

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Généralité sur les cellules photovoltaïques organiques

I.1 Introduction.....	5
I.2. Energie renouvelable.....	5
I.3. Généralité.....	6
I.3.1. Le solaire.....	6
I.3.2. Notions préliminaires sur le rayonnement solaire.....	7
I.4. Le semiconducteur.....	8
I.4.1. Le semiconducteur organique.....	10
I.4.2. Avantages des semiconducteurs organiques.....	11
I.4.3. Applications des semiconducteurs organiques.....	12
I.5. Molécules conjuguées.....	12
I.6. L'effet photovoltaïque.....	15
I.7. Les différents types des cellules photovoltaïques.....	16
I.8. Générations des cellules photovoltaïques.....	16
I.8.1. Première génération : Le solaire photovoltaïque à base de silicium	16
I.8.1.1. Cellule monocristalline.....	17
I.8.1.2. Cellule polycristalline.....	17
I.8.2. Deuxième génération : Cellule en couches minces.....	18
I.8.2.1. Cellule photovoltaïque à silicium amorphe.....	18
I.8.2.2. Cellule photovoltaïque en couche mince de CdTe.....	19
I.8.2.3. Cellule photovoltaïque en couche mince de CIGS.....	21
I.8.3. Troisième génération : Cellule photovoltaïque organique	22

I.9. Architecture des cellules photovoltaïques organiques	24
I.9.1. Cellule de type Schottky.....	25
I.9.2. Cellule bicouches : hétérojonction planaire D/A.....	26
I.9.3. Cellule à hétérojonction volumique ou BHJ.....	27
I.9.4. Cellule à structure PIN.....	28
I.9.5. Avantages et inconvénients des cellules solaires organiques.....	29
I.9.6. Stratégies d'amélioration des performances des cellules solaires.....	30
I.9.6.1. Amélioration de la mobilité.....	30
I.9.6.2. Réduction de l'énergie du gap.....	31
I.9.6.3. Élaboration de couches auto-assemblées.....	31
I.9.6.4. Encapsulation.....	31
I.10. Principaux Matériaux actifs pour les cellules solaires de forme PHJ.....	32
I.10.1. Matériaux donneurs d'électrons.....	32
I.10.2. Matériaux accepteurs d'électrons.....	33
I.11. Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique.....	34
I.11.1. Absorption des photons et création d'excitons.....	34
I.11.2. Diffusion et dissociation des excitons.....	35
I.11.3. Transport des charges libres dans les semiconducteurs organiques.....	36
I.12. Paramètres caractéristiques des cellules solaires organiques.....	36
I.12.1. Caractéristique électrique J-V.....	36
I.12.2. Schéma équivalent d'une cellule solaire.....	37
I.12.3. Paramètres essentiels caractérisant les cellules photovoltaïques.....	38
I.12.3.1. Courant de court-circuit I_{CC}	39
I.12.3.2. Tension à circuit ouvert V_{OC}	39
I.12.3.3. Facteur de forme FF	39
I.12.3.4. Rendement de la conversion d'énergie η	39
I.12.3.5. Rendement quantique externe EQE	40
I.13 Conclusion.....	40

Chapitre II : Synthèse et Caractérisation des polymères Phtalocyanines

II.1 Introduction.....	43
II.2. Etat de l'art.....	43
II.2.1. Généralités sur les phtalocyanines.....	43
II.2.1.1. Historique.....	43
II.2.1.2. Phtalocyanines.....	44
II.2.2. Phtalocyanine de Cuivre (CuPc)	45
II.2.2.1. Absorbance.....	46
II.2.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	47
II.2.2.3. Microscopie à force atomique (AFM)	47
II.2.3. Aluminium phtalocyanine chloride AlPcCl.....	48
II.2.3.1. Définition.....	48
II.2.3.2. Elaboration des couches minces AlPcCl.....	49
II.2.3.3. Caractérisation des couches minces AlPcCl.....	50
a. Observation au MEB.....	50
b. Images AFM.....	51
c. Etude structurale par DRX.....	52
d. Etude optique.....	52
II.3. Conclusion.....	53

Chapitre III : Réalisation des cellules photovoltaïques organiques à base d'AlPcCl

III.1. Introduction.....	54
III.2. Résultats expérimentaux.....	58
III.2.1. Réalisation des cellules organiques à base d'AlPcCl.....	58
III.2.2. Niveaux d'énergie au contact de CuPc/C ₆₀ et AlPcCl/C ₆₀	62
III.3. Caractérisation des couches minces d'AlPcCl.....	63
III.3.1. Etude structurale par DRX.....	63

III.3.2. Spectre d'absorption.....	64
III.3.3. Observation au MEB.....	64
III.3.4. Images AFM.....	65
III.4. Caractérisation des couches minces d'AlPcCl plus épaisses.....	67
III.4.1. Caractéristique électrique J-V.....	67
III.4.2. Observation au MEB.....	71
III.4.3. Etude structurale par DRX.....	72
III.4.4. Etude optique.....	74
III.5. Optimisation des cellules organiques à base d'AlPcCl déposé lentement.....	75
III.5.1. Influence du recuit sur les paramètres des OPVC.....	78
III.5.2. Influence du vieillissement sur les paramètres des OPVC.....	79
III.5.3. Influence de la couche ABL sur les paramètres des OPVC.....	81
III.6. Conclusion.....	86

Chapitre IV : Etude des cellules photovoltaïques organiques à tri-couches

VI.1. Introduction.....	89
IV.2. Généralité sur le pentathiophène.....	89
IV.3. Etude sur les pentathiophènes.....	90
IV.3.1. Elaboration des couches minces de P5T.....	90
IV.3.2. Caractérisation des couches minces de P5T.....	90
IV.3.2.1. Absorption optique.....	90
IV.3.2.2. Etude structurale par DRX.....	91
IV.3.2.3. Observation au MEB et AFM.....	91
IV.4. Réalisation des cellules organiques à tri-couches.....	93
IV.5. Conclusion et perspectives.....	99
CONCLUSION GENERALE.....	100
REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE.....	102
ANNEXE.....	108

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les énergies fossiles (charbon, pétrole, gaz) couvrent aujourd'hui 80,3 % de la production d'électricité. Elles sont polluantes et limitée. Or, les réserves énergétiques de la planète ne sont pas inépuisables : au rythme de consommation actuel, le pétrole va arriver à épuisement d'ici à 54 ans, le gaz d'ici à 63 ans, le charbon d'ici à 112 ans et l'uranium, d'ici à 100 ans [1].

Une surconsommation de ressources fossiles, L'Agence internationale de l'énergie a estimé que la demande mondiale d'énergie pourrait augmenter de 45 % d'ici l'an 2030, notamment en raison du développement démographique et de l'industrialisation. Pour anticiper l'épuisement des réserves les chercheurs pensent à un autre levier important pour préserver les ressources : le développement des énergies renouvelables surnommées "énergies propres" comme moyen de production d'énergie tels que : hydraulique, éolien, solaire photovoltaïque, géothermie, biomasse, énergies marines.

Parmi ces énergies on s'intéresse dans notre travail à l'énergie solaire photovoltaïque. La principale source d'énergie renouvelable est le soleil. L'énergie solaire est transportée sous forme de rayonnement sur terre en énergie électrique par le biais d'une photopile solaire. On attribue souvent aux énergies renouvelables des caractéristiques favorables telles que :

- Le coût : une fois les équipements amortis, cette énergie est gratuite.
- La sûreté.
- La propreté.
- Le respect de l'environnement, lors de la fabrication, pendant le fonctionnement.

Le développement des énergies renouvelables est devenu une priorité, sinon une nécessité de survie à l'échelle humaine pour se détourner de la course insensée vers le mur invisible des contraintes et de l'infini. La filière photovoltaïque a connu des bonds et rebonds significatifs en matière de performances et de cout, ces dernières décennies puisqu'elle a profité, d'une part comme les autres filières technologiques des nouvelles connaissances acquises dans le

domaine des matériaux, et d'autre part de stimulation qu'elle provoque chez les chercheurs puisqu'elle leur pose un noble défi.

La rentabilité de la technologie photovoltaïque dépend fortement de l'ensoleillement annuel moyen. La situation géographique de l'Algérie favorise le développement et l'épanouissement de l'utilisation de l'énergie solaire. L'Algérie est un pays qui a gisement solaire très important, par sa grande surface et la puissance solaire reçue qui est d'environ 1700 KWh/m²/an dans le nord du pays et 2263 KWh/m²/an dans les régions du sud [2]. Notre pays peut couvrir certains de ses besoins en énergie solaire. De ce fait, il est intéressant de développer cette technologie.

Bien que la découverte de l'effet photovoltaïque remonte au début du 19^{ème} siècle exactement en 1837 par le chercheur Antoine Becquerel, ce n'est qu'en 1954 que furent réalisées les premières cellules à base de Silicium permettant de transformer l'énergie électromagnétique du soleil en énergie électrique utile ... avec un rendement de 6 % [2]. Actuellement l'axe de la technologie s'intéresse sur les cellules solaires de la 3^{ème} génération. Les cellules photovoltaïques organiques (OPVC) ont attiré plus d'intérêt en raison de la lumière-poids, plasticité et flexibilité de matières organiques

La cellule solaire est composée essentiellement de deux électrodes (anode et cathode) et d'une couche active formée de donneur et accepteur. La cathode est un métal qui est généralement constitué d'aluminium. La performance des cellules photovoltaïques organiques dépend des différentes propriétés des matériaux organiques, surtout la capacité de la couche active à absorber la lumière utilisée sur une surface spécifique possible, mais aussi de sa capacité à transporter les électrons photo générés de la surface au circuit extérieur. Ces deux exigences sont souvent rares, d'où la nécessité de bien contrôler la structure et la morphologie des couches donneuse d'électrons pour réussir le bon compromis.

Dans notre étude nous avons étudié un nouveau matériau organique qui joue le rôle d'un matériau donneur d'électron : Aluminium phtalocyanine chloride (AlPcCl) déposée par évaporation sous vide sur substrat à température ambiante.

Le développement de ce manuscrit est composé de quatre chapitres distincts et d'une annexe :

- Le premier chapitre est dédié à la mise à jour bibliographique où on trouve des représentations théoriques sur l'état de l'art des cellules solaires organiques, le principe de fonctionnement des semiconducteurs organiques et les différents types des cellules

solaires organiques ainsi que les paramètres physiques agissant sur le rendement de conversion solaire sont détaillés.

- Dans le deuxième chapitre nous allons présenter le nouveau matériau organique introduit dans la couche active et précisément comme couche donneuse d'électron, ce chapitre contient les détails de dépôt des couches minces de ce nouveau matériau organique à différentes vitesses et épaisseurs ainsi que leur caractérisation optique, structurale et morphologique.

- Dans le troisième chapitre nous abordons les techniques de réalisation des cellules photovoltaïques organiques classiques à base de AlPcCl/C₆₀ et leurs caractérisations électriques. Nous montrons que l'amélioration de ces cellules dépend essentiellement de la mobilité des porteurs, la morphologie et la cristallinité des couches AlPcCl. *Les résultats obtenus ont été publiés dans une revue internationale Physics Status Solidi [3].*

- Le quatrième chapitre traite plus particulièrement l'étude des photopiles solaires organiques à base d'une tri-couche : un donneur superposé de deux matériaux organiques qui sont le AlPcCl/5PT et un accepteur qui est le C₆₀. Les résultats obtenus dans cette partie de recherche ont été soumis pour une publication dans une revue internationale.

L'ensemble de ce travail est finalisé par une conclusion générale. Enfin, toutes les techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisations utilisées dans cette étude sont expliquées en annexe.

Références bibliographiques

[1] <https://www.ritimo.org/Epuisement-des-ressources-fossiles>.

[2] http://www.energies-renouvelables-fr.com/Historique-et-evolution_a61.html.

[3] A. Mohammed-Krarroubi, M. Morsli, A. Khelil, L. Cattin, L. Barkat, S. Tuo, Z. El Jouad, G. Louarn, M. Ghamnia, M. Addou, and J. C. Bernede. *Physica Status Solidi A : Organic Solar Cells* (2017) 1700367, DOI: 10.1002/pssa.201700367.

Chapitre I
**Généralité sur les cellules
photovoltaïques organiques**

I.1. Introduction

Ce chapitre présente les généralités sur les cellules photovoltaïques et les différentes filières technologiques des cellules solaires, décrit la structure et les caractéristiques des cellules photovoltaïques organiques et explicite le mécanisme mis en jeu dans la conversion photovoltaïque. Un aperçu sur les procédures expérimentales des cellules solaires organiques est entamé selon le matériau organique choisi pour enfin, présenter les différents types des cellules photovoltaïques organiques.

I.2. Energie renouvelable

L'énergie solaire photovoltaïque est une énergie électrique produite à partir du rayonnement solaire grâce à des panneaux ou des centrales solaires photovoltaïques. Elle est dite renouvelable, car sa source "le soleil" est considérée comme inépuisable à l'échelle du temps humain. En fin de vie, le panneau photovoltaïque aura produit 20 à 40 fois l'énergie nécessaire à sa fabrication et à son recyclage.

