ± 1,1 µm	???	Diamètre : 30-60 nm Longueur : 0,5-2 µm	Dmax = 1,5 µm et D90 = 0,7 µm
Quantité :	25 ml	100 ml	1 ml	
Morphologie des particules :	nanofils d'Ag	nanofils d'Ag	Multiwall Carbon Nanotubes (MWCNT)	
Dispersées dans une solution de :	Eau et isopropanol	Eau et matrice de polymère	Eau et PEDOT:PSS	
Concentration :	1,1 (wt/wt %Ag)	???	1,0 à 1,2 % / wt	
Aspect de l'encre :	Gris clair	Gris métallique	Bleu foncé à noir	
Séchage :	???	recuit à 120°C	> 100°C	
Tension de surface (mN/m):	???	35,5	38-42	24-36
Densité :	???	???	0,985	
Viscosité (mPa.s):	???	22,4	3-8	5-20

Figure 3.3.1 : Spécifications données par les fournisseurs pour les encres de l'électrode inférieure

On remarque d'ores et déjà que la longueur des nanofils/nanotubes pour les encres 1 et 3 ne respecte pas les spécifications de la tête d'impression au niveau de la taille des particules admises. Nous verrons qu'il en va de même avec les nanofils de l'encre 2. Déposer ces matériaux par impression jet d'encre risque de boucher les buses et de détériorer la tête très rapidement. Nous avons donc réorienté le procédé de dépôt vers une autre technique d'impression compatible avec un montage en ligne de production : le spray coating. Cette technique est basée sur l'éjection de l'encre à partir d'une buse mise sous pression (air comprimé). Cette dernière est montée à hauteur fixe sur un système de platines X, Y piloté par ordinateur [55,104]. La largeur de la base du cône de projection est modifiable en réglant l'ouverture de la buse.

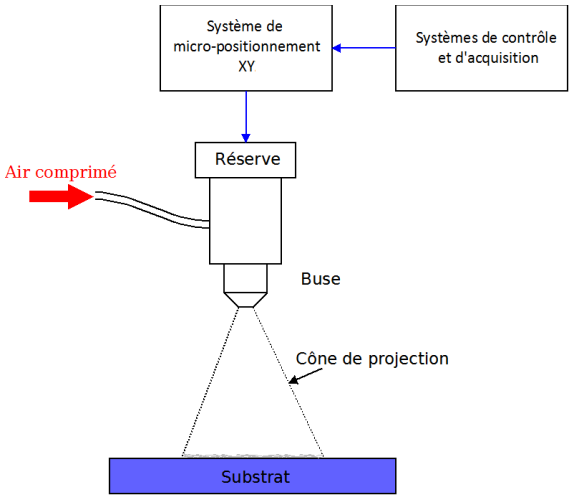


Figure 3.3.2 : Schéma d'un dispositif standard de spray coating

3.3.1. L'encre 1

L'encre 1 a été développée par notre partenaire Nanogap. Le contexte de développement de cette encre est particulier. L'idée initiale était de pouvoir imprimer par jet d'encre les nanofils d'argent. Nanogap a donc effectué en amont un travail de synthèse afin de réduire la longueur des nanofils d'argent produits et de se rapprocher des spécifications de la tête d'impression. Notre partenaire a fini par produire des nanofils de 36,5 ± 5,1 nm de diamètre et de 2,5 ± 1,1 µm de longueur. Bien que ces tailles de nanofils se rapprochent des spécifications, l'impression par jet d'encre n'est pas envisageable. La *figure 3.3.3* présente la distribution des nanofils selon leur diamètre et leur longueur :

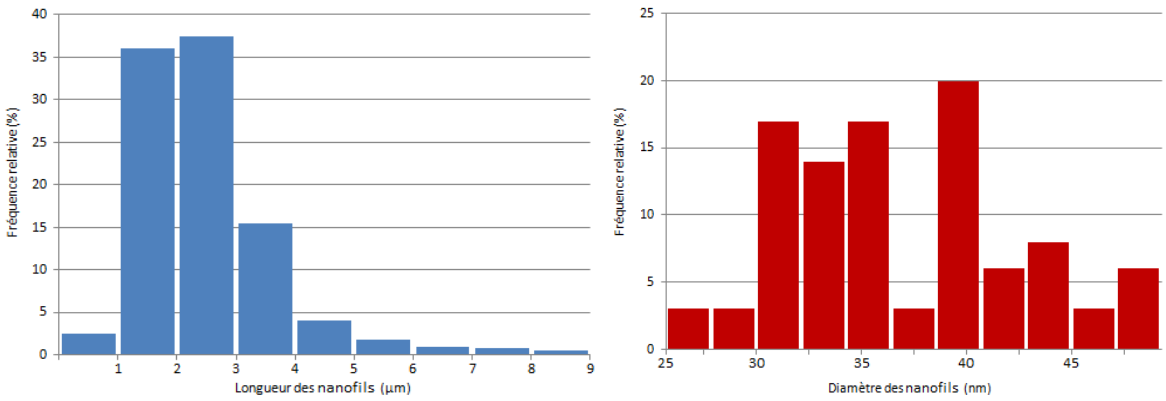


Figure 3.3.3 : Mesures effectuées par Nanogap de la dispersion de la population de nanofils suivant leur longueur (N=296 échantillons) et leur diamètre (N=350 échantillons)

Après réception de l'encre, nous avons mesuré ses paramètres intrinsèques nécessaires à une bonne éjection par spray coating ainsi que sa mouillabilité sur verre et sur PET :

Paramètres de l'encre	
Viscosité (mPa.s)	3,26 à 21,2 °c
Tension de surface (mN/m)	28,61
Densité	1,063

Substrat	Angle de contact θ (Degrés)
Verre	20,8 °
PET	36,1°

Figure 3.3.4 : Paramètres de l'encre 1 et mouillabilité de l'encre sur verre et PET

Compte-tenu du solvant de l'encre (eau +IPA), il est normal d'avoir une viscosité un peu faible. Par la suite, l'ajout de surfactant pourra permettre d'ajuster la viscosité au dispositif de spray coating. Les angles de contact sont dans la gamme [20°,70°] que nous avions défini précédemment pour les encres de l'électrode supérieure et montrent un mouillage partiel satisfaisant.

Nous avons ensuite tenté de réaliser des dépôts à la tournette sur verre et sur PET afin de pouvoir mesurer la résistivité et la transmission des films obtenus. Malencontreusement, l'adhérence des nanofils sur verre et PET s'est avérée quasi inexistante. Avant chaque dépôt, le substrat subit un nettoyage par bains successifs de 5 min aux ultrasons respectivement d'acétone, d'éthanol et d'isopropanol. Il est séché après à l'azote. L'encre est ensuite déposée sur le substrat puis subit un recuit de 2 min. Cependant, seules quelques zones du substrat présentaient des traces de nanofils. Nous avons essayé de traiter la surface par UV-Ozone et de créer une couche d'accroche à base de ZnO nanoparticules sans résultat. Nous avons eu un peu plus de succès en mélangeant l'encre de ZnO avec celui des nanofils d'ag ou en faisant une couche d'accroche de ZnO par IBS (Ion Beam Sputtering). La *figure 3.3.5* présente une synthèse des tests de dépôt effectués :

Substrats	Adhérence	Commentaires
Verre	-	Quelques traces de nanofils
PET	- -	Aucune trace de nanofils
Verre + traitement UV ozone	-	Quelques traces de nanofils
PET + traitement UV ozone	- -	Aucune trace de nanofils
Verre + couche de ZnO nanoparticules + traitement UV ozone	-	Quelques traces de nanofils
Verre + UV ozone + mélange des encres de ZnO nanoparticules et de nanofils d'Ag (50:50)	+	On obtient une couche de nanofils non uniforme et donc sans suffisamment de percolation pour obtenir une couche conductrice
Verre + couche de ZnO (IBS)	+	

Figure 3.3.5 : Synthèse des tests de dépôt et d'adhérence

Dans les deux derniers cas où l'on obtient une couche de nanofils, le film obtenu n'est pas conducteur. Les images réalisées aux microscopes et à l'AFM montrent que les nanofils ont tendance

à se regrouper en fagots. De plus, le fait d'avoir raccourci la longueur des nanofils augmente la difficulté de créer des jonctions entre ces derniers et d'obtenir une couche conductrice.

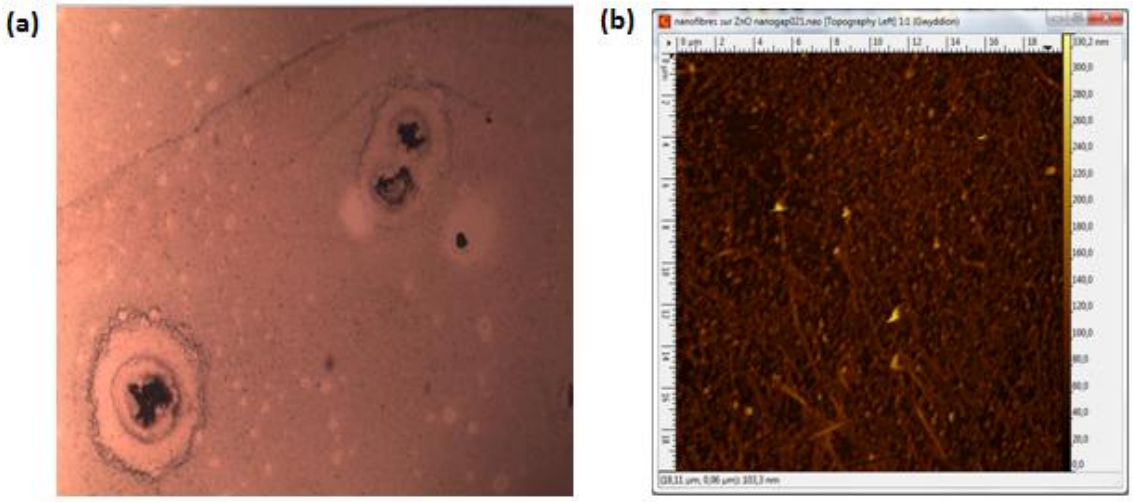


*Figure 3.3.6 : Images réalisées au microscope **(a)** et à l'AFM **(b)** sur un échantillon présentant l'empilement suivant : Verre / ZnO (IBS) / Nanofils d'Ag*

Au final, un retour a été fait auprès de Nanogap au niveau de la problématique de l'adhérence et de la percolation. La piste du mélange avec une matrice polymère est envisagée afin de contourner ces problèmes. En l'état actuel, l'encre 1 ne permet pas de réaliser une électrode semi-transparente conductrice et a donc été éliminé des candidats.

3.3.2. L'encre 2

L'encre 2 est une encre commerciale développée pour l'impression par spray. Les nanofils d'argent sont dispersés dans une matrice polymère non conductrice type PVA (polyvinyl alcohol) [97]. Cette matrice a pour rôle de favoriser la dispersion des nanofils lors du dépôt ainsi que d'augmenter l'adhérence de ces derniers sur le substrat. Après réception de l'encre, nous avons mesuré ses paramètres intrinsèques ainsi que sa mouillabilité sur verre et sur PET :

Paramètres de l'encre	
Viscosité (mPa.s)	26,1 à 20,5 °c
Tension de surface (mN/m)	32,1
Densité	1,8

Substrat	**Angle de contact θ (Degrés)**
Verre	44,2 °
PET	48 ,8°

Figure 3.3.7 : Paramètres de l'encre 2 et mouillabilité de l'encre sur verre et PET

La viscosité de cette encre est nettement supérieure à celle de l'encre 1 traduisant la présence de la matrice de polymère. Sa mouillabilité reste dans la gamme de validation [20°,70°] que nous avons défini précédemment.

Nous avons ensuite tenté de réaliser des dépôts à la tournette sur verre et sur PET afin de voir si la présence de la matrice de polymère améliore l'adhérence et la dispersion des nanofils. Comme pour l'encre 1, le substrat subit un nettoyage complet avant dépôt des nanofils. Le dépôt à la tournette est

suivi d'un recuit de 10 min à 120°C. On obtient visuellement un film homogène sur verre mais pas sur PET. Des zones de démouillage sont observées sur PET. Afin de pallier à ce problème, nous avons effectué un traitement de surface par UV-Ozone pendant 10 min sur verre et sur PET. Les résultats obtenus sur PET montrent une nette amélioration avec l'obtention d'un film homogène. Les films obtenus permettent une mesure reproductible de résistivité par dispositif 4 pointes. La *figure 3.3.8* présente une synthèse des tests de dépôt effectués :

Substrats	**Adhérence**	**Commentaires**
PET	+	Couche avec des zones de démouillage après recuit
Verre	++	Obtention d'une couche uniforme, semi-transparente et conductrice après recuit
PET + traitement UV-Ozone	++	
Verre + traitement UV-Ozone	++	

Figure 3.3.8 : Synthèse des tests de dépôt et d'adhérence

Après avoir réalisé des premiers dépôts homogènes, nous avons mesuré la transmission et la résistivité des films en fonction de leur épaisseur. Pour cela, nous avons fait varier les paramètres de dépôt à la tournette en modifiant la vitesse de dépôt :

Vitesse : 800 à 1300 rpm

Temps : 60 s

Accélération : 1000 r/sec²

La *figure 3.3.9* présente une synthèse des tests de dépôt effectués. Les films ont été déposés sur verre et les mesures d'épaisseur ont été effectuées par profilométrie mécanique :

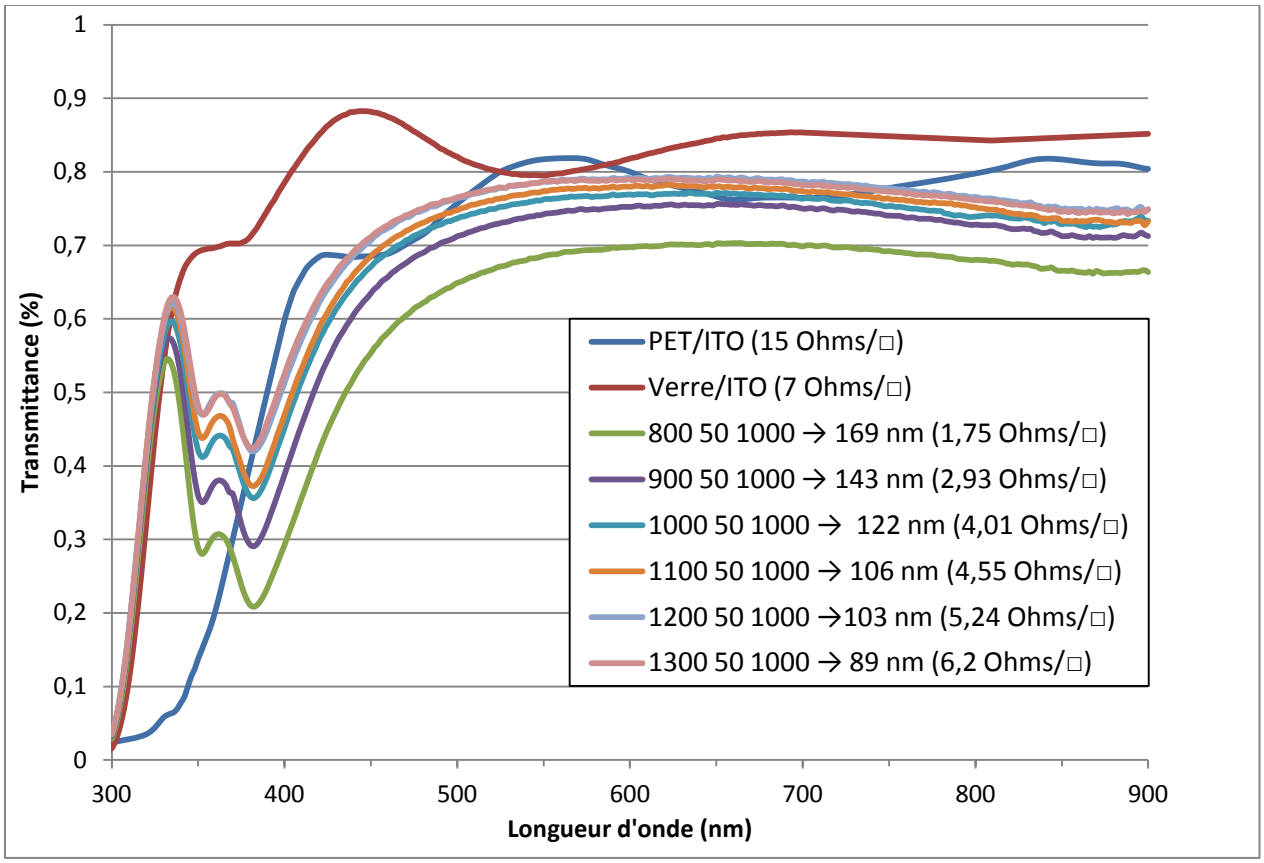


Figure 3.3.9 : Transmission et résistivité des films à base de nanofils d'argent

On constate naturellement que la transmission du film et la résistivité diminuent avec l'augmentation de l'épaisseur. La transmission des films obtenus est du même ordre de grandeur que celle de l'ITO sur PET mais avec des résistances par carré inférieures à 10 Ω/□. Ces films sont donc une alternative intéressante aux dépôts d'ITO sur substrat flexible. La rugosité est cependant un problème non négligeable. Un dépôt de 90 nm de nanofils déposé à la tournette présente une rugosité de l'ordre de 60 nm.

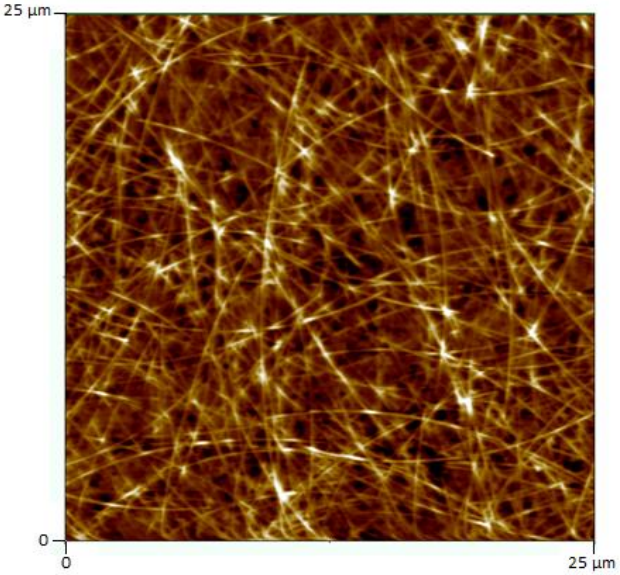


Figure 3.3.10 : Cartographie AFM d'un film de nanofils d'argent d'épaisseur moyenne de 90 nm

La cartographie AFM précédente montre un réseau dense de nanofils qui permet cependant d'atteindre plus de 75% de transmission sur une bonne partie du spectre visible. De plus, les nanofils ont des longueurs de plus de 25 µm pour des diamètres de l'ordre de 30 à 50 nm. Au vu de ses caractéristiques, on peut réduire la rugosité du film en diminuant la densité du réseau en réduisant son épaisseur et en utilisant une couche lissante par la suite. La diminution de l'épaisseur entrainera forcément une augmentation de la résistivité mais qui sera contrebalancée en partie par le gain en transmission. L'encre 2 est donc validée dans un premier temps pour réaliser des dispositifs OPV.

3.3.3. L'encre 3

L'encre 3 est une encre commerciale en cours de développement pour l'impression jet d'encre. A l'heure actuelle, elle n'est cependant pas compatible avec l'imprimante Céradrop compte-tenu de la longueur de ses nanotubes de carbone (0,5-2 µm). Ces derniers sont dispersés dans du PEDOT:PSS haute conductivité et ont pour rôle, comme nous l'avons vu précédemment, d'augmenter la conductivité du polymère conducteur sans influencer sa transmission dans le visible.

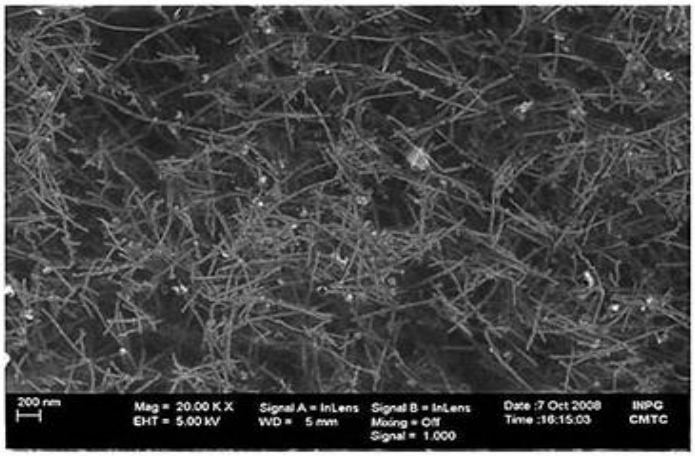


Figure 3.3.11 : Dépôt de nanotubes de carbone (cartographie MEB transmis par le fournisseur)

En examinant la cartographie MEB précédente, on remarque que la percolation des nanotubes de carbone est nettement plus faible que celle des nanofils d'argent de l'encre 2. Cela provient essentiellement de la différence de longueurs entre les deux types de nanostructures. On peut donc s'attendre malgré la présence du PEDOT:PSS à des films plus résistifs que ceux à base de nanofils d'argent.

Après réception de l'encre, nous avons mesuré ses paramètres intrinsèques ainsi que sa mouillabilité sur verre et sur PET :

Paramètres de l'encre	
Viscosité (mPa.s)	5 ± 1 à 21,7 °c
Tension de surface (mN/m)	39 ± 1
Densité	1,1

Substrat	**Angle de contact θ (Degrés)**
Verre	$58° \pm 2°$
PET	$69° \pm 2°$

Figure 3.3.12 : Paramètres de l'encre 3 et mouillabilité de l'encre sur verre et PET

Les angles de contact obtenus sur verre et sur PET nous ont orientés vers un traitement de surface par UV-Ozone afin d'augmenter la mouillabilité de l'encre sur le substrat. Le dépôt est suivi d'un recuit de 5 min à 120°C. Les films obtenus présentent visuellement une bonne homogénéité et permettent de réaliser des mesures de résistivité par dispositif 4 pointes.

Substrats	Adhérence	Commentaires
PET + traitement UV-Ozone	++	Obtention d'une couche uniforme, semi-transparente et conductrice après recuit
Verre + traitement UV-Ozone	++	

Figure 3.3.13 : Synthèse des tests de dépôt et d'adhérence

Après avoir réalisé des premiers dépôts homogènes, nous avons mesuré la transmission et la résistivité des films en fonction de leur épaisseur. Pour cela, nous avons dû réaliser des dépôts successifs sur un même substrat à la tournette afin de faire varier l'épaisseur du film. Entre chaque dépôt, un séchage du film est réalisé sur plaque chauffante pendant 2 min à 100°C. La *figure 3.3.14* présente la transmission et la résistivité des films obtenus suivant leur épaisseur :

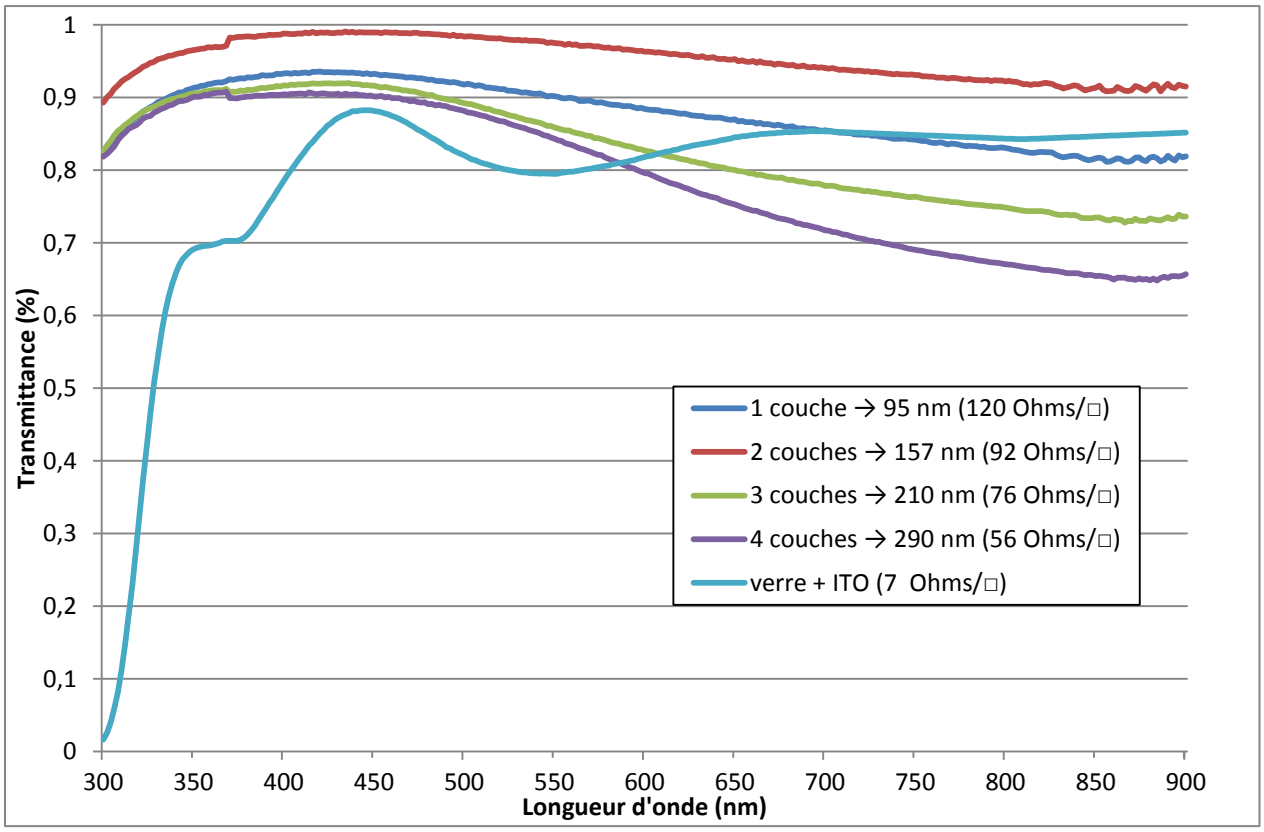


Figure 3.3.14 : Transmission et résistivité des films à base de nanotubes de carbone et de PEDOT:PSS

On constate que le compromis transmission/résistivité est difficile à obtenir pour ce type de film. La transmission est globalement supérieure à 75 % sur l'intervalle [300,650] nm, cependant les résistances par carré mesurées restent supérieures à 50 Ω/□. Une optimisation des dépôts en passant par l'impression jet d'encre permettrait de jouer sur le compromis transmission/résistivité afin de revenir sur des transmissions de l'ordre de 80 % en moyenne sur [300,650] nm et des

résistances par carré plus faibles de l'ordre de 20~30 Ω/□. Cependant, compte-tenu de la faible quantité d'encre reçue (≈1 ml) en fin de contrat, nous n'avons pas eu le temps de pousser plus loin nos investigations.

3.4. Conclusion sur la sélection des encres

En définitive, seule l'encre 2 permet de réaliser une électrode possédant une transmission supérieure à 75 % sur une bonne partie de la plage du visible et une résistance par carré inférieure à 10 Ω/□. Cela en fait un concurrent potentiel de l'ITO sur plastique qui présente une transmission légèrement supérieure pour une résistance par carré de 15 Ω/□. Les solutions concernant la problématique de la rugosité vont être abordées dans la réalisation de dispositifs fonctionnels. Les encres 1 et 3 ont été éliminées respectivement pour un problème d'adhérence sur le substrat et l'obtention d'une résistivité trop élevée du film compte-tenu de sa transmission dans le visible.

3.5. Tests en cellule de l'encre 2

Dans cette partie, Mahfoudh Raissy (post-doctorant au sein de notre équipe), a grandement contribué à l'élaboration de dispositifs fonctionnels et, en particulier, dans les solutions qui nous ont permis de contourner les problèmes rencontrés. L'ensemble des dispositifs présentés par la suite sont des cellules de 0,18 cm² aussi bien sur substrat rigide que flexible.

3.5.1. Dispositifs tests en structure standard sur verre

Dans un premier temps, nous avons effectué des dispositifs tests en structure normale afin de vérifier que le film obtenu à base de nanofils d'argent peut jouer le rôle d'électrode semi-transparente dans un dispositif OPV fonctionnel. La structure des cellules élaborées est la suivante : Verre/nanofils d'argent/ PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/ Aluminium. L'idée est de pouvoir lisser la couche de nanofils avec le PEDOT:PSS et ainsi d'éviter de possibles courts-circuits. De plus cette couche lissante va ajuster le travail de sortie du film et créer une sélectivité dans l'extraction des charges [105]. La *figure 3.5.1* présente la comparaison d'une couche de nanofils d'argent d'épaisseur moyenne de 90 nm avec et sans dépôt de PEDOT:PSS :

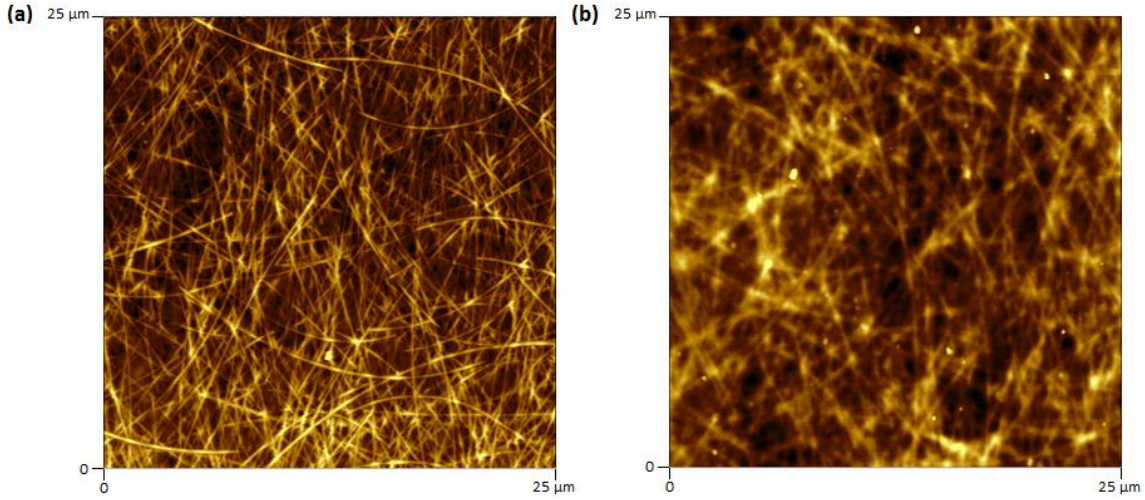
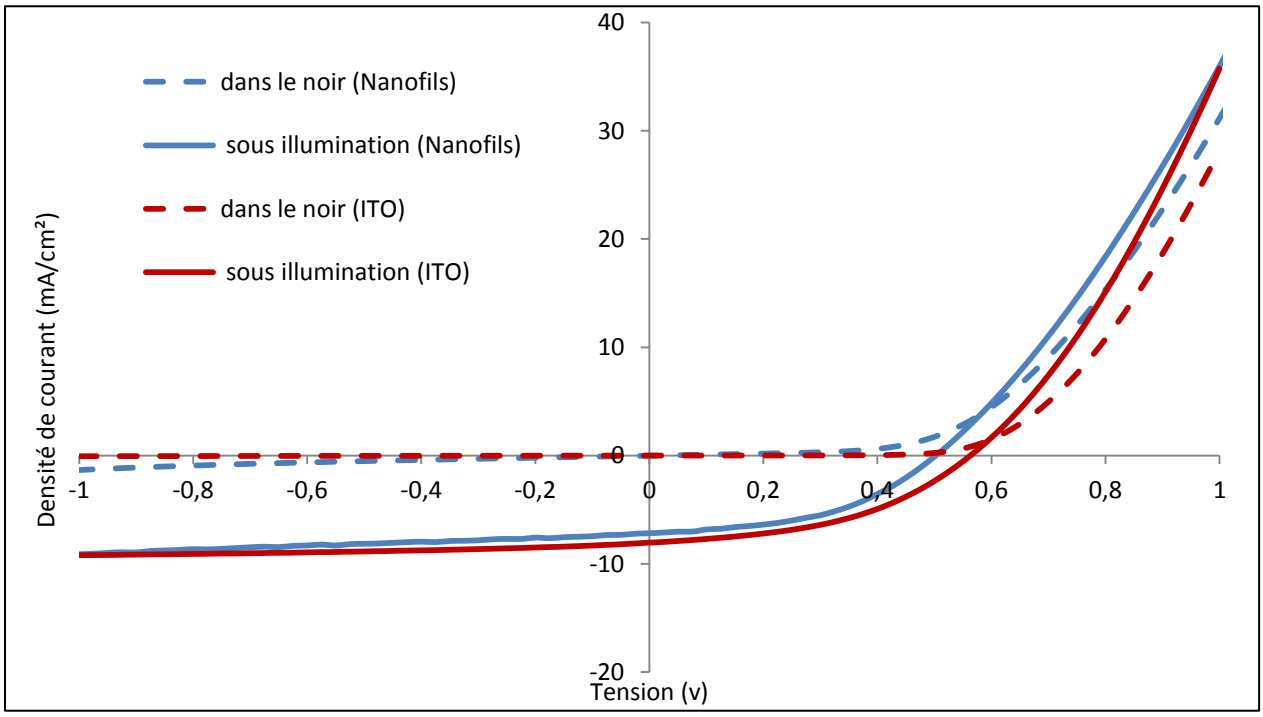


Figure 3.5.1 : Cartographies AFM : **(a)** *Verre/AgNWs et* **(b)** *Verre/AgNWs/PEDOT:PSS*

La rugosité entre les deux cartographies passe d'une soixante à une vingtaine de nanomètres. Le PEDOT:PPS a bien un effet de lissage.

Le protocole d'élaboration des cellules, n'ayant pas été optimisé pour cette structure, ne sera pas détaillé. Nous dirons juste que les nanofils d'argent sont déposés à 1300 rpm afin d'obtenir une couche de 90 nm avec une transmission supérieure à 75 % (à 550 nm) et une résistance par carré de l'ordre de 6 Ω/□. Les dépôts de PEDOT:PSS et de P3HT:PCBM sont effectués à la tournette et l'électrode d'aluminium est déposée par évaporation sous vide. Les courbes ci-dessous sont celles des dispositifs les plus performants et la *figure 3.5.2* présente une synthèse des performances obtenues :



	Performances			
	Max	Min	Moyenne	Max Réf. ITO
Eclairement (sun)	1	1	1	1
Voc (V)	0,5	0,56	0,53	0,56
Jcc (mA.cm^{-2})	7,15	6,85	8,47	8,05
FF	0,47	0,26	0,3	0,44
n (%)	1,67	0,99	1,28	2,03
Rserie (Ohms)	131	671	417	134
Rshunt (Ohms)	1832	802	822	1924

Figure 3.5.2 : Comparaison des performances de dispositif à base d'AgNWs et d'ITO

Les performances obtenues montrent la possibilité d'utiliser les nanofils d'argent comme matériau de remplacement de l'ITO en tant qu'électrode transparente. Il est à noter que la moyenne des performances a été effectuée sur quatre cellules fonctionnelles. Au départ, nous avions prévu un échantillonnage sur dix cellules. Cependant sur les dix cellules fabriquées, seules quatre d'entre-elles présentaient des performances photovoltaïques, trois étaient en court-circuit et nous n'arrivions pas à reprendre les contacts pour les trois dernières. Les pinces avaient tendance à emporter la couche de nanofils d'argent lors de leur positionnement sur la cellule. Nous avons par la suite trouvé une parade pour pallier à ce problème.

3.5.2. Dispositifs en structure inversée sur verre

Suites aux premiers dispositifs en structure standard, nous avons réalisé des dispositifs en structure inverse sur substrat de verre et possédant l'empilement suivant : AgNWs/ZnO/P3HT:PCBM/ PEDOT:PSS/Ag. Nous avons optimisé le dépôt de ZnO afin que celui-ci lisse la surface des nanofils d'Ag et ajuste son travail de sortie [105]. Ce dépôt permet d'atteindre des rugosités comprises entre 10 et 20 nm.