En 2016, au niveau mondial, la production d'électricité solaire photovoltaïque atteignait 375 TWh, soit 1,8 % de la production totale d'électricité. L'Agence internationale de l'énergie prévoit que la part du solaire photovoltaïque dans la production mondiale d'électricité pourrait atteindre 16 % en 2050 [1].

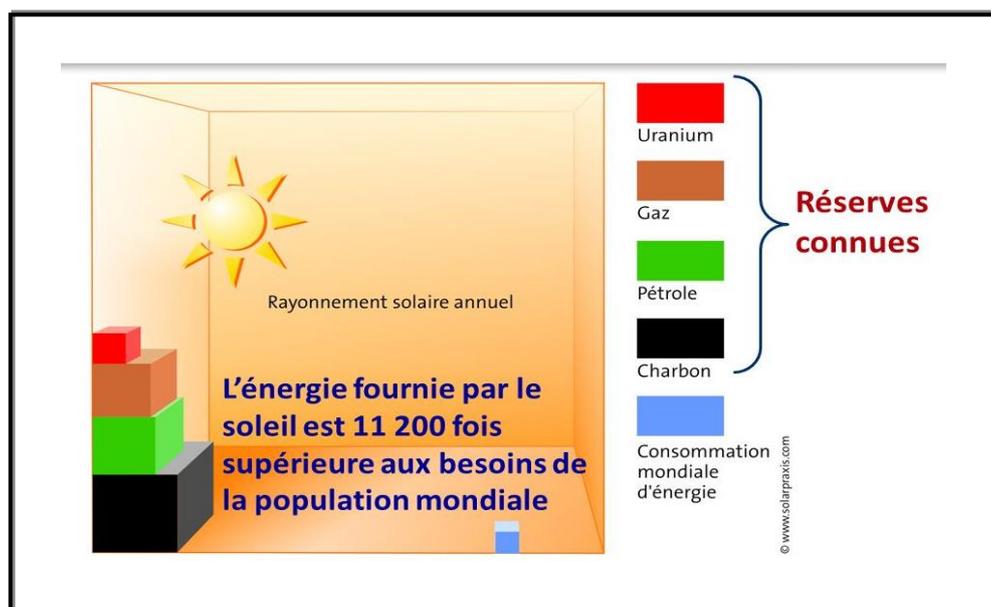


Figure I.1 : L'énergie fournie par le soleil

En 2015, la production mondiale d'électricité solaire photovoltaïque s'élevait à 246,6 TWh, en augmentation de 29,7 % par rapport à 2014 après 35,4 % en 2013 ; elle représentait 1,0 % de la production mondiale d'électricité.

Les énergies renouvelables sont des sources d'énergie dont le renouvellement naturel est assez rapide pour qu'elles puissent être considérées comme inépuisables à l'échelle du temps humain. On attribue souvent aux énergies renouvelables des caractéristiques favorables telles que :

Avantages de l'énergie renouvelables :

Les énergies renouvelables sont une source de sécurité dans les domaines économiques, sociaux et environnementaux [2]. Dans le cas où les énergies renouvelables sont substituées aux énergies fossiles, elles favorisent l'indépendance énergétique. Il est donc possible qu'elles participent à la réduction des conflits liés aux intérêts énergétiques :

- La sûreté : faible risque d'accident, faibles conséquences d'un éventuel accident, etc.
- La propreté : peu, voire pas du tout de déchets, peu dangereux et facile à gérer, recyclables par exemple.
- La décentralisation : développement local des territoires, réserve d'emplois locaux non dé-localisables, etc. ; fin 2012, pour l'UE-27, le marché total des énergies renouvelables représentait près de 1,2 million d'emplois (dans le photovoltaïque, la biomasse solide et l'éolien).
- Le respect de l'environnement, lors de la fabrication, pendant le fonctionnement, et en fin de vie.

I.3. Généralité

I.3.1. Le solaire

Le soleil émet un rayonnement électromagnétique dans lequel se trouvent notamment les rayons cosmiques, gamma, X, la lumière visible, l'infrarouge, les micro-ondes et les ondes radios en fonction de la fréquence d'émission. Tous ces types de rayonnements électromagnétiques véhiculent de l'énergie [3]. Le niveau d'irradiance (flux énergétique) mesuré à la surface de la Terre dépend de la longueur d'onde du rayonnement solaire.

Deux grandes familles d'utilisation de l'énergie solaire à cycle court se distinguent :

- ✓ L'énergie solaire thermique, utilisation de la chaleur transmise par rayonnement,
- ✓ L'énergie photovoltaïque, utilisation du rayonnement lui-même pour produire de l'électricité.

I.3.2. Notions préliminaires sur le rayonnement solaire

Le développement, l'optimisation et la caractérisation de cellules photovoltaïques impliquent une certaine connaissance de la source d'énergie utilisée : le soleil. La surface de celui-ci se comporte comme un corps noir à la température d'environ 5800 K. Ceci conduit à un pic d'émission situé à une longueur d'onde de 0,5 μm pour une puissance d'environ 60 MW/m², soit un total de $9,5 \cdot 10^{25}$ W. En tenant compte de la surface apparente du soleil et de la distance entre celui-ci et la terre, cela conduit à un éclairage moyen dans l'année de 1,36 KW/m² hors atmosphère.

Cette irradiante est pondérée par divers facteurs à la surface de la terre : absorption par les molécules des différentes couches de l'atmosphère, conditions climatiques, l'altitude du lieu d'observation et la saison. Des gaz comme l'ozone (O₃), pour des longueurs d'ondes inférieurs à 0,3 μm , le dioxyde de carbone (CO₂) et la vapeur d'eau (H₂O), pour les infrarouges au-dessus de 2 μm , absorbent les énergies proches de leur énergie de liaison, ce qui conduit à des trous dans le spectre solaire visible au sol. Par ailleurs, les poussières et aérosols présents dans l'atmosphère conduisent à une absorption répartie quasiment sur toute la gamme spectrale, ce qui conduit à une baisse globale de la puissance incidente. Afin de comparer et d'unifier les performances des cellules photovoltaïques élaborés dans les différents laboratoires du monde, il a été institué la notion d'Air Mass (AM). Elle quantifie la quantité de puissance absorbée par l'atmosphère en fonction de l'angle θ du soleil par rapport au zénith [4] :

$$AM = \frac{1}{\cos \theta} \quad (\text{I.1})$$

Si le soleil est au zénith du lieu d'observation, $\theta = 0^\circ$, $AM = 1$: la notion utilisée est AM₁. AM₀ correspond à l'irradiante hors atmosphère, et est surtout utilisée pour prédire le comportement des cellules pour applications spatiales. Le spectre standard le plus étudié est AM_{1,5G}, G signifiant global car il tient compte à la fois des radiations directes et diffuses, par opposition à AM_{1,5D} qui ne tient compte que des directes. AM_{1,5G} donne une irradiante de

970W/m², mais a été arrondi à 1KW/m². L'intensité I_{ph} reçue à la surface de la terre peut être calculée grâce à la formule empirique suivante [1] :

$$I_{ph} = 1,353(0,7^{AM})^{0,678} \quad (I.2)$$

Avec I_{ph} est le potentiel d'ionisation du matériau donneur en kW/m², pour une surface perpendiculaire aux rayons incidents. Les spectres AM_0 et $AM_{1.5}$ sont représentés sur la figure

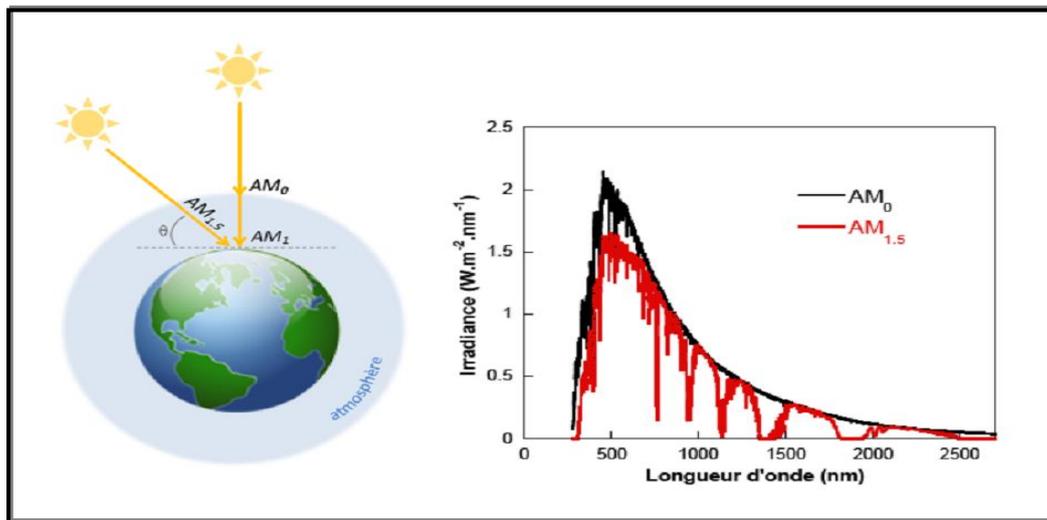


Figure I.2 : Représentation graphique des spectres AM_0 et $AM_{1.5}$.

I.4. Le semiconducteur

Un semiconducteur est un matériau qui a les mêmes caractéristiques électriques qu'un isolant, mais pour lequel la probabilité qu'un électron puisse contribuer à un courant électrique, quoique faible, est suffisamment importante pour un matériau semiconducteur. En d'autres termes, la conductivité électrique d'un semiconducteur est intermédiaire entre celle des métaux et celle des isolants.

Le comportement des semiconducteurs, comme celui des métaux et des isolants est décrit via la théorie des bandes. Ce modèle stipule qu'un électron dans un solide ne peut que prendre des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles que l'on nomme « bandes », plus spécifiquement *bandes permises*, lesquelles sont séparées par d'autres « bandes » appelées *bandes d'énergie interdites*. Deux bandes d'énergie permises jouent un rôle particulier :

- ✓ La dernière bande complètement remplie, appelée "bande de valence".
- ✓ La bande d'énergie permise suivante appelée "bande de conduction".

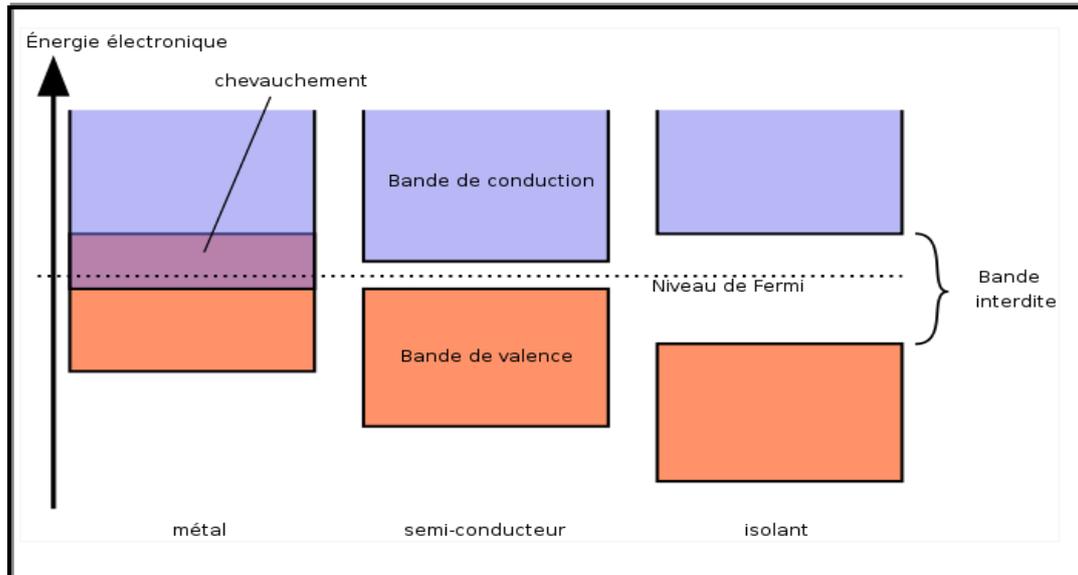


Figure 1.3 : Représentation des bandes d'énergies.

La bande de valence est riche en électrons mais ne participe pas aux phénomènes de conduction (pour les électrons). La bande de conduction, quant à elle, est soit vide (comme aux températures proches du zéro absolu dans un semiconducteur) soit semi-remplie (comme dans le cas des métaux) d'électrons. Cependant c'est elle qui permet aux électrons de circuler dans le solide.

Dans le cas des conducteurs (métaux), la bande de conduction et la bande de valence se chevauchent. Les électrons peuvent donc passer directement de la bande de valence à la bande de conduction et circuler dans tout le solide.

Dans un semiconducteur, comme dans un isolant, ces deux bandes sont séparées par une bande interdite. La largeur de la bande interdite est la seule différence entre un semiconducteur et un isolant. Cette largeur de bande donne à chacun ses propriétés respectives. Pour l'isolant, cette valeur est si grande (aux alentours de 6 eV, le diamant par exemple) que les électrons ne peuvent pas passer de la bande de valence à la bande de conduction : les électrons ne circulent pas dans le solide. Pour les semiconducteurs, cette valeur est plus petite (1,12 eV pour le silicium, 0,66 eV pour le germanium, 2,26 eV pour le phosphore de gallium). Si l'on apporte cette énergie (ou plus) aux électrons, par exemple en chauffant le matériau, ou en lui appliquant un champ électromagnétique, ou encore dans certains cas en l'illuminant, les électrons sont alors capables de passer de la bande de valence à la bande de conduction, et de circuler dans le matériau.

En plus de la différence de la largeur de la bande interdite dans les trois types des matériaux ; il y'a aussi une valeur très importante qui favorise un matériau à l'autre c'est la conductivité des matériaux. Le tableau suivant présent les différentes valeurs de conductivités des matériaux.

Tableau I.1 : Conductivité des différents matériaux

Type du Matériau	Conductivité de Matériau (S/cm)
Isolant	$\sigma < 10^{-8}$
Semiconducteur	$10^{-8} < \sigma < 10^3$
Conducteur	$10^3 < \sigma$

I.4.1. Le semiconducteur organique

Un semiconducteur organique est un composé organique, sous la forme d'un cristal ou d'un polymère, qui montre des propriétés similaires aux semiconducteurs inorganiques. Ses propriétés sont la conduction par les électrons et les trous, ainsi que la présence d'une bande interdite. Ces matériaux ont donné naissance à l'électronique organique, ou électronique des plastiques [5]. Par *organique*, on entend que les molécules utilisées sont à base de carbone, comme les molécules à la base de la vie. On dit *organique* par opposition aux semiconducteurs *inorganiques*, tels le silicium .

Les semiconducteurs organiques possèdent des caractéristiques similaires aux semiconducteurs inorganiques. Le tableau suivant présente leurs correspondances de façon succincte :

Tableau I.2 : Analogie entre semiconducteur inorganique et organique.

Semiconducteur inorganique	Semiconducteur organique
Bande de valence	HOMO
Bande de conduction	LUMO
Bande interdite	Bande interdite

HOMO : L'orbitale moléculaire occupée d'énergie la plus élevée (Highest Occupied Molecular Orbital).

LUMO : L'orbitale moléculaire non occupée d'énergie la moins élevée (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

De plus, comme les semiconducteurs inorganiques, les semiconducteurs organiques peuvent être dopés, c'est-à-dire qu'on peut y produire des électrons en excès (dopage N) ou des trous (dopage P). Dans les semiconducteurs inorganiques, cela est fait habituellement par implantation ionique, c'est-à-dire en ajoutant des ions dans le semiconducteur. Ces ions ont des électrons de valence en supplémentaires ou manquants, selon le cas, ce qui permet d'ajouter les porteurs de charge désirés. Cependant, cette technique est trop énergétiquement coûteuse pour doper des films de semiconducteurs organiques, ces derniers étant trop fragiles pour ce genre d'intervention. La technique préconisée est donc d'exposer le film de semiconducteur organique à une vapeur d'un oxydant ou d'un réducteur, ce qui aura comme effet d'arracher ou d'ajouter des électrons au film. Les semiconducteurs très dopés comme la polyaniline et le PEDOT:PSS sont aussi appelés métaux organiques.

I.4.2. Avantages des semiconducteurs organiques

Les semiconducteurs organiques offrent plusieurs avantages tel que :

- **Légèreté** : pratique pour la portabilité ;
- **Flexibilité** : moins fragiles que les semiconducteurs inorganiques, qui doivent être déposés sur des substrats plans et rigides, les semiconducteurs organiques peuvent par exemple se rouler, comme une feuille de papier (un substrat inorganique se briserait) ;
- **Facilité de fabrication et auto-assemblage** : les semiconducteurs sont généralement faciles et économiques à fabriquer en laboratoire. Le génie chimique peut mettre au point des molécules qui s'auto-assemblent. Ces méthodes de fabrication tranchent avec les processus onéreux et plus difficiles des technologies inorganiques, nécessitant par exemple de très hautes températures et des salles blanches [6].
- Cette technologie présente aussi certaines limitations :
 - **Durée de vie** : le temps de vie des dispositifs d'affichage organique est plus court que celui des LCD (Liquid Crystal Display ou Ecran à cristaux liquides)

traditionnels. Cela est dû au blanchiment des molécules organiques qui émettent la lumière de couleur ;

- Jetable : l'industrie voit dans les semiconducteurs organiques, grâce à leur faible coût et à leur facilité de fabrication, la possibilité de faire des dispositifs électroniques jetables. Il y a lieu de se demander sur l'aspect écologique d'une telle approche [6].

I.4.3. Applications des semiconducteurs organiques

Les semiconducteurs organiques sont utilisés dans le domaine de l'optoélectronique pour le développement de :

- ↪ Diodes électroluminescentes organiques OLED (Organic Light Emitting Diode) avec lesquelles on peut fabriquer des dispositifs d'affichage concurrents des LCD actuels.
- ↪ Panneaux solaires.
- ↪ Transistors à effet de champ.
- ↪ Fenêtres intelligentes qui s'obscurcissent lorsqu'il y a trop de soleil. On se sert déjà de cette technologie pour faire des lentilles de lunettes qui s'obscurcissent lorsqu'on sort à l'extérieur.
- ↪ Papier électronique (e-paper).

I.5. Molécules conjuguées

Comme on dit précédemment ; L'élément de base des matériaux organiques est le carbone. Cet élément se distingue des autres éléments de la colonne IV du tableau périodique (Si, Ge...) qui constituent les semiconducteurs minéraux par sa faculté d'hybridation multiple. Alors que le silicium et le germanium n'existent que sous la forme sp^3 , le carbone peut adopter en plus deux autres formes : sp et sp^2 . Dans l'hybridation sp^2 , l'orbitale s est combinée avec seulement 2 orbitales p. A partir de 3 orbitales atomiques, on va former 3 orbitales hybrides en forme d'haltère déformées. Ces trois orbitales hybrides sont appelées orbitales sp^2 car elles résultent de la combinaison de 1 orbitale s et de 2 orbitales p. Elles pointent vers les sommets d'un triangle et forment des angles de 120° entre elles. L'orbitale p restante est disposée verticalement par rapport à ce plan [7].

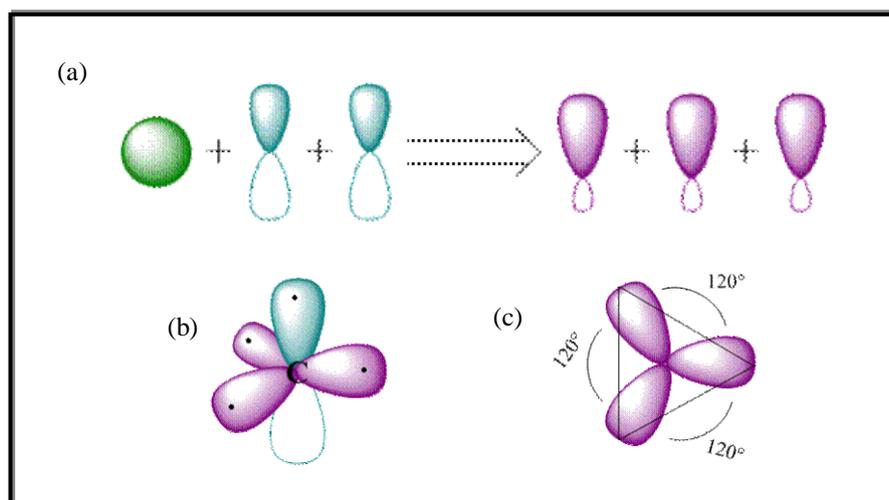


Figure 1.4 : (a) hybridation sp^2 , (b) couplage des orbitales sp^2 dans un tétraèdre régulier et (c) angles des triangles du tétraèdre.

La structure de l'éthylène, C_2H_4 Figure I.5, est expliquée en faisant appel à l'hybridation sp^2 qui laisse une orbitale $2p$ inchangée sur le carbone. Dès lors, les 4 électrons de valence du carbone vont se répartir entre les 3 orbitales hybrides sp^2 et l'orbitale $2p$ restante. Lorsque les deux atomes de carbone se rapprochent, une orbitale sp^2 d'un des carbones va se recouvrir longitudinalement avec une orbitale sp^2 de l'autre carbone pour former une liaison C-C sigma σ_{C-C} (selon l'axe entre les noyaux). Simultanément, l'orbitale $2p$ d'un carbone va se recouvrir avec l'orbitale $2p$ de l'autre. Ce recouvrement latéral se réalise de part et d'autre de l'axe entre les noyaux pour former une liaison pi (liaison π).

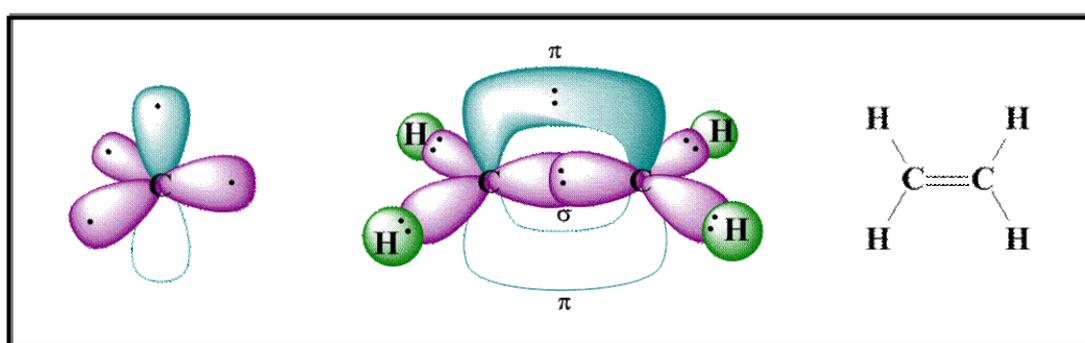


Figure 1.5 : Recouvrement orbitale hybride sp^2 dans la molécule d'éthylène, C_2H_4 .

Les liaisons σ et π qui lient les deux atomes de carbone ensemble forment une liaison double (1 doublet σ et 1 doublet π). Il reste donc 2 orbitales hybrides sp^2 sur chaque atome de carbone qui vont se recouvrir avec les orbitales $1s$ des 4 atomes d'hydrogène pour former les liaisons σ_{C-H} .

Dans les chaînes moléculaires comportant plus de deux carbones, les liaisons π ne se trouvent pas figées entre deux carbones mais délocalisées le long de la chaîne moléculaire. [8,9].

Mais qu'est-ce qu'une délocalisation des liaisons π ?

Pour Bien comprendre ce phénomène on va étudier l'exemple de la molécule de butadiène. La molécule de butadiène-1,3 C_4H_6 analysée aux rayons X ou par diffraction électronique montre que :

- La molécule est plane : les centres des 10 atomes sont dans un même plan ;
- Les liaisons C^1-C^2 et C^3-C^4 sont égales à 0,136nm ;
- La liaison C^2-C^3 a une longueur de 0,148 nm.

La formule développée du butadiène met en évidence l'alternance de double et simple liaisons. Les quatre atomes de carbone ont le même degré d'hybridation soit sp^2 , chacun donc porte une orbitale p_z pure perpendiculaire au plan des trois orbitales sp^2 , la fusion des orbitales p_z engendre les liaisons π .

Du fait que la molécule est plane, il n'y a pas de libre rotation autour de la liaison C^2-C^3 de plus cette liaison est intermédiaire entre simple et double liaison. On interprète ces faits en envisageant l'existence d'un recouvrement partiel des orbitales p_z de C^2 et C^3 [7].

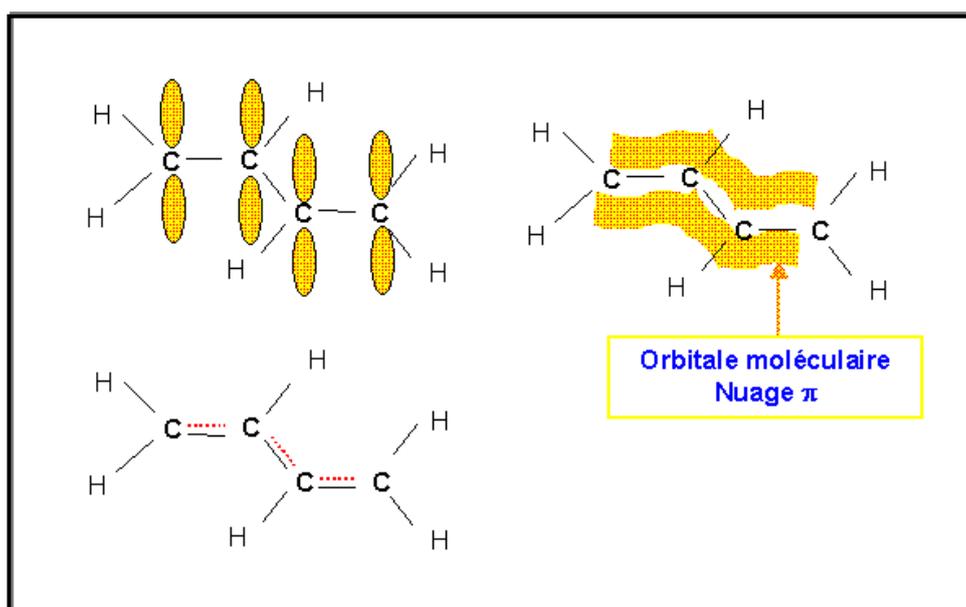


Figure 1.6 : Recouvrement et délocalisations des électrons dans la molécule de butadiène-1,3 C_4H_6 .