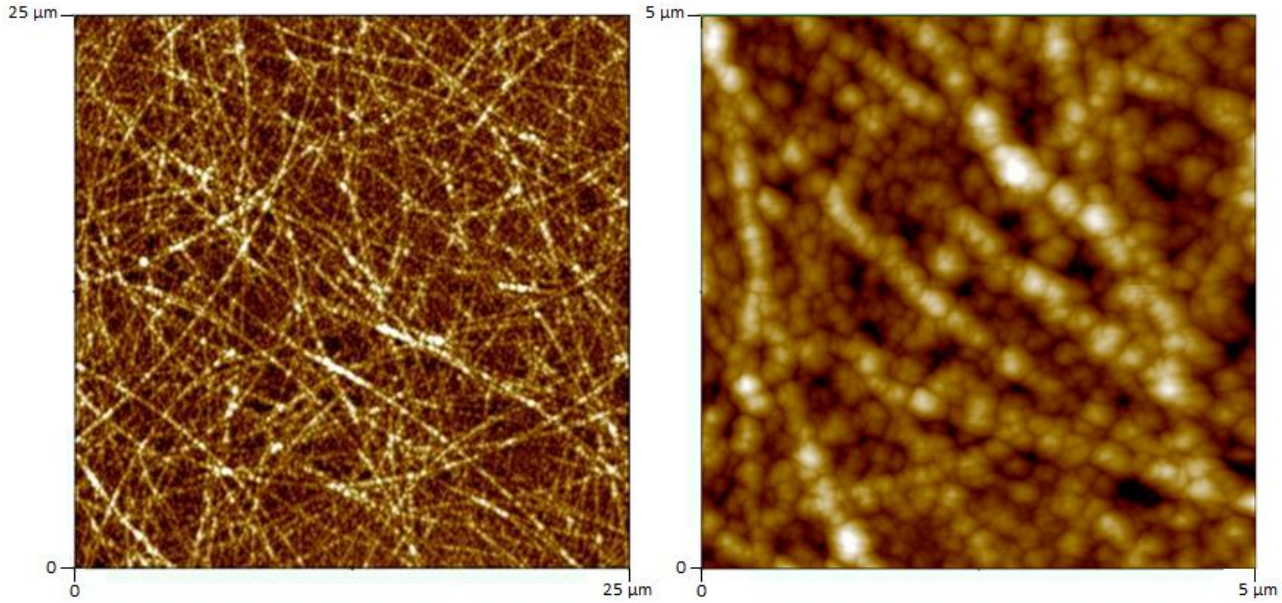


Figure 3.5.3 : Cartographies AFM : Verre/AgNWs/ZnO à différentes échelles

Simultanément, nous avons optimisé l'épaisseur du film d'AgNWs afin d'obtenir les meilleures performances en faisant varier la vitesse de dépôt. La *figure 3.5.4* présente la répartition des performances sur deux séries de 18 cellules suivant la vitesse de dépôt du film d'AgNWs :

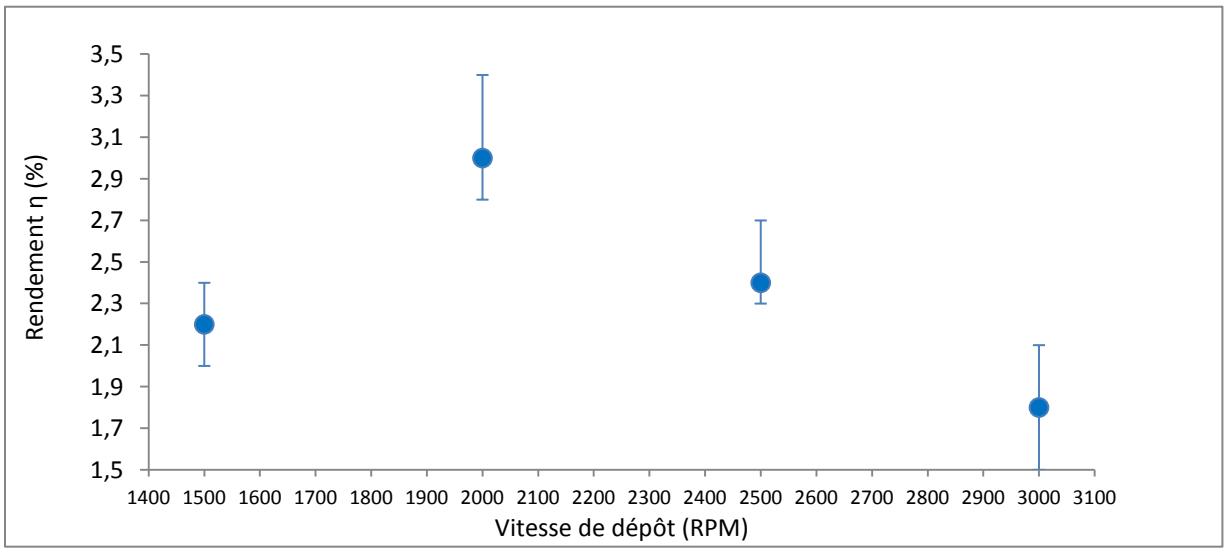
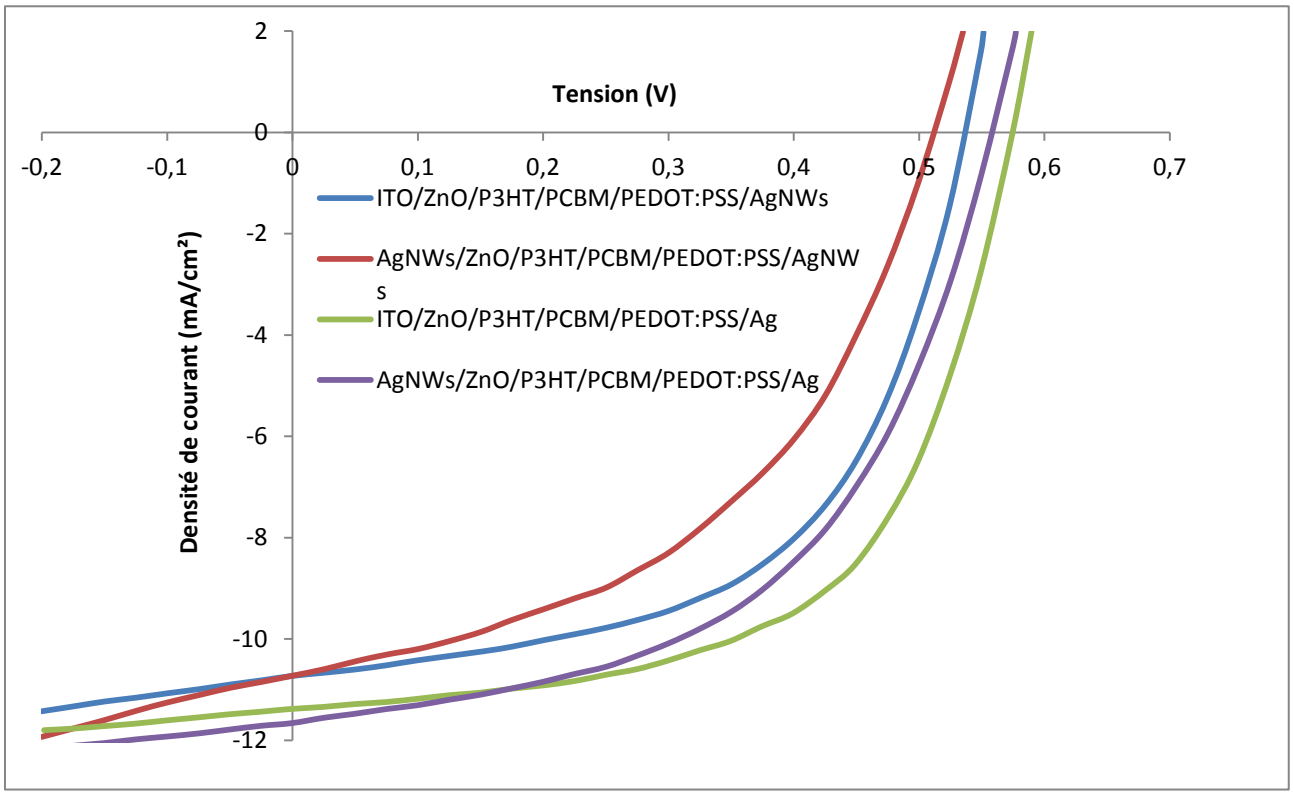


Figure 3.5.4 : Variation des performances des dispositifs à base d'AgNWs suivant la vitesse de dépôt

Nous avons par la suite sélectionné la vitesse de dépôt de 2000 rpm pour réaliser nos dispositifs OPV sur verre. Le protocole optimisé est présenté en annexe (ANNEXE 4). L'ajout de plots en argent entre le dépôt de ZnO et le dépôt de P3HT:PCBM a permis d'éliminer le problème de reprise de contact. De

plus, le dépôt de la couche active par « solvent annealing » en boite à gant a permis de réduire considérablement la présence de court-circuit. Au final, 80% des dispositifs élaborés sont fonctionnels.

Des études montrent qu'il est possible de réaliser des cellules semi-transparentes à base de nanofils d'argent en tant qu'électrode supérieure [106-109]. Nous avons donc voulu déposer les nanofils d'Ag par spray en tant qu'électrode supérieure. Pour cela, nous avons monté un dispositif de spray basique à l'aide d'un aérographe, d'un système de positionnement et d'une plaque chauffante. L'utilisateur fixe la hauteur de l'aérographe (à 15 cm de la plaque chauffante dans notre cas), positionne l'échantillon sur la plaque chauffante et réalise trois dépôts successifs intercalés d'un temps de latence de 30 s afin que le solvant s'évapore entre deux dépôts successifs. La *figure 3.5.5* présente la comparaison des performances des meilleurs dispositifs OPV réalisés avec des différents empilements :



Verre/…	J_{sc} (mA.cm^{-2})	V_{co} (V)	FF	η (%)	$R_{série}$	R_{shunt}
ITO/ZnO/P3HT:PCBM/ PEDOT:PSS/Ag	11,4	0,56	0,6	3,7	37	2335
AgNWs/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag	11,59	0,54	0,54	3,5	48	2351
ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/AgNWs	10,97	0,53	0,52	3,01	52	2338
AgNWs/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/AgNWs	10,6	0,51	0,48	2,6	37	2335

Figure 3.5.5 : Performances des meilleurs dispositifs OPV réalisés sur verre avec des différents empilements

On constate que les résultats obtenus à base de nanofils d'argent en tant qu'électrode inférieure sont à l'état de l'art (*Figure 3.1.3*). Malgré une méthode de dépôt par spray loin d'être optimisée, nous avons réussi à obtenir des dispositifs semi-transparents fonctionnels et atteignant des performances tout à fait acceptables. Cependant, on constate une légère tendance à obtenir de meilleurs résultats avec l'ITO qu'avec les AgNWs. Il aurait été intéressant de réaliser des tests de vieillissements et des tests mécaniques afin de voir si nos dispositifs à base d'AgNWs sont finalement plus robustes que ceux à base d'ITO. Nous n'avons malheureusement pas eu le temps.

3.5.3. Dispositifs en structure inversée sur PET

Nous avons réalisé une étude similaire sur PET et élaboré un protocole expérimental permettant de réaliser des cellules fonctionnelles à base de nanofils d'argent sur substrat flexible (ANNEXE 4). La *figure 3.5.6* présente la transmission de deux cellules semi-transparentes à base de nanofils d'argent en tant qu'électrodes inférieure et supérieure :

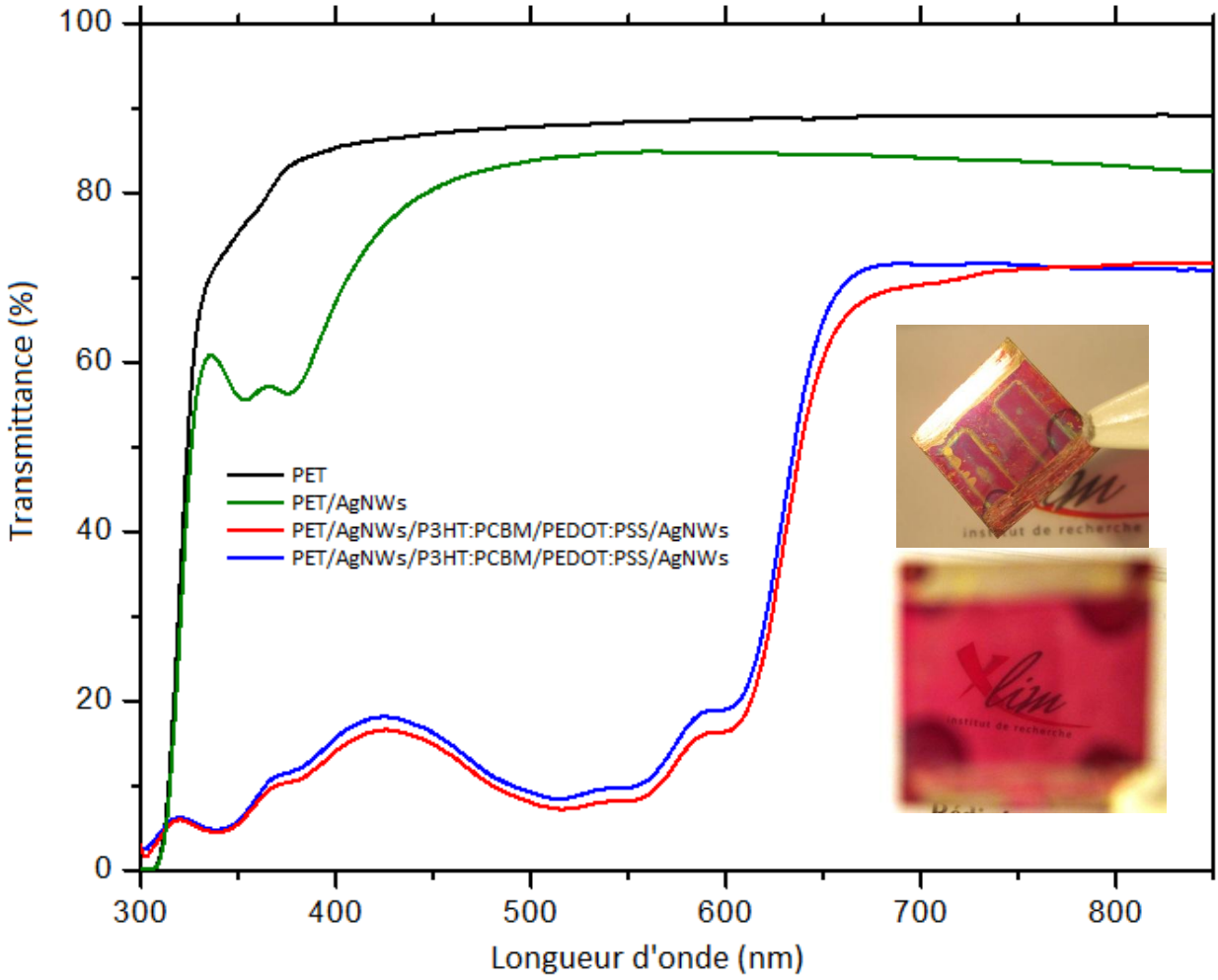
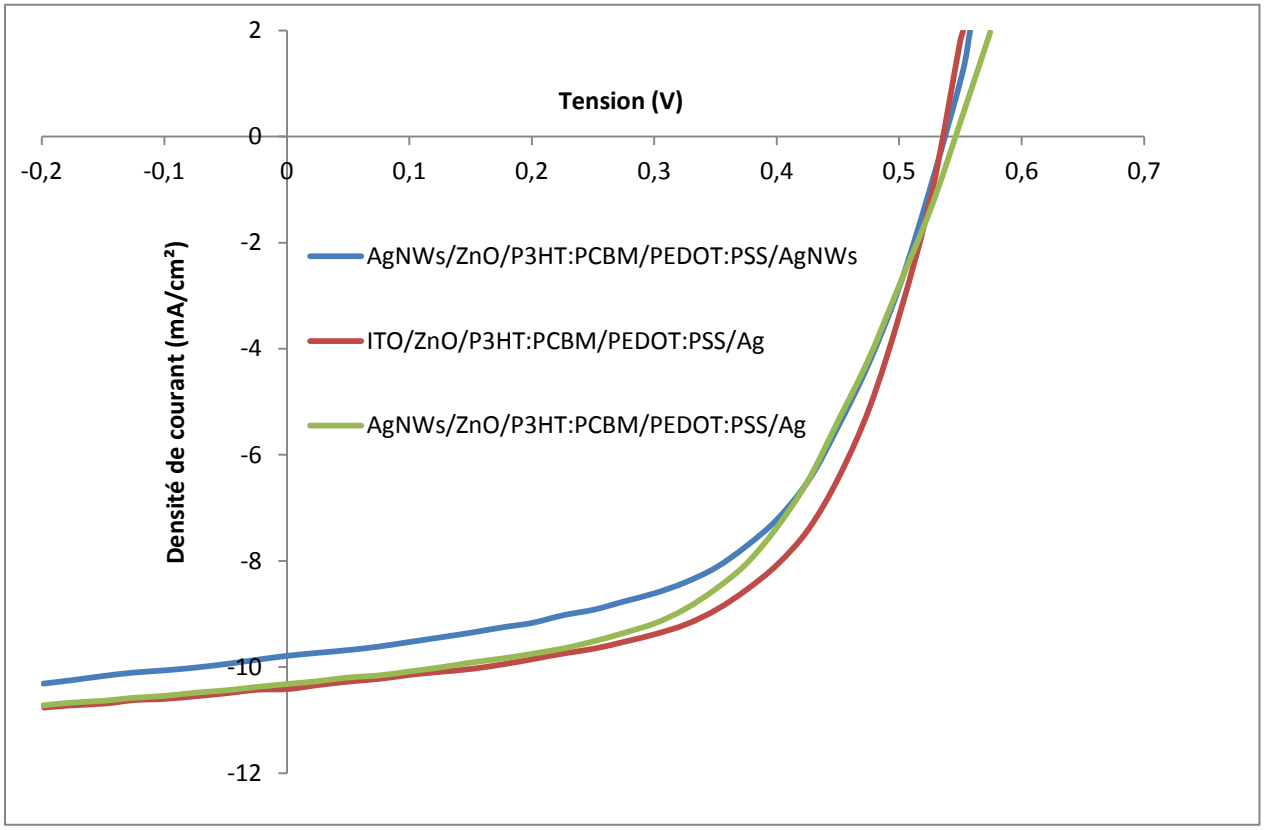


Figure 3.5.6 : Transmission de deux cellules semi-transparentes à base d'AgNWs en tant qu'électrodes inférieure et supérieure sur substrat flexible

L'électrode inférieure à base de nanofils d'argent utilisée pour faire nos dispositifs possède une transmission de plus de 80% pour une résistance par carré de l'ordre de 10 à 20 Ω/□. Comme on peut

le constater, la perte en transmission du dispositif final est dominée par l'absorption de la couche active de P3HT:PCBM.

La *figure 3.5.7* présente la comparaison des performances des meilleurs dispositifs OPV sur PET réalisés avec des différents empilements :



PET/…	J_{cc}	V_{co}	FF	η (%)	$R_{série}$	R_{shunt}
ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag	10,33	0,54	0,57	3,2	50	2037
AgNWs/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag	10,3	0,54	0,55	3	83	2430
AgNWs/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT/AgNWs	9,77	0,53	0,53	2,8	75	2037

Figure 3.5.7 : Performances des meilleurs dispositifs OPV réalisés sur PET avec des différents empilements

Comme sur verre, on constate que les résultats obtenus à base de nanofils d'argent en tant qu'électrode inférieure sont à l'état de l'art (*Figure 3.1.3*). Les cellules semi-transparentes ont des performances inférieures à celles des dispositifs avec électrode métallique opaque mais permettent néanmoins d'atteindre des rendements supérieurs à 2%. Il reste cependant des problèmes de reproductibilité dus en grande partie aux défauts de planéité des substrats flexibles.

Conclusion du 3ème Chapitre

Dans ce chapitre, nous avons commencé par présenter le projet SprinTroniCs et le contexte de qualification des matériaux pour l'impression jet d'encre.

Après avoir présenté le fonctionnement et les paramètres fondamentaux de l'impression jet d'encre, nous avons abordé la qualification de diverses encres métalliques à base de nanoparticules d'argent pour l'électrode supérieure. Au final, deux encres ont été sélectionnées et ont permis de réaliser des dispositifs fonctionnels. Par ailleurs, les performances obtenues avec l'électrode supérieure imprimée et évaporée étaient du même ordre de grandeur voire supérieure pour une des deux encres.

Par la suite, nous avons abordé la problématique du remplacement de l'ITO en tant que matériau pour l'électrode inférieure dans les dispositifs OPV. Nous avons présenté un bref état de l'art montrant les solutions applicables par impression et les problèmes couramment rencontrés avec ces matériaux. Nous avons ensuite qualifié trois encres différentes : deux à bases de nanofils d'argent et une à base de nanotubes de carbone dispersés dans du PEDOT:PSS. Seule l'encre 2 à base de nanofils d'argent répondait aux spécifications. Cette dernière a permis de réaliser des dispositifs sur verre et PET à l'état de l'art en tant qu'électrode inférieure. En allant plus loin, nous avons déposé cette encre en tant qu'électrode supérieure et réalisé des dispositifs OPV semi-transparents possédant de bonnes performances photovoltaïques. Les résultats en cellules semi-transparentes feront prochainement l'objet d'un article. Par ailleurs, cette encre a permis de réaliser des cellules tandem fonctionnelles et atteignant des performances de plus de 9%. L'empilement utilisé par Mahfoudh Raissy est présenté à la *figure 4* :

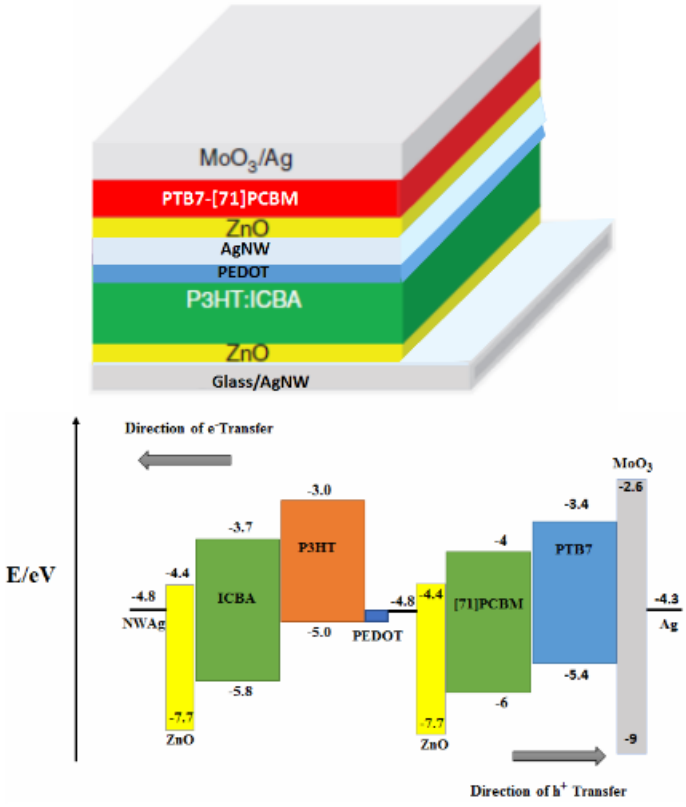


Figure 4 : Empilement utilisé pour réaliser pour le dispositif tandem et niveaux d'énergie

Bibliographie du 3ème Chapitre

[1] E. Sachs, M. Cima & al., Three-Dimensional Printing: Rapid Tooling and Prototypes Directly from a CAD Model, J. Eng. Ind. Trans. ASME (1990), 114, 481-488.

[2] X. Yan and P. Gu, review of rapid prototyping technologies and systems, Computer-Aided Design (1996), Vol. 26, No. 4, 307-318

[3] P. Calvert & R. Crockett, Chemical Solid Free-Form Fabrication: Making Shapes without Molds, Chem. Mater. (1997), 9, 650-663

[4] W.D. Teng, M. J. Edirisinghe & J. R. G. Evans, Optimization of Dispersion and Viscosity of a Ceramic Jet Printing Ink, J. Am. Ceram. Soc. (1997), 80, 486-94

[5] C.E. Slade, J. R. G. Evans, Freeforming ceramics using a thermal jet printer, Journal of Materials Science Letters (1998),17, 1669-1671

[6] D. Pede, G. Serra, D. De Rossi, Microfabrication of conducting polymer devices by ink-jet stereolithography, Materials Science and Engineering (C 5) (1998), 289-291

[7] P. Calvert, Inkjet Printing for Materials and Devices, Chem. Mater. (2001), 13, 3299-3305

[8] V. Marin, E. Holder & al., Ink-Jet Printing of Electron Donor/Acceptor Blends: Towards Bulk Heterojunction Solar Cells, Macromolecular Rapid Communications (2005) Vol. 26, n°4, 319-324

[9] C.N. Hoth, S.A. Choulis, P. Schilinsky & C.J. Brabec, High Photovoltaic Performance of Inkjet Printed Polymer:Fullerene Blends, Advanced Materials (2007), Vol. 19, n°22, 3973-3978

[10] T. Aernouts, T. Aleksandrov & al., Polymer based organic solar cells using ink-jet printed active layers, Appl. Phys. Lett. (2008), 92, 033306

[11] A. Lange, M. Wegener & al., « A new approach to the solvent system for inkjet-printed P3HT:PCBM solar cells and its use in devices with printed passive and active layers, Solar Energy Materials and Solar Cells (2010), Vol. 94, n°10, 1816-1821

[12] A. Teichler, R. Eckardt & al., Combinatorial Screening of Polymer : Fullerene Blends for Organic Solar Cells by Inkjet Printing, Advanced Energy Materials (2011), Vol. 1, n°1, 105-114

[13] S.H. Eom, S. Senthilarasu & al., Polymer solar cells based on inkjet-printed PEDOT:PSS layer, Organic Electronics (2009), Vol. 10, n°3, 536-542.

[14] K. X. Steirer, J. J. Berry & al., Ultrasonically sprayed and inkjet printed thin film electrodes for organic solar cells, Thin Solid Films (2009), Vol. 517, n°8, 2781-2786.

[15] S. H. Eom, H. Park & al., High efficiency polymer solar cells via sequential inkjet-printing of PEDOT:PSS and P3HT:PCBM inks with additives, Organic Electronics (2010) Vol. 11, n°9, 1516-1522.

[16] R. Po, C. Carbonera, A. Bernardi & al., Polymer- and carbon-based electrodes for polymer solar cells: Toward low-cost, continuous fabrication over large area, Solar Energy Materials & Solar Cells (2012), 100, 97-114

[17] D.S. Hecht , L. Hu & G. Irvin, Emerging Transparent Electrodes Based on Thin Films of Carbon Nanotubes, Graphene, and Metallic Nanostructures, Adv. Mater (2011), 23, 1482-1513

[18] D.P. Langley, G. Giusti & al., Silver nanowire networks: Physical properties and potential integration in solar cells, Solar Energy Materials & Solar Cells (2014) , 125, 318-324

[19] Specification des imprimates X-series de CERADROP (lien internet)

[20] X. Zhou, W. Li, M. Wu, S. Tang & D. Liu, Enhanced dispersibility and dispersion stability ofdodecylamine-protected silver nanoparticles by dodecanethiol for ink-jet conductive inks, Applied Surface Science (2014), 292, 537-543

[21] J.E. Fromm, Numerical Calculation of the Fluid Dynamics of Drop-on-Demand Jets, IBM, J. Res. Dev (1984), 28, N°3, 322-333

[22] K.A.M. Seerden, N. Reis, J.R.G. Evans, Ink-Jet Printing of Wax-Based Alumina Suspensions, J. Am. Ceram. Soc. (2001), 84, 2514-2520

[23] A. Frohn, N. Roth, Dynamics of Droplets, Springer Science & Business Media (2000), p. 186

[24] Brian Derby and Nuno Reis,Inkjet Printing of Highly Loaded Particulate Suspensions, MRS Bulletin (2003), 815-818

[25] C. Maze & G. Burnet, A non linear regression method for calculating surface tension and contact angle from the shape of a sessile drop, Surface Science (1969), 13, 451-470

[26] Y. Rotenberg, L. Boruvka & A. W. Neumann, Determination of Surface Tension and Contact Angle from the Shapes of Axisymmetric Fluid Interfaces, Journal of Colloid and Interface Science (1983), 93, N°1, 169-183

[27] Thèse P.M. Gassin, Université Claude Bernard Lyon 1 (2013), (lien internet)

[28] J. M. Andreas, E. A. Hauser & W. B. L. Tucker, Boundary Tension by Pendant Drops, Phys Chem (1938), 42, 1001-1019

[29] S. Fordham, On the Calculation of Surface Tension from Measurements of Pendant Drops, Proceedings of the Royal Society of London Series A (1948), 194, 1-16

[30] F. K. Hansen & G. Rodsrud , Surface Tension by Pendant Drop, Journal of Colloid and Interface Science (1991), 141, N° 1

[31]Thèse B. Calvignac, Ecole nationale des mines de Paris (2009), (lien internet)

[32] S. Luo & C.P. Wong, Effect of UV/Ozone Treatment on Surface Tension and Adhesion in Electronic Packaging, IEEE Transactions on components and packaging technologies (2001), 24, N°1, 43-49

[33] Thèse C. Goalard, Institut national polytechnique de Toulouse (2009), (lien internet)

[34] J. Cognard, Science et technologie du collage, PPUR presses polytechniques (2000), 31-33

[35] F. M. Fowkes, Attractive forces at interfaces, Industrial and Engineering Chemistry (1964), 56, 40-52

[36] D. Owens & R. Wendt, Estimation of the Surface Free Energy of Polymers, J. Appl. Polym. Sci (1969), 13, 1741-1747

[37] L. Courard & F. Michel, Energies libres de surface des liquides et des solides : une approche de la compréhension des phénomènes interfaciaux, Université de Liège : Laboratoire des matériaux (2003), (lien internet)

[38] Fiche d'information produit de l'isopropanol, Sigma-Aldrich, (lien internet)

[39] Appendix 1, Property Tables and Charts (SI UNITS), table A-3, p.964 (lien internet)

[40] I. Owczarek & K. Blazej, Recommended Critical Temperatures. Part I. Aliphatic Hydrocarbons, Journal of Physical and Chemical Reference Data (2003), 32, 1411-1427

[41] Présentation Microworld, Mesure de Résistivité - 4 pointes en ligne, (lien internet)

[42] F.M. Smits, Measurement of Sheet Resisitivities with the Four-Point Probe, The Bell System Technical Journal (1958), 37, 711-718

[43] P. Levêque, Caractérisation des matériaux et composants, Université Louis Pasteur (2007), p. 78

[44] T. Wang, M. A. Roberts, I. A. Kinloch & B. Derby, Inkjet printed carbon nanotube networks : the influence of drop spacing and drying on electrical properties, J. Phys. D: Appl. Phys. (2012), 45, 315304 (8pp)

[45] T. D. Kelly & G. R. Matos, Historical Statistics for Mineral and Material Commodities in the United States, U.S. Geological Survey (2013). (lien internet)

[46] S. Jewell & S. M. Kimball, Mineral Commodity Summaries 2015, U.S. Geological Survey (2015) (lien internet)

[47] Cours de l'indium, Les Echos (lien internet)

[48] Erwan Seznec, L'indium, le nouveau placement miracle ?, Article de presse dans « Que choisir » (15 mars 2015), (lien internet)

[49] A. Chipman, A commodity no more, Nature (2007), 449, p. 131.

[50] A.C. Tolcin, Fact Sheet: Indium, cité dans le projet européen Polinares (2011) (lien internet)

[51] O. Inganäs, Avoiding indium, Nature Photonics (2011), 5, 201-202.

[52] J. Ouyang, ''Secondary doping'' methods to significantly enhance the conductivity of PEDOT:PSS for its application as transparent electrode of optoelectronic devices, Displays (2013), 34, 423-436

[53] Y. Xia , K. Sun , & J. Ouyang, Solution-Processed Metallic Conducting polymer Films as Transparent Electrode of optoelectronic Devices, Adv. Mater. (2012), 24, 2436-2440

[54] C.-K. Cho & al., Mechanical flexibility of transparent PEDOT:PSS electrodes prepared by gravure printing for flexible organic solar cells, Solar Energy Materials & Solar Cells (2011), 95 ,3269-3275

[55] J. G. Tait, Spray coated high-conductivity PEDOT:PSS transparent electrodes for stretchable and mechanically-robust organic solar cells, Solar Energy Materials & Solar Cells (2013), 110, 98-106

[56] S.-I. Na, S.-S. Kim, J. Jo, and D.-Y. Kim, Efficient and Flexible ITO-Free Organic Solar Cells Using Highly Conductive Polymer Anodes, Advanced Materials (2008), 20, 4061-4067

[57] H. Hosono, N. Ichinose & Y. Shigesato, Thin Solid Films (2002) 411: 1 , p. vii

[58] J.Y. Kim, J.H. Jung, D.E. Lee &J. Joo, Enhancement of electrical conductivity of poly(3,4-ethylene dioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) by a change of solvents, Synthetic Metals (2002), 126, 311-316

[59] S.-I. Na & al., Evolution of nanomorphology and anisotropic conductivity in solvent-modified PEDOT:PSS films for polymeric anodes of polymer solar cells, J. Mater. Chem.(2009), 19, 9045-9053

[60] Y.H. Kim, C. Sachse , M.L. Machala , C. May , L. Müller-Meskamp & K. Leo, Highly Conductive PEDOT:PSS Electrode with Optimized Solvent and Thermal Post-Treatment for ITO-Free Organic Solar Cells, Advanced Functional Materials (2011), 21, 1076

[61] Y. Kim & al., Controlled electro-spray deposition of highly conductive PEDOT:PSS films, Solar Energy Materials & Solar Cells (2012) , 98, 39-45

[62] A.M. Nardes, R. A. J. Janssen & M. Kemerink, A morphological model for the solvent-enhanced conductivity of PEDOT:PSS thin films, Advanced Functional Materials (2008), 18, 865-871.

[63] Thèse M. Schirr Bonnans, Université de Limoges (2014)

[64] Y. Chen, K.S. Kang, K.J. Han, K.H. Yoo & J. Kim, Enhanced optical and electrical properties of PEDOT: PSS films by the addition of MWCNT-sorbitol, Synthetic Metals (2009), 159, 1701-1704

[65] J. Parka, A. Leeb, Y. Yim & E. Hanb, Electrical and thermal properties of PEDOT:PSS films doped with carbon nanotubes, Synthetic Metals (2011), 161, 523-527

[66] Y.-J. Noh, S.-S. Kim, T.-W. Kim, S.-I. Na, Cost-effective ITO-free organic solar cells with silver nanowire–PEDOT:PSS composite electrodes via aone-step spray deposition method, Solar Energy Materials & Solar Cells (2014), 120, 226-230

[67] N. Duraisamy, S.-J. Hong, K.-H. Choi, Deposition and characterization of silver nanowires embedded PEDOT:PSS thin films via electrohydrodynamic atomization, Chemical Engineering Journal (2013), 225, 887-894

[68] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, Nature (1991), 354, 56-58

[69] S. Iijima, T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, Nature (1993), 363, 603-604

[70] A. Saha, C. Jiang & A.A. Marti, Carbon nanotube networks on different platforms, Carbon (2014), 79, 1-18

[71] Myriam Ricaud, Dominique Lafon & Frédérique Roos, Les nanotubes de carbone : Quels risques, quelle prévention ?, Hygiène et sécurité du travail-cahier de notes documentaires, INRS (2008), ND 2286-210-08, 43-57 (lien internet)

[72] R. Saito, G. Dresselhaus & M. S. Dresselhaus, Trigonal warping effect of carbon nanotubes, Physical Review B, 61, N°4, 2981-2990

[73] A.A. Green and M.C. Hersam, Colored Semitransparent Conductive Coatings Consisting of Monodisperse Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes, Nano Letters (2008), 8, 1417-1422.

[74] M. Bansal, R. Srivastava & al., Carbon nanotube-based organic light emitting diodes, Nanoscale (2009), 1, 317–330

[75] V. Sgobba & D.M.Guldi, Carbon nanotubes as integrative materials for organic photovoltaic devices, J. Mater. Chem. (2008), 18, 153-157.

[76] J. van de Lagemaat, T.M. Barnes & al., Organic solar cells with carbon nanotubes replacing In2O3:Sn as the transparent electrode, Applied Physics Letters (2006), 88, 233503.

[77] E. Kymakis, E. Stratakis & E. Koudoumas, Integration of carbon nanotubes as hole transport electrode in polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells, Thin Solid Films (2007), 515, 8598.

[78] R. C. Tenent, T. M. Barnes & al. Ultrasmooth, Large-Area, High-Uniformity, Conductive Transparent Single-Walled-Carbon-Nanotube Films for Photovoltaics Produced by Ultrasonic Spraying, Advanced Materials 21, 3210 (2009).

[79] T. M. Barnes, J. D. Bergeson & al., Carbon nanotube network electrodes enabling efficient organic solar cells without a hole transport layer, Applied Physics Letters (2010), 96, 243309.

[80] S. Kim, J. Yim, X. Wang & al., Spin- and Spray-Deposited Single-Walled Carbon-Nanotube Electrodes for Organic Solar Cells, Advanced Functional Materials (2010), 20, 2310.

[81] T. P. Tyler, R. E. Brock, H. J. Karmel, T. J. Marks, and M. C. Hersam, Advanced Energy Materials **1**, 785 (2011).

[82] M. W. Rowell, M. A. Topinka & al., Organic solar cells with carbon nanotube network electrodes, Applied Physics Letters (2006), 88, 233506.

[83] C.J.M. Emmott, A. Urbina, J. Nelson, Environmental and economic assessment of ITO-free electrodes for organic solar cells, Solar Energy Materials & Solar Cells (2012), 97, 14-21.

[84] W. Aloui, A. Ltaief, A. Bouazizi, Transparent and conductive multi walled carbon nanotubes flexible electrodes for optoelectronic applications, Superlattices and Microstructures (2013), 64, 581-589.

[85] R. Jarrett & R. Crook, The Separation of Silver Nanowires from Solution Using a Novel Filtration Technique - A Comparative Study, Energy Research Institute (2013), University of Leeds (lien internet).

[86] Y. Sun & Y. Xia, Large-Scale Synthesis of Uniform Silver Nanowires Through a soft, Self-Seeding, Polyol Process, Advanced materials (2002), 14, 833-837.

[87] J. H. Lee, P. Lee, D. Lee, S. S. Lee & S. H. Ko, Large-Scale Synthesis and Characterization of Very Long Silver nanowires via Successive Multistep Growth, Cryst. Growth Des. (2012), 12, 5598-5605.

Tableau nanofils d'ag

[88] J.-Y. Lee, S.T. Connor, Y. Cui & P. Peumans, Solution-Processed Metal Nanowire Mesh Transparent Electrodes, Nano Letters, 2008, 8, 689-692.

[89] Y.H. Kim, C. Sachse, Combined alternative electrodes for semi-transparent and ITO-free small molecule organic solar cells, Organic Electronics (2012), 13, 2422-2428.

[90] C. Sachse, L. Müller-Meskamp, Transparent, dip-coated silver nanowire electrodes for small molecule organic solar cells, Organic Electronics (2013), 14, 143-148.

[91] W. Gaynor, G.F. Burkhard , M.D. McGehee & P. Peumans, Smooth Nanowire/Polymer Composite Transparent Electrodes, Advanced Materials (2011), 23, 2905-2910.

[92] Y.-S. Kim, M.-H. Chang, E.-J. Lee, D.-W. Ihm & J.-Y. Kim, Improved electrical conductivity of PEDOT-based electrode films hybridized with silver nanowires, Synthetic Metals (2014), 195, 69-74.

[93] M. Song, J.-K. Kim, S.-Y. Yang, J.-W. Kang, Solution-processed silver nanowires as a transparent conducting electrode for air-stable inverted organic solar cells, Thin Solid Films (2014), 573, 14-17.

[94] M. Song, D.S. You & al., Highly Efficient and Bendable Organic Solar Cells with Solution-Processed Silver Nanowire Electrodes, Adanced Functional Materials (2013), 23, 4177-4184.

[95] W. He, C. Ye, Flexible Transparent Conductive Films on the Basis of Ag Nanowires: Design and Applications: A Review, Journal of Materials Science &Technology xxx (2015), 1-8.

[96] D.P. Langley, G. Giusti & al., Silver nanowire networks: Physical properties and potential integration in solar cells, Solar Energy Materials &Solar Cells (2014), 125, 318-324.

[97] X.-Y. Zeng , Q.-K. Zhang , R.-M. Yu & C.-Z. Lu, A New Transparent Conductor: Silver Nanowire Film Buried at the Surface of a Transparent Polymer , Adv. Mater. (2010), 22, 4484-4488.

[98] T. Tokuno, M. Nogi, M. Karakawa & al., Fabrication of Silver Nanowire Transparent Electrodes at Room Temperature, Nano Res. (2011), 4, 1215-1222.

[99] L. Hu, H.S. Kim, J.Y. Lee, P. Peumans, Y. Cui, Scalable Coating and Properties of Transparent, Flexible, Silver Nanowire Electrodes, ACS Nano (2010), 4, 2955-2963.

[100] S. Sorel, P.E. Lyons & al.,The dependence of the optoelectrical properties of silver nanowire networks on nanowire length and diameter, Nanotechnology (2012), 23, 185201.

[101] J.N. Coleman, S. Curran & al., Percolation-dominated conductivity in a conjugated-polymer-carbon-nanotube composite, Physical Review B, 58, N°12, 7492-7495.

[102] D. Hecht, L. Hu, G. Grüner, Conductivity scaling with bundle length and diameter in single walled carbon nanotube networks, Appl. Phys. Lett. (2006), 89, 133112.

[103] S. De, T.M. Higgins & al., Silver Nanowire Networks as Flexible,Transparent, Conducting Films: Extremely High DC to Optical Conductivity Ratios, ACS Nano (2009), 3, 1767-1774.

[104] F. Zabihi, Y. Xie, S. Gao & M. Eslamian, Morphology, conductivity, and wetting characteristics of PEDOT:PSS thin films Deposited by spin and spray coating, Applied Surface Science (2015), 338,163-177.

[105] T. Stubhan, J. Krantz & al., High fill factor polymer solar cells comprising a transparent, low temperature solution processed doped metal oxide/metal nanowire composite electrode, Solar Energy Materials and Solar Cells (2012), 107, 248-251.

[106] W. Gaynor, J.-Y. Lee & P. Peumans, Fully Solution-Processed Inverted Polymer Solar Cells with Laminated Nanowire Electrodes, ACS Nano (2010), 4, 30-34.

[107] J.-Y. Lee, S.T. Connor, Y. Cui & P. Peumans, Semi-transparent Organic Photovoltaic Cells with Laminated Top Electrode, Nano Letters, (2010), 10, 1276-1279.

[108] C.-C. Chen, L. Dou & al., Visibly Transparent Polymer Solar Cells Produced by Solution Processing, ACS Nano (2012), 6, 7185-7190.

[109] M. Reinhard, R. Eckstein & al., Solution-processed polymer-silver nanowire top electrodes for inverted semi-transparent solar cells, Organic Electronics (2013), 14, 273-277.

Chapitre 4 : La couleur

Dans ce chapitre, nous allons aborder la coloration des cellules solaires. Nous avons vu jusqu'à présent que de nombreuses études sur l'OPV sont axées sur les performances, les matériaux, le procédé de fabrication et la stabilité. En revanche, l'aspect esthétique d'un dispositif OPV n'est pas encore un axe des plus explorés. En regardant le développement des générations photovoltaïques antérieures, l'un des freins à leur développement a été le problème d'intégration à l'environnement dû à leur esthétique. Le fonctionnement et les performances ont longtemps pris le pas sur le côté esthétique. Cette tendance tend à s'inverser depuis peu : certaines entreprises tentent de cibler un marché plus large en jouant sur l'esthétique et la possibilité d'incorporer les dispositifs photovoltaïques à notre environnement quotidien. La société ActiPower propose des panneaux solaires en silicium monocristallin de différentes couleurs adaptées au « camouflage » sur toiture. Les rendements, malgré les filtres, restent élevés comme le montrent certaines études [1]. Par ailleurs, leurs discrétions permettent leurs utilisations dans certaines zones à caractère historique. De même, la société Espagnol Onyx Solar [2] commercialise des vitres photovoltaïques de couleurs, et participe au projet Européen FP7 ArtESun [3] lancé récemment. On voit ainsi que le marché du BIPV (Building-integrated photovoltaics) commence à prendre son essor. La couleur étant un des aspects esthétiques essentiels, nous allons présenter dans ce chapitre quelques voies envisagées, dans le cadre du projet PHASME, pour modifier l'apparence d'un dispositif OPV.

1. La couleur et le projet PHASME

1.1. Les variations de couleur en fonction des différentes technologies photovoltaïques

Dans cette partie, nous faisons un tour d'horizon des techniques utilisées dans les différentes filières pour modifier la couleur de base d'un dispositif photovoltaïque.

1.1.1. La couleur au sein de la filière à base de silicium

Les cellules à base de silicium monocristallin sont couramment d'un bleu indigo. Cette couleur est liée au dépôt d'un revêtement antireflet (ARC : antireflection coating) à l'avant de la cellule solaire. Ce revêtement améliore la collecte de photons en diminuant le facteur de réflexion élevé d'une tranche de silicium de plus de 30% à environ 10%. A l'heure actuelle, l'ARC le plus couramment utilisé dans l'industrie est une couche mince composée de nitrure de silicium hydrogéné amorphe (a-SiNx:H simplifié généralement en SiNx) déposé par PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) qui donne cette couleur bleue. Différentes techniques existent afin de changer la couleur d'une cellule silicium à partir de modifications de l'ARC :

- On peut simplement faire varier l'épaisseur de la couverture de nitrure de silicium de l'ARC afin d'obtenir une gamme de couleurs assez étendue [4]. Toutefois, dans le cas d'un ARC composé d'une seule couche, on réduit considérablement la lumière transmise jusqu'à la cellule et donc significativement ses performances [5].
- On peut utiliser des ARCs multicouches afin d'obtenir une gamme de couleurs plus grande tout en combinant une réduction significative des pertes optiques : les bi-couches de SiOxNy/SiNx:H et les tri-couches de SiN/SiO/SiN sont des voies actuellement suivies et qui donnent des résultats prometteurs [6,7].

On retrouve ce type de solutions pour les cellules à base de silicium polycristallin [7].

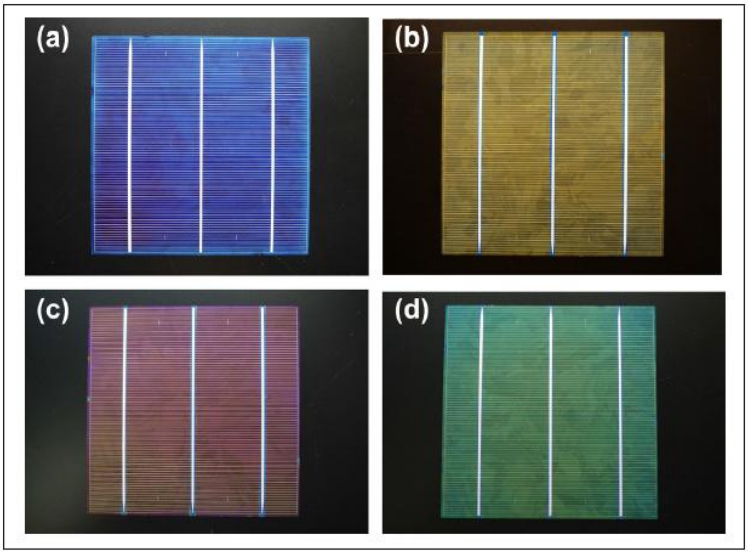


Figure 1.1.1 : Modules en silicium polycristallin avec revêtement antireflet : **(a)** *revêtement standard SiNx* **(b)**, **(c)** *et* **(d)** *revêtement antireflet SiOxNy/SiNx:H* [7]

Concernant les cellules à base de silicium amorphe semi-transparentes, l'utilisation d'une couche d'oxyde métallique permet de modifier la couleur : l'incorporation d'une couche de Cu_2O dans la structure change la couleur et les performances d'un dispositif [8].

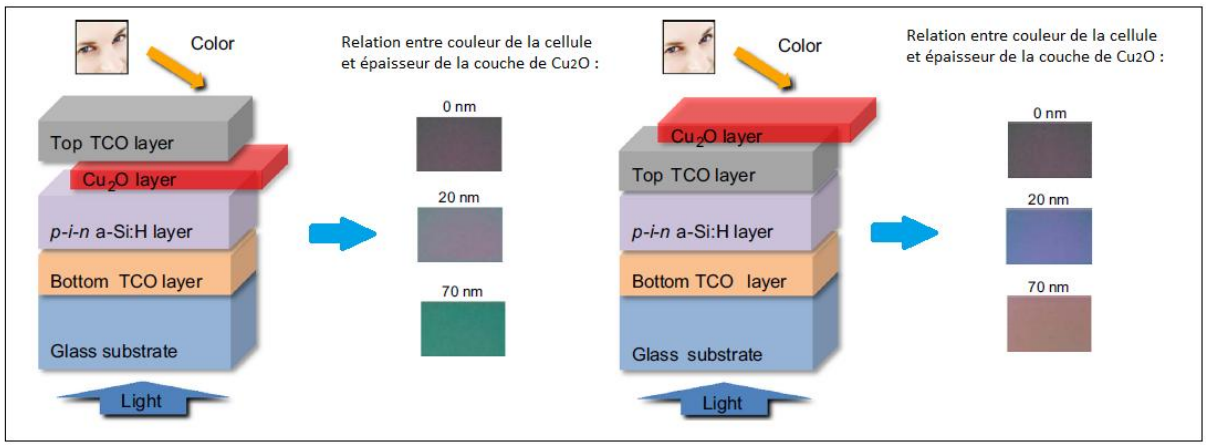


Figure 1.1.2: Structure des cellules semi-transparentes à base silicium amorphe et relation entre l'influence de l'épaisseur de la couche d'oxyde métallique et la couleur résultante [8]

Il est à noter que ce type de dispositif se veut compétitif face aux cellules solaires sensibilisées par colorant (DSSC) pour l'utilisation en tant que fenêtre sur le marché du BIPV.

1.1.2. La couleur au sein de la filière hybride

- La couleur dans les cellules solaires sensibilisées par colorant (DSSC)

Les DSSC sont sérieusement étudiées en tant que candidates sur le marché du BIPV. Cela vient de leur faible coût de production, des différents degrés de transparence pouvant être atteints, et de la capacité à obtenir différentes couleurs [9,10].

Contrairement au silicium, la couleur des DSSC provient de leur architecture propre. Le fonctionnement de ces cellules est basé sur un système photo-électrochimique inspiré de la photosynthèse végétale constitué d'un électrolyte, donneur d'électron sous l'effet d'un pigment excité par le rayonnement solaire. La force électromotrice de ce système vient de la rapidité avec laquelle l'électrolyte compense l'électron perdu par le pigment excité avant que ce dernier ne se recombine. Le pigment photosensible est imprégné dans un matériau semi-conducteur fixé à la paroi transparente et conductrice située face au soleil, de sorte que, l'électron libéré par le pigment diffuse jusqu'à la paroi conductrice à travers le matériau semi-conducteur pour venir s'accumuler dans la paroi supérieure de la cellule et générer une différence de potentiel avec la paroi inférieure.

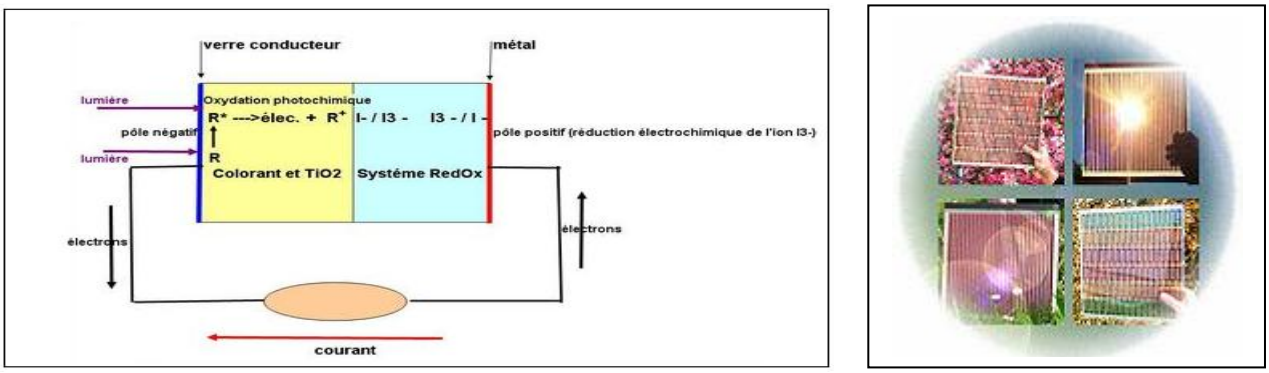


Figure 1.1.3 : Fonctionnement interne et photographies de cellules solaires sensibilisées par colorant

La couleur et la transparence de ces cellules sont directement liées à l'épaisseur du film semi-conducteur +pigments ainsi que le type de pigment utilisé. En dépit de ces avantages, les DSSC souffrent d'une mauvaise stabilité de fonctionnement en plein air et une diminution de rendement lorsque l'on change de pigments et donc de couleurs [10].

- La couleur dans les cellules hybrides à base de pérovskites

Les cellules hybrides de type pérovskite à base d'halogénure ($CH_3NH_3PbI_2$-X, X étant l'halogénure) ont fait beaucoup parler d'elles depuis 2012. Elles constituent une rupture technologique dans le domaine des cellules solaires de troisième génération avec des dispositifs ayant un rendement démontré autour de 20 % [11] dès les premières années de recherche. Il faut préciser qu'à ce niveau de performance, il reste à résoudre le problème de la stabilité. Cette rupture vient du fait que ces matériaux associent les propriétés de simplicité de mise en œuvre des matériaux organiques, sans en avoir les défauts (faible mobilité de charges, faible longueur de diffusion excitonique et faible domaine d'absorption).

De ce fait, des structures planaires ont déjà été réalisées avec des rendements supérieurs à 10 % concurrençant les meilleures cellules solaires organiques à hétérojonctions volumiques [12,13]. De plus, la possibilité de modifier la couleur en changeant les proportions de l'halogénure [14] ou l'halogénure même [15] montre que cette voie est prometteuse :

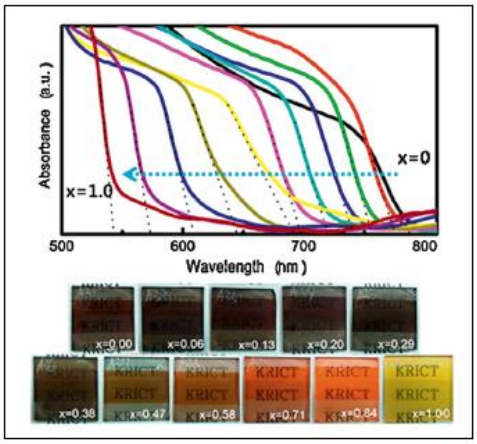


Figure 1.1.4 : Absorption et couleur des films obtenus pour le matériau TiO2/ $CH_3NH_3PbI_{2-x}Br_x$ en variant la proportion de Brome [14]

- La couleur dans les cellules hybrides à base d'un mélange de matériau organique donneur d'électron (type P3HT) et de nanoparticules d'oxyde métallique (quantum dots)

L'intérêt d'ajouter des nanoparticules métalliques au sein du polymère est principalement d'augmenter la photo-stabilité de ce dernier ainsi que sa stabilité chimique [16]. L'impact sur la couleur est un effet secondaire. Grâce au phénomène de confinements quantiques, la largeur de bande des nanoparticules peut être ajustée en modifiant la forme et la taille de ces dernières. Il est ainsi possible de régler leur profil d'absorption de sorte à être complémentaire au spectre du polymère donneur d'électrons [17]. La possibilité de changer de polymère permet aussi d'impacter directement sur la couleur comme on peut le voir sur la figure 1.1.5 :

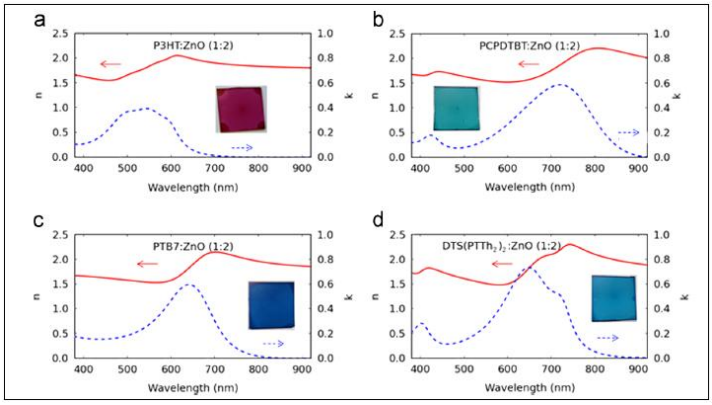


Figure 1.1.5 : Indices de réflexion n et k des différents dépôts ainsi que la couleur résultante [18]

Néanmoins, les performances à l'heure actuelle, pour ce type de cellules, sont plus faibles que celles des cellules solaires organiques à base de polymère/fullerène. Cela proviendrait en grande partie de la composition chimique de surface des nanoparticules et de la morphologie de la couche active [19].

1.1.3. La couleur dans les cellules solaires organiques

Dans le cas du photovoltaïque organique, la couleur est définie en général par la couleur du mélange donneur-accepteur et en particulier par la couleur du matériau « donneur » qui en général absorbe le plus.

- La couleur dans les cellules solaires en modifiant le matériau « accepteur »

On utilise couramment des composés de la famille des fullerènes ($PC_{60}BM$, $PC_{70}BM$, ICBA, ICMA, …) en tant que matériau « accepteur » [20,21]. Ces différents composés modifient légèrement le spectre d'absorption du dispositif et donc la couleur résultante suivant le ratio donneur/accepteur utilisé :

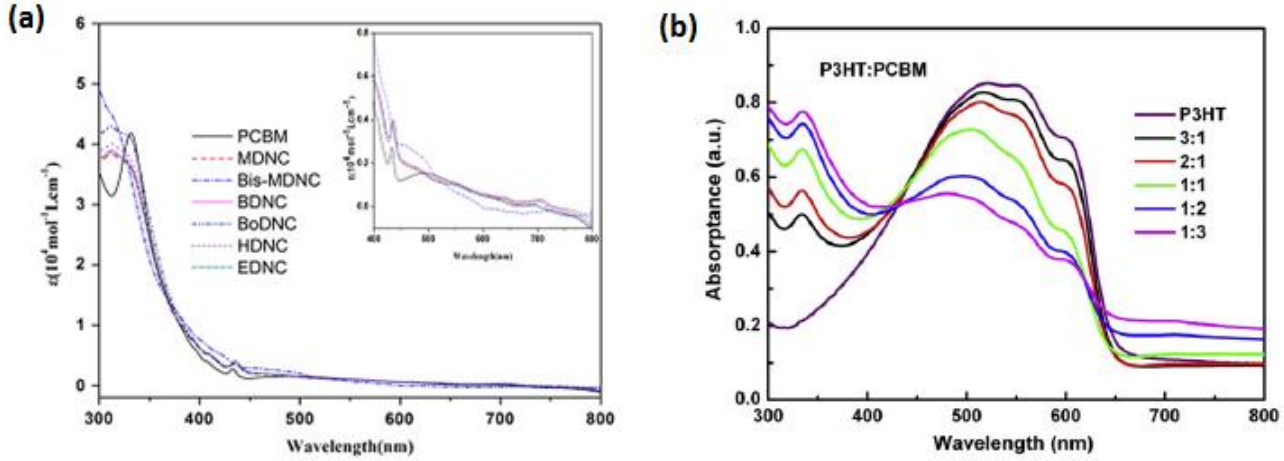


Figure 1.1.6 : Spectres d'absorption de différents dérivés de C_{60} [22] et suivant le ratio de P3HT:PCBM [23]

Une autre voie possible est le remplacement des composés fullerènes par des composés classifiés comme petites molécules. A l'heure actuelle, les performances de ces dispositifs restent encore faibles de l'ordre de 4% [24].

- La couleur dans les cellules solaires en modifiant le matériau « donneur »

La solution la plus simple, comme dans le cas des cellules hybrides, est le remplacement du polymère donneur d'électrons. Suivant le gap du matériau, la plage d'absorption va varier et se traduit par une couleur différente.

Une solution alternative qui tend à se développer est le mélange de deux matériaux donneurs avec un matériau accepteur [25-27] ou inversement [28]. Cette solution est appelée couramment « mélange ternaire ». Le concept est de mélanger un matériau donneur à faible gap et un autre à plus large gap avec un fullerène soluble afin de couvrir une plus grande plage du spectre visible. La difficulté résulte alors dans le choix des polymères « donneur » afin d'éviter que l'un des polymères ne piège les charges générés par l'autre. Des solutions imprimables ont déjà été mises en œuvre avec succès [29].

Une dernière solution qui permet d'ajuster l'absorption de polymères « low band gap » déjà communément utilisés et possédant des groupes triphenylamine ou benzothiadiazole est de greffer des métaux de transition Pt, Ru ou encore Zn sur chaque monomère [30].

1.2. Le projet PHASME

Dans le cadre du projet PHASME (2012-2015) financé par la DGA, le centre de recherche CNRS-XLIM avait pour objectif d'identifier des solutions pour modifier et qualifier la couleur de dispositifs OPV tout en conservant des performances photovoltaïques acceptables. L'enjeu à terme est la mise au point d'un procédé industriel permettant de fabriquer « sur mesure » des modules photovoltaïques

organiques souples et polychromes. Les deux approches qui ont été retenues pour modifier la couleur, par la suite, sont :

- **Modifier la couche active** : Cette approche a été mise en œuvre de 3 manières différentes :

  - Le CEA (INES) a travaillé sur le développement de modules fonctionnels sur substrat flexible à partir de trois polymères de type donneurs d'électrons imprimables par jet d'encre. Pour des raisons de confidentialité, deux d'entre eux seront nommés OPV1 et OPV4 dans ce manuscrit. Les dépôts obtenus à partir de ces polymères sont respectivement de couleur bleue et verte. Le troisième polymère est le P3HT de couleur violette et servant de référence.

  - A partir des 3 polymères de base précédents, Disasolar a essayé de réaliser des dispositifs en structure inverse en faisant varier le matériau « accepteur » : $PC_{60}BM$, $PC_{70}BM$, ICBA. Ils ont noté des variations de nuance tout en conservant des performances photovoltaïques supérieures à 2%.

  - Réaliser des mélanges ternaires : Thomas Kraft (doctorant XLIM/Disasolar) a réalisé des mélanges ternaires à partir de ces trois polymères et de composés de fullerène. Un mélange en particulier a particulièrement bien fonctionné : OPV1 :OPV4 :$PC_{60}BM$ (1:4:5) et permet d'atteindre des performances de l'ordre de 5% sur des cellules de 0,18 cm².

Par ailleurs, un démonstrateur polychrome (3 couleurs) a été réalisé en fin de projet à partir du P3HT et des OPV 1 et 4. Ce module fonctionnel de 100 cm² a permis d'atteindre des performances supérieures à 2% avec un rendu couleur particulièrement intéressant [31].

La *figure 1.2.1* présente une synthèse des performances maximales et des couleurs obtenues pour des cellules de 0,18 cm² issues des études précédentes :

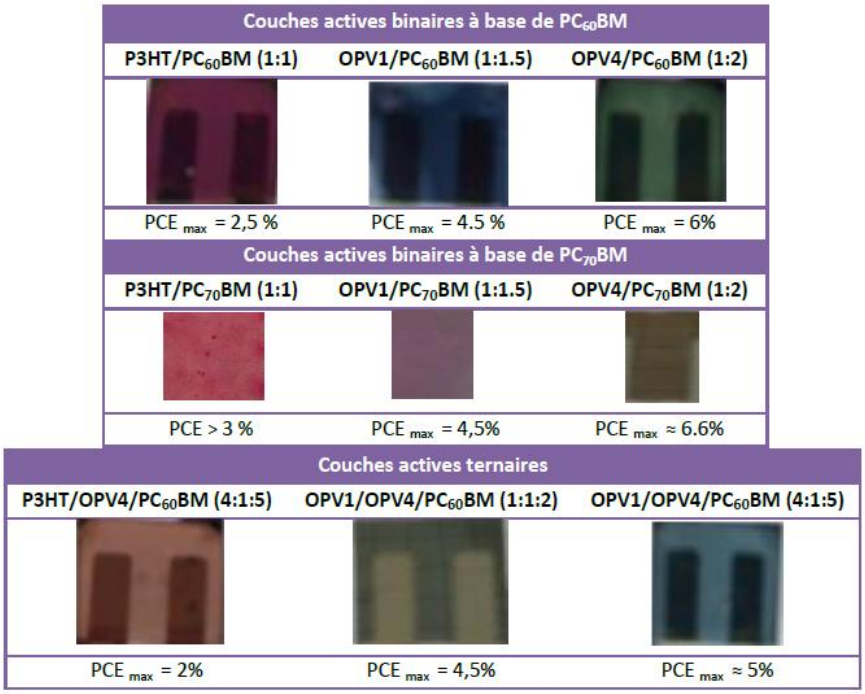


Figure 1.2.1 : Synthèse des études basées sur la modification de la couche active pour changer la couleur

- **Ajouter un filtre** : Déposer un filtre sur la face extérieure (côté support plastique). Cette approche a l'avantage de ne pas intervenir directement sur le protocole d'élaboration du dispositif fonctionnel. Le filtre peut être déposé côté substrat avant ou après l'élaboration du dispositif suivant les contraintes. Le filtrage permet de réaliser une synthèse soustractive de couleurs (filtre+couche active). Dans notre cas, cette approche nécessite de sélectionner des matériaux colorés en fonction de la couche active utilisée pour réaliser les cellules. Il faut que le spectre d'absorption du filtre soit complémentaire à celui de la couche active et qu'il empiète le moins possible sur ce dernier afin de ne pas limiter significativement la quantité de lumière atteignant la couche active.

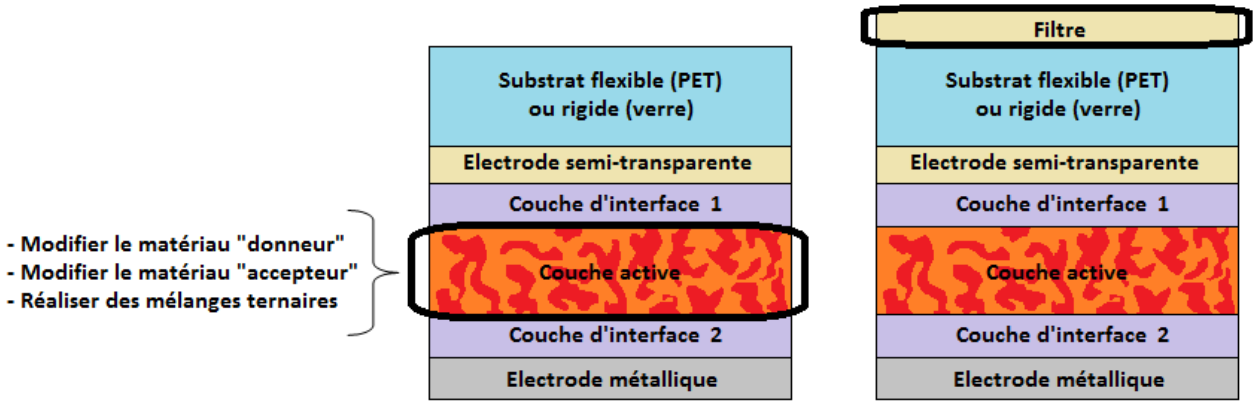


Figure 1.2.2 : Les différentes approches retenues pour modifier la couleur

Dans les parties suivantes, nous allons aborder la perception de la couleur et la méthode sélectionnée pour quantifier ses variations. Nous présenterons ensuite la mise en œuvre du filtrage à partir de différents pigments sélectionnés en fonction des couches actives utilisées et quantifierons les pertes de performance dues au filtrage. Nous présenterons, ensuite, le logiciel de colorimétrie en cours de développement au sein du laboratoire.

2. Perception et quantification de la couleur

La perception de la couleur a de tout temps intrigué l'être humain. « *De toutes les qualités, la couleur est celle dont il est le plus difficile de parler* » disait Aristote en parlant du caractère indicible des couleurs [32]. Aristote l'avait peut-être pressenti : la couleur n'existe pas en tant que telle. Il s'agit d'une sensation physiologique propre à chaque individu. La rétine d'un œil humain est couverte en moyenne de 130 millions de photorécepteurs : 125 millions de bâtonnets responsables de la vision en noir et gris et 5 millions de cônes responsables de la vision des couleurs dans le spectre visible [380,780] nm.

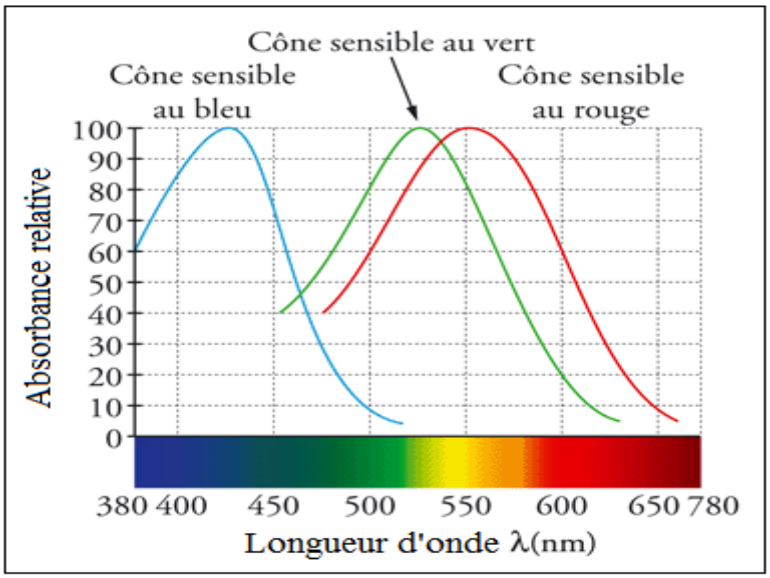


Figure 2.1 : Sensibilité des photorécepteurs de l'œil humain

Lorsqu'une radiation lumineuse atteint ces récepteurs, une réaction photochimique a lieu (photoisomérisation) et déclenche une série de réactions biochimiques qui conduit au final à la génération d'une impulsion électrique (appelée potentiel d'action) [33]. Cette impulsion est transmise via le nerf optique au cerveau qui reconstruit la sensation colorée. La perception des couleurs est donc propre à chaque individu. On peut cependant identifier les paramètres principaux influençant sur la perception des couleurs : (1) la source lumineuse, (2) la géométrie d'observation, (3) les caractéristiques physiques de l'objet, (4) l'œil de l'observateur, (5) le cerveau de l'observateur (âge, …).

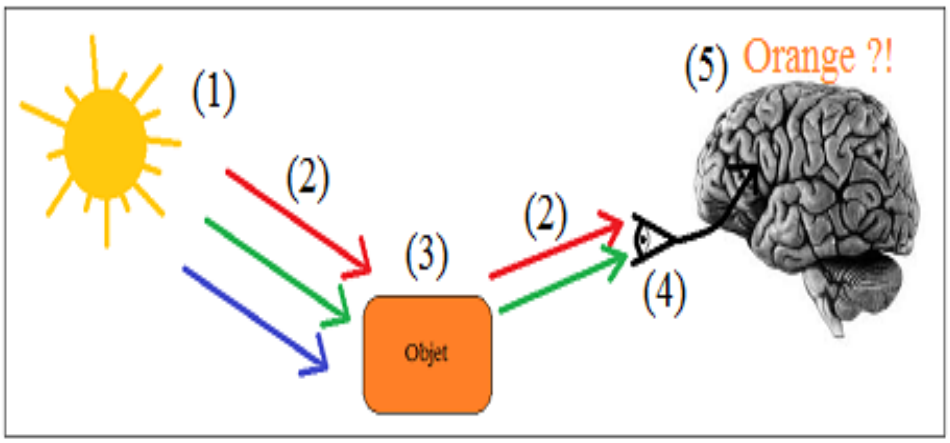


Figure 2.2 : Perception des couleurs

En résumé, pour mesurer la couleur des objets et des matières que nous observons, il est nécessaire d'analyser le triplet : source lumineuse, objet, observateur.

2.1. La source lumineuse

La couleur d'un objet change avec celle de la lumière qui l'éclaire. L'apparence ou rendu de la couleur est fonction de la composition spectrale de la lumière et de la quantité de rayonnement reçus. En colorimétrie instrumentale, sachant que la couleur observée dépend de conditions précises et reproductibles, des conditions normales d'émission énergétique de la lumière ont été définies en fonction de la longueur d'onde. Ces conditions d'éclairement sont appelées « illuminants ». La commission internationale de l'éclairage (CIE) a ainsi normalisé 4 principaux illuminants dont les répartitions spectrales d'énergie relative sont présentées à la *figure 2.1.1*. Ces différents illuminants correspondent aux conditions d'éclairement suivantes :

- **Illuminant A :** il correspond aux éclairages à incandescence (ampoule à filament).
- **Illuminant B :** il s'agit de la lumière émise directement par le soleil à une température de couleur sensiblement égale à 4875K. Cet illuminant n'est pratiquement plus utilisé.
- **Illuminant C :** il représente la lumière moyenne du jour privée des rayons UV et correspondant à une source de lumière d'environ 6500K.
- **Illuminant D65 :** il reproduit la lumière du jour y compris les UV. Il est par ailleurs décrit et référencé dans les normes ISO : 3668, ASTM 1729 et DIN6173-2 comme l'illuminant de référence pour les calculs colorimétriques sous lumière du jour [34]. C'est cet illuminant que nous utiliserons par la suite afin d'effectuer nos mesures colorimétriques.

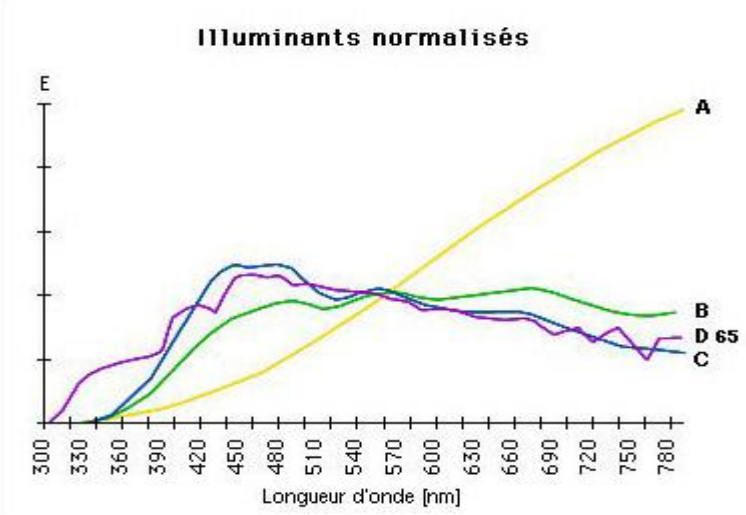


Figure 2.1.1 : Principaux illuminants standards utilisés en colorimétrie

2.2. L'objet

Les objets et les matières sont perçus par notre œil en fonction de la manière dont ils modifient la lumière qui les éclaire. On constate que l'absorption sélective des radiations à certaines longueurs d'onde détermine la couleur des objets. Les radiations qui ne sont pas absorbées sont alors réfléchies ou transmises par les objets et donc visibles par l'observateur. Dans le projet PHASME, les cellules solaires ne sont pas semi-transparentes et possèdent une électrode supérieure métallique en argent. La couleur des cellules est donc perçue par réflexion. La lumière est absorbée, transmise et réfléchie successivement par chacune des couches de l'empilement avant que le peu de lumière ayant traversé soit totalement réfléchi par l'électrode d'argent et retraverse l'ensemble des couches avant

d'arriver à l'œil de l'observateur. L'ensemble de toutes ces contributions viendra modifier la perception de la couleur du dispositif.

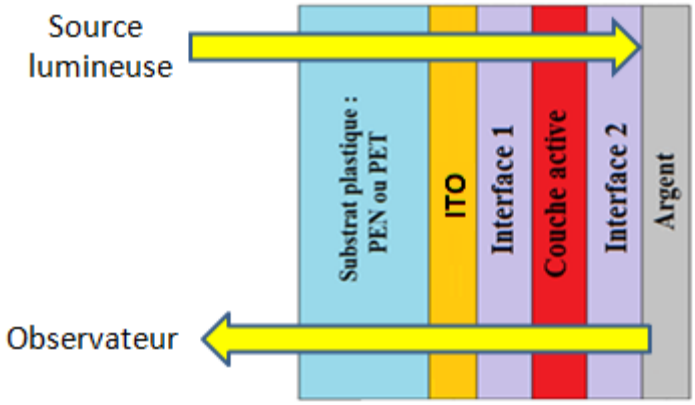


Figure 2.2.1 : Perception de la couleur d'une cellule

C'est pour cette raison que nous avons choisi de nous équiper d'un spectrophotomètre avec une sphère d'intégration afin de mesurer le spectre de réflexion de nos dispositifs et ainsi pouvoir remonter à leurs couleurs. Nous décrirons, par la suite, le principe d'acquisition.

2.3. L'observateur

Comme nous l'avons vu, la perception de la couleur dépend des trois photorécepteurs de l'œil de l'observateur. Afin de pouvoir identifier la réponse des stimuli de couleur par des valeurs numériques, les fonctions colorimétriques de l'œil ont du être déterminées, standardisées et incorporées dans la définition de « l'observateur standard » de la CIE. Cet « observateur standard » est concrètement un tableau de valeurs numériques représentant un observateur moyen humain normal mais dont les réponses ne sont pas spécifiques à un observateur particulier.