En fait, le recouvrement latéral affecte l'ensemble des orbitales p_z des quatre atomes de carbone d'où la planéité de la molécule. Les électrons π ne sont pas donc figés entre C^1-C^2 et C^3-C^4 mais sont dispersés sur l'ensemble du squelette carboné. Nous dirons donc que les électrons π sont délocalisés et le nuage électronique prend le squelette en sandwich [10].

I.6. L'effet photovoltaïque

L'effet photovoltaïque utilisé dans les cellules solaires permet de convertir directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité par le biais de la production et du transport dans un matériau semiconducteur de charges électriques positives et négatives sous l'effet de la lumière [11]. Ce matériau comporte deux parties, l'une présentant un excès d'électrons et l'autre un déficit en électrons, dites respectivement dopée de type N et dopée de type P. Lorsque la première est mise en contact avec la seconde, des électrons en excès dans le matériau type N diffusent dans le matériau type P. La zone initialement dopée N devient chargée positivement, et la zone initialement dopée P chargée négativement. Il se crée donc entre elles un champ électrique qui tend à repousser les électrons dans la zone N et les trous vers la zone P. Une jonction (dite P-N) a été formée. En ajoutant des contacts métalliques sur les zones N et P, une diode est obtenue. Lorsque la jonction est éclairée, les photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite communiquent leur énergie aux atomes, chacun fait passer un électron de la bande de valence dans la bande de conduction et laisse aussi un trou capable de se mouvoir, engendrant ainsi une paire électron-trou. Si une charge est placée aux bornes de la cellule, les électrons de la zone N rejoignent les trous de la zone P via la connexion extérieure, donnant naissance à une différence de potentiel : le courant électrique circule (figure I.7).

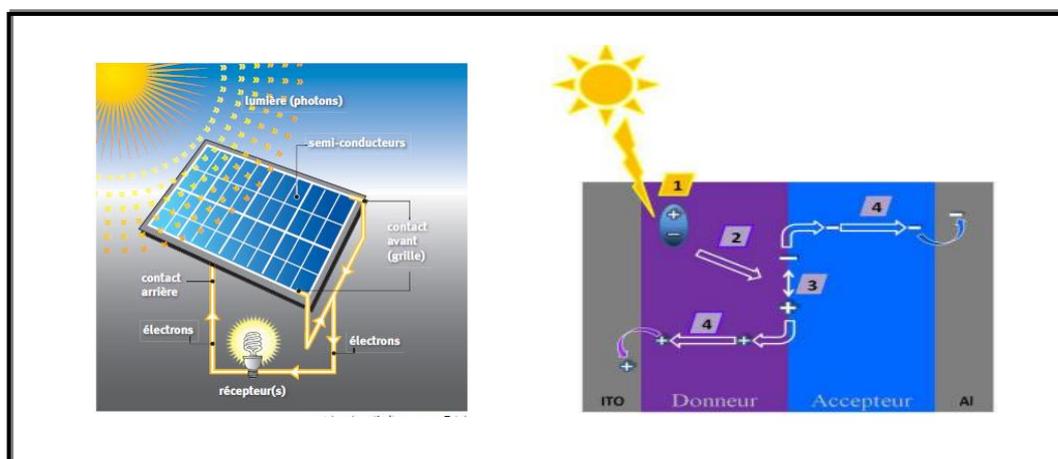


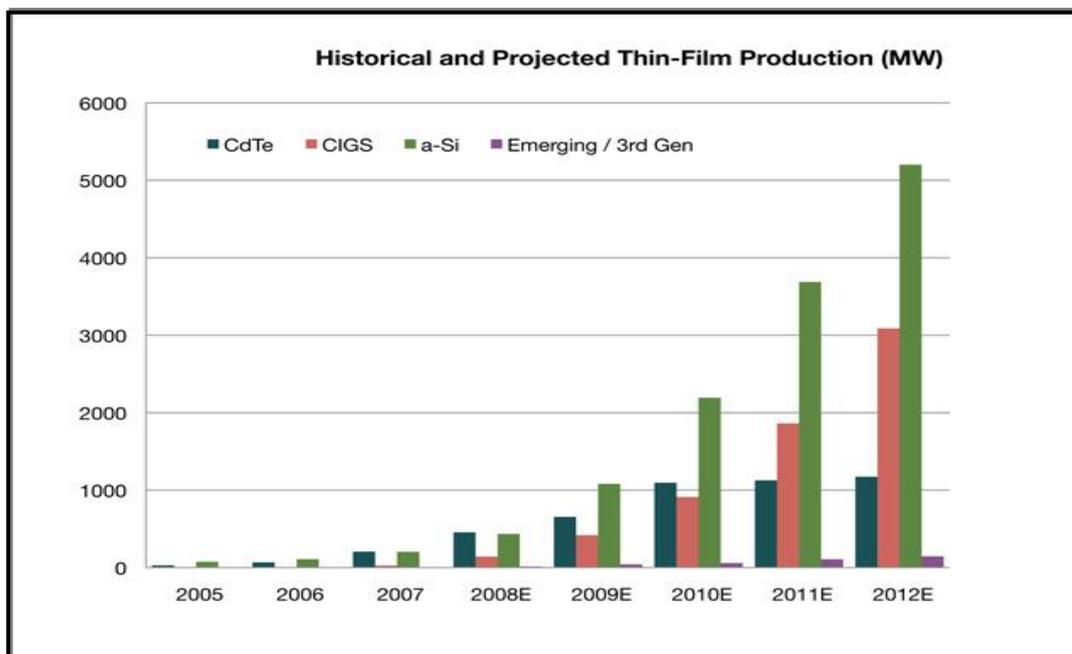
Figure I.7 : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.

On décrit les étapes principales de l'effet photovoltaïque pour convertir l'énergie solaire en énergie électrique dans les paragraphes suivants.

I.7. Les différents types des cellules photovoltaïques

Il existe plusieurs types de cellules photovoltaïques, il est possible de faire le choix entre plusieurs types de cellules solaires : au silicium monocristallin, au silicium polycristallin, au silicium amorphe ou encore au CdTe, etc. ; il existe aussi la filière des cellules solaires organiques.

Par ailleurs, le choix des cellules se pose également sur la durabilité et le prix des cellules. La figure I.8 présente l'évaluation du marché des différentes cellules solaires jusqu'à l'année 2012.



Figures I.8 : Part du marché des différentes technologies solaires [12].

I.8. Générations des cellules photovoltaïques

I.8.1. Première génération : Le solaire photovoltaïque à base de silicium

Les technologies à base de silicium constituent plus de 90 % du marché photovoltaïque mondial [13]. La première cellule solaire au silicium a été fabriquée en 1954 aux laboratoires Bell aux Etats-Unis avec un rendement de 6% [14]. Cette filière à base de silicium cristallin comprend le monocristallin et le polycristallin (figure I.9).

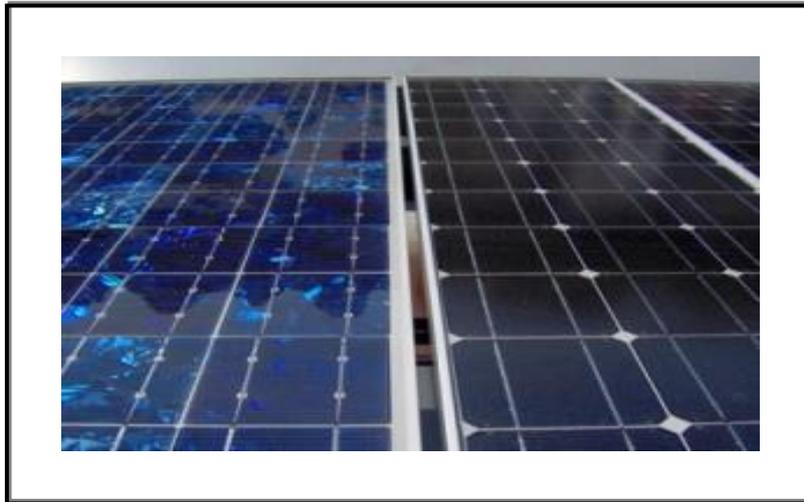


Figure 1.9 : Cellules à silicium polycristallin et monocristallin.

Cette filière présente quelque avantage comme : leur rendement de 12 à 20 % [15] à une longue durée de vie, et leurs Inconvénients sont :

- Absorbe peu de lumière ;
- Une grande épaisseur est nécessaire pour avoir une pureté cristallinité importantes ;
- Cout élevés.

1.8.1.1. Cellule monocristalline

C'est la filière historique du photovoltaïque. Les cellules monocristallines sont les photopiles de la première génération. Elles sont élaborées à partir d'un bloc de silicium cristallisé en une seule pièce. Elles ont un bon rendement mais la méthode de production est laborieuse et coûteuse. C'est la cellule des calculatrices et des montres dites " solaires".

1.8.1.2. Cellule polycristalline

Les cellules polycristallines sont élaborées à partir d'un bloc de silicium composé de cristaux multiples. Elles ont un rendement plus faible que les cellules monocristallines mais leur coût de production est inférieur.

Des avancées technologiques permettent aujourd'hui de produire des cellules polycristallines à couches minces afin d'économiser le silicium. Ces cellules ont une épaisseur de l'ordre de quelques micromètres d'épaisseur. Au cours des dix dernières années, le rendement moyen d'un panneau photovoltaïque à base de silicium polycristallin est passé de 12 à 17 % [16].

I.8.2. Deuxième génération : Cellule en couches minces

Les cellules photovoltaïques de deuxième génération ont littéralement fait une cure d'amaigrissement. Elles ne font plus que quelques micromètres d'épaisseur, ce qui les rend légères et surtout souples.

Les cellules photovoltaïques cristallines tels que : le (Si amorphes ; aussi le sulfure de cadmium (CdS), le tellure de cadmium (CdTe), des alliages de cuivre indium et sélénium CIGS et CdTe), dont la durabilité dans le temps a été éprouvée, dominent largement le marché mondial depuis des années, grâce notamment à leur bon rendement.

I.8.2.1. Cellule photovoltaïque à silicium amorphe

Il s'agit de cellules en silicium souples et robustes permettant une pose sur des surfaces et des toitures courbes. Cette possibilité donne une couverture à 100 %. Leur rendement de conversion est de l'ordre de 10 %. C'est certes beaucoup moins élevé par rapport aux cristallines. Cependant, leur utilisation est sollicitée là où le besoin en électricité est minime. Il faut compter beaucoup plus de surface pour obtenir la même puissance que celle dégagée par les cristallines. Néanmoins, les avantages sont leur résistance aux températures élevées et leur fonctionnement avec un éclairage faible. Leur poids relativement léger ne nécessite pas de test de stabilité.

Les cellules photovoltaïques amorphes sont fabriquées avec un gaz de silicium. Ce gaz peut être ensuite injecté sur différents supports comme des plaques de verre, du plastique souple ou encore du métal, via un procédé de vaporisation sous vide. Les cellules sont de couleur grise foncée. Cette catégorie de cellules photovoltaïques est d'un type de cellule bon marché. Les fabricants de petits appareils électroniques l'utilisent pour mettre dans les objets du quotidien fonctionnant à l'énergie solaire. Il peut s'agir par exemple de calculatrice ou encore de montre solaire. Cette technologie est pratique, car elle ne requiert pas beaucoup d'ensoleillement. Par contre, il faut noter que le rendement de cette cellule est faible. Il est de l'ordre des 7 à 8 %. La durée de vie de ces panneaux reste aussi très limitée. Leur utilisateur aura au maximum une dizaine d'années avec une utilisation optimisée du produit.

Avantages :

- Moins coûteux que la première génération puisqu'elle consomme moins de matériau semiconducteur.
- Moins polluant à la fabrication.

- Fonctionnent avec éclairage faible.
- Moins sensible à l'ombrage et aux élévations de température.
- Possibilité de créer des panneaux souples.

Inconvénients :

- Rendement global plus faible.
- Rendement moindre sous éclairage direct.
- Diminution de performance avec le temps plus importante.



Figure I.10 : Cellule à silicium amorphe.