En 1923, Gibson et Tyndall [35] se sont intéressés au rapport qui existe entre le flux énergétique objectif d'une source lumineuse et le flux lumineux subjectif que nous percevons. Ils ont ainsi déterminé la fonction d'efficacité de l'œil au cours de la journée (avec un niveau de luminosité défini) en fonction de la longueur d'onde et qui a été adoptée par la CIE en 1924.

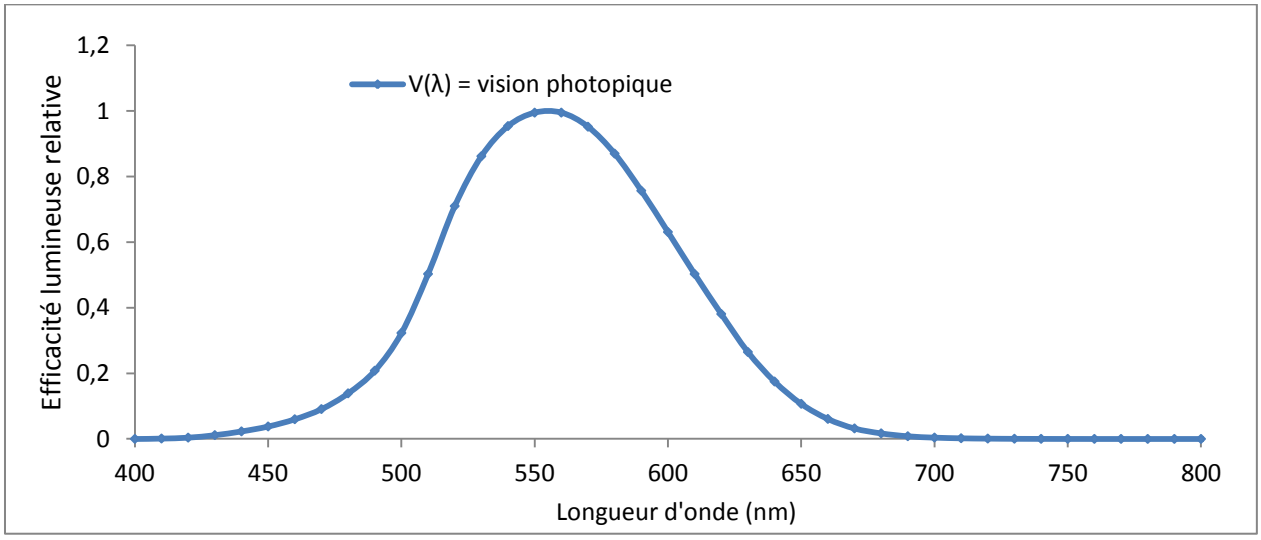


Figure 2.3.1 : Efficacité lumineuse relative de l'œil notée V(λ) pour la vision diurne (ou photopique)

En complément de cette fonction d'efficacité lumineuse, W.D. Wright [36] en 1928 et J. Guild [37] en 1931 ont réalisé d'importantes expériences afin de déterminer les réponses chromatiques de l'œil. Ces travaux ont mené aux fonctions colorimétriques $\bar{r}, \bar{v}, \bar{b}$ présentées à la *figure 2.3.2* :

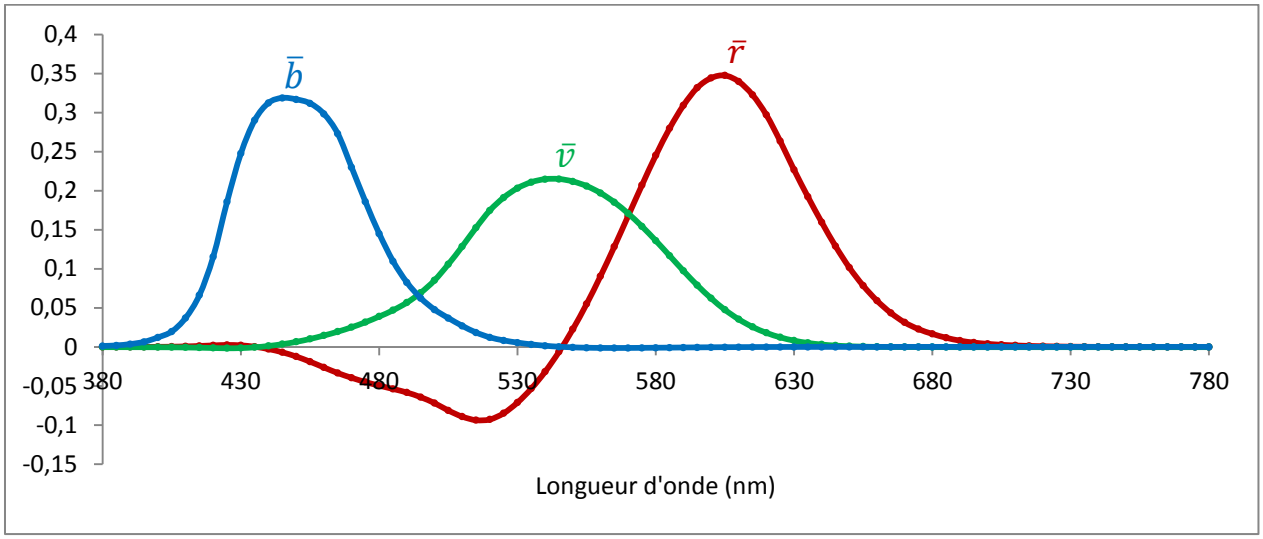


Figure 2.3.2 : Fonctions colorimétriques $\bar{r}, \bar{v}$ et $\bar{b}$

A partir de ces fonctions colorimétriques, on peut reconstituer toute couleur C à partir de la densité spectrale relative $S(\lambda)$ émise par l'objet. $\mathrm{R_c}.$, $\mathrm{V_c}.$ et $\mathrm{B_c}.$ sont les composantes trichromatiques de C dans le système R, V, B (ou tétraèdre des couleurs) telles que $\vec{\mathrm{C}} = \mathrm{R_c}.\vec{\mathrm{R}} + \mathrm{V_c}.\vec{\mathrm{V}} + \mathrm{B_c}.\vec{\mathrm{B}}$ et peuvent s'exprimer grâce aux relations suivantes :

$$(1)\quad \begin{cases} R_C = k.\int_{380}^{780} S_c(\lambda).\bar{r}(\lambda).d\lambda \\ V_C = k.\int_{380}^{780} S_c(\lambda).\bar{v}(\lambda).d\lambda \\ B_C = k.\int_{380}^{780} S_c(\lambda).\bar{b}(\lambda).d\lambda \end{cases}$$

Avec k = constante.

Cependant, certaines couleurs ont des coordonnées trichromatiques négatives dans le système R, V, B [38]. Pour s'affranchir de cet inconvénient, la CIE a choisi d'opérer une transformation linéaire de l'espace R, V, B qui conduit à des fonctions colorimétriques $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ et $\bar{z}(\lambda)$ n'ayant pas de valeurs négatives.

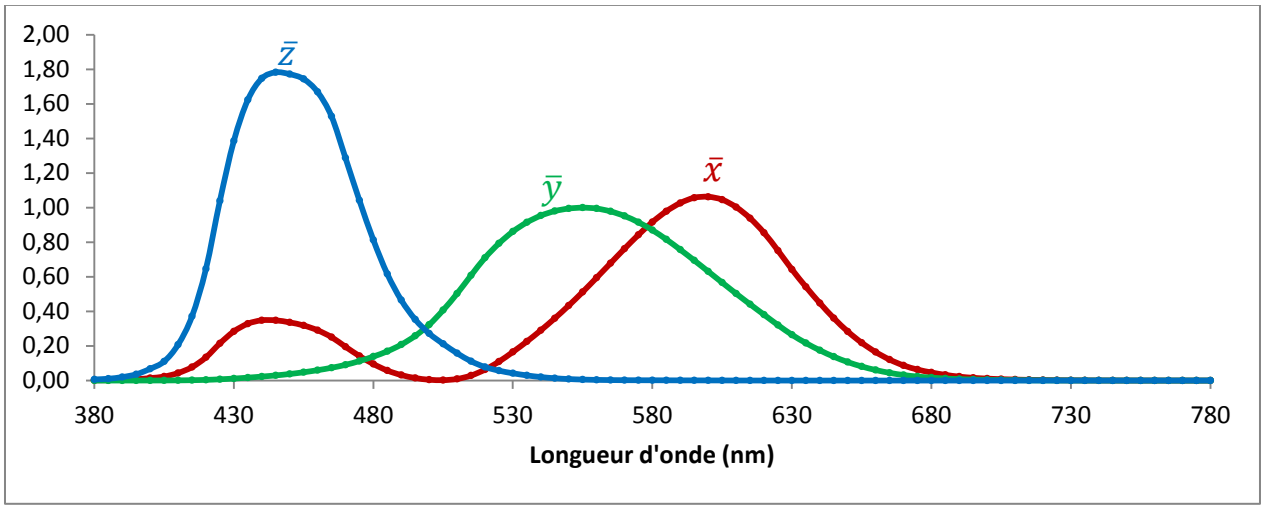


Figure 2.3.3 : Fonctions colorimétriques $\bar{x}, \bar{y}$ et $\bar{z}$ (CIE 1931) [39]

Dans le nouveau système, les primaires sont notées X, Y, Z et appelées « tristimulus ». Une couleur C peut alors s'exprimer à partir des valeurs tristimulaires telles que $\vec{C} = X_c.\vec{X} + Y_c.\vec{Y} + Z_c.\vec{Z}$. Par ailleurs, la CIE a fixé d'autres exigences : les valeurs X, Y, Z d'un stimulus de même énergie doivent être égales (X = Y = Z), l'une des composantes trichromatiques doit fournir des quantités photométriques et le volume du tétraèdre défini par les nouvelles primaires doit être aussi petit que possible. Il en résulte que le plan (0, X, Y) est le plan de luminance nulle et que l'axe (0, Y) a été défini comme l'axe des luminances visuelles avec $\bar{y}(\lambda) = V(\lambda) =$ Efficacité lumineuse relative de l'œil. X, Y et Z s'expriment à partir de $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ et $\bar{z}(\lambda)$ et de la densité spectrale $S_c(\lambda)$:

$$(2)\quad \begin{cases} X = k.\int_{380}^{780} S_c(\lambda).\bar{x}(\lambda).d\lambda \\ Y = k.\int_{380}^{780} S_c(\lambda).\bar{y}(\lambda).d\lambda \\ Z = k.\int_{380}^{780} S_c(\lambda).\bar{z}(\lambda).d\lambda \end{cases}$$

Dans le cas d'un objet coloré qui ne produit pas lui-même de la lumière mais qui la réfléchi, la densité spectrale $S_c(\lambda)$ s'exprime sous la forme $S_c(\lambda) = R_c(\lambda).E(\lambda)$ où $R_c(\lambda)$ est la réflectance de l'objet et $E(\lambda)$ est l'énergie de la source qui l'éclaire pour chaque longueur d'onde. Dans notre cas, il s'agit de l'illuminant D_{65} décrit précédemment. De plus, k est choisi par rapport à la luminosité du diffuseur parfait (= blanc parfait dont la réflectance est de 100 à chaque longueur d'onde) : $k = \frac{100}{\int_{380}^{780} E(\lambda).\bar{y}(\lambda).d\lambda}$, ce qui permet d'exprimer X, Y et Z de la forme :

$$(3)\quad \begin{cases} X = 100 \times \dfrac{\int_{380}^{780} R_c(\lambda).E(\lambda).\bar{x}(\lambda).d\lambda}{\int_{380}^{780} E(\lambda).\bar{y}(\lambda).d\lambda} \\ Y = 100 \times \dfrac{\int_{380}^{780} R_c(\lambda).E(\lambda).\bar{y}(\lambda).d\lambda}{\int_{380}^{780} E(\lambda).\bar{y}(\lambda).d\lambda} \\ Z = 100 \times \dfrac{\int_{380}^{780} R_c(\lambda).E(\lambda).\bar{z}(\lambda).d\lambda}{\int_{380}^{780} E(\lambda).\bar{y}(\lambda).d\lambda} \end{cases}$$

Dans la pratique, la CIE recommande la discrétisation des calculs avec un pas de longueur d'onde de l'ordre de 1 à 2 nm.

2.4. Les espaces colorimétriques

2.4.1. Diagramme de chromaticité (CIE xyY)

Une couleur peut être totalement définie par les valeurs tristimulaires X, Y, Z. Un des moyens les plus courants pour représenter et définir la gamme de couleurs dans le système CIE est un graphique à deux dimensions appelé « diagramme de chromaticité ». Les coordonnées trichromatiques *x*, *y*, *z* indiquent les proportions des trois primaires X, Y, Z et s'exprime selon :

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}, y = \frac{Y}{X+Y+Z} \text{ et } z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad (4)$$

Le diagramme de chromaticité n'est capable d'afficher que la paire de coordonnées (*x*, *y)*. Ainsi, certaines couleurs peu lumineuses, telles que le marron ou le gris ne s'y affichent pas. Les couleurs deviennent moins saturées vers le centre, aboutissant à un cœur de lumière blanche (ayant les coordonnées 1/3,1/3). Le bord du nuancier est jalonné des longueurs d'onde, suivant la gamme de lumière visible de 380nm (violet) jusqu'à 770nm (rouge).

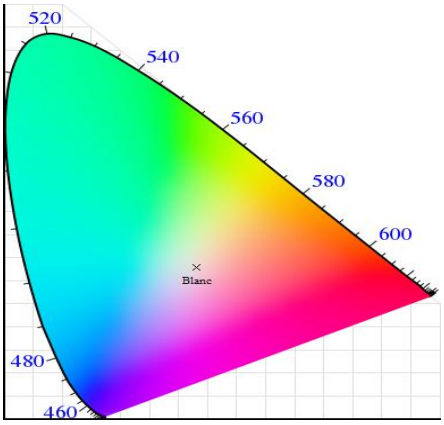


Figure 2.4.1 : Diagramme de chromaticité

Ce diagramme n'est cependant pas pratique pour comparer les couleurs par rapport à leurs valeurs tristimulaires car l'espace n'est pas uniforme.

2.4.2. Espace colorimétrique CIE L*a*b*

De nombreux espaces et systèmes de coordonnées ont vu le jour depuis 1931. Dans notre cas, nous avons décidé d'utiliser l'espace colorimétrique uniforme CIE L*a*b* de 1976. Les formules de passage entre les deux espaces sont données ci-dessous suivant les conditions [38,40] :

$$\begin{cases} L^* = 116 \times f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) - 16 \\ a^* = 500 \times \left[f\left(\frac{X}{X_n}\right) - f\left(\frac{Y}{Y_n}\right)\right] \\ b^* = 116 \times \left[f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) - f\left(\frac{Z}{Z_n}\right)\right] \end{cases}$$

$$\text{Où } f\left(\frac{X}{X_n}\right) = \left(\frac{X}{X_n}\right)^3 \text{ si } \frac{X}{X_n} > \left(\frac{24}{116}\right)^3 \text{ sinon } f\left(\frac{X}{X_n}\right) = \frac{841}{108} \times \left(\frac{X}{X_n}\right) + \frac{16}{116}$$

$$f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) = \left(\frac{Y}{Y_n}\right)^3 \text{ si } \frac{Y}{Y_n} > \left(\frac{24}{116}\right)^3 \text{ sinon } f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) = \frac{841}{108} \times \left(\frac{Y}{Y_n}\right) + \frac{16}{116}$$

$$f\left(\frac{Z}{Z_n}\right) = \left(\frac{Z}{Z_n}\right)^3 \text{ si } \frac{Z}{Z_n} > \left(\frac{24}{116}\right)^3 \text{ sinon } f\left(\frac{Z}{Z_n}\right) = \frac{841}{108} \times \left(\frac{Z}{Z_n}\right) + \frac{16}{116}$$

X_n , Y_n et Z_n sont les valeurs tristimulaires de l'illuminant de référence (typiquement le blanc)

- L^* représente la clarté : la différence de clarté ΔL^*entre deux couleurs traduit le fait qu'une couleur est plus sombre ou plus claire que l'autre. Si $\Delta L^* < 0$: écart vers le foncé. A l'inverse, si $\Delta L^* > 0$: écart vers le clair.
- a^* est la composante chromatique Rouge-Vert : la différence Δa^* donnera l'écart chromatique Rouge-vert. Si $\Delta a^* < 0$: plus vert. A l'inverse, si $\Delta a^* > 0$: plus rouge.
- b^* est la composante chromatique Jaune-Bleu : la différence Δb^* donnera l'écart chromatique Jaune-Bleu. Si $\Delta b^* < 0$: plus bleu. A l'inverse, si $\Delta b^* > 0$: plus jaune.

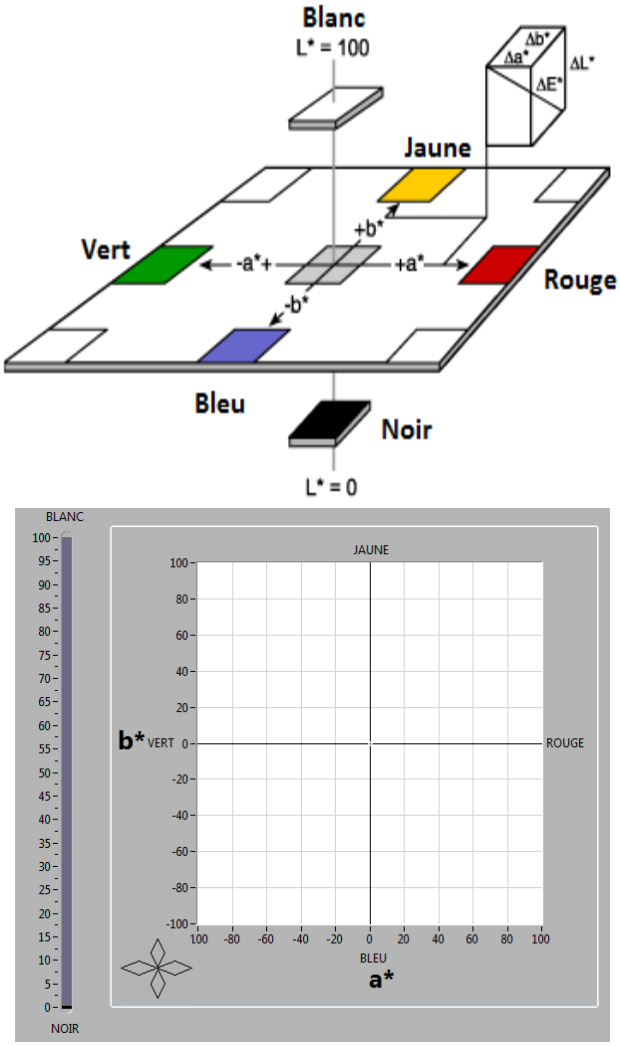


*Figure 2.4.2 : E*space colorimétrique CIE L*a*b* en 2D et 3D

2.5. Mesurer la couleur

Comme nous l'avons vu, la couleur de nos dispositifs OPV est perçue par réflexion. Afin de quantifier cette dernière, nous avons utilisé un spectrophotomètre en réflexion. A l'heure actuelle, aucune source de lumière ne vérifie l'illuminant standard D_{65} mais certaines peuvent le simuler [41]. Ainsi, le spectrophotomètre cary 300 couple un système de lampes UV/visible avec des filtres pour approximer l'illuminant D_{65}. L'échantillon est placé avec un angle de 8° à la sortie de la sphère d'intégration. Le principe d'acquisition est le suivant : le faisceau de lumière est filtré et monochromaté. Il rencontre ensuite un système de miroirs qui l'oriente de manière à arriver perpendiculaire à la sphère d'intégration. Cette dernière est tapissée d'un revêtement réfléchissant permettant de récupérer la totalité de la réflexion diffuse et spéculaire de l'échantillon.

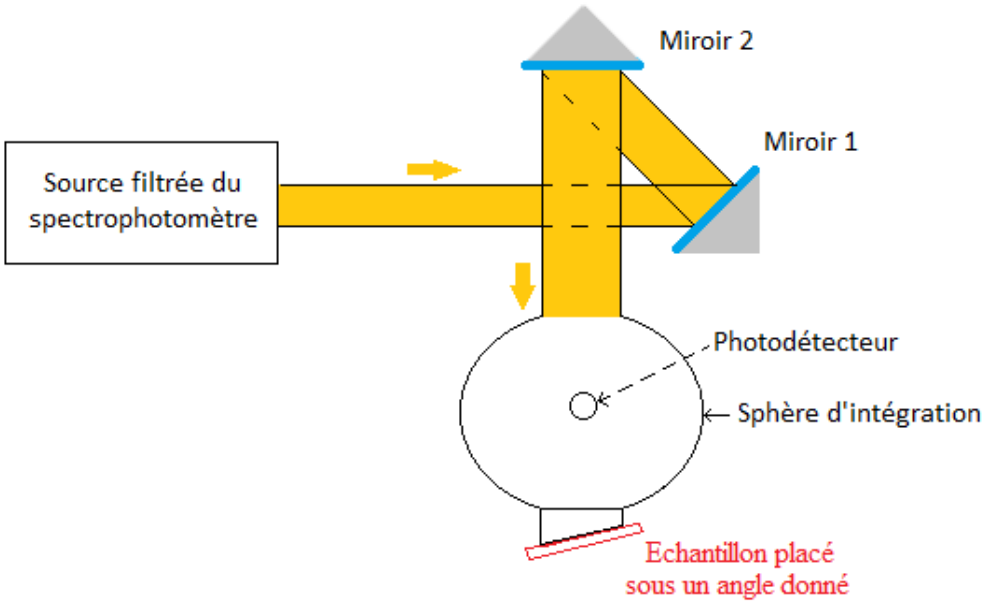


Figure 2.5.1 : Schéma de fonctionnement du spectrophotomètre par réflexion

Le spectre de réflexion est ainsi mesuré par pas de longueur d'onde de 2 nm sur la plage du visible. Les valeurs tristimulaires X, Y, Z sont ensuite calculées par discrétisation à partir du système d'équation (3). On peut ensuite afficher les coordonnées suivant l'espace colorimétrique choisi.

3. Mise en œuvre du filtrage

Afin de réaliser le filtrage, nous avons sélectionné des pigments colorés selon les critères suivant :

- Domaine d'absorption adapté à la couche active du dispositif OPV
- Obtention d'un film homogène sur PET avec bonne adhésion
- Solvant compatible avec le procédé d'impression jet d'encre et recuit inférieur à 130°C.

3.1. Les matériaux de filtrage

La *figure 3.1.1* présente les spectres d'absorption des trois couches actives optimisées :

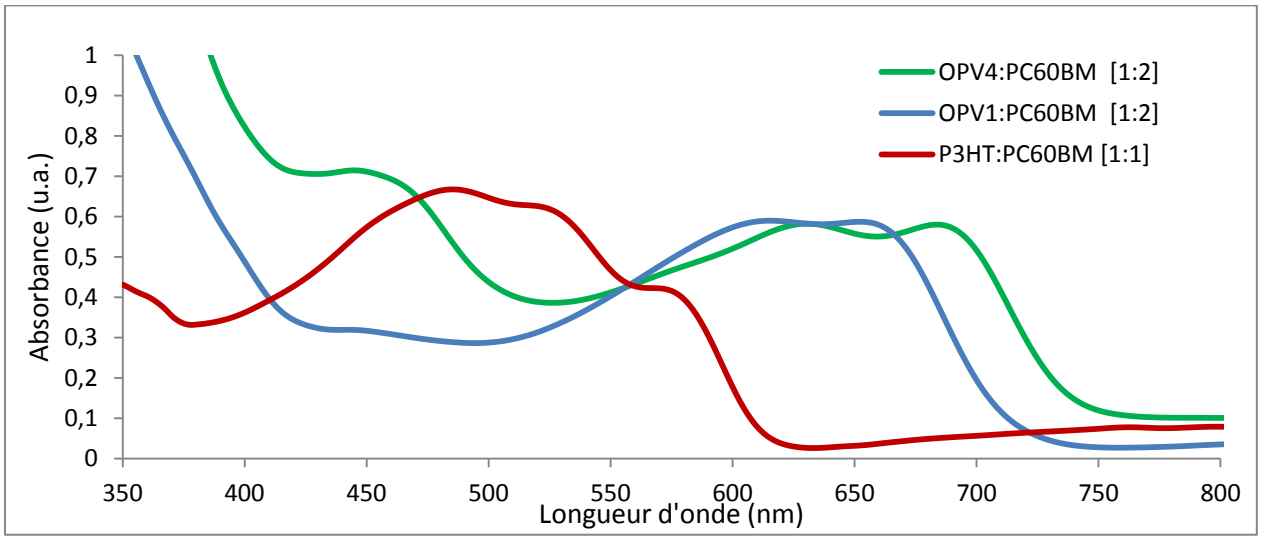


Figure 3.1.1 : Spectres d'absorption des couches actives étudiées

Nous avons sélectionné cinq pigments différents :

- Le bleu patenté V et les phtalocyanines de cuivre bleues et vertes pour filtrer les cellules à base de P3HT:PC_{60}BM.
- Le β-carotène et la tartrazine pour filtrer les cellules à base d'OPV1: PC_{60}BM et d'OPV4: PC_{60}BM.

Les figures *3.1.2 et 3.1.3* présentent les spectres d'absorption des différents pigments utilisés :

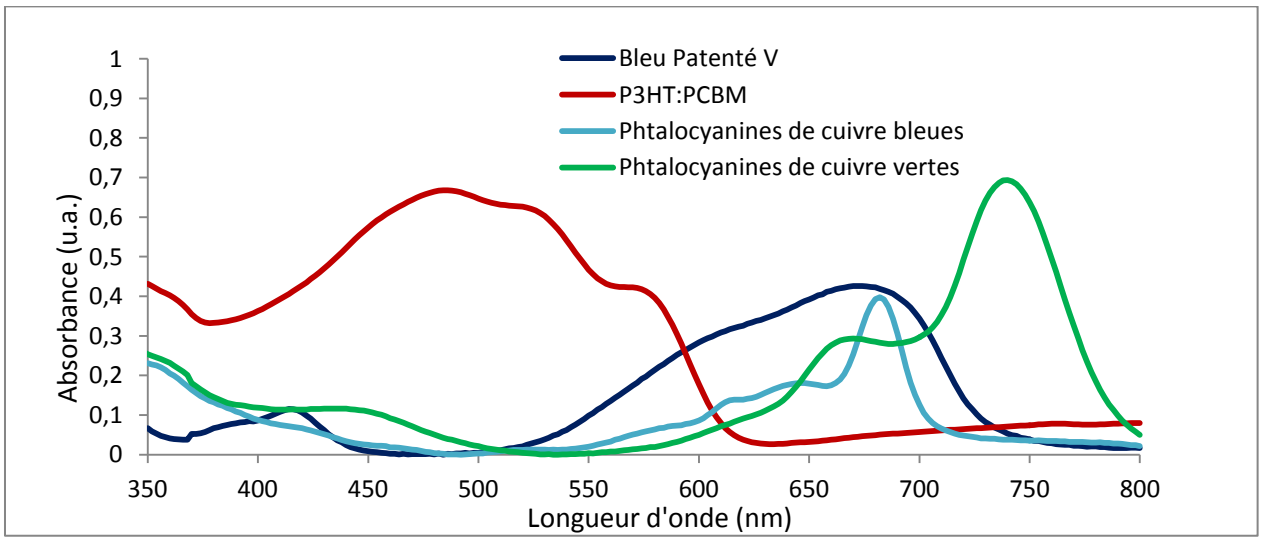


Figure 3.1.2 : Spectres d'absorption des pigments adaptés au filtrage des cellules à base de P3HT:PC_{60}BM

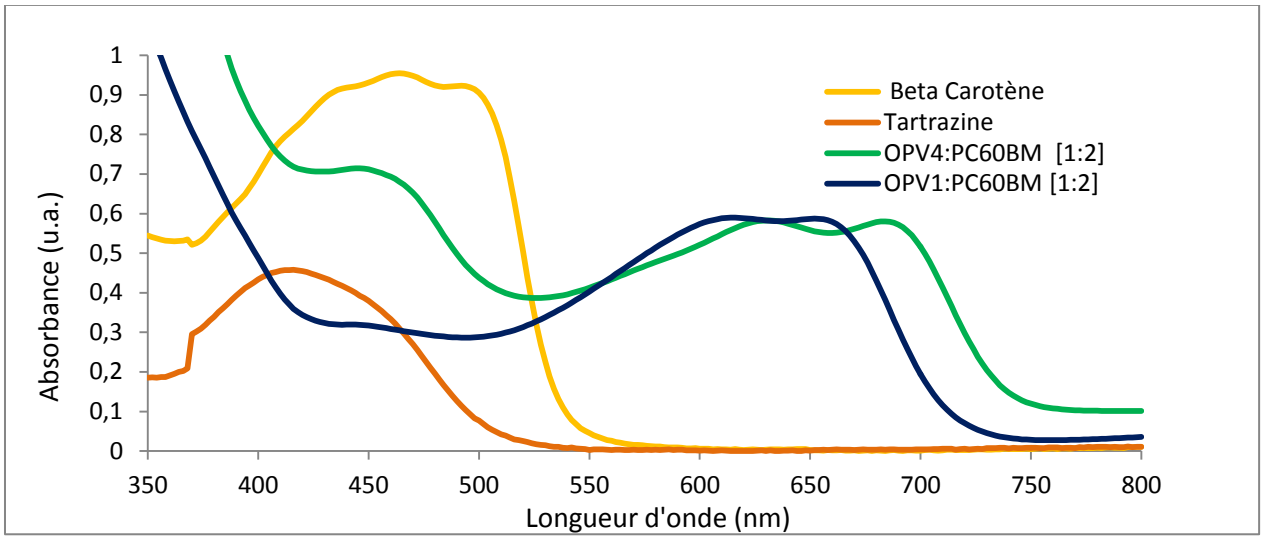


Figure 3.1.3 : Spectres d'absorption des pigments adaptés au filtrage des cellules à base d'OPV1:$PC_{60}BM$ et d'OPV4:$PC_{60}BM$

3.2. Mise en solution des pigments et dépôt sur PET

Nous avons dû travailler sur la dispersion des pigments afin d'obtenir des solutions sans agrégats et permettant d'obtenir un film homogène, coloré et adhérant sur PET après dépôt et séchage sur plaque chauffante. Le tableau suivant présente une synthèse des préparations permettant d'obtenir des dépôts satisfaisants sur PET :

Pigments		Couleur de la solution	Préparation des solutions
1	**Le bleu Patenté V**	bleue foncée	. 20 ml de préparation = 50 mg de bleu patenté + 20 ml d'eau distillée + 1,02g de PVA
2	**La tartrazine**	jaune	. 20 ml de préparation = 90 mg de tartrazine + 20 ml d'eau + 1 g de PVA
3	**Le β-carotène**	orange sombre	. 20 ml de préparation = 20 mg de β-carotène + 20 ml de solution de Polyméthacrylate de méthyle (PMMA : 7%) dispersée dans du chlorobenzène
4	**Les phtalocyanines de cuivre bleues**	bleue	. 4 ml de préparation = 5 mg de phtalocyanine + 4 ml d'eau + 100 mg de PVA
5	**Les phtalocyanines de cuivre vertes**	verte foncée	. 4 ml de préparation = 50 mg de phtalocyanine + 1ml de chlorobenzène + 3 ml de solution de Polyméthacrylate de méthyle (PMMA : 7%) dispersée dans du chlorobenzène

Figure 3.2.1 : Préparation des solutions à base de pigments colorés

Les dépôts des pigments 2 à 5 sont effectués à la tournette avec les paramètres suivant :

Vitesse : 1800 rpm
Temps : 30 s
Accélération : 500 r/sec²

Pour le bleu patenté V, la solution étant assez visqueuse, les dépôts sont effectués avec les paramètres suivant :

Vitesse : 3000 rpm
Temps : 30 s
Accélération : 500 r/sec²

L'ensemble des dépôts est suivi d'un séchage sur plaque chauffante d'1 à 2 minutes suivant le solvant à 90°C. Les films obtenus ont une épaisseur de l'ordre du micromètre. La *figure 3.5* présente un exemple de dépôts réalisés à la tournette sur PET pour les 5 pigments utilisés :

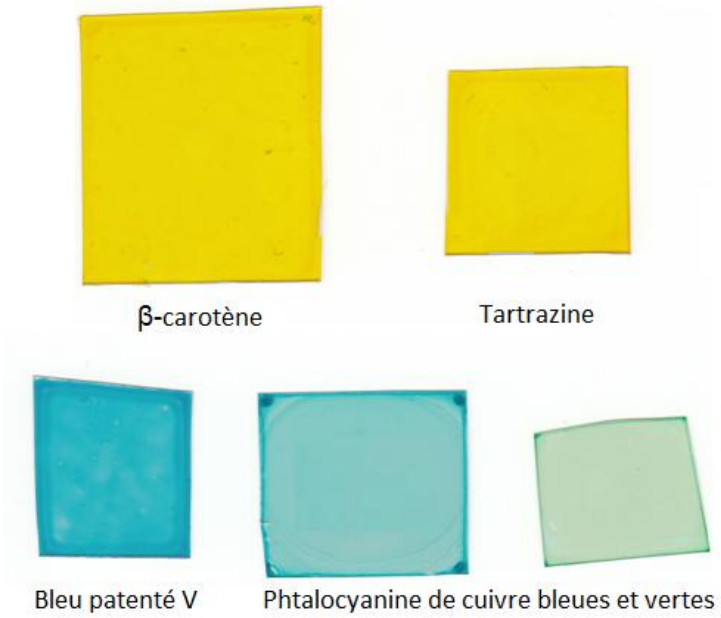


Figure 3.2.2 : Exemple de dépôts de pigment effectués à la tournette sur substrat PET > 1 cm²

3.3. Mesure de la couleur des filtres sur PET

Nous avons mesuré les spectres de réflexion des filtres sur PET afin de vérifier que les mesures colorimétriques déduites des spectres sont en accord avec les couleurs observées. Les *figures 3.3.1 et 3.3.2* présentent les spectres de réflexion des pigments ainsi que leurs coordonnées colorimétriques dans les espaces CIE xyY et CIE L*a*b*. On constate que les spectres de réflexion ont une amplitude assez faible provenant du fait qu'une grande partie de la lumière n'est pas réfléchie mais transmise par l'empilement PET/pigment. Cela se traduit sur la couleur par le rapprochement des coordonnées a* et b* vers le centre de l'espace CIE L*a*b*.

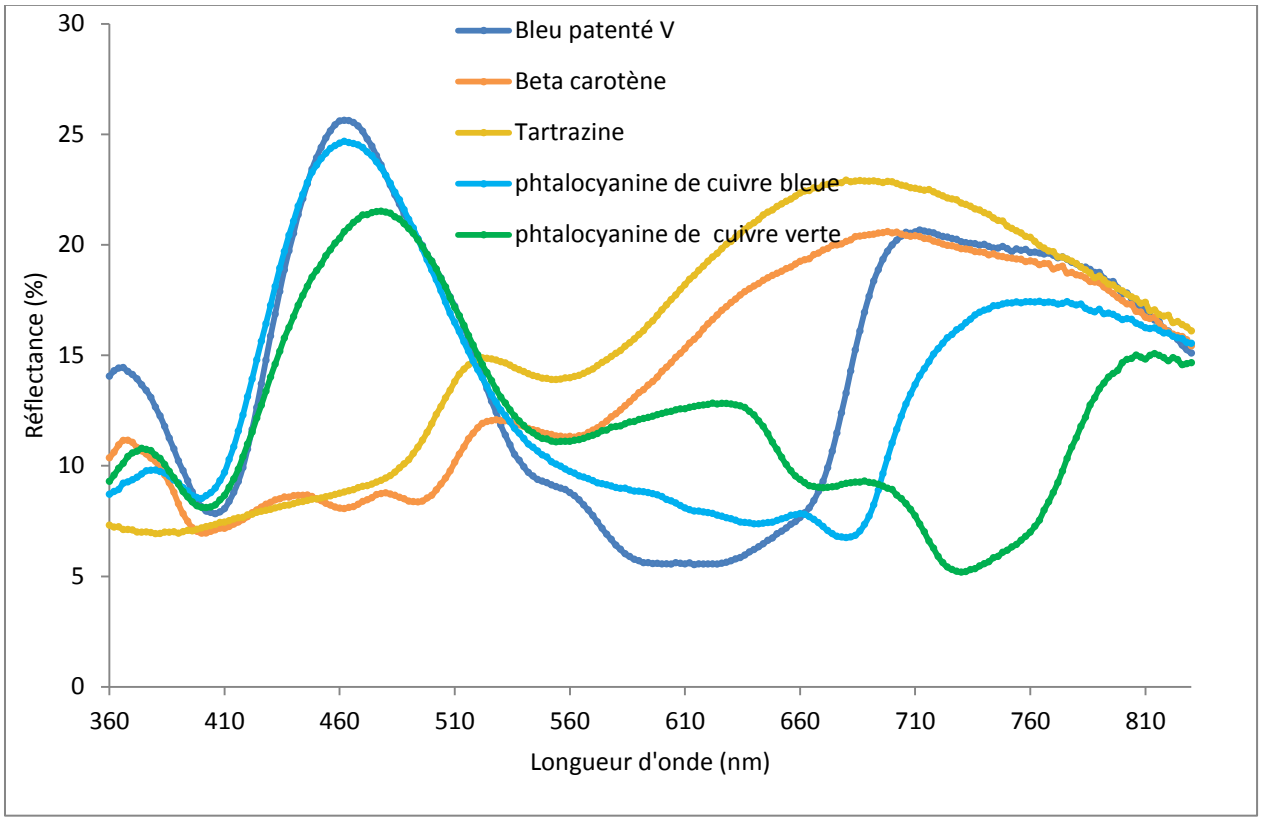


Figure 3.3.1 : Spectres de réflexion des 5 pigments sélectionnés

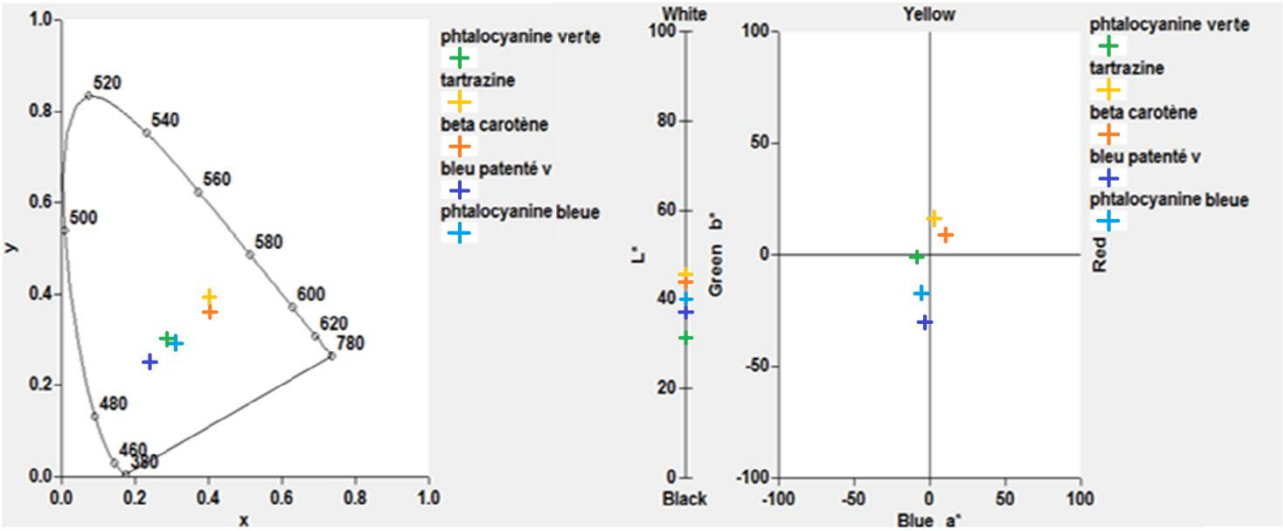


*Figure 3.3.2 : Couleurs résultantes des spectres de réflexion des pigments dans les espaces CIE xyY et CIE L*a*b**

En examinant la représentation des couleurs, on constate que des couleurs très proches visuellement l'une de l'autre, comme le jaune de la tartrazine et du β-carotène, sont définies bien séparément dans les espaces colorimétriques. De plus, on se rend compte que la couleur perçue est bien le mélange plus ou moins marqué de couleurs primaires. Ainsi le bleu patenté V et les phtalocyanines sont un mélange de bleu et de vert tandis que la tartrazine et le β-carotène sont un mélange de jaune et de rouge.

3.4. Tests des filtres en cellule

Les dispositifs fonctionnels à base d'OPV1:$PC_{60}BM$ et d'OPV4:$PC_{60}BM$ ont été réalisés par Disasolar à partir du protocole expérimental du CEA (INES). Pour des raisons de simplicité, les dispositifs à base de P3HT:$PC_{60}BM$ ont aussi été réalisés par Disasolar. Ces dispositifs sont des cellules sur substrats flexibles de 1,7×2,5 cm² avec une surface active de 2 cm².

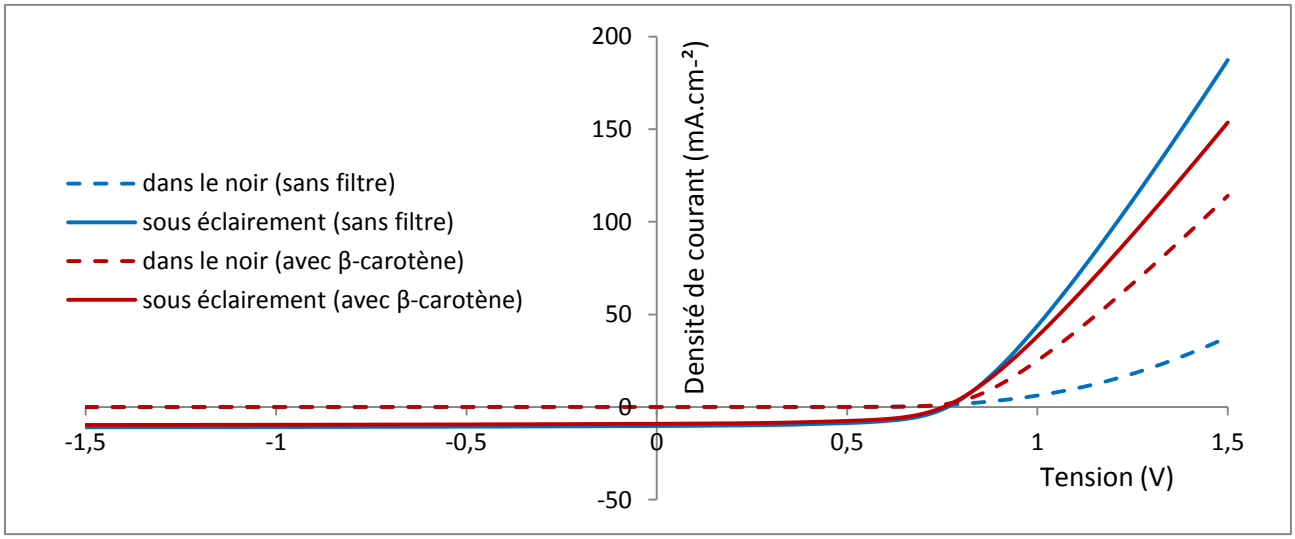
A la réception des cellules, nous avons réalisé les mesures de performances (courbes J(V) et IPCE) et colorimétriques. Nous avons ensuite déposé le filtre adapté à la couche active sur la face avant du dispositif. Les paramètres de dépôts sont les mêmes que ceux présentés à la section 3.2. Après dépôt du filtre, nous avons de nouveau mesuré les performances de la cellule (courbes J(V) et IPCE) et les modifications de la couleur.

Nous présenterons dans la partie qui suit les études sur le filtrage des dispositifs à base d'OPV 1 et d'OPV 4 et finirons par une synthèse tenant compte de l'étude avec le P3HT. Il est à noter que le dépôt des couches actives n'est pas encore optimisé. On observe des zones plus ou moins colorées sur les cellules de 2 cm², ce qui complique parfois les mesures colorimétriques.

3.4.1. Etude de dispositifs à base d'OPV 4:$PC_{60}BM$ → rendu visuel « vert bouteille »

- Filtrage avec le β-carotène :

La *figure 3.4.1* présente les performances photovoltaïques avant et après filtrage et la *figure 3.4.2* présente l'IPCE dans les mêmes conditions :



	Sans filtre	Avec filtre
Eclairement (sun)	1,00	1,00
Voc (V)	0,76	0,75
Jcc (mA,cm-2)	10,19	9,03
FF	0,59	0,58
n (%)	4,53	3,93
Rserie (Ohms)	50,52	66,69
Rshunt (Ohms)	6938,11	5830,23

Figure 3.4.1 : Performances du dispositif à base d'OPV 4:$PC_{60}BM$ avec et sans β-carotène

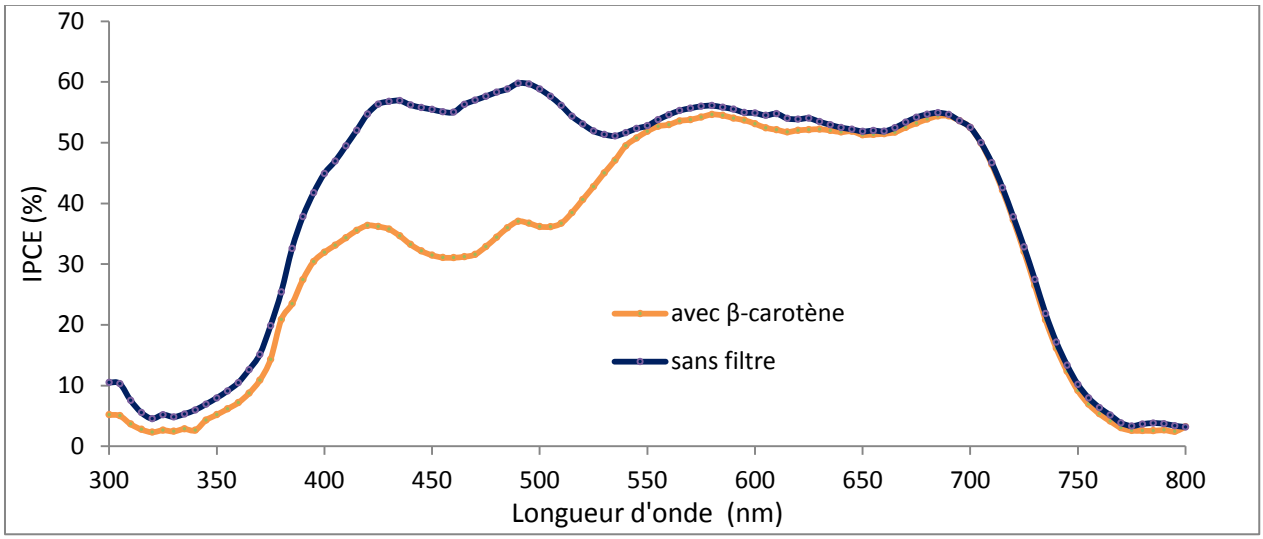


Figure 3.4.2 : IPCE du dispositif avec et sans filtre

On constate que le filtrage fait perdre en moyenne 15 % des performances du dispositif avec le filtre de β-carotène. Ces pertes se retrouvent aussi bien sur les courbes J(v) que sur l'IPCE. La *figure 3.4.3* montre les coordonnées colorimétriques du dispositif avant et après filtrage :

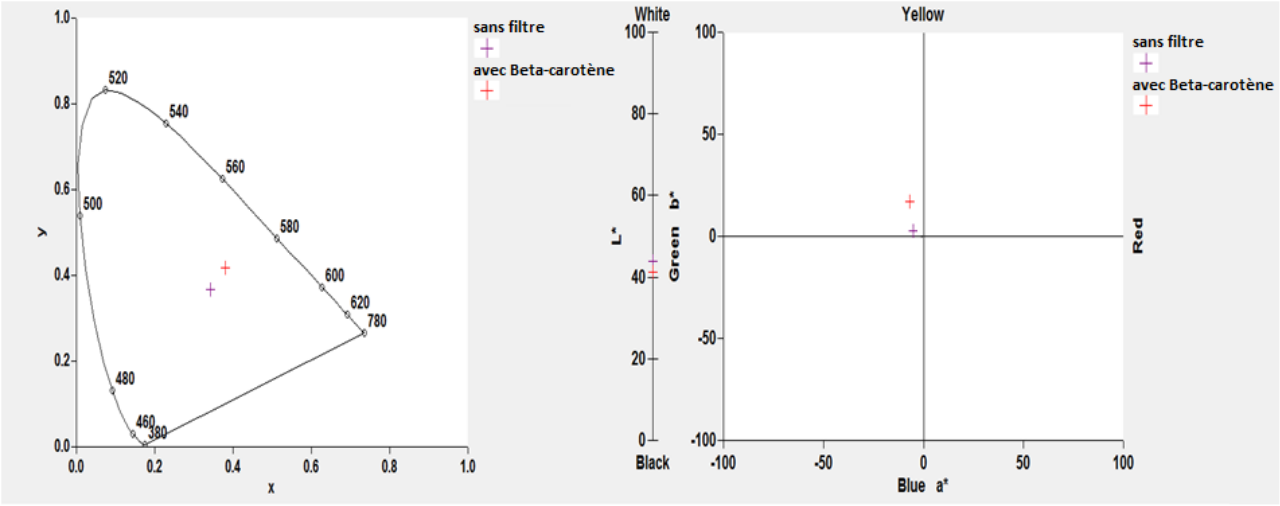


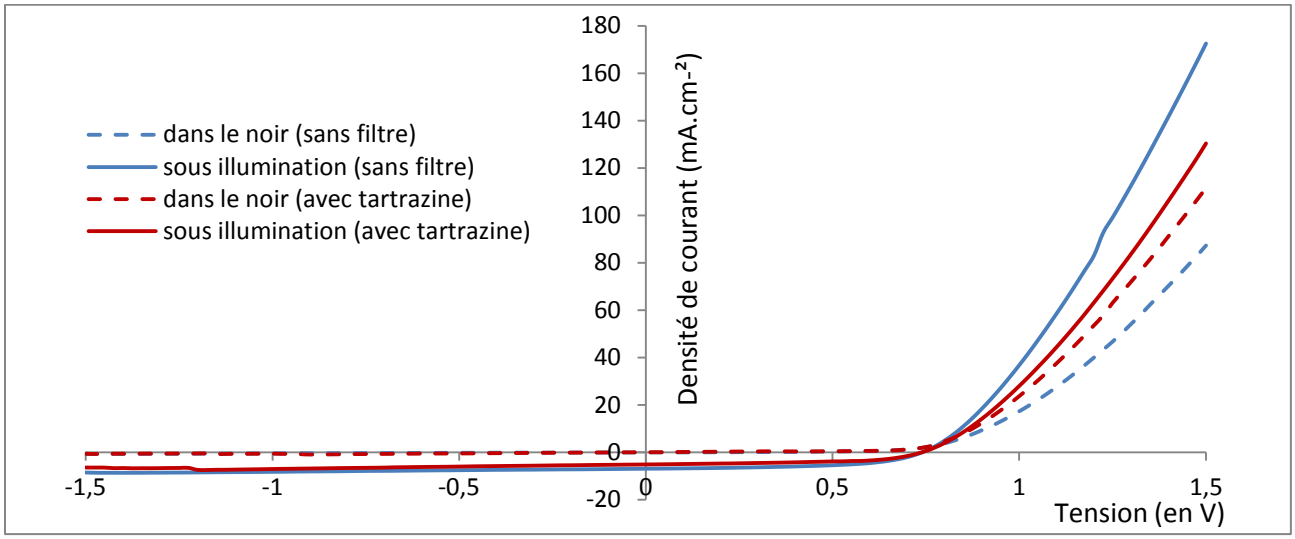
Figure 3.4.3 : Changement de couleur avec et sans filtre

Malgré les pertes de performances, les coordonnées colorimétriques montrent une nette différence entre la couleur de la cellule avec et sans filtre que l'on retrouve dans le rendu visuel. La couleur verte reste présente mais avec des reflets jaune (un peu comme un miroir) :

Couche active	sans filtre	avec β-carotène
OPV4:$PC_{60}BM$		

- Filtrage avec la tartrazine:

La *figure 3.4.4* présente les performances photovoltaïques avant et après filtrage et la *figure 3.4.5* présente l'IPCE dans les mêmes conditions :



	Sans filtre	Avec filtre
Eclairement (sun)	1	1
Voc (V)	0,74	0,73
Jcc (mA,cm-2)	6,94	5,06
FF	0,55	0,56
n (%)	2,81	2,07
Rserie (Ohms)	79,90	126,32
Rshunt (Ohms)	4177,00	3255,80

Figure 3.4.4 : Performances du dispositif à base d'OPV 4:$PC_{60}BM$ avec et sans tartrazine

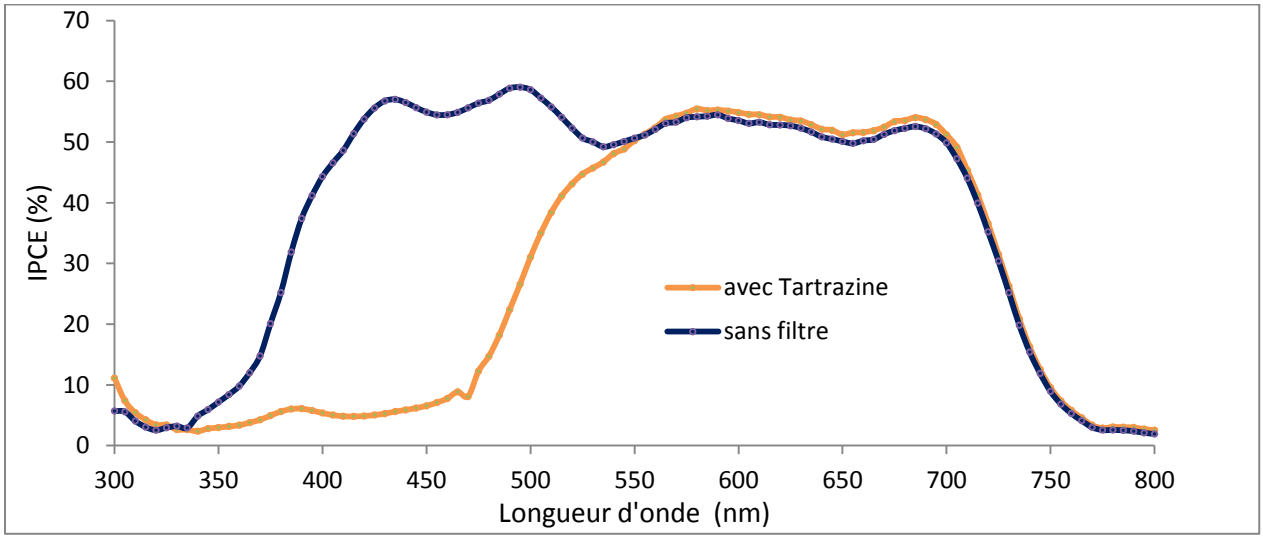


Figure 3.4.5 : IPCE du dispositif avec et sans filtre

On constate que le filtrage fait perdre en moyenne 27 % des performances du dispositif avec le filtre de tartrazine. Ces pertes se retrouvent aussi bien sur les courbes J(v) que sur l'IPCE. La *figure 3.4.3* montre les coordonnées colorimétriques du dispositif avant après filtrage :

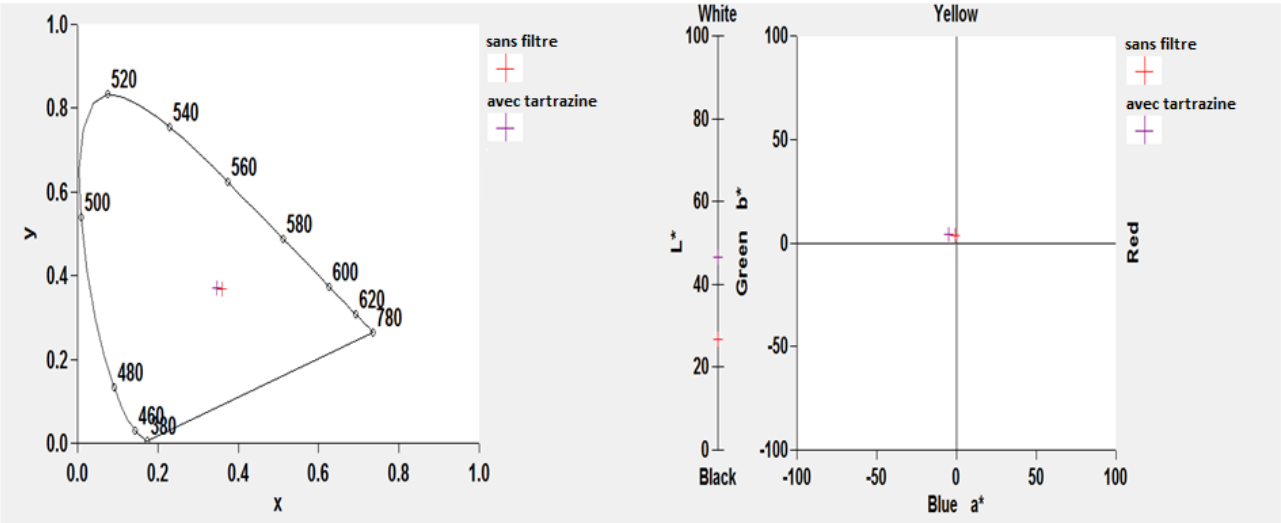


Figure 3.4.6 : Changement de couleur avec et sans filtre

On constate que la couleur varie nettement moins qu'avec le filtre de β-carotène, ce qui se confirme avec le rendu visuel. La couleur verte s'estompe légèrement pour donner une couleur jaune mate :

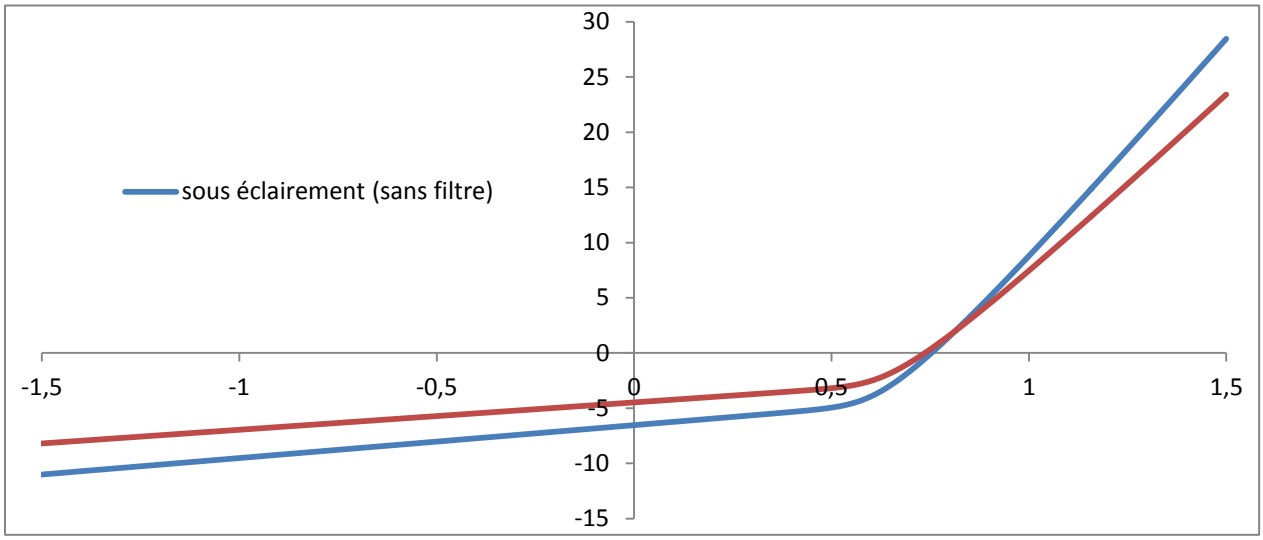
Couche active	sans filtre	avec Tartrazine
OPV4:$PC_{60}BM$		

3.4.2. Dispositifs à base d'OPV1:$PC_{60}BM$ → rendu visuel « bleu nuit »

Nous avons réalisé une étude similaire à la précédente avec les dispositifs à base d'OPV1:$PC_{60}BM$.

- Filtrage avec le β-carotène :

La *figure 3.4.7* présente les performances photovoltaïques et l'IPCE avant et après filtrage :



	Sans filtre	Avec filtre
Eclairement (sun)	1,00	1,00
Voc (V)	0,74	0,73
Jcc (mA,cm-2)	6,23	4,81
FF	0,41	0,41
n (%)	1,87	1,45
Rserie (Ohms)	121,86	162,24
Rshunt (Ohms)	1633,78	2078,47

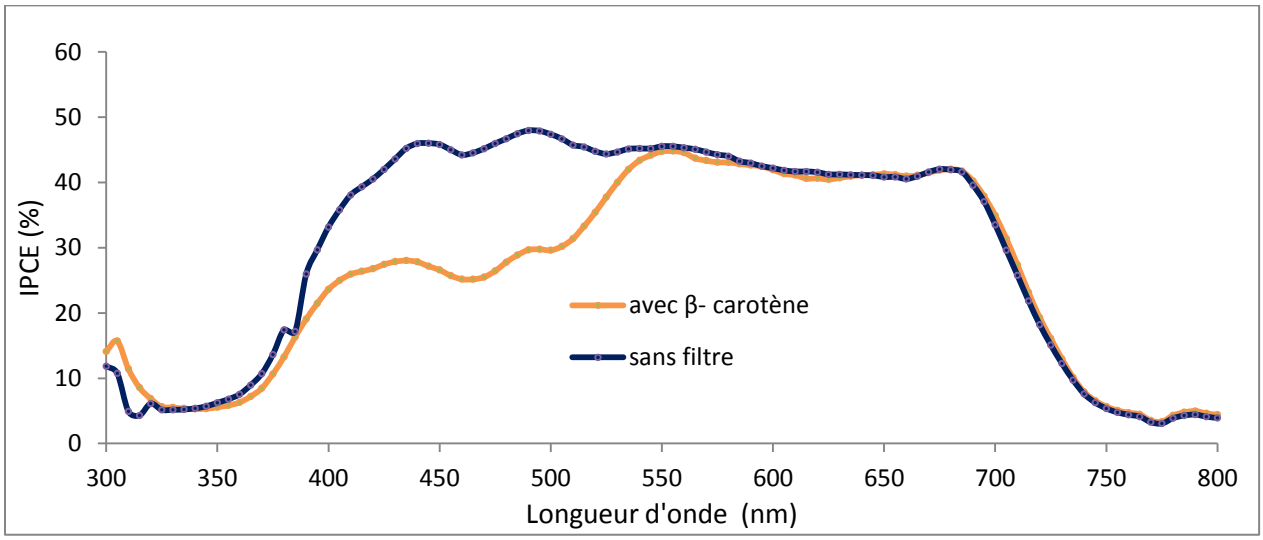


Figure 3.4.7 : Performances et IPCE du dispositif à base d'OPV 1:$PC_{60}BM$ avec et sans β-carotène

Les pertes sont estimées à environ 20-23 % à partir de l'IPCE et des performances du dispositif avec le filtre de β-carotène. L'impact du filtre sur la couleur est donné par la *figure 3.4.8* :

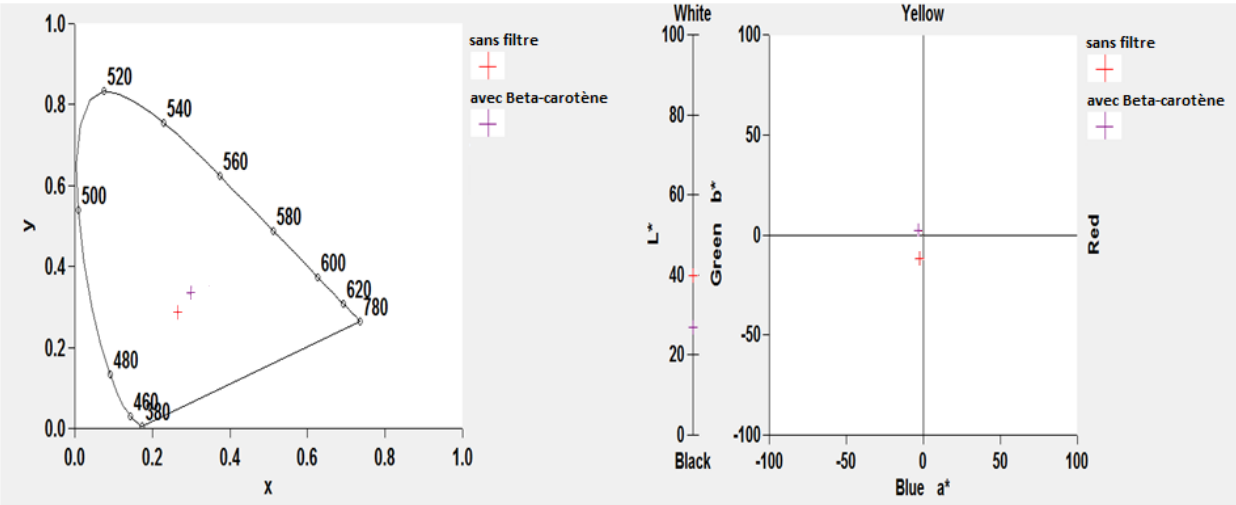


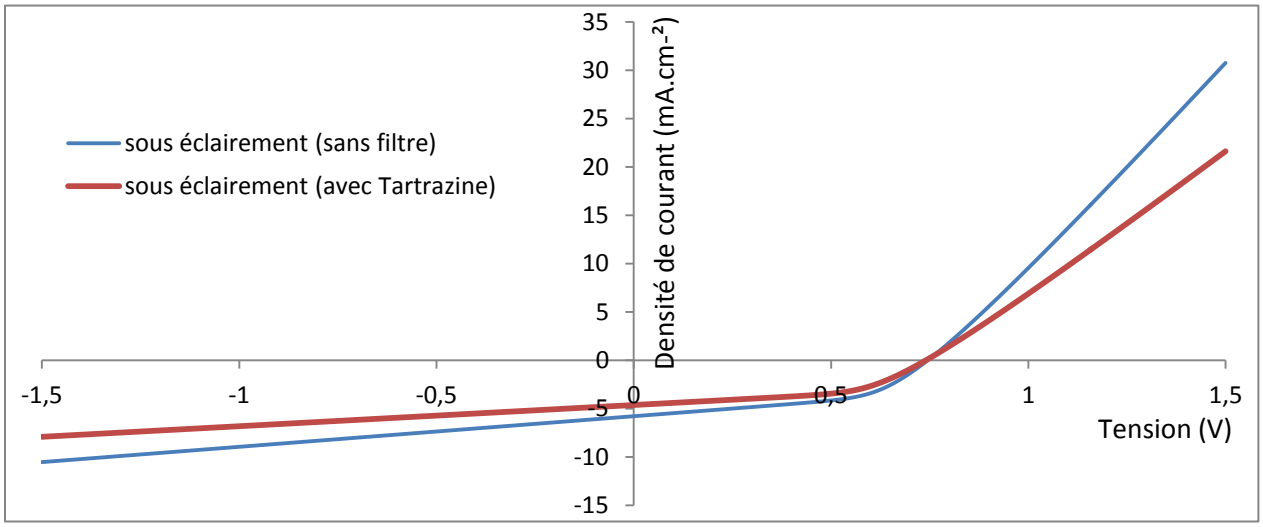
Figure 3.4.8 : Changement de couleur avec et sans filtre

On constate que la couleur s'en trouve modifiée. La couleur bleue perçue originelle est altérée par le filtre et la couleur résultante est une couleur qui tend vers le noir avec un léger reflet jaune suivant l'angle sous lequel on le regarde. Cela est bien traduit par les mesures colorimétriques.

Couche active	sans filtre	avec β-carotène
OPV1:$PC_{60}BM$		

- Filtrage avec la tartrazine :

La *figure 3.4.9* présente les performances photovoltaïques et l'IPCE avant et après filtrage :



	Sans filtre	Avec filtre
Eclairement (sun)	1,00	1,00
Voc (V)	0,75	0,75
Jcc (mA,cm-2)	7,04	4,98
FF	0,41	0,42
n (%)	2,18	1,55
Rserie (Ohms)	131,97	176,24
Rshunt (Ohms)	1732,13	2355,00

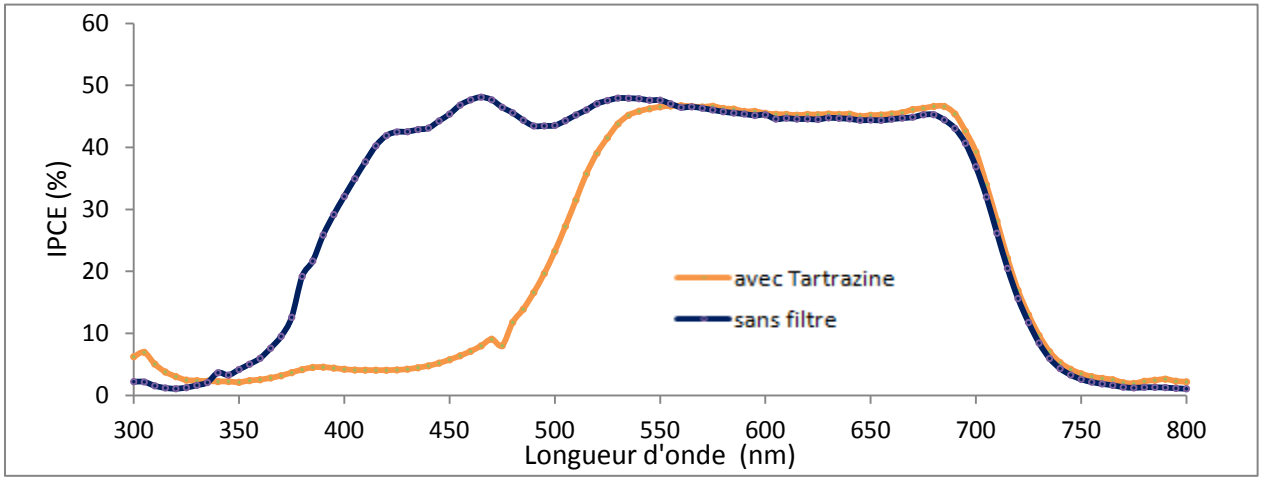


Figure 3.4.9 : Performances et IPCE du dispositif à base d'OPV 1:$PC_{60}BM$ avec et sans tartrazine

On constate une chute des performances de l'ordre de 30% avec le filtre de tartrazine. Le changement apporté par le filtrage est donné à la *figure 3.4.10* :

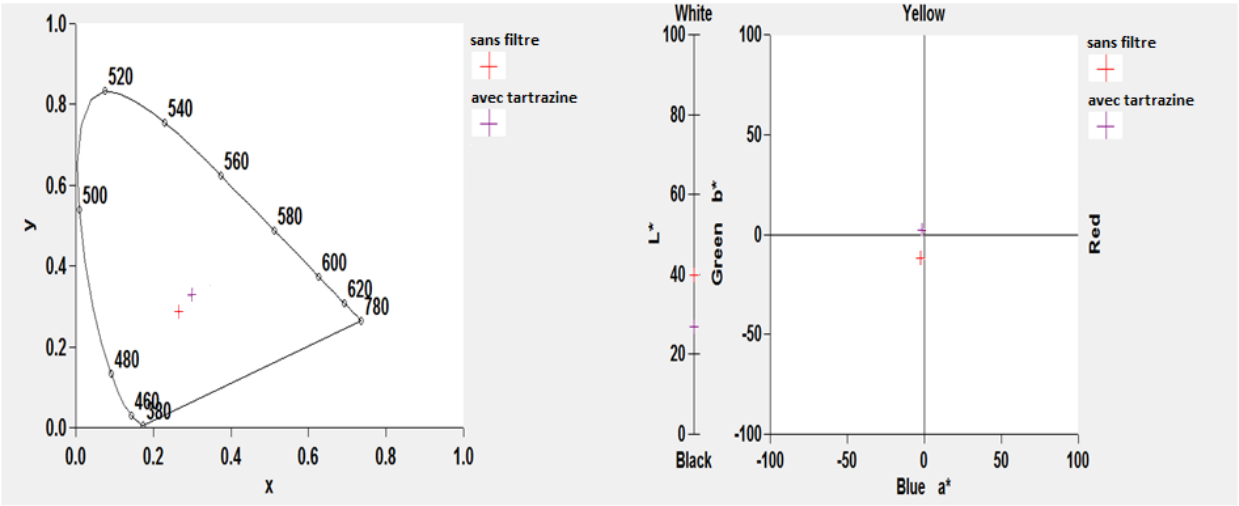


Figure 3.4.10 : Changement de couleur avec et sans filtre

On constate le même phénomène qu'avec le β-carotène. On obtient une couleur qui tend vers le noir avec un aspect jaune mate en surface :

Couche active	sans filtre	avec Tartrazine
OPV1:$PC_{60}BM$		

3.4.3. Synthèse de l'ensemble des études

Suite aux tests effectués, il est évident que le filtrage avec la tartrazine est beaucoup plus préjudiciable en termes de performances que celui avec le β-carotène pour les deux types de couche active. Cependant, la modification de couleur avec la tartrazine fonctionne, l'aspect obtenu avec les deux filtres n'étant pas le même, tout dépend des pertes des performances considérées comme acceptables pour une utilisation donnée. Dans le cas du projet PHASME, nous n'avions ni couleur de référence vers laquelle tendre, ni limites drastiques sur les performances. Nous avons donc décidé que des pertes inférieures à 30 % pouvaient être considérées comme acceptables compte-tenu du changement visuel apporté par un filtre. L'ensemble des études a permis de réaliser le tableau suivant :

	Pourcentage de pertes dues au filtrage				
Pigments / **Couche active**	Tartrazine	β-carotène	Bleu patenté V	Phatalocyanines de cuivre (bleues)	Phatalocyanines de cuivre (vertes)
P3HT/PCBM			25-30%	20-25%	20-25%
OPV1/PCBM	25-30%	15-25%			
OPV4/PCBM	25-30%	15-20%			

Figure 3.4.11 : Synthèse des pertes dues au filtrage suivant le pigment et la couche active

Dans l'ensemble, les pertes ne dépassent pas 30% des performances de base des dispositifs OPV. Les filtres utilisés modifient l'aspect de la cellule tout en restant dans les limites que nous nous étions fixées pour les performances. A titre indicatif, le rendu de couleurs pour l'étude de filtrage avec le P3HT:PCBM est donné à la *figure 3.4.12* :

		Filtre		
Couche active	sans filtre	Phatalocyanines de cuivre (bleues)	Phatalocyanines de cuivre (vertes)	Bleu patenté V
P3HT:PC60BM				

Figure 3.4.12 : Aperçu du changement de couleur suivant le pigment sur du P3HT:$PC_{60}BM$

4. Ouvertures envisagées

4.1. Développement d'un logiciel de colorimétrie et de prévision de couleur

4.1.1. Logiciel de colorimétrie

Le spectrophotomètre utilisé pour mesurer les spectres de réflexion était fourni avec un module de colorimétrie. Cependant, ce module était loin d'être optimisé :

- Il n'était pas exportable d'un ordinateur à l'autre sans posséder plusieurs licences.
- Il ne permettait pas de sauvegarder dans un fichier indépendant et accessible les coordonnées colorimétriques du spectre traité. Seul le spectre était sauvegardé et il était nécessaire de réaliser de nouveau le traitement afin de réobtenir les coordonnées dans l'espace colorimétrique choisi.

Nous avons donc décidé de développer un logiciel indépendant permettant d'une part de récupérer le spectre de réflexion et d'autre part de sauvegarder l'ensemble des cordonnées colorimétriques.