1.8.2.2. Cellule photovoltaïque en couche mince de CdTe

Ce type de cellules photovoltaïques n'est pas fabriqué à partir de silicium. Son composant de base est le tellure de cadmium. Une couche d'absorption faite avec cette dernière est placée sur un support de verre puis couverte par une autre plaque de verre qui vient sceller hermétiquement le panneau. Le CdTe est une technologie qui permet d'augmenter le rendement des panneaux solaires, tout en diminuant leur coût, grâce à une meilleure capacité d'absorption de la lumière et à un coefficient thermique bas. Le principal inconvénient réside dans la toxicité des produits utilisés à la fabrication de ce type de panneaux solaires. Il est important de noter que les cellules sans silicium en couche mince CIS représentent l'avenir des panneaux photovoltaïques [17].

Les matières premières utilisées pour la fabrication de ces cellules, le cuivre-indium-sélénium, sont plus faciles à se procurer que le silicium. Leur production reste aussi plus écologique que ce dernier [18]. De plus, leur efficacité est plus importante. C'est pourquoi il y a de fortes chances que la grande majorité des panneaux photovoltaïques du futur soient fabriqués à base de cellules sans silicium en couche mince. D'ailleurs beaucoup d'entreprises de ce secteur se penchent déjà sur des modèles expérimentaux qui sont très avancés et qui pourront sortir en série dans les années voire les mois à venir.

Dans tous les cas, les cellules photovoltaïques, qu'elles soient monocristallines ou polycristallines, offrent un rendement distinct. Il appartient aux acheteurs de bien choisir leurs modèles. La règle à retenir est que plus les cellules photovoltaïques sont puissantes, plus l'installation coûte chère. Toutefois, plus les cellules photovoltaïques sont puissantes, plus il y a une production rapide d'électricité. Pour choisir la bonne puissance, il faut donc s'attacher aux besoins réels d'énergie nécessaire, du moins jusqu'à ce qu'un équilibre réel puisse s'installer en termes de coût et de puissance.

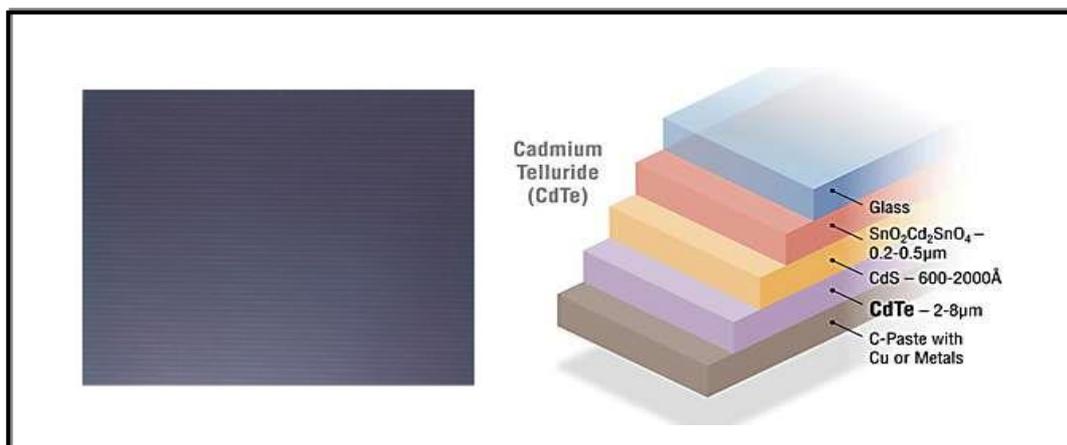


Figure 1.11 : Cellules CdTe en couches minces.

Concrètement, une cellule au CdTe se compose, de haut en bas :

- d'une vitre protectrice ;
- d'une couche conductrice transparente d'oxyde d'indium-étain (ITO) ou d'oxyde de zinc (ZnO). Elle récolte les charges négatives sur une épaisseur de 0,2 à 0,5 µm ;
- de sulfure de cadmium CdS de type N (épaisseur de 0,06 à 0,2 µm) ;
- de tellurure de cadmium de type P (épaisseurs de 2 à 8 µm) ; de la couche conductrice inférieure métallique. Elle est parfois fabriquée à partir d'une pâte de carbone enrichie en cuivre ;

- du substrat, dont la nature peut varier selon les propriétés désirées (souple ou rigide).

Les cellules au CdTe sont produites de différentes manières. La première cellule utilise par exemple la méthode de transport en phase vapeur, car elle permet de déposer de faibles épaisseurs de matériaux sur des substrats mobiles. Concrètement, du tellure et du cadmium sont chauffé indépendamment dans une chambre, puis un gaz inerte est utilisé pour transporter la vapeur générée. Elle sort par des orifices situés à environ 1 cm des supports. La matière se dépose alors sur le substrat, qui est maintenu à une température inférieure à la température d'évaporation [19].

1.8.2.3. Cellule photovoltaïque en couche mince de CIGS

Le matériau Cuivre Indium Gallium Sélénium est le semiconducteur utilisé, la cellule CIGS résultante est polycristalline, à hétérojonction. Ces cellules peuvent être réalisées par impression (spray) ou par déposition sous vide qui s'avère être des procédés relativement économiques. Le substrat peut être flexible.

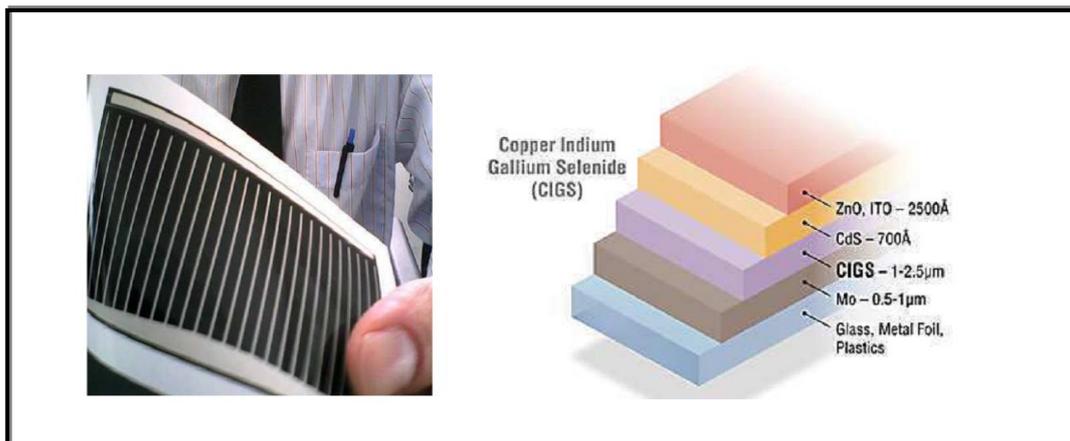


Figure 1.12 : Cellules CIGS en couches minces.

Elles se composent souvent :

- d'un verre de protection ;
- d'une couche conductrice transparente, en oxyde de zinc (ZnO) intrinsèque dopée à aluminium, de 450 nm d'épaisseur ;
- d'une couche d'environ 50 nm de sulfure de cadmium (CdS), ou d'un composé mixte comprenant du zinc, de l'oxygène, du soufre et des hydroxydes [Zn(S,O,OH)] ;
- de la couche de CIGS (épaisseur : environ 2 µm) ;
- du collecteur de charges inférieur, constitué de molybdène.

Les cellules solaires de 2^{ème} générations en couches minces à base de CIGS comme tous les cellules présentes des avantages et quelques inconvénients [5] :

Avantage :

- Permet d'obtenir les meilleurs rendements 17 % en laboratoire et jusqu'à 11 % pour les cellules commercialisées par rapport aux autres cellules photovoltaïques en couche mince.
- Permet de s'affranchir du silicium.
- La cellule peut être construite sur un substrat flexible.

Inconvénients :

- Les cellules en couche mince nécessitent une surface plus importante pour atteindre les mêmes rendements que les cellules épaisses.
- La rareté de l'indium et du gallium.

I.8.3. Troisième génération : Cellule photovoltaïque organique

Les cellules photovoltaïques organiques sont des cellules photovoltaïques dont au moins la couche active est constituée de molécules organiques. Leurs développements constituent une tentative de réduction du coût de l'électricité photovoltaïque, sans conteste la principale barrière pour cette technologie, mais on espère aussi qu'elles seront plus fines, flexibles, faciles et moins chères à produire, tout en étant résistantes. Les cellules photovoltaïques organiques bénéficient en effet du faible coût des semiconducteurs organiques ainsi que de nombreuses simplifications potentielles dans le processus de fabrication [20,21].

La première cellule photovoltaïque organique a fait son apparition en 1985 (publiée officiellement en 1986 dans Applied physics letters) et avait un pourcentage d'efficacité d'environ 1 % [22]. Néanmoins, la première percée de cette technologie a eu lieu en 1992 par Sariciftci et al. [23] avec la préparation d'un dispositif composé d'une hétérojonction entre un polymère donneur d'électron et un fullerène accepteur d'électron [8].

Cette technologie a vu sa popularité augmenter en 2006 lorsque Scharber et al. [24] ont établi un modèle empirique établissant que les cellules photovoltaïques organiques avaient le potentiel d'obtenir une efficacité énergétique de 10 %, soit deux fois plus que l'efficacité des dispositifs de l'époque [25].

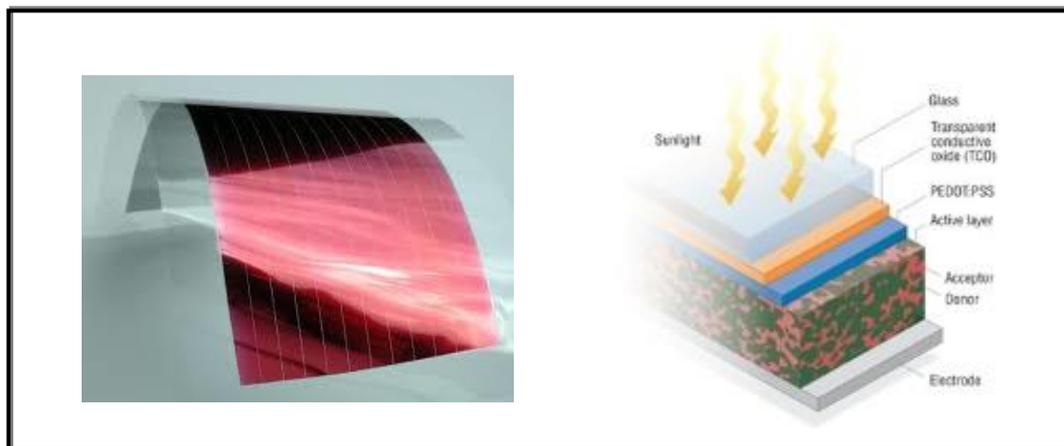


Figure 1.13 : Cellule solaire organique en couches minces.

Encore au stade de la recherche expérimentale, le record de rendement avec des cellules solaires en polymère était en 2008 compris entre 4 et 5 % ; En laboratoire, un record mondial de 5,9 % a été atteint en juillet 2008 à l'Institut de photovoltaïque appliquée de l'Université technique de Dresde.

Le développement d'une nouvelle génération de polymères semiconducteur (copolymères) à la fin des années 2000 dans différents laboratoires institutionnels et privés a permis un bond dans les rendements passant de valeurs avoisinant les 5 % à des rendements supérieurs à 7 %. Ces nouveaux systèmes n'étant pas encore parfaitement optimisés, de nouveaux records sont régulièrement atteints. Ainsi le groupe Mitsubishi Chemical Corporation a successivement atteint, à partir de 2011, les rendements de 8,5 % [26], 9,2 %, 10,0 % puis 10,7 % qui constituent à (mai 2013) l'état de l'art [27,28]. Ce cap des 10 % n'est pas que symbolique puisqu'il confère pour la première fois aux cellules solaires organiques un rendement comparable à celui de technologies concurrentes telles que les cellules à base de silicium amorphe ou nanocristallin [27].

À noter cependant que ces rendements sont obtenus sur de relativement petites surfaces (1 cm²), le record pour des surfaces plus proches de l'application n'étant en mai 2013 que de 6,8 % [27]. Qui plus est la stabilité de ces composés organiques en conditions réelles requiert encore de profondes améliorations.

Néanmoins des compagnies telles que Konarka ou Heliatek spécialisées dans le développement et la commercialisation de produits à base de cellules solaires organiques existent déjà. Cependant, Konarka a fait faillite en 2012 [29]. Il est ainsi possible de se procurer des panneaux solaires organiques pour recharger des appareils portables.

Le projet d'un consortium européen d'entreprises "Arte Sun" et d'instituts de recherches sous la coordination de l'institut de recherche finlandais VTT a présenté des cellules d'un rendement supérieur à 15% [30].