A partir du spectre de réflexion obtenu avec le spectrophotomètre que nous avons discrétisé, nous avons pu calculer les valeurs tristimulaires X, Y, Z sur la plage [380,780] nm. Nous avons ensuite recherché et programmé l'ensemble des transformations mathématiques nécessaires pour obtenir les nouvelles coordonnées dans les espaces colorimétriques les plus utilisés. Le logiciel permet ainsi d'afficher :

- Le spectre issu du spectrophotomètre
- Les valeurs tristimulaires X, Y, Z
- Les coordonnées colorimétriques dans les espaces CIE xyY (diagramme de chromaticité), CIE L*a*b* et L*u*v*
- Un aperçu de la couleur en RVB
- Et de sauvegarder l'ensemble des coordonnées dans un fichier texte à part.

Les *figures 4.1.1 et 4.1.2* présentent l'application du logiciel au fichier brut du spectre de réflexion de la phatlocyanine « bleue » :

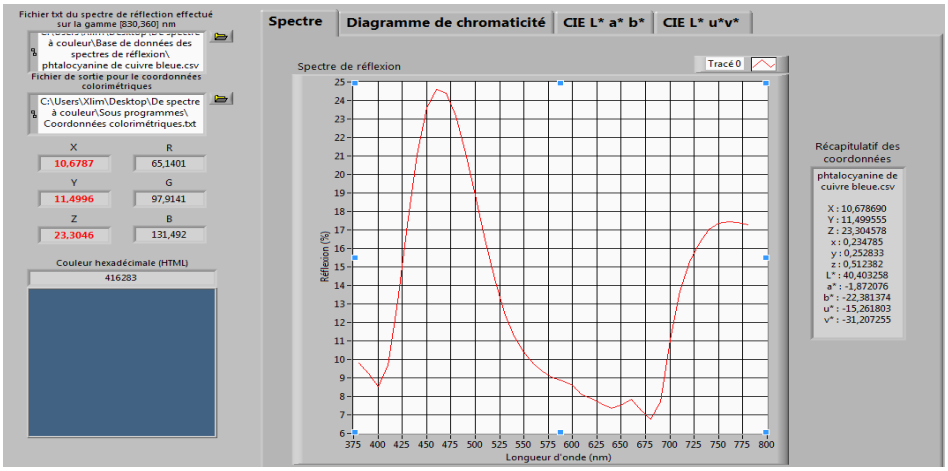


Figure 4.1.1 : Spectre de réflexion et coordonnées colorimétriques du filtre de la phtalocyanine « bleue »

Le rendu de couleur sur ordinateur reste à optimiser car d'une part, il n'y a pas d'effet de transparence et d'autre part, le rendu dépend des réglages de couleur propres à un ordinateur donné. La matrice de conversion utilisée est celle communément utilisée qui convertit XYZ vers RVB. [38]

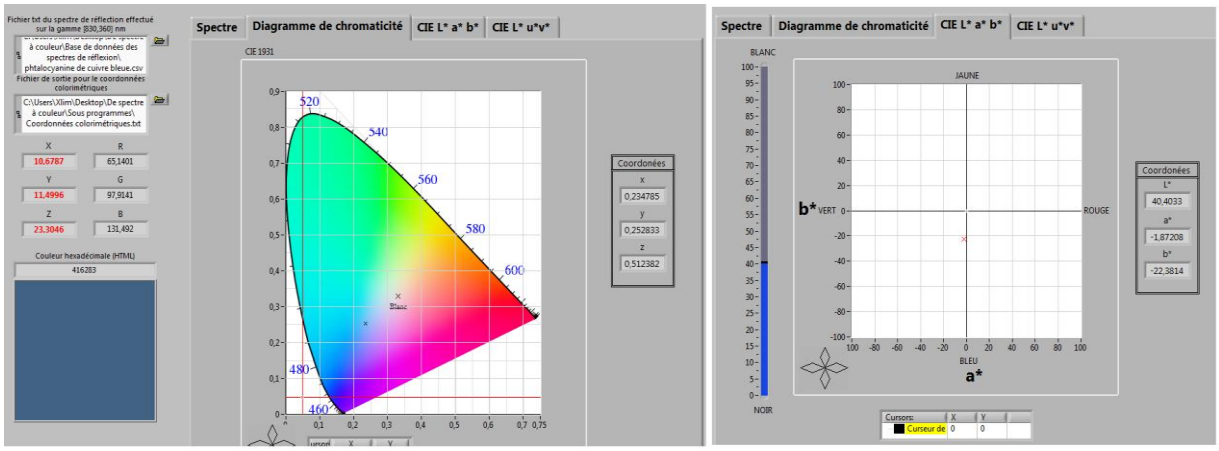
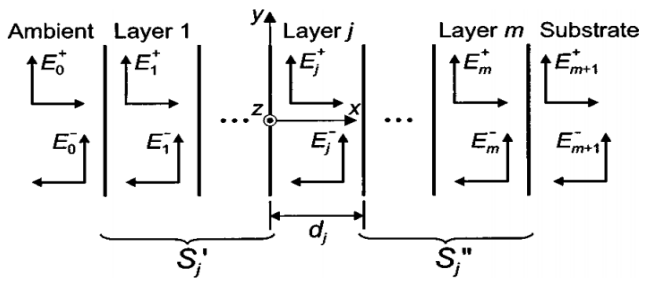


*Figure 4.1.2 : Positionnement de la couleur du filtre de la phtalocyanine « bleue » dans les espaces colorimétriques CIE xyY et CIE L*a*b**

4.1.2. Prévision de couleur

Sylvain Vedraine développe actuellement un logiciel afin de prévoir le rendu visuel d'une cellule solaire constituée de n couches. A partir des indices optiques (n et k) et de l'épaisseur optimisée de chaque couche, le logiciel pourra prévoir, à l'aide d'une résolution matricielle, le spectre de réflexion de l'empilement et ainsi la couleur sous laquelle un observateur le verrait.



$$\begin{bmatrix} \mathbf{E}_0^+ \\ \mathbf{E}_0^- \end{bmatrix} = \mathbf{S} \begin{bmatrix} \mathbf{E}_{m+1}^+ \\ \mathbf{E}_{m+1}^- \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} = \left(\prod_{v=1}^{m} \mathbf{I}_{(v-1)v} \mathbf{L}_v \right) \cdot \mathbf{I}_{m(m+1)}$$

$$L_j = \begin{bmatrix} e^{-i\xi_j d_j} & 0 \\ 0 & e^{i\xi_j d_j} \end{bmatrix} \qquad I_{jk} = \frac{1}{t_{jk}} \begin{bmatrix} 1 & r_{jk} \\ r_{jk} & 1 \end{bmatrix}$$

Figure 4.1.3 : Principe du calcul matriciel utilisé pour calculer le spectre de réflexion

A l'heure actuelle, toutes les couches n'étant pas optimisées en épaisseur pour les dispositifs à base d'OPV1 et d'OPV4, seuls quelques tests ont été réalisés avec des cellules à base de P3HT:PCBM en obtenant des résultats prometteurs :

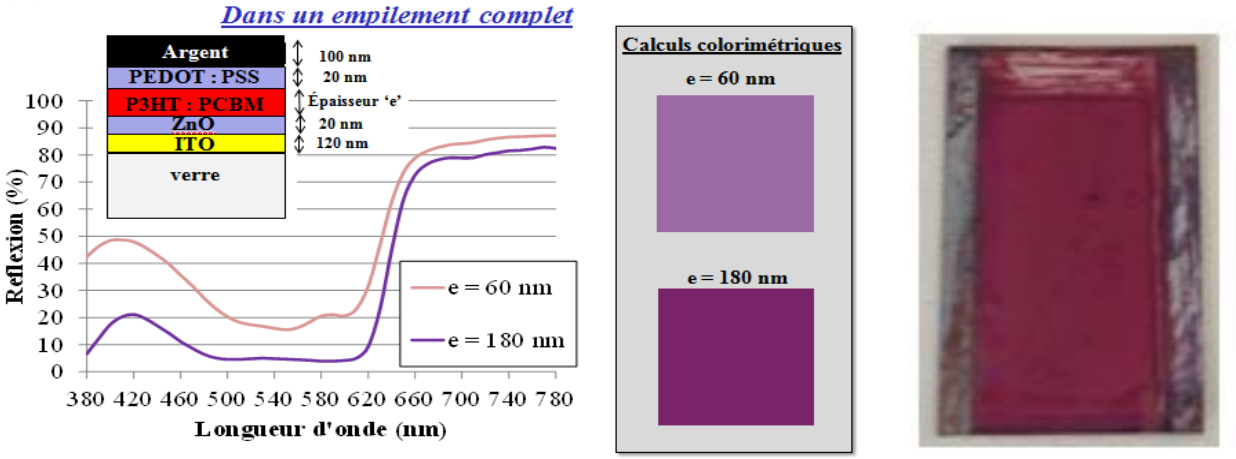


Figure 4.1.4 : Simulation du spectre résultant d'un dispositif à base de P3HT:PCBM suivant l'épaisseur de la couche active et photographie d'un dispositif fonctionnel avec e≈150 nm

4.2. La couleur et l'effet « plasmon »

Une solution qui pourrait être envisagée pour modifier la couleur, serait l'incorporation de monocouche structurée de nanoparticules métalliques d'or ou d'argent afin d'utiliser l'effet plasmon pour modifier la couleur. Un plasmon de surface est une interaction entre une onde électromagnétique incidente et les électrons de conduction des nanoparticules métalliques à l'interface diélectrique/métal.

A l'heure actuelle, des études montrent que l'incorporation de nanoparticules dans les couches d'interface [42], dans la couche active [42] ou en tant que fine couche [42-45] en plus des couches d'interface modifie les performances [43] des cellules organiques de manière bénéfique ou non suivant les dispositifs. L'incorporation de ces nanoparticules a pour but de renforcer [44,45] le champ électromagnétique à proximité de l'interface diélectrique/métal et ainsi permettre d'augmenter l'absorption dans la couche active en confinant la lumière.

Cependant, on trouve très peu d'études se rapportant à l'effet plasmon concernant la couleur dans le domaine du photovoltaïque. En revanche, dans le domaine de l'art, on rencontre des applications mettant en œuvre cet effet : la plus connue étant la coupe de Lycurgus. Il s'agit d'une coupe romaine datant du IV^{ème} siècle après J-C et composée de mélange de verre, de nanoparticules métalliques d'or et d'argent (50 à 70 nm), avec des traces de cuivre. Sa célébrité vient du fait qu'elle ne présente pas la même couleur suivant la manière dont on l'éclaire : lorsqu'elle est éclairée de face, elle apparaît verte et opaque, et lorsque la lumière passe à travers (éclairage de l'intérieur ou par derrière), elle apparaît rouge.



Figure 4.2.1 : Couleur de la coupe de Lycurgus suivant l'éclairage

Dans cette optique, Sylvain Vedraine, qui travaille sur l'effet plasmon au sein de notre équipe, a déjà réalisé des monocouches structurées de nanoparticules d'argent et a obtenu des variations de couleurs en fonction de la taille des nanoparticules utilisées :

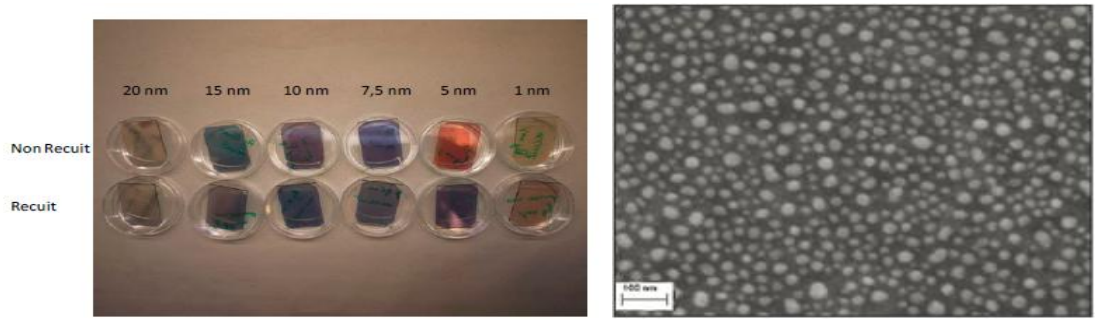


Figure 4.2.2 : Couches à base de nanoparticules d'argent obtenues par évaporation [46]

On pourrait imaginer à terme d'utiliser ce type de couches comme filtre côté substrat afin de modifier la couleur sans perdre de performances photovoltaïques vu que la monocouche n'absorberait quasiment pas de lumière et n'empiéterait donc pas sur le spectre d'absorption de la couche active.

Conclusion du 4ème Chapitre

Dans ce chapitre, nous avons vu que l'intérêt pour le côté esthétique des cellules solaires tend à se développer. Il se traduit en particulier, dans la modification du rendu visuel des dispositifs OPV, par le changement de couleur. Les solutions apportées pour modifier la couleur sont diverses et dépendent des technologies. Dans le cadre du projet PHASME, nous avons présenté les deux approches qui ont été retenues pour changer la couleur de base d'un dispositif OPV : modifier la couche active et/ou ajouter un filtre.

Pour quantifier la couleur, nous avons dû définir la perception de celle-ci, ainsi que les standards sur lesquels nos mesures sont basées afin de comparer ses variations. Nous avons ensuite présenté la mise en œuvre du filtrage sur trois couches actives différentes à partir de pigments colorés adaptés. Malgré des pertes de l'ordre de 20 à 30% suivant les cas, on observe une variation perceptible de couleur. De plus, les mesures colorimétriques sont bien en accord avec notre perception visuelle. Il sera cependant nécessaire de confirmer les résultats de l'étude sur des dispositifs à base d'OPV 1 et d'OPV 4 optimisés en épaisseur.

Nous avons fini par aborder le logiciel de colorimétrie en cours de développement au sein du laboratoire. Ce dernier permet la portabilité et le retraitement des spectres de réflexion sur n'importe quel ordinateur ainsi que l'extraction des coordonnées dans les espaces colorimétriques les plus utilisés. Le module complémentaire de prévision de couleur a donné des résultats encourageants concernant l'empilement (cellule à base de P3HT:PC_{60}BM +filtre). Il est à noter que ce logiciel ne pourra jamais prévoir la couleur d'un dispositif semi-transparent. Sa couleur variera en fonction de ce qui se trouve derrière lui.

Bibliographie du 4ème Chapitre

[1] K. Sudhakar, N. Jain & S. Bagga, Effect of color filter on the performance of solar photovoltaic module, International Conference on Power (2013), Energy and Control (ICPEC), 35-38.

[2] Site de la société Onyx Solar (lien internet)

[3] Projet Européen FP7 ArtESun (lien internet)

[4] H.A. MacLeod, " Thin Film Optical Filters", Institute of Physics Publishing (2001).

[5] R. Tölle, R. Bruton, & al, The production of aesthetically pleasing module prototypes within the "bimode", Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference (2000), 1957-1959.

[6] J.H. Selj, T.T. Mongstad, R. Søndenå & E.S. Marstein, "Reduction of optical losses in colored solar cells with multilayer", Solar Energy Materials & Solar Cells (2011), 95, 2576-2582.

[7] L. Zheng, M. Li, Y. Chen, H. Shen, A simplified method to modulate colors on industrial multicrystalline silicon solar cells with reduced current losses, Solar Energy (2014), 103, 343-349.

[8] S.H. Lee, S.J. Yun, M. Shin & J.W. Lim, Cu2O Thin films as the color-adjusting layer in semi-transparent a-Si:H solar cells, Solar Energy Materials & Solar Cells (2013), 117, 519-525.

[9]N.G. Park & K. Kim, Transparent solar cells based on dye-sensitized nanocrystalline semiconductors, Physica Status Solidi A (2008), 205, 1895-1904.

[10]H. Otaka, M. Kira & al, Multi- colored dye-sensitized solar cells, Journal of Photochemistry and Photobiology A (2004), 164, 67-73.

[11] H. Zhou, Q. Chen & al.,Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells, Science (2014), 345, 542-546

[12] G. E. Eperon, V. M. Burlakov & al., Morphological Control for High Performance, Solution-Processed Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells, Adv. Func. Mat. (2013), 24, 151-157

[13] M. Liu, M.B. Johnston & H.J. Snaith, Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition, Nature (2013), 501, 395-398.

[14] P.P. Boix, K. Nonomura & al., Current progress and future perspectives for organic/inorganic perovskite, solar cells Materials Today (2014), 17, 16-23

[15] E. Mosconi, A. Amat & al., First-Principles Modeling of Mixed Halide Organometal Perovskites for Photovoltaic Applications, The Journal of Physical Chemistry C 117 (2013) 13902

[16] S. Ren, L.-Y. Chang & al., Inorganic-organic hybrid solar cell: bridging quantum dots to conjugated polymer nanowires, Nano Letters (2011), 11, 3998- 4002.

[17] A. Guchhait, A.K. Rath & A.J. Pal, To make polymer: quantum dot hybrid solar cells NIR-active by increasing diameter of PbS nanoparticles, Solar Energy Materials & Solar Cells (2011), 95, 651-656.

[18] D. Duché , J. Ackermann, J.J. Simon , L. Escoubas, Optical performance and color investigations of hybrid solar cells based on P3HT:ZnO, PCPDTBT:ZnO,PTB7:ZnO and DTS(PTTh2)2:ZnO, Solar Energy Materials & Solar Cells (2014), 126, 197-204

[19] M. Wright & A. Uddin, Organic/inorganic hybrid solar cells: a comparative review, Solar Energy Materials & Solar Cells (2012), 107, 87-111.

[20] H. Xin, S. Subramaniyan & al., Enhanced Open Circuit Voltage and Efficiency of Donor-Acceptor Copolymer Solar Cells by Using Indene-C60 Bisadduct, Chemistry of Materials (2012), 24, 1995-2001

[21] X. Guo, N. Zhou & al., Polymer solar cells with enhanced fill factors, Nature Photonic (2013), 7, 825-833

[22] L.-L. Deng, J. Feng & al.,Functionalized dihydronaphthyl-C60 derivatives as acceptors for efficient polymer solar cells with tunable photovoltaic properties, Solar Energy Materials & Solar Cells (2012), 104, 113-120

[23] Y.-H. Lin, Y.-T. Tsai & al., Comparative study of spectral and morphological properties of blends of P3HT with PCBM and ICBA, Organic Electronics (2012), 13, 2333-2341

[24] Y. Lin & X. Zhan, Non-fullerene acceptors for organic photovoltaics: an emerging horizon, Materials Horizons (2014), 1, 470-488

[25] P.P. Khlyabich, B. Burkhart & Barry C. Thompson, Compositional Dependence of the Open-Circuit Voltage in Ternary Blend Bulk Heterojunction Solar Cells Based on Two Donor Polymers, Journal of the American Chemical Society (2012), 134, 9074-9077.

[26] T. Ameri, P. Khoram, J. Min & C.J. Brabec, Organic Ternary Solar Cells: A Review, Advanced Materials (2013), 25, 4245-4266.

[27] N. Li, P. Kubis, K. Forberich, T. Ameri, F.C. Krebs & C.J. Brabec, Towards large-scale production of solution-processed organic tandem modules based on ternary composites: Design of the intermediate layer, device optimization and laser based module processing, Solar Energy Materials and Solar Cells (2014), 120, 701-708.

[28] P.P. Khlyabich, B. Burkhart & B.C. Thompson, Efficient Ternary Blend Bulk Heterojunction Solar Cells with Tunable Open-Circuit Voltage, Journal of the American Chemical Society (2011), 133, 14534-14537.

[29] A. Teichler, S. Hölzer & al, Combinatorial Screening of Inkjet Printed Ternary Blends for Organic Photovoltaics: Absorption Behavior and Morphology, ACS Combinatorial Science (2013), 15, 410-418.

[30] S.-J. Liu, Y. Che & al, New Trends in the Optical and Electronic Applications of Polymers Containing Transition-Metal Complexes, Macromolecular Rapid Communications (2012), 33, 461-480.

[31] Une première mondiale : des panneaux solaires polychromes, CNRS Innovation : La Lettre (2015) (lien internet)

[32] B. Valeur, La couleur dans tous ses éclats, Belin : Pour la science (2011).

[33] C. Amalore, A. Bouquillon & R. A. Jacquesy, La Chimie et l'art: Le génie au service de l'homme, EDP Sciences (2012).

[34] Illuminants et sources, Konica Minolta (lien internet).

[35] K.S. Gibson, E.P.T. Tyndall, Visibility of radiant energy, Bull. Bureau Stand. (1923), 19, 131‑191.

[36] W.D. Wright, A re-determination of the trichromatic co-efficients of the spectral colours, Trans. Opt. Soc. (1928‑1929), 30, 141‑161.

[37] J. Guild, The colorimetric properties of the spectrum, Phil. Trans. R. Soc. A (1931), 230, 149‑187.

[38] Colorimetry : Understanding the CIE system, édité par J. Schanda, Wiley (2007) (lien internet).

[39] Tables des valeurs des illuminants et des fonctions colorimétriques, Commission internationale de l'éclairage (CIE) (lien internet).

[40] A. Chrisment, P. Durchon, P. Lanthony & I. Tavernier, Communiquer par la couleur, Editions 3C conseil (1994).

[41] Y.-M. Lam & J.H. Xin, Evaluation of the Quality of Different D65 Simulators for Visual Assessment, Color Research & Application (2002), 27, 243-251.

[42] Q. Gan, F.J. Bartoli & Z.H. Kafafi, Plasmonic-Enhanced Organic Photovoltaics: Breaking the 10% Effi ciency Barrier, Adv. Mater. (2013), 25, 2385-2396

[43] V. Kumar & H. Wang, Plasmonic Au nanoparticles for enhanced broadband light absorption in inverted organic photovoltaic devices by plasma assisted physical vapour deposition, Organic Electronics (2013), 14, 560-568

[44] N. Kalfagiannis, P.G. Karagiannidis & al., Plasmonic silver nanoparticles for improved organic solar cells, Solar Energy Materials & Solar Cells (2012), 104, 165-174

[45] S. Vedraine, P. Torchio & al,Optical characterization of organic blend films integrating metallic nanoparticles, Solar Energy Materials & Solar Cells (2012), 102, 31-35

[46] Thèse S. Vedraine, Université d'Aix-Marseille (2012), (lien internet)

Conclusion générale

La demande croissante en énergie nécessite de trouver des alternatives aux combustibles fossiles. Le photovoltaïque s'est fortement développé ces dix dernières années et dans ce contexte, l'OPV se présente comme une alternative innovante pouvant se positionner sur des niches de marché en proposant des dispositifs tout imprimés et flexibles. Au cours de cette thèse, nous avons abordé trois thématiques différentes liées au développement du photovoltaïque organique : la caractérisation des dispositifs, la qualification des matériaux et la modification de la couleur du dispositif final. Cette approche a permis de mettre en évidence la complexité et la sensibilité liées à la fabrication et à l'industrialisation de tels dispositifs.

Dans un premier temps, nous avons expliqué le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique en explicitant les paramètres physiques intrinsèques principaux permettant d'évaluer un dispositif fonctionnel. Nous avons soulevé un des verrous majeurs qui freine actuellement le développement industriel : la stabilité des dispositifs. Après avoir présenté les facteurs limitants la durée de vie des dispositifs, nous avons présenté certaines solutions couramment utilisées afin de la prolonger telles que l'utilisation de matériaux d'interface.

Dans un deuxième temps, nous avons introduit les différentes techniques d'imagerie souvent utilisées pour suivre les tests de vieillissement des dispositifs OPV. Ces dernières permettent d'obtenir des cartographies 2D/3D et d'observer la présence de défauts dans le dispositif. La détection des défauts est devenue essentielle dans un contexte où le domaine tend vers une production industrielle. Dans cette optique, nous avons développé un banc de caractérisation LBIC/LBIV au sein du laboratoire. Ce dernier est piloté sous Labview et permet de réaliser des cartographies d'échantillons de tailles variées (0,18 cm^2 à 100 cm^2). Les cartographies réalisées peuvent être retraitées à partir d'un logiciel que nous avons développé. Après avoir qualifié certains paramètres de l'expérience (taille de spots, fréquences de modulation, …), nous avons réalisé une étude de vieillissement sur des dispositifs à base de P3HT:PC_{60}BM de 2 cm^2. Nous avons mis en évidence, à partir des cartographies LBIV, que la dégradation a tendance à se propager des bords vers le centre du dispositif ainsi qu'à partir de certains défauts. Nous avons ensuite présenté la comparaison des cartographies LBIC/LBIV. Malgré le développement récent du dispositif LBIC, les études préliminaires ont montré une nette différence entre les deux types de cartographie et par la même occasion, l'opportunité d'obtenir des informations complémentaires sur les défauts des dispositifs OPV.

Dans un troisième temps, nous avons abordé la qualification des matériaux pour les électrodes. Après avoir introduit le cahier des charges lié à l'impression jet d'encre, nous avons présenté la qualification de diverses encres métalliques à base de nanoparticules d'argent pour l'électrode non transparente. Deux encres ont finalement été sélectionnées. Elles permettent d'atteindre des performances similaires voire meilleures dans certains cas à celles obtenues avec des électrodes déposées par évaporation sous vide. Nous avons ensuite exposé la problématique liée à l'ITO pour l'électrode inférieure et les candidats possibles pour le remplacer. Nous avons présenté un bref état de l'art montrant les solutions applicables par impression et les problèmes couramment rencontrés. Nous avons ensuite qualifié trois encres différentes : deux à bases de nanofils d'argent et une à base de nanotubes de carbone dispersés dans du PEDOT:PSS. Seule une des encres à base de nanofils d'argent a été sélectionnée. Cette dernière a permis de réaliser des dispositifs sur verre et PET à

l'état de l'art en tant qu'électrode inférieure. Pour aller plus loin, nous avons déposé cette encre en tant qu'électrode supérieure et réalisé des dispositifs OPV semi-transparents possédant des performances photovoltaïques tout à fait satisfaisantes. Il est à noter que cette encre a permis, par la suite, de réaliser au sein du laboratoire des cellules tandem fonctionnelles atteignant des performances de plus de 9%.

Dans une dernière partie, nous avons abordé le côté esthétique des cellules OPV avec la notion de couleur. Nous avons exposé les différentes solutions envisagées dans le domaine du photovoltaïque afin de modifier la couleur puis les deux options retenues dans le cadre du projet PHASME : modifier la couche active et/ou ajouter un filtre. Nous avons présenté les différents paramètres standards permettant de quantifier et de comparer la couleur ainsi que le dispositif utilisé pour la caractériser : le spectrophotomètre par réflexion. Nous avons ensuite mis en œuvre le filtrage sur trois couches actives différentes à partir de pigments colorés adaptés. Malgré des pertes de l'ordre de 20 à 30% suivant les cas, on observe une variation perceptible de couleur. Nous avons fini par présenter le logiciel de colorimétrie développé au sein du laboratoire. Nous avons décrit la possibilité d'extraire les coordonnées colorimétriques à partir du spectre de réflexion brute et de les sauvegarder dans un format standard. En parallèle, le développement d'un module complémentaire de prévision de couleurs a permis de simuler la couleur de l'empilement (cellule à base de P3HT:PC_{60}BM +filtre : bleu patenté V) avec un certain succès.

Les perspectives sont nombreuses compte-tenu des différents axes empruntés durant la thèse, on peut cependant en citer quelques-unes :

- Concernant le LBIC/LBIV :

    - De nombreuses études restent à réaliser afin d'identifier la provenance des défauts observés. L'utilisation de laser monochromaté à différentes longueurs d'onde permettrait peut-être de classifier certains types de défaut.
    - La comparaison de cartographies LBIC/LBIV nécessite le développement d'un module complémentaire permettant de soustraire les deux cartographies d'une même zone après les avoir normalisées afin de faire ressortir les zones différentes entre les deux cartographies.
    - Un perfectionnement des dispositifs modèles présentant des défauts beaucoup plus contrôlés permettrait de réaliser une bibliothèque de défauts interprétables à l'aide de la comparaison des deux cartographies LBIC et LBIV.

- Concernant les matériaux pour les électrodes :

    - Le matériau de l'électrode supérieure n'est pas fondamentalement un problème en soi. Comme nous l'avons montré, les nanoparticules d'argent permettent d'atteindre des performances à l'état de l'art pour des cellules OPV. La difficulté est rencontrée lors de l'élaboration de modules. L'objectif à terme est d'utiliser le matériau à la fois pour les connectiques et l'électrode supérieure. L'adhérence des connectiques doit être irréprochable. Cependant, à l'heure actuelle, les films obtenus à partir d'encres à base de nanoparticules d'argent possèdent une adhérence assez faible sur substrat flexible. Des solutions palliatives existent déjà comme des couches intermédiaires (Cr-Au) mais non compatibles avec l'impression

et le concept « bas coût » de l'OPV. Il reste donc de nombreuses recherches à effectuer dans ce domaine.

- Nous avons montré que les nanofils permettent de réaliser des dispositifs fonctionnels avec des performances à l'état de l'art en tant que matériau de remplacement de l'ITO. Cependant, des améliorations peuvent être apportées afin de réduire les problèmes liés à la rugosité. On pourrait, par exemple, coupler différentes techniques : utiliser successivement un système de presse mécanique puis une couche de lissage afin de réduire drastiquement et contrôler la rugosité du film obtenu.

- Concernant la couleur :

  - Jusqu'à présent, nous nous sommes intéressés à la couleur des cellules à proprement parler. Cependant, l'agencement des cellules dans un module photovoltaïque engendre nécessairement des zones mortes. A l'heure actuelle, ces zones ne possèdent pas de couche d'argent réfléchissante et sont donc semi-transparentes. Leurs rendus visuels dépendent en partie de l'environnement dans lequel sera placé le module. Il est certain que dans nombre d'utilisations, l'évaluation de la couleur de ces zones mortes sera à prendre en compte dans le rendu visuel global du module.

ANNEXES

Rédigé par : R. GARUZ, le 07/01/15 Version : 2

ANNEXE 1 :
Procédure d'utilisation du LBIC
(Light Beam Induced Current)

1. Appareils utilisés :

- Laser Leukos SPUV 8-OEM : 200 nm < λ < 2400 nm
- Platine XY (Applied Scientific Instrumentation)
- Préamplificateur de courant/tension SR570 (Standford Research System)
- Hacheur optique (Standford Research System)
- Détection synchrone SR830 (Standford Research System)

2. Le LBIC :

Le dispositif LBIC est une méthode non destructive qui permet de relever le courant photogénéré en chaque point d'une cellule ou d'un module afin de réaliser une cartographie 2D en fonction de l'intensité du courant mesuré. Il est ainsi possible d'observer des zones produisant des courants de plus faible intensité et comprendre les phénomènes physiques limitant la performance globale du module.

3. Mise en route :

- Allumez tout d'abord le laser, la platine XY, le préamplificateur de courant/tension SR 570, le hacheur optique et enfin la détection synchrone SR 830.
- Le laser, le préamplificateur et la détection synchrone nécessite un temps de chauffe respectivement de : 30 min, 1 h, 30 min. Prévoyez donc de tout allumer 1 h avant d'effectuer la première cartographie.
- Vérifiez que la caméra est bien reliée à l'ordinateur. (Voir Figure 1 en annexe pour la mise au point)

4. Mise en place de l'échantillon et connections :

- Positionner la cellule ou le module sur le porte substrat adapté à sa taille puis fixer l'échantillon à l'aide de scotch. Placer ensuite le porte substrat sur la platine et vérifier bien qu'il ne bouge pas. A partir de ce moment jusqu'au retrait de l'échantillon, tout changement de positionnement doit s'effectuer à l'aide du joystick de la platine XY.
- Connecter la cellule ou le module au préamplificateur SR 570 à l'aide des pinces adéquates et d'un câble coaxial.

- Relier ensuite le SR 570 (Outpout) à la détection synchrone SR 830 (A/I) à l'aide d'un autre câble coaxial.
- Relier le hacheur optique à la détection synchrone s'il n'est pas déjà connecté. (sortie 'f' dans « reference mode » au niveau du hacheur vers 'ref in' en bas à droite sur la face avant de la détection synchrone).
- Fixer ensuite manuellement la fréquence du hacheur optique à la valeur souhaitée à l'aide du contrôleur.
- Focaliser si nécessaire le spot sur l'échantillon à l'aide des vis micrométriques situées de part et d'autre de l'objectif. (voir figure 2 en annexe)

5. Test préliminaire :

- Placer le spot laser sur un point de la cellule ou du module à l'aide du joystick et vérifier que vous observer un signal stable sur la détection synchrone. Si ce n'est pas le cas, changer la sensibilité de cette dernière et le gain du préamplificateur tout en vérifiant que vous ne faites saturer aucun des deux appareils.
- Noter les paramètres afin de les rentrer dans le logiciel avant de lancer la cartographie.

A la fin de cette partie, vous devez obtenir un signal stable au niveau de la détection synchrone lorsque vous êtes sur une zone active de la cellule ou du module.

6. Utilisation du logiciel :

- Le logiciel permettant d'utiliser le LBIC est le suivant : « Programme contrôle LBIC.exe ». Il se peut qu'il y ait un numéro en plus spécifiant la version. Dans tous les cas, prenez toujours la version la plus récente.
- Le logiciel se présente sous forme de 2 onglets :

    - Le premier permet de régler les paramètres d'entrée des instruments en charge de la cartographie et de la suivre en tant réel.
    - Le deuxième permet de visualiser la cartographie une fois terminée dans un format 2D plus grand ou en 3D (les Z étant l'intensité du photocourant généré).

- Voici les différentes tâches que vous pouvez réaliser à l'aide du premier onglet :

    - Se positionner en un point (X,Y)
    - Afficher la position actuelle

    Au niveau de la cartographie :

    - Modifier les paramètres de la détection synchrone et/ou du préamplificateur courant/tension : Si on coche « Modifications des paramètres », le sous programme gérant les paramètres d'entrée des deux appareils se lance et vous permet de les modifier à votre guise. (ATTENTION : toujours vérifier que la modification des paramètres ne fait pas saturer l'un des 2 appareils !!!) Par défaut, « Modifications des paramètres » est désactivé, ce qui veut dire que le logiciel envoie les paramètres par défaut aux instruments et ne conserve donc pas les paramètres qui étaient en cours d'utilisation !!!
    - Choisir le mode de balayage (voir annexe pour les détails).
    - Sélectionner le type de positionnement pour choisir le point d'origine de la cartographie : Si on sélectionne « Positionnement manuel », on se positionne au point souhaité uniquement à l'aide de sa vue. Si on décoche « Positionnement manuel », le sous-programme de la caméra se lancera lors de l'exécution du

programme principal et vous permettra de choisir votre point d'origine de manière plus précise. Par défaut, « Positionnement manuel » est désactivé.

- Régler le pas suivant chacun des 2 axes (ATTENTION : sélectionnez toujours un pas inférieur à la distance ''point d'arrivée – point de départ'').
- Choisir un point d'arrivée (ATTENTION : sélectionnez toujours un point d'arrivée supérieur au point de départ et de telle sorte que la distance ''point d'arrivée – point de départ'' soit un multiple du pas sélectionné sur cet axe).Lorsque vous ne respectez pas ces conditions, un message d'erreur vous est transmis par l'intermédiaire des variables « infos sur X » et « infos sur Y ».
- Repositionner ou non la platine à son point d'origine après cartographie.
- Sélectionner le répertoire de sauvegarde ainsi que les noms des fichiers créés à l'issue de la cartographie.
- Suivre la cartographie en tant réel.

7. Les fichiers en sortie :

- Le programme crée 5 fichiers différents en sortie avec le formatage suivant :

  - « Courant I_heure_date.txt » : stocke le courant photogénéré sous forme d'une seule colonne.
  - « Paramètres balayage_heure_date .txt » : stocke les paramètres nécessaires à la reconstruction de l'image pour le logiciel d'affichage « Cartographie LBIC.exe ».
  - « infos cartographies_heure date.txt» : stocke les paramètres de la cartographie afin que l'utilisateur puisse les exploiter par la suite.
  - « Abscisses X_heure_date.txt » : stocke les abscisses X de chaque point où a été effectuée une mesure. Ce fichier est utilisé pour reconstruire l'image lorsque l'on veut qu'elle soit compatible avec Gwyddion.
  - « Ordonnées Y_heure_date.txt » : stocke les ordonnées X de chaque point où a été effectuée une mesure. Ce fichier est utilisé pour reconstruire l'image lorsque l'on veut qu'elle soit compatible avec Gwyddion.

Exemple :

Cartographie réalisée le	**Fichiers en sortie**
07/03/2014 et dont le début a débuté 16h27	Courant I_16h27_07_03_2014
	Paramètres balayage_16h27_07_03_2014
	infos cartographie_16h27_07_03_2014
	Abscisses X_16h27_07_03_2014
	Ordonnées Y_16h27_07_03_2014

Informations contenues par le fichier « Paramètres balayage _16h27_07_03_2014.txt » :

601
601
0
60000
0
60000
100
100
0

Ces nombres correspondent en fait à des paramètres bien précis qui sont dans l'ordre : Nombre de lignes suivant Y, Nombre de colonnes suivant X, X min, X max, Y min, Y max, Pas suivant X, Pas suivant Y, Mode de balayage : 0 pour balayage horizontal et 1 pour balayage vertical.

Informations contenues par le fichier « infos cartographie_16h27_07_03_2014.txt » :

Nombre de lignes suivant Y : 601
Nombre de colonnes suivant X : 601
X min : 0
X max : 60000
Y min : 0
Y max : 60000
Pas suivant X : 100
Pas suivant Y : 100
Mode de balayage : Balayage horizontal
Temps pour réaliser la cartographie : 56 h 48 min 43 s
Rgain (préampli) : 20000 Ohms

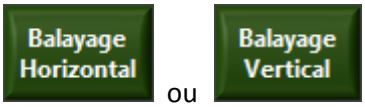
Ce fichier contient les mêmes paramètres que le fichier « paramètres balayage » mais de manière plus explicite pour l'utilisateur et comporte deux informations complémentaires qui sont le temps qu'a duré la cartographie ainsi que la résistance de gain choisie pour le préamplificateur.

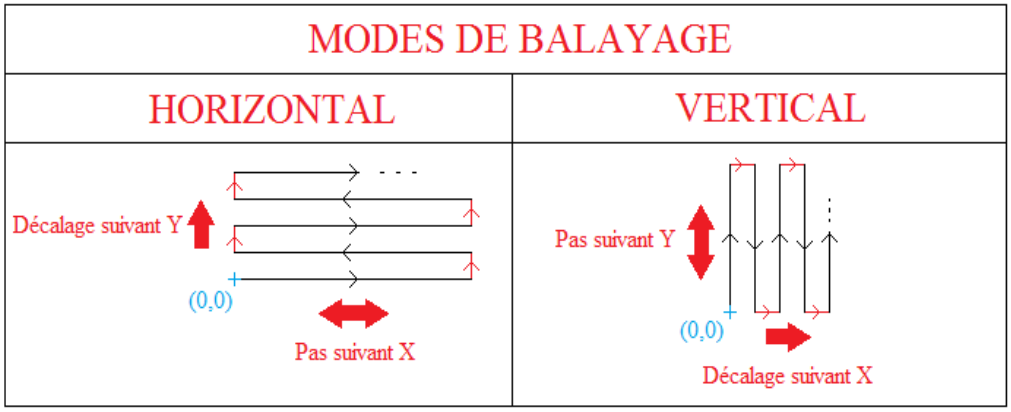
8. <u>Réaliser une cartographie LBIC :</u>

- Ouvrir le programme « Programme contrôle LBIC.exe ».
- Activer le bouton « modifications des paramètres » de la détection synchrone et/ou du préamplificateur afin de rentrer vos paramètres :



- Choisisser un mode de balayage en activant le bouton correspondant :

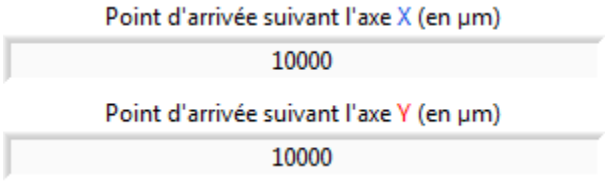




- Rentrer les pas suivant X et Y (en µm) à droite du bouton « mode de balayage » que vous avez sélectionné. (Intervalle : 50 µm à 10 000 µm)
- Choisisser le mode de positionnement pour sélectionner le point de départ de votre cartographie :

  - « Positionnement manuel » (à effectuer avant de lancer l'exécution du programme) : Positionnez vous à vue au point souhaité avec le joystick, puis appuyez sur le bouton « zéro » juste au dessus du joystick. Le point que vous avez sélectionné est devenu l'origine de la platine XY. (ATTENTION : Ne jamais oublier d'appuyer sur zéro !!!).
  - « Positionnement avec la caméra » (à effectuer pendant l'exécution du programme) : Si vous n'appuyez pas sur « Positionnement manuel », vous accéderez lors du lancement du programme à la fenêtre d'acquisition de la caméra. Positionnez vous à vue au point souhaité avec le joystick, puis appuyer sur le bouton « zéro » juste au dessus du joystick. Le point que vous avez sélectionné est devenu l'origine de la platine XY. (ATTENTION : Ne jamais oublier d'appuyer sur zéro !!!).

- Rentrer les coordonnées X et Y du point d'arrivée (ATTENTION : sélectionner toujours un point d'arrivée supérieur au point de départ et de telle sorte que la distance ''point d'arrivée – point de départ'' soit un multiple du pas sélectionné sur cet axe) :



- Choisisser le répertoire de sauvegarde et renommer les fichiers de sortie si besoin.
- Lancer ensuite l'exécution en appuyant sur  en haut à gauche dans la barre des taches.
- Suivre ensuite les instructions pour régler les paramètres de la détection synchrone et/ou du préamplificateur. Puis, choisissez le point d'origine de la cartographie si vous avez choisi le « positionnement avec la caméra ». Si la procédure est respectée, la cartographie va se lancer sinon vous recevrez un message d'erreur.

<u>Les différentes étapes d'exécution du programme :</u>

- Après avoir appuyé sur  :

- Si vous n'avez pas coché préalablement « Positionnement manuel », la fenêtre d'acquisition de la caméra s'affiche. La platine va se mettre en mouvement afin de déterminer le point (X, Y) central de la platine. (Pour cela, elle va aller en butée dans les 4 directions et se positionner à la moitié du trajet effectué suivant chacun des axes et fixer ce point comme son origine). Vous avez ensuite la main avec le joystick afin de vous positionner et de sélectionner le point de départ de la cartographie. Le point de départ sera fixé ensuite comme l'origine de la platine XY.
- Si vous avez coché préalablement « modifications des paramètres » de la détection synchrone et/ou du préamplificateur, une fenêtre s'affiche afin de vous inviter à modifier les paramètres de ces deux appareils. Après avoir validé les paramètres, vous pourrez remarquer qu'il n'y a que les paramètres du préamplificateur qui auront été modifiés. Les nouveaux paramètres de la détection synchrone ne seront appliqués qu'après le contrôle des paramètres de balayage de la platine XY. Si un problème survient lors de ce contrôle, les nouveaux paramètres de la SR830 ne seront pas appliqués et la cartographie n'aura pas lieu.
- Le programme contrôle ensuite que le trajet max parcouru suivant chacun des axes ne nous fait pas arriver en butée. Si ce contrôle est réussi, les nouveaux paramètres de la détection synchrone sont appliqués et la cartographie débute.

- Vous pouvez à ce moment là en restant sur l'onglet « paramètres palatine XY » :

    * Suivre le trajet effectué par la platine XY en temps réel
    * Voir la cartographie se construire en temps réel
    * Voir la durée d'acquisition de la cartographie

- Une fois la cartographie terminée, le « timer » s'arrête, la platine reste à la position actuelle ou revient au point d'origine de la cartographie suivant le choix sélectionné dans « options possibles après balayages ».
- L'onglet « Cartographie finale du courant » s'affiche et vous permet de visualiser la cartographie 2D/3D obtenue.

9. <u>Affichage et post traitement des cartographies obtenues :</u>

(Cette partie sera sûrement amenée à évoluer suivant la demande des utilisateurs.)

Le programme en charge de l'affichage est le suivant : « Affichage et post traitement carto LBIC_V.exe». Il vous permet d'accéder à quatre possibilités lorsque vous le lancez : l'affichage de la cartographie, le post traitement de la cartographie, la mesure de surface active et accéder au logiciel Gwyddion.

Comment l'utiliser ?

- Lorsque que vous ouvrez le programme, celui-ci se lance automatiquement et attend vos choix
- Allez chercher le fichier « paramètres balayage » de la cartographie qui vous intéresse
- Cochez la case cartographie LBIC ou cartographie LBIV suivant le type de cartographie
- Sélectionnez l'action que vous désirez réaliser en cliquant sur la case qui vous intéresse

- Affichage d'une cartographie :

En appuyant sur :



Vous accédez à la partie du programme en charge de l'affichage. Elle vous permet de retracer n'importe quelle cartographie 2D/3D réaliser avec le LBIC/V et d'afficher les paramètres stockés dans « infos cartographie.txt ». Vous pouvez aussi créer un fichier compatible Gwyddion ou exporter les données vers Excel.

Comment l'utiliser ?

- Nommez le fichier de sortie compatible Gwyddion si vous cochez le bouton « Créer un fichier compatible Gwyddion »
- Cochez le bouton d'exportation des données vers Excel si besoin
- Affichez la cartographie en appuyant sur :
-



Une fois l'affichage effectué, vous pouvez revenir au programme appelant en appuyant sur :



- Post traitement des cartographies obtenues :

En appuyant sur :



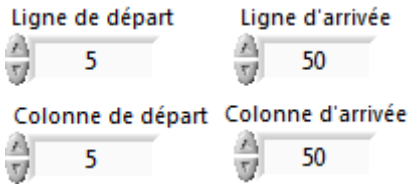
Vous accédez à la partie du programme en charge du post traitement. Elle vous permet de recouper et/ou d'enlever les pics (au dessus d'un certain seuil) de n'importe quelle cartographie 2D/3D réalisée avec le LBIC/V. Vous pouvez aussi créer un fichier compatible Gwyddion ou exporter les données vers Excel de la cartographie retraitée. Une option supplémentaire est possible dans l'onglet : « Extraire un profil de la cartographie brute» afin d'obtenir un profil donné suivant X ou Y.

Comment l'utiliser ?

Lorsque le programme se lance, la cartographie sélectionnée par l'utilisateur s'affiche dans le graphe « Cartographie brute sans échelle ». L'utilisateur peut ainsi **relever** les numéros de lignes et de colonnes pour recouper la cartographie ou pour faire une extraction de profil. Ensuite, ce dernier rentre les paramètres nécessaires suivant le retraitement. (Voir les différents cas ci-dessous)

Pour recouper une cartographie :

- Cochez le bouton « Réduire la zone observée en X et en Y »
- Rentrez ensuite les numéros de ligne et de colonnes pour effectuer la recoupe :



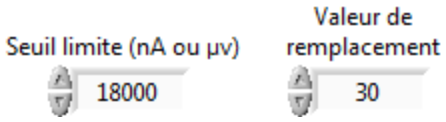
- Si vous cochez le bouton « Créer un fichier compatible Gwyddion », un fichier sera automatiquement créé dans le même répertoire de sauvegarde que la cartographie actuelle sous le nom « Coordonnées combinées X Y I (ou X Y V) retraitées.txt »
- Lancez le retraitement sélectionné en appuyant sur :



- Vous pouvez suivre l'état d'avancement du traitement en bas à droite montrant le nombre de points traités sur le nombre de points de la zone sélectionnée.
- Une fois le retraitement terminé, la zone sélectionnée s'affiche sur le graphe de droite.

Pour supprimer des pics d'une cartographie :

- Cochez le bouton « Enlever les pics pour augmenter le contraste»
- Rentrez ensuite le seuil d'intensité max accepté et la valeur de remplacement des points qui auront une intensité supérieure ou égale au seuil :
-



- Si vous cochez le bouton « Créer un fichier compatible Gwyddion », un fichier sera automatiquement créé dans le même répertoire de sauvegarde que la cartographie actuelle sous le nom « Coordonnées combinées X Y I (ou X Y V) retraitées.txt »
- Lancez le retraitement sélectionné en appuyant sur :



- Comme pour le retraitement précédent, on peut suivre l'avancé de ce dernier et la cartographie résultant s'affiche dans le graphe de droite

Remarque : Les deux traitements précédents peuvent être réalisés en même temps en choisissant : « Effectuer les deux traitements simultanément» et remplissant les paramètres nécessaires présentés précédemment.

Pour réaliser l'extraction d'un profil :

- Allez sur l'onglet : « Extraire un profil de la cartographie brute»
- Cochez le bouton « Extraire un profil»
- Cochez le bouton « Suivant Y (lignes) » ou « Suivant X (colonnes) » suivant le type de profil que vous désirez
- Rentrez le numéro de la ligne ou de la colonne où vous souhaitez extraire le profil
- Cochez le bouton « Exporter le profil sous Excel » si vous désirez afficher les données du profil sous Excel
- Lancez l'extraction du profil en appuyant sur



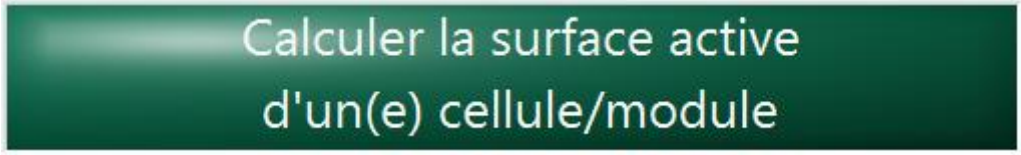
Une fois le traitement souhaité effectué, vous pouvez revenir au programme principal en appuyant sur :



Remarque : Vous ne pouvez pas enchaîner les traitements les uns après les autres sans revenir sur le programme principal.

- Calcul la surface active d'un(e) cellule/module :

En appuyant sur :

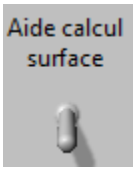


Vous accédez à la partie du programme en charge du calcul de la surface active de votre dispositif. Il vous permet de déterminer avec précision la surface active de la zone qui vous intéresse en cm².

Comment l'utiliser ?

Lorsque le programme se lance, la cartographie sélectionnée par l'utilisateur s'affiche :

- Sélectionnez la zone qui vous intéresse avec les curseurs.
- Validez après avoir régler les curseurs.
- Fixez la valeur de seuil avec la glissière. La valeur de seuil s'affiche en temps réel à droite de la glissière.
- Si vous désirez avoir des informations sur comment est calculée la surface active, activez le levier suivant (en haut à gauche) et la formule apparaîtra avec les paramètres que vous avez sélectionnés.



- Validez votre choix après avoir fixer la valeur de seuil.
- Le calcul de la surface a lieu et le résultat s'affiche avec la cartographie avant et après seuillage, ce qui permet de donner une idée visuelle de l'impact de la valeur de seuil que vous avez sélectionné sur la cartographie initiale.

Une fois le traitement souhaité effectué, vous pouvez revenir au programme principal en appuyant sur :



Conclusion : Si vous avez des problèmes, des commentaires ou des idées pour perfectionner le fonctionnement du LBIC/LBIV, **N'hésitez pas à faire remonter l'information !!!**

10. Personnes à contacter en cas de problèmes :

- Richard Garuz (doctorant XLIM, fixe : 6823)
- Thierry Trigaud (permanent, fixe : 6743)
- Johann Bouclé (permanent, fixe : 6762)

11. Compléments :

Figure 1 :

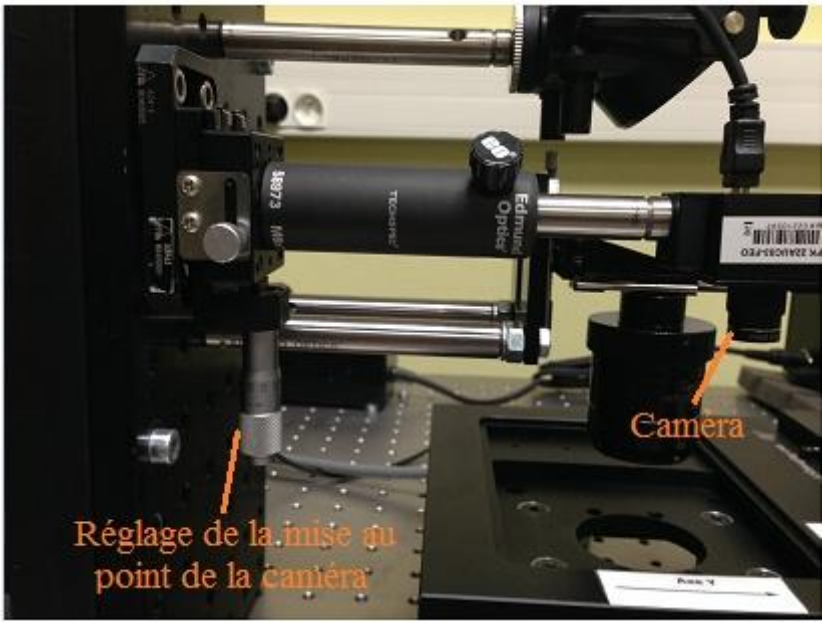
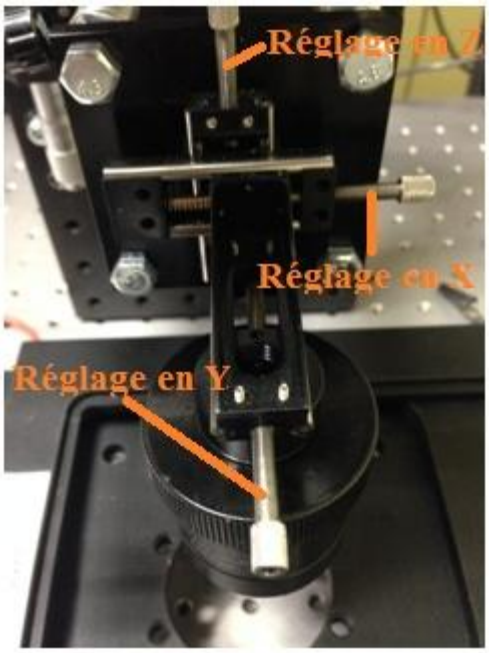


Figure 2 :



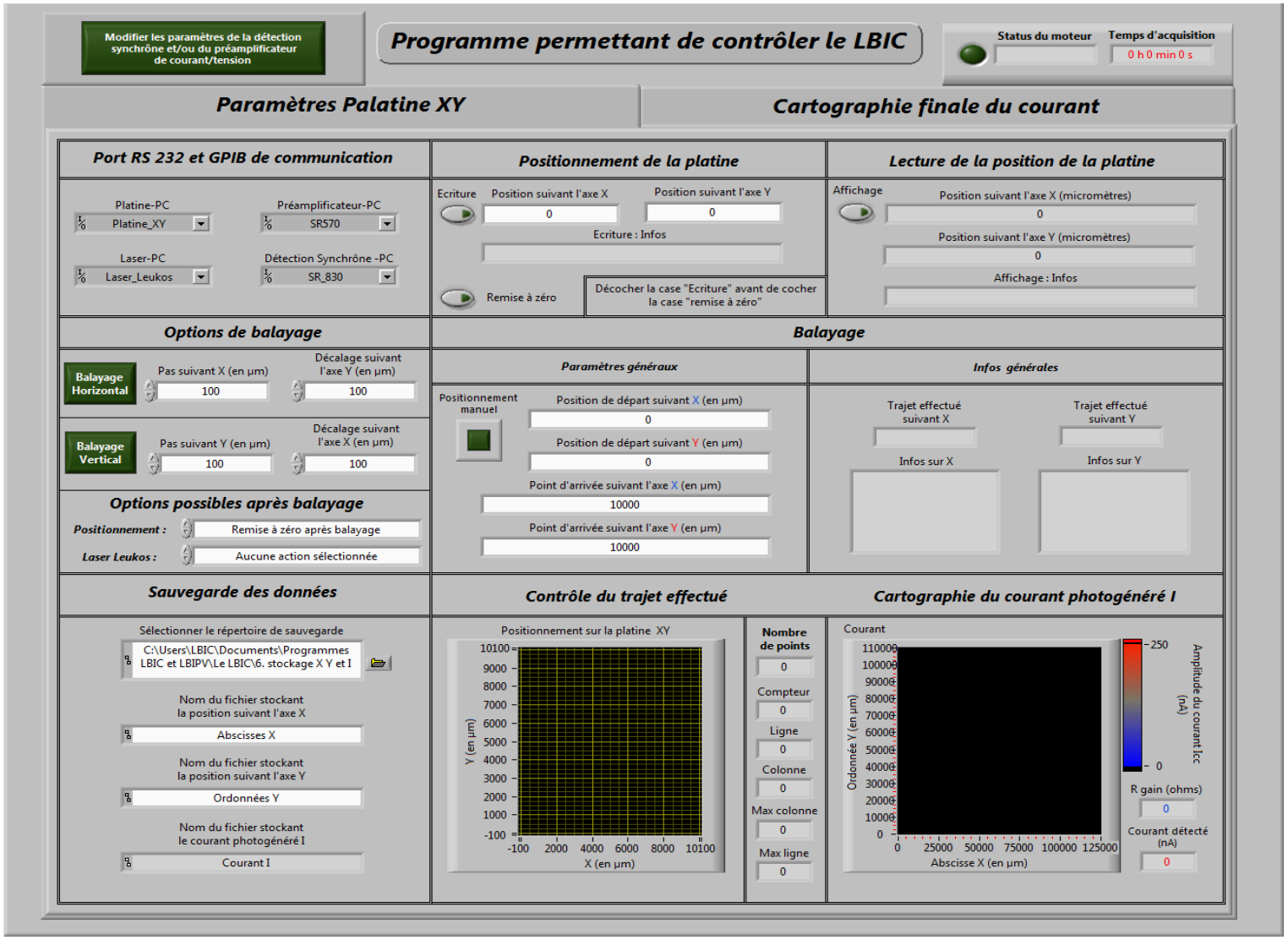


Figure 3 : Interface utilisateur du programme permettant de réaliser une cartographie LBIC (l'interface utilisateur pour le programme du LBIV est très similaire)

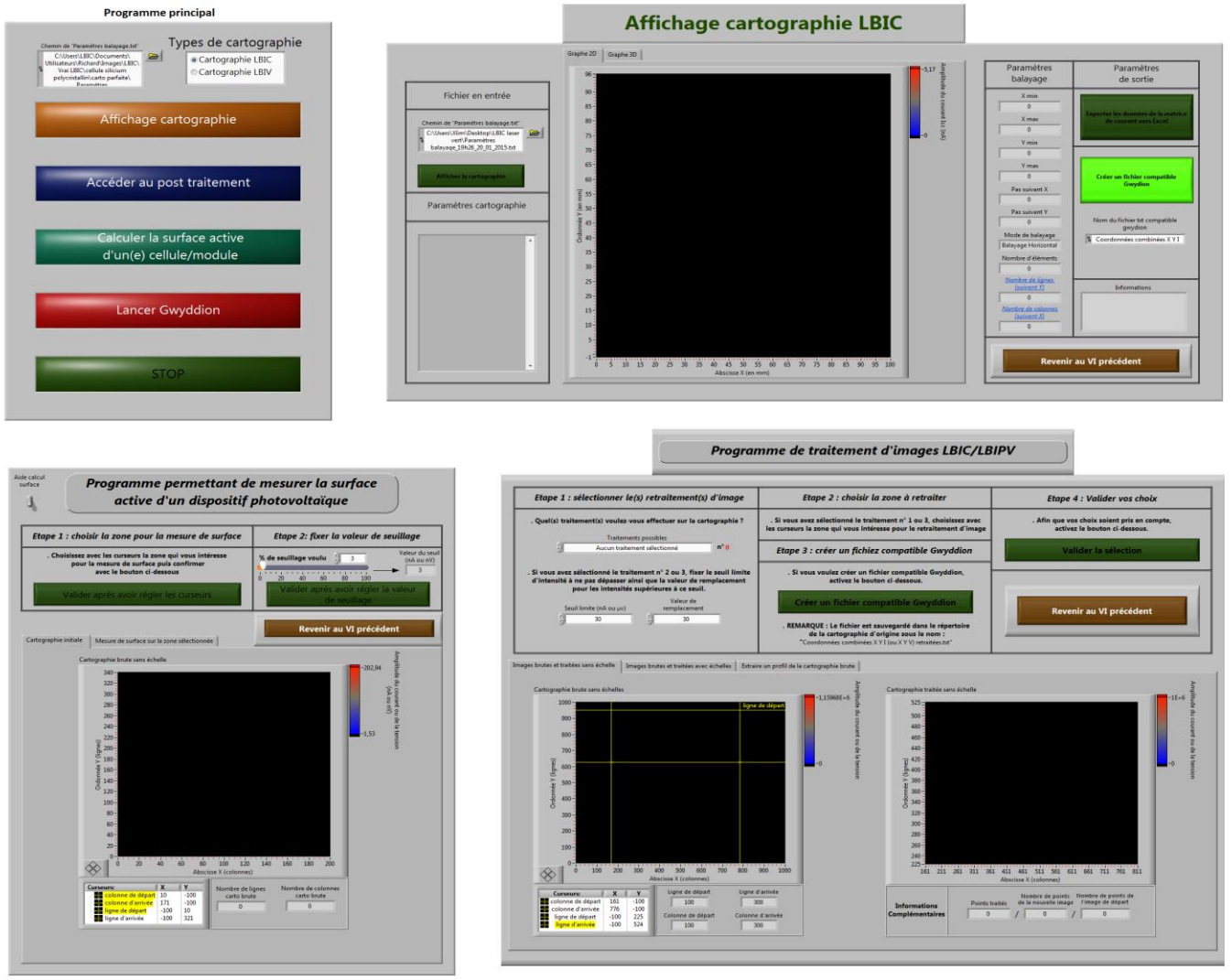


Figure 4 : Interface utilisateur du programme permettant d'effectuer le post traitement sur les cartographies LBIC/LBIV

ANNEXE 2 :
Protocole d'élaboration des cellules rectangulaires de surface active de 2 cm²

1. Préparation de solution de la couche active avec rapport massique de (1 :0,8) :

Le solvant utilisé pour préparer la couche active est de l'ODCB :

- Pesez 60 mg de P3HT dans un flacon vide puis complétez avec 1 ml de solvant. Mettez un agitateur magnétique dans la solution pour bien solubiliser le matériau.
- Pesez 48 mg de PCBM dans un autre flacon puis complétez avec 1 ml de solvant par-dessus.

Les deux solutions ainsi préparées sont mises séparément sous agitation thermique à 70°C pendant une demi-heure. On mélange ensuite les deux solutions dans un seul flacon. Celui-ci est placé sous agitation thermique à 70°C dans un premier temps (30 min) puis à 50°C dans un deuxième temps. La solution de la couche active est laissée sous agitation thermique (50°C) sur plaque chauffante jusqu'au dépôt.

Toutes ces étapes sont réalisées dans la boite à gants.

2. Préparation des substrats :

Un substrat d'ITO de 25×25 mm est placé sur le dessin du design rectangulaire (voir la figure ci-dessous) afin de dessiner la géométrie voulue pour la cellule. On applique ensuite la résine seulement sur les zones à protéger (zone jaune sur le schéma ci-dessous). La résine doit sécher pendant une heure. Enlever le surplus avec un scalpel pour bien ajuster la géométrie.

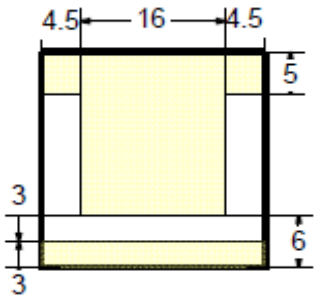


Figure 1 : Design de l'électrode d'ITO

3. Gravure des substrats :

Chauffez l'acide chlorhydrique dilué à 40% sur une plaque chauffante à 90°C sous la hotte. Une fois que l'acide est chaud, mettez une quantité de ce dernier dans une boite de pétrie et plongez-y 2 à 3 substrats d'ITO pendant 6min. Ensuite sortez les et rincez les à l'eau distillée. Vérifiez l'isolation électrique entre les différentes zones de l'échantillon avec un ohmmètre. En présence de court-

circuit, replacez les dans l'acide 1 min de plus, sinon passez à l'étape de nettoyage qui se fait dans l'ordre suivant :

- Un bain contenant un détergent (le plus souvent celui du nettoyage de la verrerie) aux ultrasons pendant 20min. Ensuite avec un chiffon imbibé du même détergent, nettoyez la surface des substrats et enlevez toute trace de résine.
- Trois bains successifs d'acétone, d'éthanol et d'isopropanol sous ultrasons pendant 15min chacun.
- Avant le dépôt de la bande d'or, les substrats doivent être nettoyés avec un flux d'azote et placés à l'UV ozone pour 15 min.

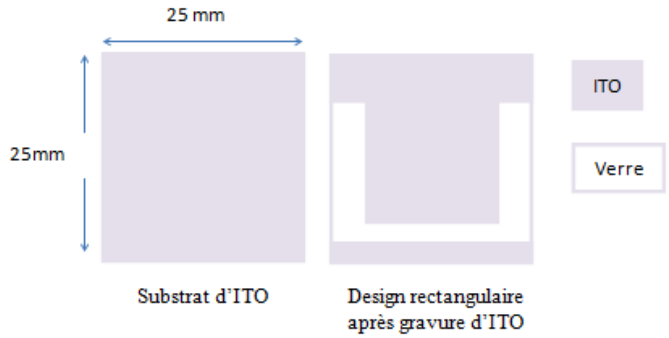


Figure 2 : Gravure de l'électrode d'ITO

4. <u>Dépôt de la bande d'or (report de contact) :</u>

Retirez le substrat nettoyé et placez-le dans le support qui contient le masque adapté pour l'évaporation de l'or. Placez l'ensemble ensuite dans l'évaporateur à deux creusets. On cherche à déposer une épaisseur d'or de l'ordre de 60nm. Une balance à quartz est placée dans l'enceinte de l'évaporateur et calibrée pour que le contrôleur affiche 600 lorsqu'une épaisseur de 50 nm est atteinte. En faisant une règle de trois on obtient la valeur que doit afficher le contrôleur pour un dépôt de 60 nm : soit 720.

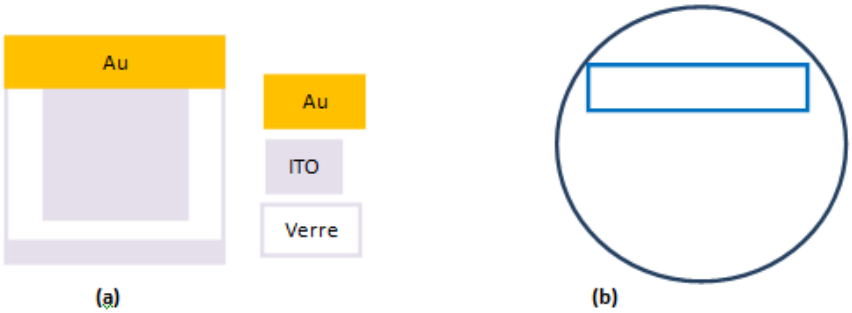


Figure 3 : ***(a)*** *Schéma de dépôt de la bande d'or d'une épaisseur de 60 nm sur substrat gravé d'ITO*

(b) *Masque pour dépôt de la bande d'or*

5. Dépôt de Zn0 comme ETL :

Après l'évaporation de la bande d'or, nettoyez délicatement l'échantillon avec un flux d'azote pour enlever les poussières qui peuvent se trouver sur la surface du substrat. On effectue un nouveau traitement UV ozone pendant 10 min afin d'améliorer la mouillabilité du substrat.

On dépose à la tournette une couche de ZnO de 25 nm d'épaisseur à partir d'une solution de Zn0 nanoparticules commerciales. Le dépôt s'effectue en deux étapes. La première étape lente permet d'étaler la solution sur tout le substrat sans perdre trop de solution et la deuxième étape plus rapide permet d'affiner la couche sur tout le substrat. La couche de 25 nm (mesurée par profilométrie) est obtenue avec les paramètres suivants :

1ère étape : Vitesse : 800 rpm.s^{-1}, Temps : 7s, Accélération : 700 rpm.s^{-2}

2ème étape : Vitesse : 2000 rpm.s^{-1}, Temps : 40s, Accélération : 700 rpm s^{-2}

Avec un coton-tige plat, nettoyez les reprises de contact anode et cathode.

Ensuite, on fait un recuit à une température de 130°C pendant 10 min sous la hotte. Après le recuit, on fait un nouveau traitement d'UV Ozone pendant 10 min afin d'améliorer la mouillabilité du ZnO pour le dépôt de la couche active.

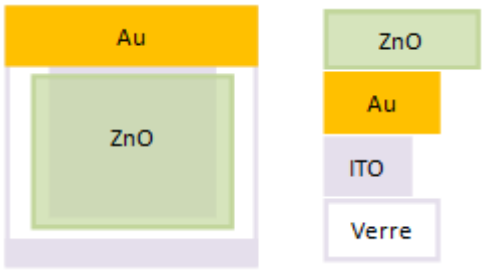


Figure 4 : Schéma de dépôt du ZnO nanoparticules

6. Dépôt de la couche active P3HT :PCBM (1 :0,8) :

L'échantillon est ensuite transféré dans la boite à gants pour dépôt de la couche active. Juste avant le dépôt, la solution est filtrée dans la boite à gant avec un filtre (diamètre des pores ≈2 µm). La couche active de P3HT:PCBM est déposée à la tournette en boite à gants en deux étapes avec les paramètres suivants :

1ère étape : Vitesse : 500 rpm.s^{-1}, temps : 6s, Accélération : 700rpm.s^{-2}

2ème étape : Vitesse : 800 rpm.s^{-1}, temps : 50s, Accélération : 700rpm.s^{-2}

L'épaisseur de la couche active obtenue est d'environ 220 nm. (Mesure effectuée par profilomètre mécanique DEKTAK)

Le film obtenu est laissé dans une boite de pétrie ouverte, pendant 3min pour permettre l'évaporation du solvant. La couleur du film passe de l'orange vers le violet foncé. L'échantillon est mis ensuite sur plaque chauffante à 50°C pendant 15 min afin de sécher la couche active.

7. Dépôt du PEDOT:PSS comme HTL :

Avant de le déposer, le PEDOT:PSS est placé sous ultrasons pendant 30 min puis filtré sous la hotte à l'aide d'un filtre (diamètre des pores ≈ 0,45 µm) pour éliminer les gros agrégats présents dans la solution juste. Le PEDOT:PSS est déposé à la tournette sous la hotte en deux étapes avec les paramètres suivants :

$1^{ère}$ étape : Vitesse : 2000 rpm.s^{-1}, Temps : 10s, Accélération : 3000rpm.s^{-2}

$2^{ème}$ étape : Vitesse : 4000 rpm.s^{-1}, Temps : 40s, Accélération : 3000rpm.s^{-2}

L'échantillon est ensuite laissé sous la hotte pendant 10 min pour laisser le temps à la couche de PEDOT:PSS de sécher. Avec un scalpel, on enlève le surplus des couches de P3HT:PCBM et de PEDOT:PSS sur les zones dédiées aux dépôts de l'anode en argent. (Voir *figure 5* ci-dessous).

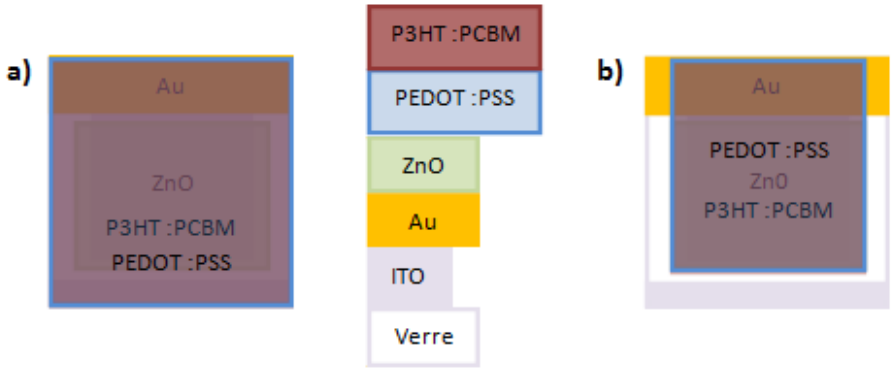


Figure 5 : ***(a)*** *Dépôt des couches de PEDOT:PSS et de P3HT:PCBM,* ***(b)*** *Gravure de ces couches*

8. Dépôt de l'anode en argent :

- Cas du design encapsulant :

La dernière étape consiste à déposer l'anode en argent. L'évaporation par effet Joule du métal est réalisée à travers un masque qui encapsule toute la cellule, sous un vide de 10^{-6} mbar. La couche d'argent obtenue a une épaisseur qui varie de 80 à 100 nm dans l'évaporateur à un creuset.

Après l'évaporation, on place la cellule directement en boite à gants pour un recuit thermique à 110°C pendant 30min. On vient ensuite avec un scalpel enlever le PEDOT:PSS et la couche active au niveau de la reprise de contact en or et entre la bande d'or et l'anode en Ag afin d'éviter tout court-circuit et bien délimiter la surface active de la cellule.