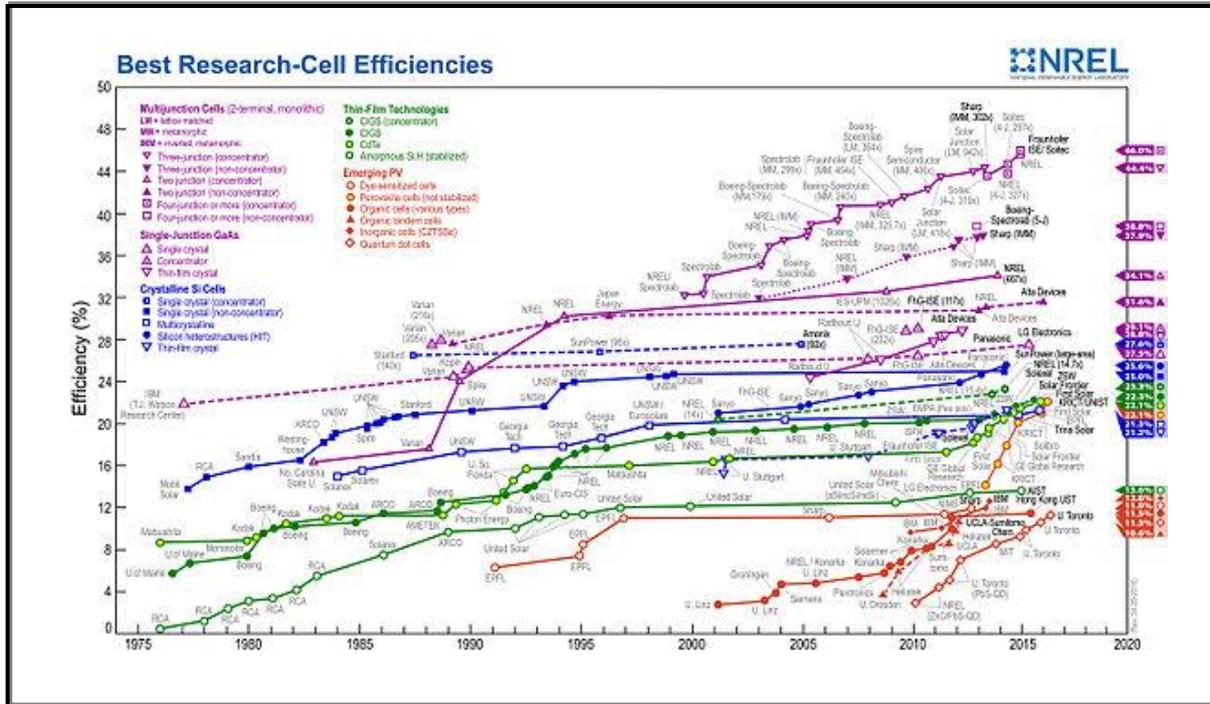


Figure I.14 : Evolution des rendements de cellules et modules photovoltaïques obtenus depuis l'origine (NREL).

I.9. Architecture des cellules photovoltaïques organiques

La cellule photovoltaïque de base est constituée d'une ou plusieurs couches actives entourées par des électrodes. Chaque couche de l'empilement doit vérifier certains critères. La représentation de cet empilement est schématisée sur la figure I-17.

Les éléments importants sont :

- Substrat : rigide (verre) ou flexible (polymère, métal).
- Anode transparente : généralement composée d'oxyde d'indium dopé à l'étain mais il existe d'autres possibilités (nanotubes de carbone, polymères conducteurs...).
- Couche active : composée des semiconducteurs organiques. Lorsqu'il s'agit de petites molécules, elles sont déposées par sublimation sous vide ou par voie humide. Pour des polymères (molécules plus grosses), elles sont déposées par voie humide, notamment des techniques de couchage rotatif ou de jet d'encre.

- Cathode : Elle est déposée par évaporation sous vide et le plus souvent elle est composée d'aluminium ou d'argent, souvent peut être l'Or.

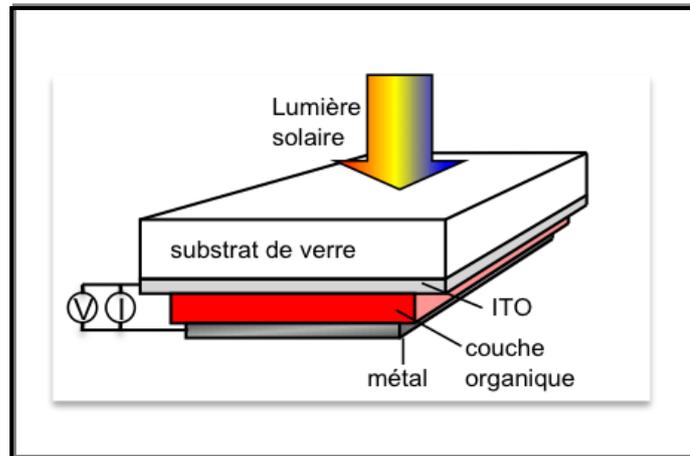


Figure I.15 : Architecture générale d'une cellule photovoltaïque organique.

Il en existe principalement plusieurs architectures des cellules solaires organiques, on peut citer la structure de type Schottky ; la structure planaire hétérojonction (PHJ) : cette structure est utilisée pour élaborer nos cellules solaires organiques dans ce travail, l'architecture hétérojonction volumique (BHJ) (on va les développer dans les paragraphes suivants).

I.9.1. Cellule de type Schottky

Les premières OPV ont été réalisées à partir d'une couche de matériau actif insérée entre deux électrodes de métaux de travaux de sortie différents. Dans cette configuration dite de Schottky, le photo-courant est dû à la dissociation des excitons aux interfaces semiconducteur organique SCO/Métal.

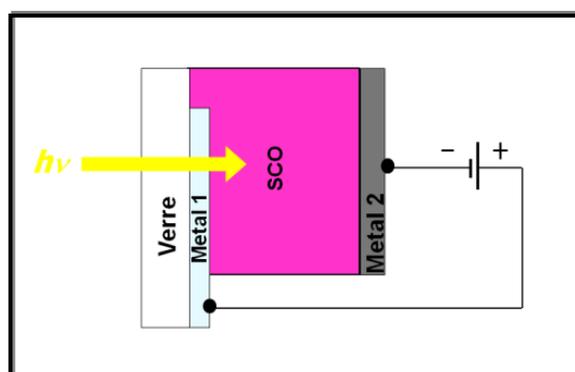


Figure I.16 : Schéma d'une cellule Schottky.

Les premiers exemples décrits dans les années 70 utilisent des chromophores tels que la phthalocyanine de magnésium, la chlorophylle A, [31] les squaraines [32] ou les mérocyanines [33].

En 1984, Garnier et al. fabriquent la première cellule solaire (diode Schottky) à base de poly (thiophène) [34].

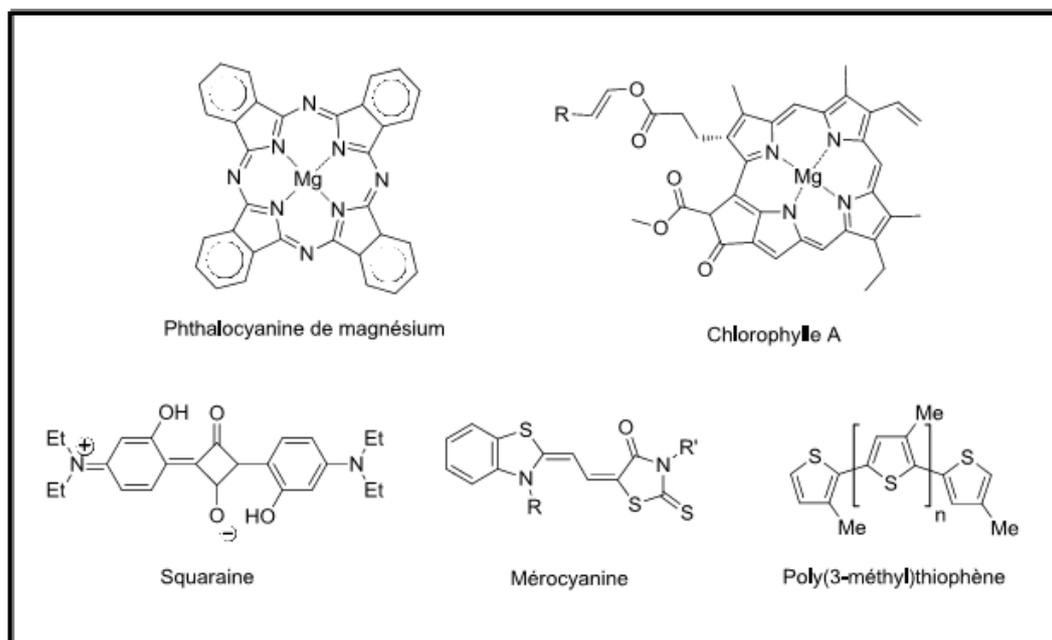


Figure 1.17 : Exemples de matériaux actifs utilisés dans une cellule Schottky.

Bien que ce type de structure puisse fournir une tension de circuit ouvert V_{oc} relativement élevée (approximativement égale à la différence de travail de sortie des deux électrodes), le photocourant reste limité par le piégeage des excitons à l'interface Métal/SCO et la recombinaison des charges et le rendement de conversion ne dépasse pas 0,10 % [35].

I.9.2. Cellule bicouches : hétérojonction planaire D/A

En 1986, Tang obtient près de 1,00 % de rendement en réalisant une hétéro-jonction planaire entre un matériau donneur D (phthalocyanine de cuivre CuPc) et un accepteur A dérivé du pérylène [36]. Ces travaux introduisent le concept d'hétérojonction D/A. Par rapport à une structure monocouche, l'hétérojonction D/A permet d'augmenter considérablement le taux de dissociation des excitons grâce au mécanisme de transfert de charge photo-induit à l'interface D/A et il diminue fortement le taux de recombinaison car après séparation les charges évoluent dans deux matériaux différents [23].

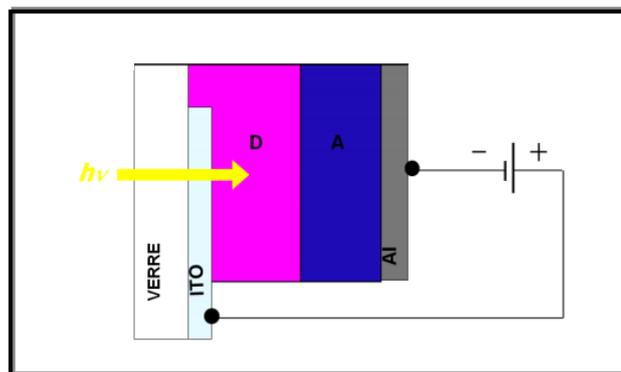


Figure I.18 : Schéma d'une cellule bicouche.

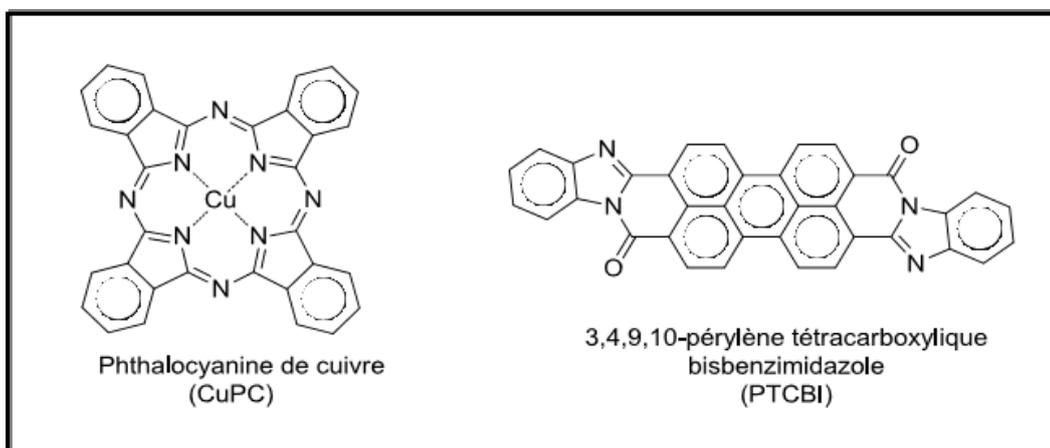


Figure I.19 : Exemples de matériaux actifs utilisés dans la cellule de Tang.

Toutefois, en raison de leur faible longueur de diffusion au sein des matériaux organiques ($L_d \approx 10\text{-}20\text{ nm}$), seuls les excitons créés à une distance inférieure ou égale à L_d de l'interface D/A ont une forte probabilité de se dissocier. Par conséquent, la faible longueur de diffusion des excitons limite fortement l'épaisseur maximum de la couche active et la fraction de photons incidents que la cellule peut convertir.

I.9.3. Cellule à hétérojonction volumique ou BHJ

À la fin des années 90 est apparu le concept d'hétérojonction volumique (BHJ) dans laquelle l'interface entre les matériaux D/A est distribuée dans tout le volume d'un matériau composite issu du mélange de D et A. Dans le cas idéal, la taille des domaines de D doit être de l'ordre de grandeur de la longueur de diffusion des excitons afin que tous les excitons formés aient une forte probabilité de diffuser à une interface D/A et de se dissocier. Par ailleurs, chacun des domaines D et A doit présenter une bonne continuité ainsi qu'un bon

contact avec son électrode respective afin d'assurer le transfert des charges vers le circuit extérieur. Le concept de BHJ proposé par Friend et al. [37] a l'avantage d'une mise en œuvre simple et économique par voie humide. En avril 2011, Mitsubishi Chemical a annoncé un rendement certifié de 9,2 % et des rendements de 24,7 % avec une structure à HET (hétérojonctions a-Si:H/c-Si avec l'introduction d'une couche de silicium amorphe hydrogéné intrinsèque) ont été atteints par Panasonic en 2013 [38].