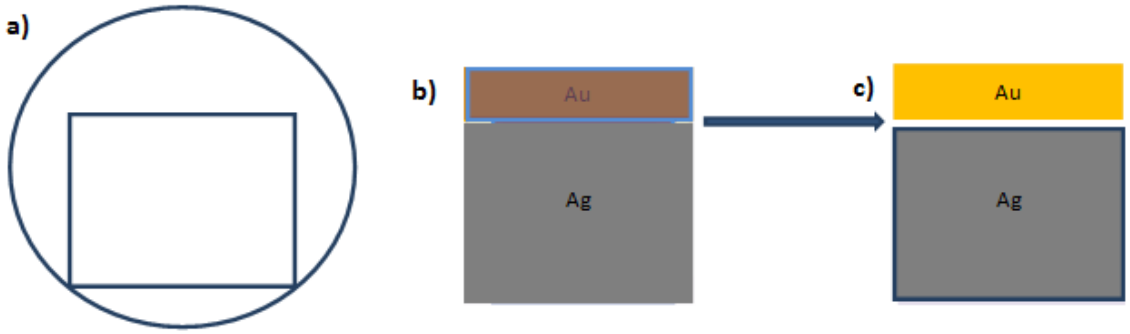


Figure 6 : ***(a)*** *Masque pour le dépôt d'Ag,* ***(b)*** *Dépôt de l'anode en argent,* ***(c)*** *Gravure du PEDOT:PSS et du P3HT:PCBM*

- Cas du design non encapsulant :

On dépose toutes les couches de la même façon. Il n'y a que deux paramètres qui changent :

- La gravure des couches de P3HT:PCBM et de PEDOT:PSS :

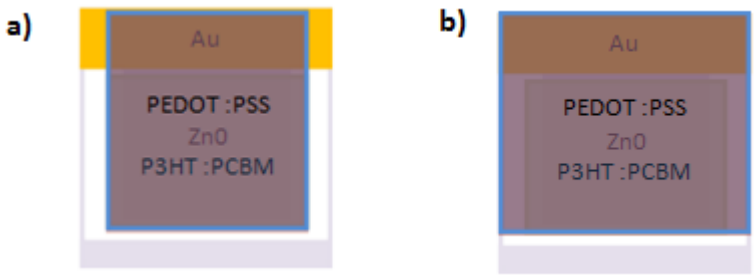


Figure 6 : ***(a)*** *Gravure dans le cas du design encapsulant,*
(b) *Gravure dans le cas du design non encapsulant*

- Le masque de l'anode en argent :

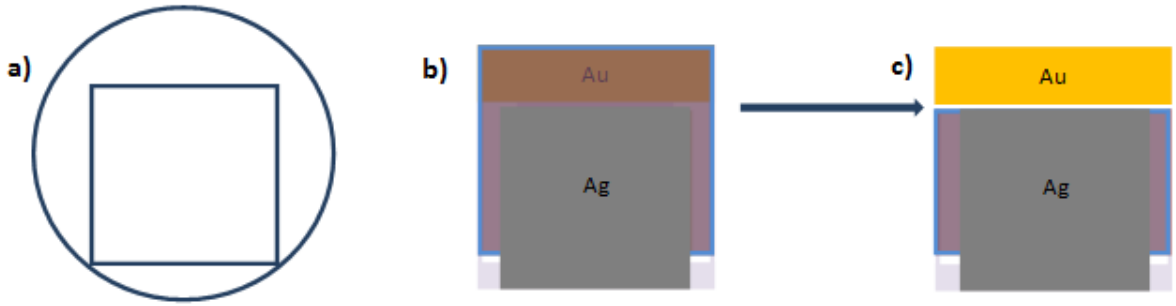


Figure 7: ***(a)*** *Masque pour le dépôt d'Ag,* ***(b)*** *Dépôt de l'anode en argent,* ***(c)*** *Gravure du PEDOT:PSS et du P3HT:PCBM pour le design non encapsulant*

ANNEXE 3 :

Cartographies LBIC/LBIV complémentaires et courbes I(V) locales

1. Cartographies sur des dispositifs inorganiques :

   a. Cartographie LBIV sur un module en CIGS :

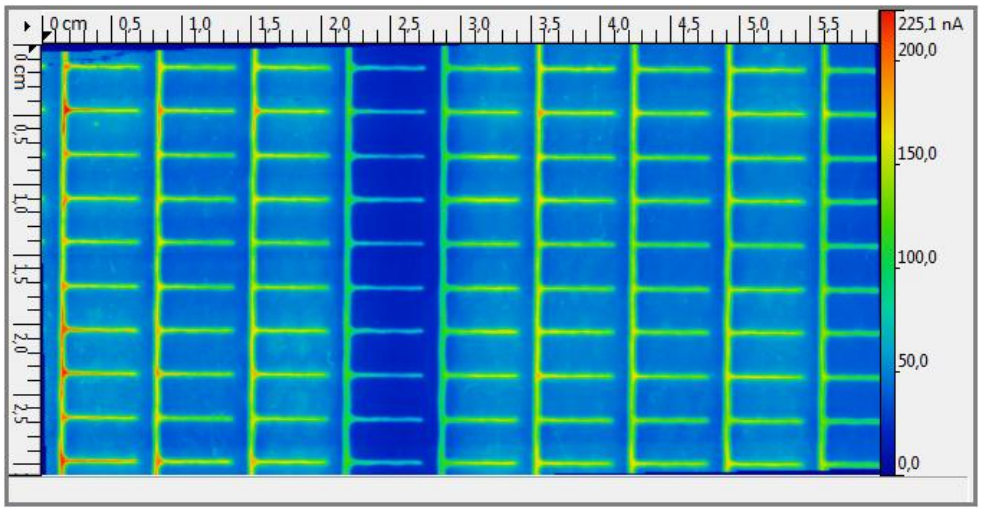


Figure 1 : Cartographie LBIC d'une portion d'un module CIGS

   b. Cartographie LBIC/LBIV sur un module en silicium polycristallin :

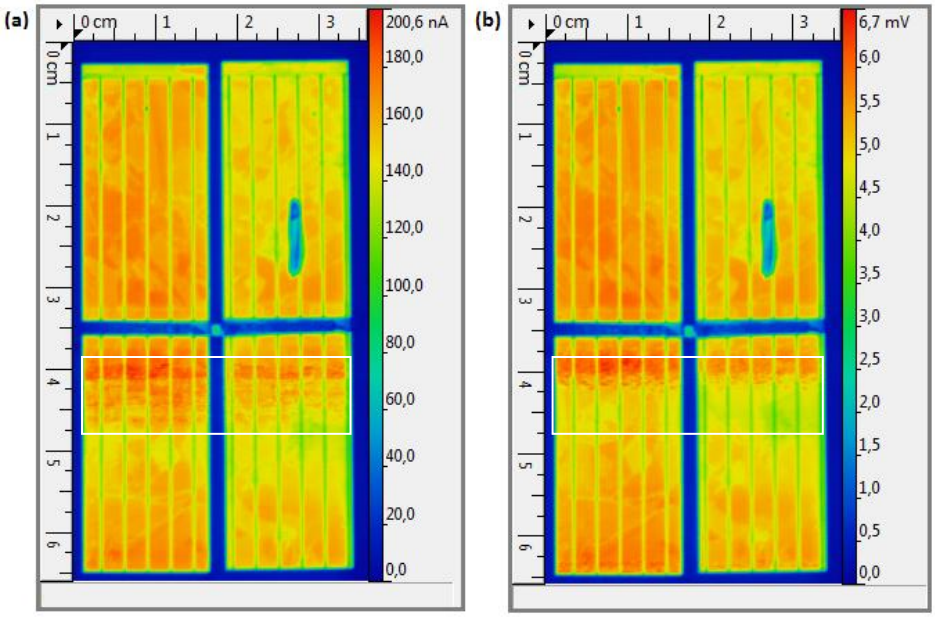


*Figure 2 : Cartographie LBIC **(a)** et LBIV **(b)** d'un module polycristallin composé de quatre cellules*

On constate que les cartographies LBIC et LBIV sont très semblables du point de vue de l'homogénéité de l'intensité contrairement aux dispositifs OPV comme on a pu le voir. On constate cependant de légères variations au niveau de l'intensité dans la zone encadrée.

2. Cartographies de défauts sur des dispositifs organiques :

2.1. Exemple de défauts d'épaisseur de PEDOT:PSS sur un module :

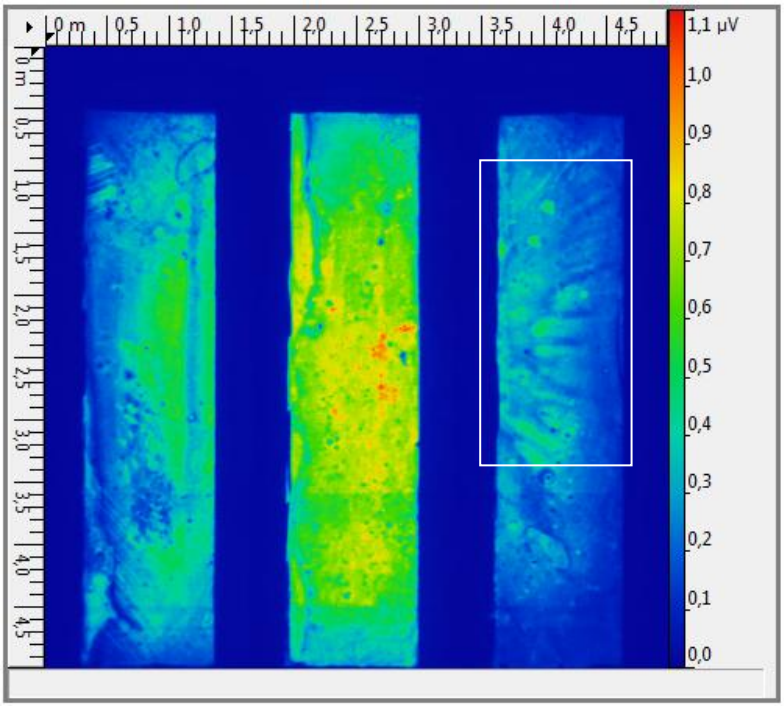


Figure 3 : Cartographie LBIV d'un module OPV

Le module étudié ci-dessus est composé de la structure suivante : PET/ITO/ZnO nanoparticules/ P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag. Seule la couche de PEDOT:PSS a été déposée à la tournette. Comme on peut le constater les paramètres de dépôts ne devaient pas être optimisés et les effets de la force centrifuge ont produit des différences d'épaisseur au sein de la couche d'interface. Ce phénomène est nettement visible sur la cellule de droite (cadre blanc).

2.2. Problème d'activation de cellules au sein d'un module :

Nous avons effectué des campagnes de caractérisation sur des modules non encapsulés possédant la même structure que dans le paragraphe précédent (2.1). Après leurs fabrications, on effectuait les mesures I(V) sur les modules puis on les stockait dans le noir en boite à gant pendant trois jours. On réalisait ensuite les cartographies LBIC/LBIV avant de les replacer en boite à gants. Certains modules ont présenté des cartographies LBIC/V particulières où une voire deux cellules ne produisaient aucune photogénération aussi bien par LBIC que par LBIV. En plaçant ensuite ces modules pendant 5 min sous illumination, puis en relançant les cartographies LBIC/LBIV, nous nous sommes aperçus que les cellules précédemment inactives fonctionnaient de nouveau et apparaissaient sur les deux types de cartographie. Après quelques recherches, nous pensons que ce phénomène proviendrait d'un problème d'activation de la couche d'interface de ZnO qui a besoin de rester sous illumination un certain temps après une longue période de stockage dans l'obscurité avant de retrouver toutes ces

propriétés de transport de charges. La *figure 4* présente un exemple de problème d'activation que nous avons rencontré :

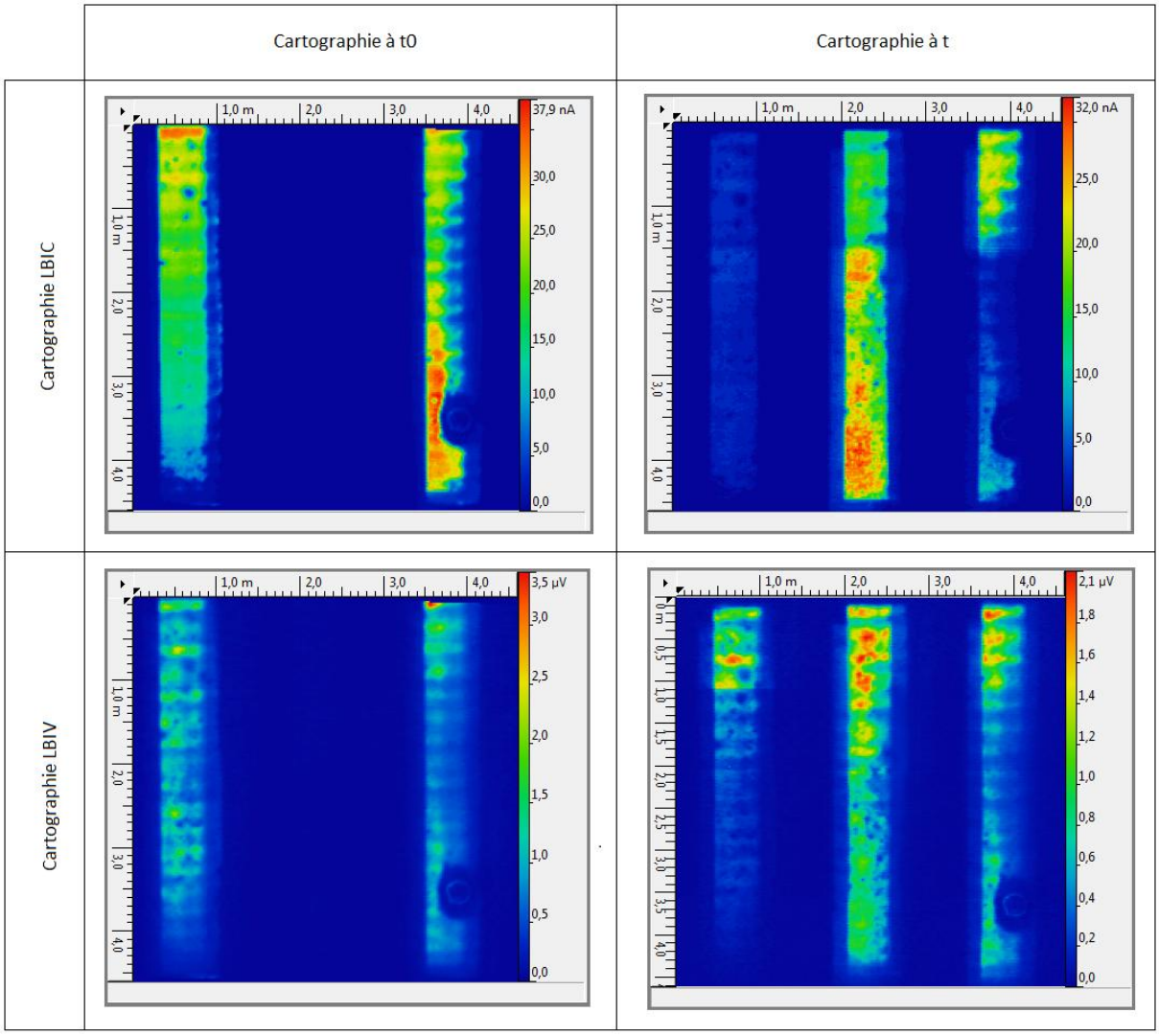


Figure 4 : Cartographie LBIC/LBIV d'un module présentant un problème d'activation

Comme on peut le constater la cellule centrale du module ne produit aucune photogénération à t_0 tandis qu'après illumination cette même cellule produit une photogénération aussi bien sur la cartographie LBIC que LBIV.

Pour éviter ce phénomène, nous avons pris l'habitude par la suite de tester les modules juste après les mesures I(V) à t_0.

2.3. Exemple de vieillissement d'une cellule OPV :

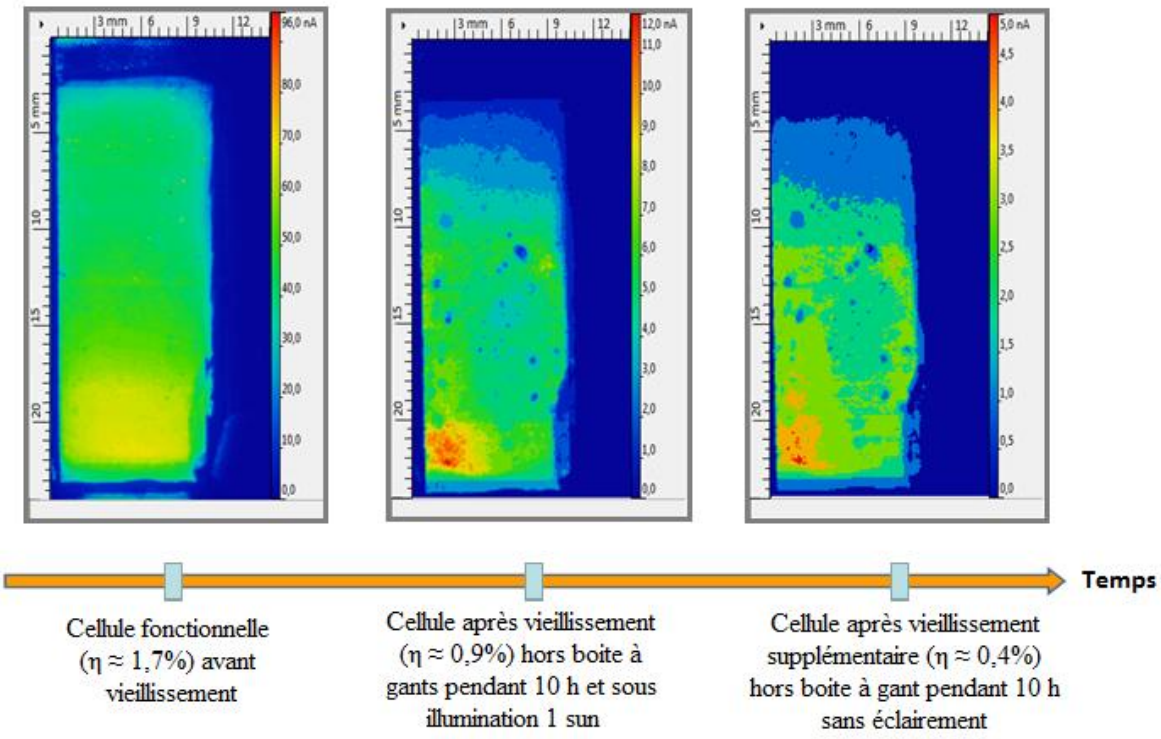
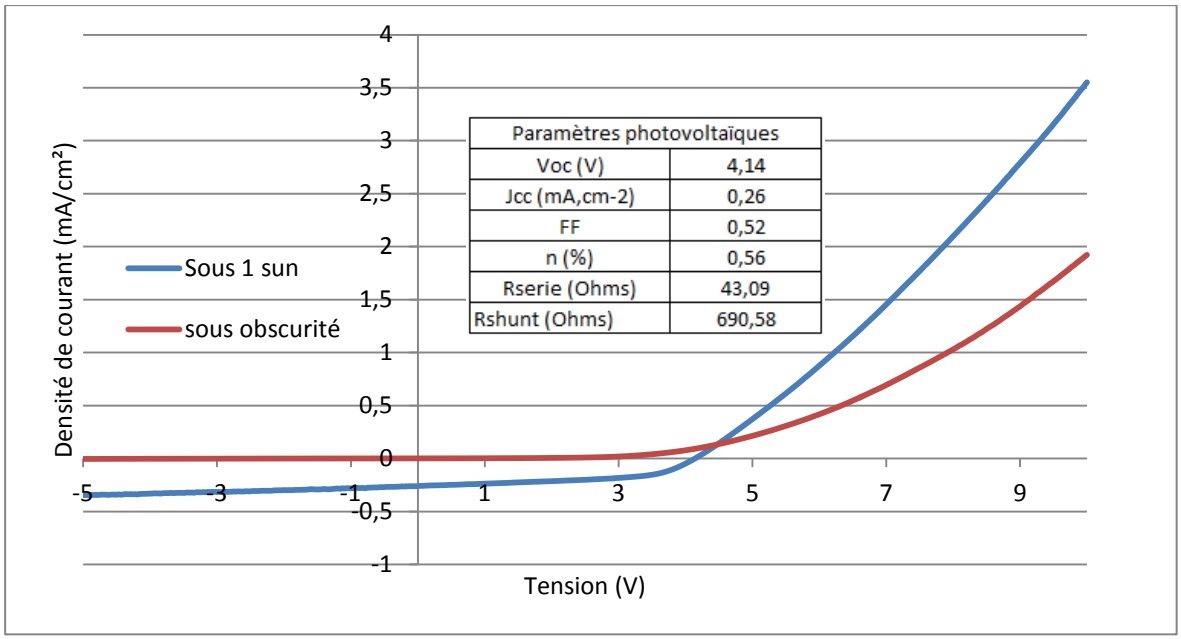


Figure 5 : Suivi d'un vieillissement d'un dispositif OPV à l'aide de cartographies LBIC

2.4. Exemple de délaminage de l'encapsulation sur un module du DTU Energy :

Suite à une mauvaise manipulation, nous avons décollé une partie de l'encapsulation d'un module issu de l'institut Fraunhofer. Les performances et la cartographie LBIC suite à cet événement sont présentées à la *figure 6* :



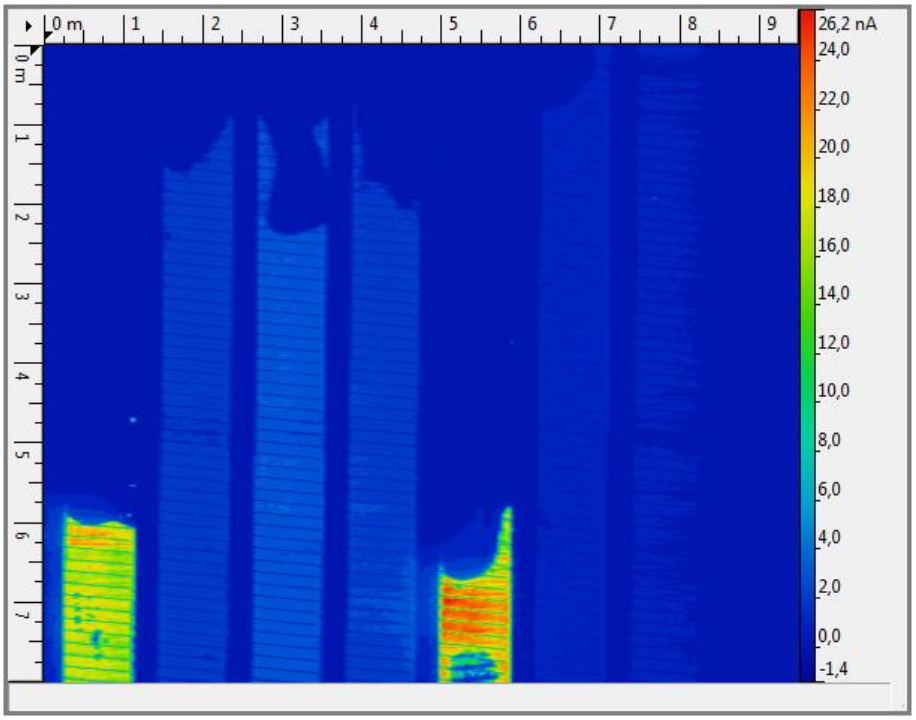
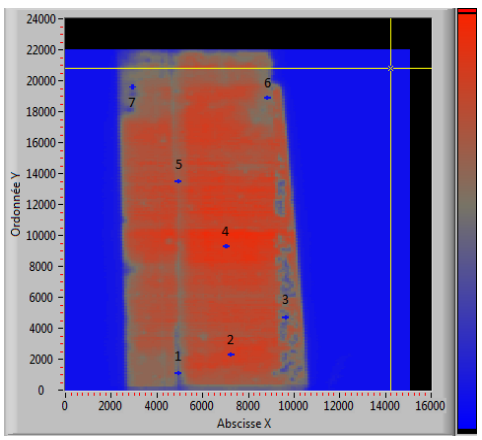


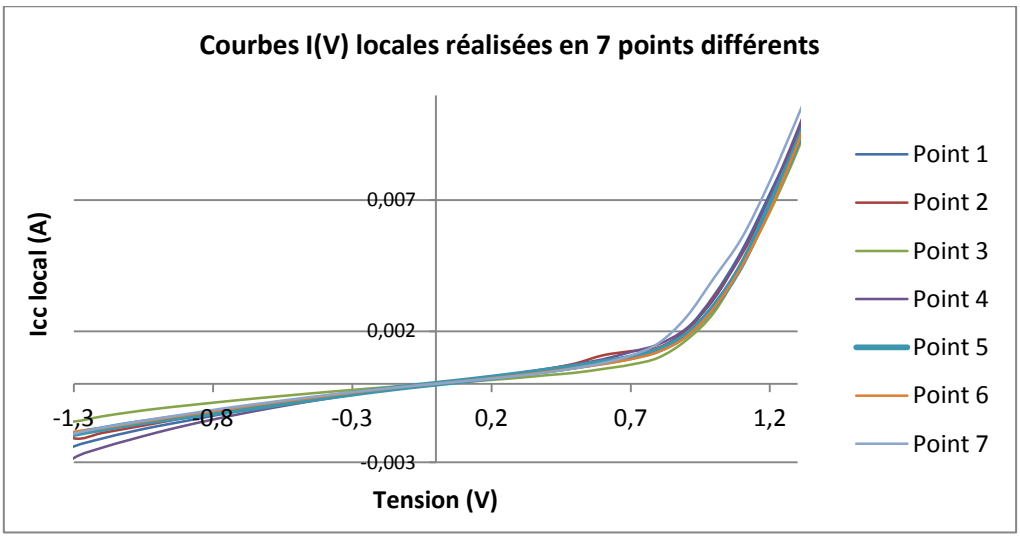
Figure 6 : Performances et Cartographie LBIC d'un module provenant de l'institut Fraunhofer

Comme on pouvait s'y attendre, le délaminage de l'encapsulation a eu un effet désastreux sur le fonctionnement du module. On suppose d'après la cartographie du module que le délaminage a par la même occasion décollé en partie la grille d'argent servant d'électrode empêchant toutes collectes au niveau des zones non encapsulées.

3. <u>Exemple de courbes I(V) locales :</u>

Les mesures locales de courbes I(V) sont réalisées à la suite d'une cartographie LBIC ou LBIV. La détection synchrone et le préamplificateur de courant → tension sont déconnectés et remplacés par un Keithley 2400 permettant de polariser le dispositif photovoltaïque en tension et de récupérer le courant produit par ce dernier. Le programme que nous avons développé se sert de la cartographie réalisée juste avant pour proposer à l'utilisateur de se positionner au niveau de points particuliers du dispositif qu'il souhaiterait étudier. L'utilisateur fixe les points, valide son choix et le programme pilote la platine XY et le Keithley 2400 pour extraire les courbes I(V) locales en chacun des points. Un exemple est présenté sur une cellule à la figure 7 :





	Paramètres extraits des courbes I(V) locales						
	Point 1	Point 2	Point 3	Point 4	Point 5	Point 6	Point 7
Vco (V)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Icc (A)	$-0{,}62\times 10^{-6}$	$-1{,}64\times 10^{-6}$	-10^{-6}	$-1{,}81\times 10^{-6}$	$-1{,}48\times 10^{-6}$	$-1{,}08\times 10^{-6}$	$-0{,}91\times 10^{-6}$

Figure 7 : Courbes I(V) locales et paramètres photovoltaïques locaux

Ces résultats préliminaires permettent de relier les mesures locales d'I_{cc} aux zones sélectionnées de la cartographie. Il est cependant trop tôt pour tirer d'autres informations de ces courbes.

ANNEXE 4 :

Protocole d'élaboration des cellules à base de nanofils d'argent

1. Introduction :

Ce protocole permet de réaliser des cellules photovoltaïques organiques à base de nanofils d'argent. Les nanofils d'Ag sont utilisés comme matériau de remplacement de l'ITO en tant qu'électrode inférieure transparente (voir figure ci-dessous). Ce protocole est issu du travail mené en collaboration avec Mahfoudh Raissy et permet d'atteindre des performances proches de celles sur ITO (2-3 % sur plastique) :

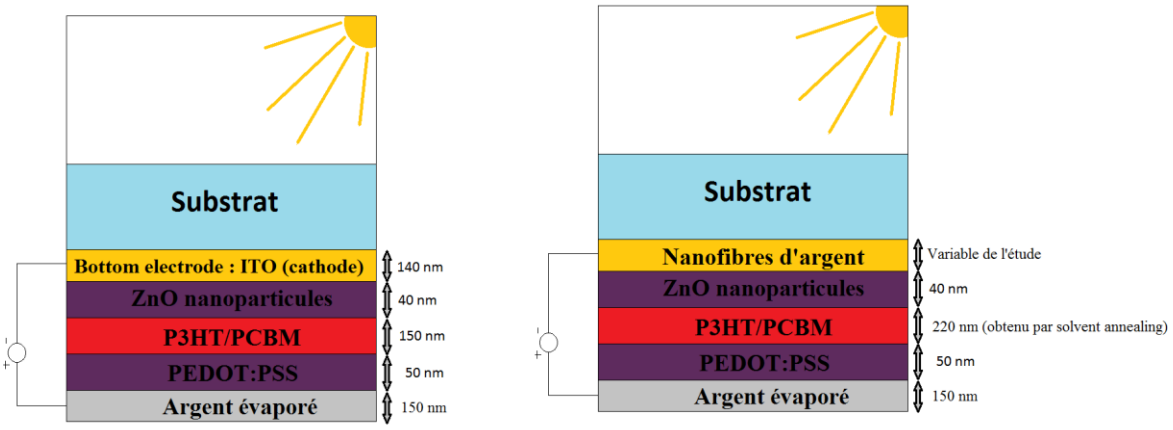


Figure 1 : Empilement de la cellule solaire étudiée

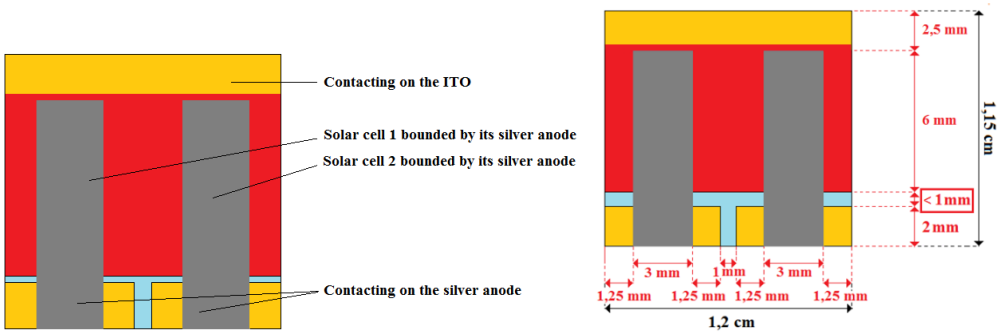


Figure 2 : Vue de dessous et dimensionnement du dispositif OPV

2. Protocole détaillé :

2.1. Sur verre :

- Nettoyage du substrat : bains successifs de 5 min d'acétone, d'éthanol et d'isopropanol. Le tout étant placé dans la cuve à ultra-son.
- Séchage à l'azote à l'aide de la soufflette.
- Nanofibres d'Ag : dépôt à la tournette avec les paramètres suivant :

  - Vitesse : 2000 rpm
  - Temps : 50 s
  - Accélération : 1000 rpm/sec²

- Recuit à 120°C pendant 10 min
- ZnO : dépôt à la tournette avec les paramètres suivant :

  - Vitesse : 1500 rpm
  - Temps : 50 s
  - Accélération : 1000 rpm/sec²

- Recuit à 130°C pendant 10 min
- Dépôt par évaporation sous vide des reprises de contact argent en utilisant le masque ci-dessous permettant de réaliser 9 échantillons à la fois :

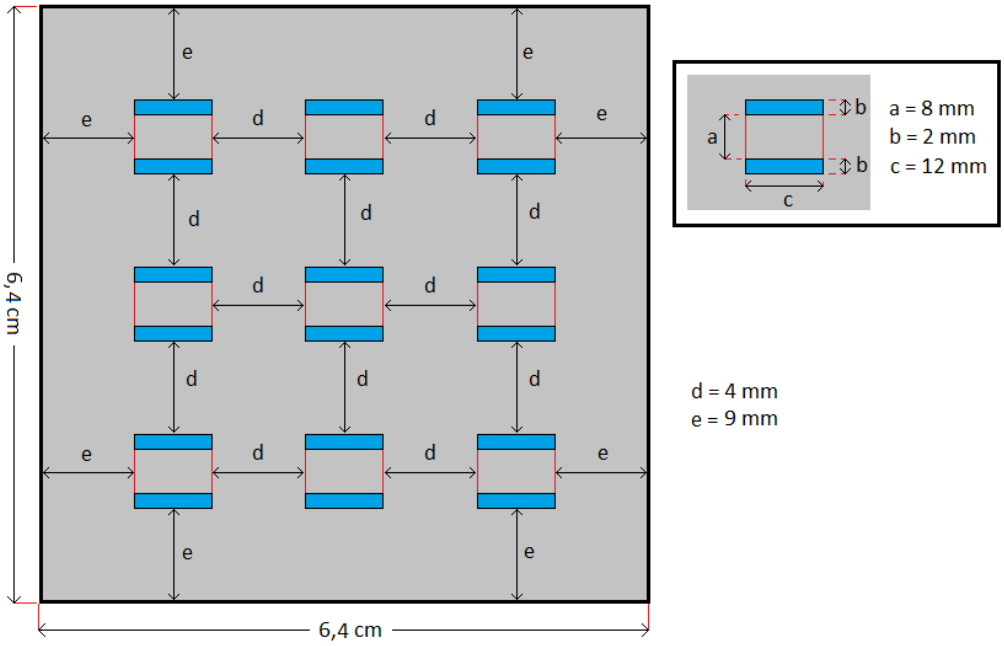


Figure 3 : Masque pour la reprise de contact argent

- Couche active de P3HT/PCBM : (en boite à gant)

    - Préparer avant la solution 1:1.
    - Dépôt de la couche active par solvent annealing à l'aide de la pipette de la boite à gant.
    - Placer l'échantillon dans une coupelle et le recouvrir avec une autre coupelle ou un film d'aluminium.
    - Attendre 2 h que le solvant s'évapore.

Intérêt du solvent annealing : réduire la rugosité des couches inférieures → couche plus épaisse de P3HT/PCBM → moins de court-circuit dans les dispositifs au final.

- PEDOT:PSS : dépôt à la tournette avec les paramètres suivant :

    - Vitesse : 5000 rpm
    - Temps : 50 s
    - Accélération : 4000 rpm/sec²

- Dépôt par évaporation sous vide de l'électrode d'argent.

2.2. <u>Sur plastique :</u>

- Nettoyage du substrat : bains successifs de 5 min d'acétone, d'éthanol et d'isopropanol. Le tout étant placé dans la cuve à ultra-son.
- Séchage à l'azote à l'aide de la soufflette.
- Nanofibres d'Ag : dépôt à la tournette avec les paramètres suivant :

    - Vitesse : 1300 rpm
    - Temps : 50 s
    - Accélération : 1000 rpm/sec²

- Recuit à 100°C pendant 10 min.
- Possibilité de laver les nanofibres déposés sur le substrat avant de déposer le ZnO :

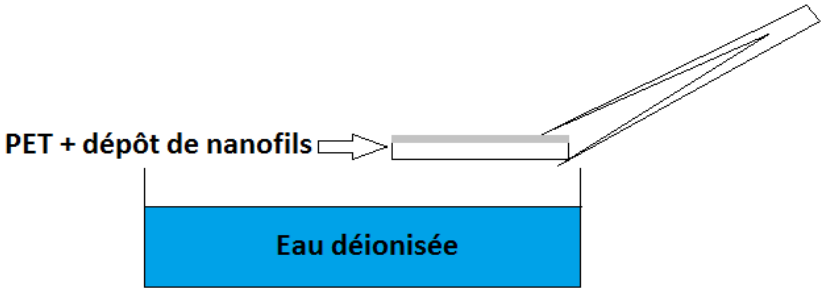


Figure 4 : Lavage du dépôt de nanofibres

- Préparer une soucoupe avec de l'eau déionisée
- Placer à la surface de l'eau l'échantillon et immerger légèrement
- Balader l'échantillon sous la surface une vingtaine de seconde et sortir

- Sécher sur plaque chauffante 1-2 min à 100°C jusqu'à la disparition de l'eau

Intérêt : « laver » permet d'enlever la matrice de polymère isolant présent dans le dépôt. Cette matrice permet lors du dépôt une dispersion homogène des nanofils d'argent mais réduit la conductivité du film obtenu et la transparence. Le fournisseur nous a conseillé de tremper doucement les substrats dans le solvant afin de se débarrasser de cette matrice. Cette étape ne peut être faite que sur le plastique car l'énergie d'adhésion n'est pas assez importante sur le verre pour permettre aux nanofils de rester après le lavage.

Remarque : cette étape est une optimisation et n'est pas nécessaire pour réussir à obtenir des résultats corrects.

- ZnO : dépôt à la tournette avec les paramètres suivant :

  - Vitesse : 1400 rpm
  - Temps : 50 s
  - Accélération : 1000 rpm/sec²

- Recuit à 110°C pendant 10 min.
- Après le dépôt du ZnO et le recuit, l'ensemble des étapes pour réaliser les cellules à base de nanofils sur PET est identique à celui réalisé pour obtenir des cellules sur verre.

Complément :

Les cellules semi-transparentes ne sont pas présentées car le dépôt par spray est loin d'être optimal et nécessite de monter un banc de dépôt à part comportant une platine XY et un système permettant de faire tenir la buse verticalement et à distance constante de l'échantillon. A l'heure actuelle, les résultats obtenus montrent la possibilité de réaliser des cellules semi-transparentes à partir des nanofils mais le manque de reproductibilité du dépôt ne permet pas de faire des cellules avec des performances suffisamment reproductibles.

Résumé :

Les travaux de cette thèse sont en rapport avec la caractérisation de cellules solaires organiques et se déclinent suivant 3 axes :

- Dans le cadre du projet IMPCELPHOTOR, nous avons développé un banc de caractérisation LBIC/LBIV permettant de cartographier des dispositifs OPV afin de visualiser et d'identifier les défauts de fonctionnement.
- Dans le cadre du projet Européen SPrinTronics, nous avons travaillé sur l'amélioration des électrodes. Pour l'électrode collectrice d'électrons, nous avons sélectionné, testé et validé des encres métalliques à base de nanoparticules d'argent compatibles avec l'impression jet d'encre et permettant de réaliser des dispositifs OPV fonctionnels. Pour l'électrode collectrice de trous, nous avons testé des encres à base de nanofils d'argent et de nanotubes de carbone afin de remplacer l'ITO. Des résultats satisfaisants ont été obtenus avec une encre à base de nanofils d'argent. Cette dernière permet de réaliser des cellules semi-transparentes fonctionnelles sur verre et sur plastique.
- Un travail sur l'aspect couleur d'un dispositif OPV a été mené au sein du projet PHASME. Nous avons mis en œuvre différentes techniques afin de modifier la couleur d'un dispositif OPV sans détruire ses performances photovoltaïques, le but étant de réaliser des modules polychromes. Nous avons développé simultanément un logiciel de colorimétrie permettant de contrôler et de prévoir le rendu de couleur dû à l'ajout de filtre coloré sur le dispositif OPV.

Mots clés : Cellule solaire organique (OPV), caractérisation optique LBIC/LBIV, électrodes semi-transparentes, encres métalliques, nanoparticules et nanofils d'argent, couleur, filtrage, logiciel de colorimétrie.

Abstract :

The work of this thesis is related to the characterization of organic solar cells and is structured in three independant parts :

- Within the IMPCELPHOTOR project, we developed an experimental bench based on LBIC/ LBIV mapping, in order to visualize and identify defects within OPV device and modules.
- Within the European SPrinTronics project, we worked on the improvement of OPV electrodes. For the top electrode, we selected, tested, and validated metallic inks based on silver nanoparticles compatible with inkjet printing. For the bottom electrode, we tested silver nanowires and carbon nanotubes inks to replace ITO. Satisfactory results have been obtained with an ink based on silver nanowires, which allowed us to obtain functional semi-transparent cells ($\eta > 2\%$) on glass and plastic.
- Within the PHASME project, we worked on the visual aspect of a coloured OPV device. We implemented various strategies to change the color of an OPV device without altering its photovoltaic performance, the aim being to achieve full color modules. Simultaneously, we developed a colorimetric software to control and predict the color rendering on the final device (OPV plus filter).

Keywords : Organic solar cell (OPV), optical characterization LBIC/LBIV, electrodes, metallic inks, silver nanoparticles and silver nanowires inks, color, filter, colorimetry software.