En dépit d'une simplicité apparente, le contrôle de la morphologie et donc de la ségrégation de phase et de la percolation des matériaux D et A s'avère très délicat et représente le problème majeur dans la fabrication des BHJ (Figure I.20).

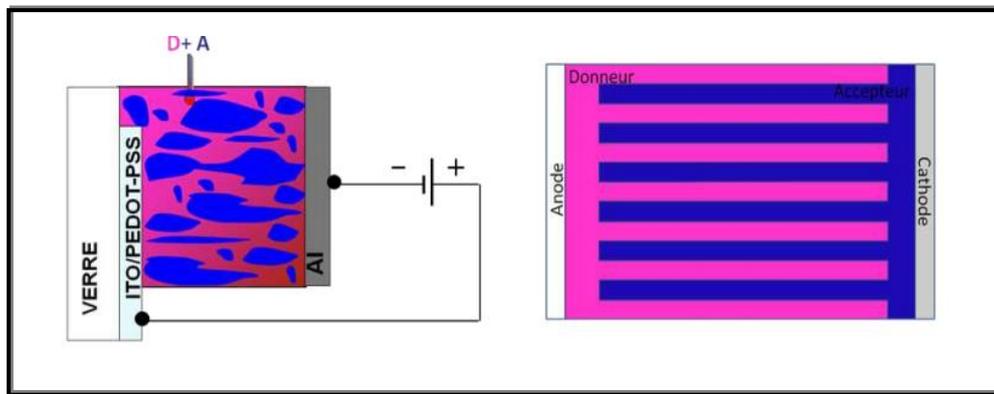


Figure I.20 : Structure d'une cellule à hétérojonction volumique réelle et idéale.

I.9.4. Cellule à structure PIN

L'architecture PIN est une structure empruntée aux photodiodes inorganiques afin de limiter la recombinaison des porteurs de charge [39].

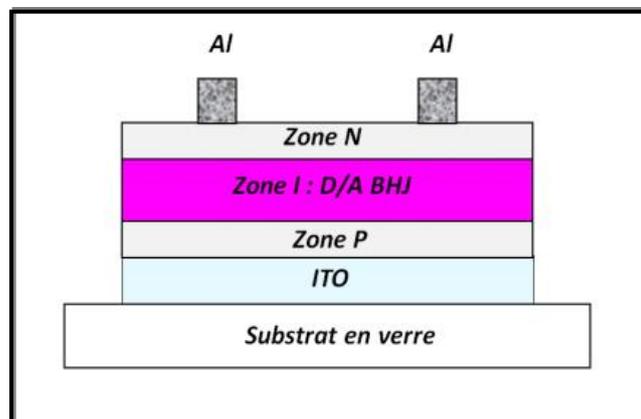


Figure I.21 : Structure d'une cellule PIN.

Elle est formée d'une zone intrinsèque (I), non dopée, intercalée entre deux zones respectivement de type P et N. Ces zones sont généralement minces et fortement dopées (donc fortement conductrices) afin d'améliorer le contact ohmique avec les électrodes métalliques.

Les cellules à structure PIN sont souvent élaborées par évaporation successive de multicouches organiques. En particulier, le dépôt de la couche intrinsèque est réalisé par coévaporation de petites molécules donneurs et accepteurs d'électrons [40].

Cette architecture concilie donc les avantages de la structure bicouche (bon contact avec les électrodes) et de la structure BHJ (interface D/A accrue dans la couche intrinsèque). En octobre 2010, Héliatek et l'IAPP de Dresde ont obtenu un rendement certifié de 8,30 % en empilant deux structures PIN (*c.ad. Cellule Tandem*) [32] et un rendement de 28 % avec une cellule tandem à 4 contacts en utilisant une jonction supérieure, à base de InGaN semi-bulk [38].

I.9.5. Avantages et inconvénients des cellules solaires organiques

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons aux principaux avantages et inconvénients des cellules photovoltaïques organiques en général [41,26,42].

Avantages :

- **Légèreté et flexibilité :** les semiconducteurs organiques sont très légers, ce qui peut être pratique pour des installations de grandes envergures. En plus, ils sont moins fragiles que les semiconducteurs inorganiques, qui doivent être déposés sur des substrats plans et rigides.
- **Facilité de fabrication :** les cellules photovoltaïques organiques peuvent être produites avec relativement peu de moyens en laboratoire, ce qui fait que leur processus de fabrication est facile et économique.
- **Essor de l'électricité organique :** les avancées scientifiques et technologiques réalisées dans ce domaine peuvent présenter un avantage majeur pour la filière du photovoltaïque organique qui se base essentiellement sur les études et les recherches autour des matières organiques semiconductrices.
- **Transparence :** il est possible de créer des cellules transparentes, qui ouvrent de nombreuses possibilités :

- Utilisation bifaciale : l'énergie solaire peut être captée par les deux faces, donc il est possible d'utiliser ces cellules dans un environnement de faible luminosité.
- Insertion dans des éléments architecturaux : ces cellules pourront être insérées dans des menuiseries (fenêtres, porte, ect.) ou sur des éléments (toitures, parois, ect.).

Inconvénients :

- Absorption limitée : l'énergie de la bande interdite des polymères semiconducteurs est généralement supérieure à 2 eV. Cette énergie correspond à une longueur d'onde d'absorption maximale de 620 nm ce qui limite l'absorption du rayonnement solaire à 30 %. En plus, on peut aussi avoir des pertes dues à la transmission et à la diffusion dans l'anode.
- Mobilité réduite : la mobilité des porteurs de charge est très faible dans les matériaux organiques plutôt que dans les matériaux inorganiques.
- Instabilité dans le temps : une cellule solaire doit être capable de produire de l'électricité pendant vingt ans au moins sans baisse de rendement significative.

I.9.6. Stratégies d'amélioration des performances des cellules solaires

Les cellules photovoltaïques organiques PVO en général offrent de nombreux avantages pratiques. Mais en face, il reste toujours des difficultés à surmonter. Afin d'améliorer les performances de ces cellules, de nombreuses stratégies ont été entreprises par des équipes de chercheurs dans le monde entier [43,41], tels que l'amélioration de la mobilité des porteurs de charges spécialement la mobilité des trous (qui est un point important et bien développé dans ce travail), la réduction de l'énergie du gap des polymères et la mise en place d'une morphologie idéale via les techniques de nano structuration, etc.

I.9.6.1. Amélioration de la mobilité

Le transport de charges au sein des cellules PVO est caractérisé par la valeur de la mobilité μ définie par le rapport entre la vitesse moyenne des charges et le champ électrique appliqué. Dans les matériaux organiques, cette mobilité est affectée par :

- La densité de pièges ou de défauts dans les matériaux et, dans les réseaux interpénétrés, par la taille des domaines formés par le donneur et l'accepteur.
- L'enchevêtrement naturel des chaînes de polymère qui conduit à un certain désordre où les deux processus de transport (intra et inter-chaîne) seront très limités.

1.9.6.2. Réduction de l'énergie du gap

Nous l'avons vu précédemment, l'énergie de la bande interdite des polymères semiconducteurs (en général $> 2\text{eV}$) limite l'absorption du rayonnement solaire à seulement 30 %, ce qui limite significativement le photocourant généré dans la couche active de la cellule. Pour y remédier, les chercheurs ont utilisé une caractéristique formidable des matériaux organiques (qu'on ne trouve pas dans les matériaux inorganiques) qui n'est d'autre que la flexibilité de leur gap. En effet, en augmentant la longueur de la chaîne conjuguée on peut réduire la bande interdite et ainsi collecter un plus grand nombre de photons pour augmenter l'efficacité.

1.9.6.3. Élaboration de couches auto-assemblées

La faisabilité de cette technique a été démontrée sur des cellules photovoltaïques électrochimiques à l'état liquide. Mais elle a ouvert aussi la voie et la possibilité de leur réalisation à l'état solide à partir de molécules qui peuvent s'auto-assembler.

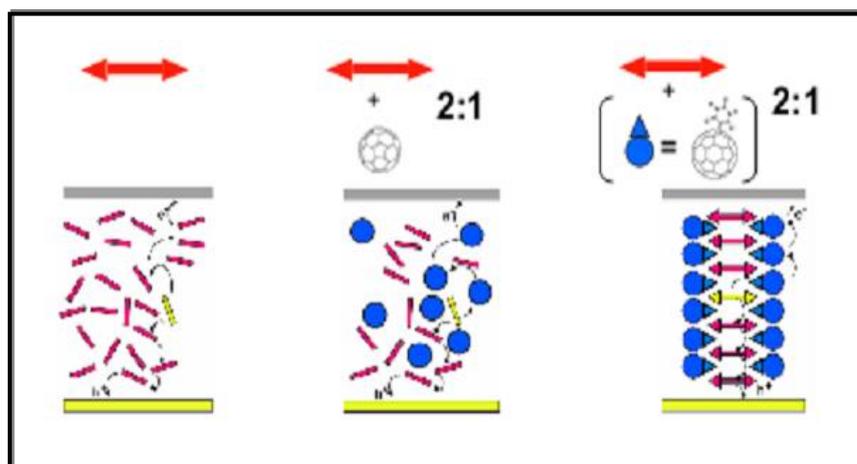


Figure 1.22 : Auto-assemblage de molécules.

Les cellules photovoltaïques à base de couches auto-assemblées rentrent aussi dans le domaine de la nano-structuration des couches actives vues précédemment. Cette technique promet de faciliter encore plus les processus de réalisation des cellules PVO.

1.9.6.4. Encapsulation

La durée de vie nécessaire qui traduit le temps au bout duquel la cellule atteint 50 % de ses performances initiales est de 10000 heures. Or, les matériaux actuellement utilisés (polymères et/ou électrodes) se dégradent avec l'oxygène O_2 et l'eau H_2O , ce qui amène à une

dégradation à l'air libre en quelques heures [44]. La solution idéale est de procéder à une encapsulation des cellules réalisées. Cependant, dans nos cellules organiques on utilise le sélénium comme matériau d'encapsulation.

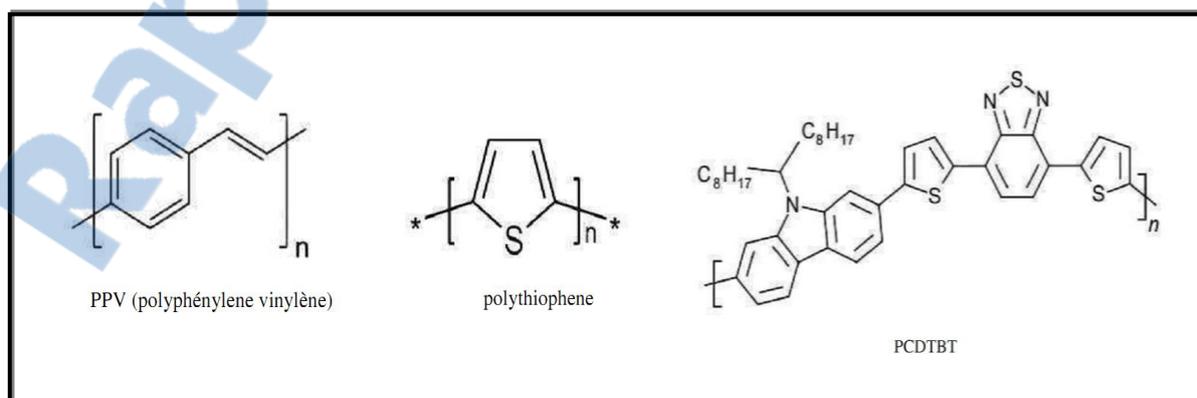
I.10. Principaux Matériaux actifs pour les cellules solaires de forme PHJ

Pour les molécules semiconductrices organiques, la comparaison des positions relatives des niveaux *HOMO* et *LUMO* des matériaux organiques permet de les classer en tant que donneur ou accepteur d'électrons l'un par rapport à l'autre.

I.10.1. Matériaux donneurs d'électrons

Les molécules donneuses d'électrons sont caractérisées par la présence d'électrons π . Ces électrons peuvent être excités par des photons du spectre visible, les faisant passer de l'orbitale de la HOMO à celle de la LUMO : c'est ce qu'on appelle la transition π - π^* . En effet, un matériau donneur d'électron et donc conducteur de trou est assimilé à un semiconducteur de type P.

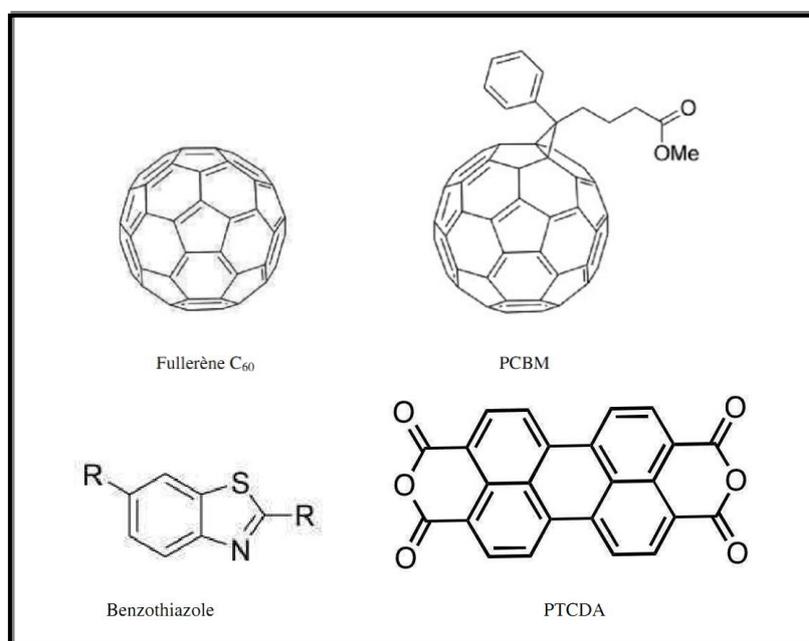
Il faut noter que la majorité des semiconducteurs organiques sont des donneurs d'électrons. Parmi ces polymères on distingue principalement les polymères [45] à base d'unités phénylène-vinylènes, thiophènes, fluorènes, ou carbazoles. Les petites molécules à caractère donneur d'électrons sont également plus courantes que celles à caractère accepteur. On distingue ainsi le pentacène (P5), les phtalocyanines de métaux (MPc), les porphyrines et les arylamines [46] telles que la TPD, la TAPC et la MTDATA [47] entre autres. On donne quelques exemples de polymères et de petites molécules de type donneur les plus utilisés actuellement pour la réalisation des cellules photovoltaïques organiques (Figure I.23) [18].



Figures I.23 : Polymères conjugués et de petites molécules à caractère donneur d'électrons.

I.10.2. Matériaux accepteurs d'électrons

Il existe une faible variété de matériaux organiques accepteurs d'électrons. Un matériau accepteur d'électron et donc conducteur d'électron est assimilé à un semiconducteur de type N. Cela s'explique principalement par la mauvaise stabilité générale des molécules une fois qu'elles portent un électron. Les semiconducteurs accepteurs d'électrons utilisés dans des dispositifs photovoltaïques, ont une affinité électronique (AE) plus élevée que celle du semiconducteur donneur d'électrons, une mobilité des électrons élevée et une bonne stabilité chimique et thermique. Parmi ces matériaux on distingue (Figure I.24) : Le fullerène C₆₀, et notamment son dérivé soluble : PCBM, Les dérivés de pérylène [48], les dérivés de benzothiazole [49].



Figures I.24 : Polymères conjugués de petites molécules à caractère accepteur d'électrons.

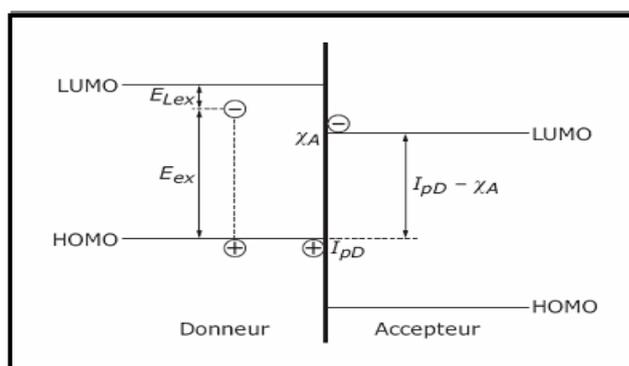


Figure I.25 : Semiconducteur organique donneur d'électron et accepteur d'électron.

Sur la figure I.25 I_{pD} présente le potentiel d'ionisation du matériau donneur, χ_A est l'affinité électronique du matériau accepteur et E_{ex} est l'énergie de l'exciton dans le matériau donneur.

Par la position relative des *HOMO* et des *LUMO* de matériaux organiques différents, il est possible de les classer comme donneur D ou accepteur A d'électrons. Une telle classification n'est pas à prendre comme un caractère intrinsèque du matériau mais vaut en comparaison par rapport à un autre. Un matériau est d'autant plus donneur D que son potentiel d'ionisation I_{pD} est faible. Un matériau est d'autant plus accepteur A qu'il possède une grande affinité électronique χ_A (figure I.25).

I.11. Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique

L'effet photovoltaïque utilisé dans les cellules solaires permet de convertir directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité par le biais de la production et du transport dans une couche active qui est composé généralement des matériaux semiconducteurs de charges électriques positives et négatives sous l'effet de la lumière [11].

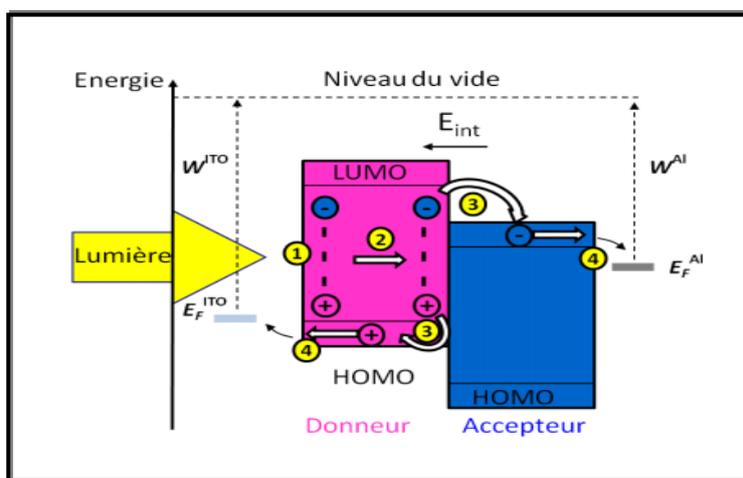


Figure I.26 : Illustration de mécanisme de la conversion photovoltaïque organique.

I.11.1. Absorption des photons et création d'excitons

La première étape du processus photovoltaïque est l'absorption du rayonnement lumineux. Les photons incidents susceptibles d'être absorbés par le semiconducteur doivent posséder une énergie au moins égale à la largeur de la bande interdite du matériau. Si cette condition est remplie, l'énergie apportée par l'excitation lumineuse va provoquer la transition d'un électron d'une orbitale moléculaire occupée de la bande de valence vers une orbitale

inoccupée de la bande de conduction. Cette transition électronique s'accompagne de la création d'un trou dans la bande de valence, qui reste lié à l'électron de la bande de conduction pour former une paire de charges électriquement neutre appelé exciton.

I.11.2. Diffusion et dissociation des excitons

Pour que l'exciton électriquement neutre produise un courant électrique, il doit être dissocié en porteurs de charges libres. Il doit donc diffuser vers des sites où cette dissociation est possible. Ces sites peuvent être une interface (organique-organique ou organique-métal [50]), une impureté ou un dopant présent dans le matériau, ou encore le point de collision entre deux excitons [31].

Il est démontré [31] que la dissociation des excitons est plus efficace à l'interface entre un matériau donneur d'électron avec un faible potentiel d'ionisation (I_{pD}) et un matériau accepteur d'électron avec une forte affinité électronique (χ_A). Ceci conduit à l'utilisation d'une structure bicouche constituée d'un matériau donneur et d'un matériau accepteur, le tout est pris en sandwich entre deux électrodes dont l'une au moins est transparente. L'ITO est souvent utilisé comme anode transparente tandis que l'aluminium, l'argent, ou l'or sont souvent choisis comme cathode.

Cependant, le principal handicap de ces structures est que les excitons créés loin de la jonction donneur-accepteur peuvent se recombiner avant d'arriver à cette interface. En général on évite cette situation en choisissant l'épaisseur maximale de la couche donneur (respectivement accepteur) de sorte qu'elle soit égale à la longueur de diffusion des excitons dans le matériau ; ainsi, tous les excitons créés peuvent arriver à l'interface donneur-accepteur et se dissocier en charges libres. Cependant, comme la longueur de diffusion des excitons dans les matériaux organiques est faible (15 à 20 nm), les épaisseurs des couches utilisées le sont également.

Pour que la densité des excitons générés dans les matériaux soit suffisamment grande, les couches organiques utilisées doivent donc être en mesure d'absorber une importante quantité de lumière sur une faible épaisseur. Une fois l'exciton arrivé à la jonction donneur-accepteur, il peut être dissocié si son énergie est suffisante.

Dans ces conditions, la position des niveaux d'énergie à l'interface donneur-accepteur est d'autant plus favorable pour la dissociation des excitons que le potentiel d'ionisation du donneur est faible et l'affinité électronique de l'accepteur est élevée.

Notons toutefois que ce transfert de charges peut créer des dipôles à l'interface donneur-accepteur. Ceux-ci modifient la position des niveaux d'énergie, ce qui peut rendre moins efficace la dissociation des autres excitons. Les dipôles peuvent également être générés par une densité d'impuretés élevée à la jonction donneur-accepteur d'où la nécessité d'utiliser des matériaux organiques d'une grande pureté.

Lorsque l'exciton est dissocié en charges libres, le trou est transporté dans le matériau donneur puis collecté à l'anode, tandis que l'électron est transporté dans le matériau accepteur puis collecté à la cathode.

I.11.3. Transport des charges libres dans les semiconducteurs organiques

La mobilité de charges constitue un paramètre fondamental pour la performance des photopiles organiques. Puisque sa valeur est faible, les porteurs de charges générés peuvent facilement être piégés dans les matériaux ou se recombiner à l'interface donneur-accepteur, ce qui réduit l'efficacité de la conversion. Pour améliorer le rendement de conversion, il est donc nécessaire d'augmenter la valeur de ce paramètre. Pour cela différentes stratégies ont été mises en œuvre, qui tendent toutes à réduire le désordre moléculaire et qui peuvent être un traitement thermique du matériau [51], un meilleur contrôle du processus de dépôt des matériaux, et une organisation des molécules ou encore la purification des matériaux [34].

I.12. Paramètres caractéristiques des cellules solaires organiques

I.12.1. Caractéristique électrique J-V

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

La figure I.27 représente une caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque à jonction PN. Dans l'obscurité et dans le cas idéal, la courbe obéit à l'équation de Shockley suivante :

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{nKT}\right) - 1 \right] \quad (\text{I.3})$$

où I_0 est le courant de saturation, q la charge de l'électron, K la constante de Boltzmann, T la température et n le facteur d'idéalité de la diode et V le potentiel de polarisation (V).

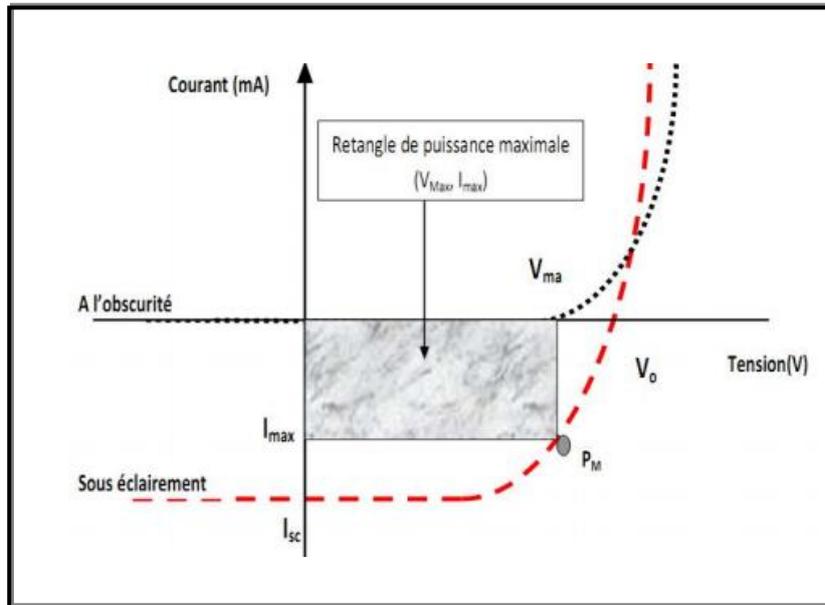


Figure I.27 : Caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque à l'obscurité et sous éclairement.

Sous éclairement, un terme I_{ph} , tenant compte du photo-courant généré est rajouté :

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{nKT}\right) - 1 \right] - I_{ph} \quad (I.4)$$

Dans le cas d'une cellule photovoltaïque réelle, d'autres paramètres tenant compte des effets résistifs, des recombinaisons, des fuites vers les bords, doivent être pris en considération. Le schéma équivalent est représenté sur la figure I.28 par un générateur de courant I_{cc} , une diode et deux résistances R_s et R_{sh} .

A l'obscurité, le produit $V \times J$ est toujours positif car la cellule photovoltaïque ne produit pas d'énergie. Par contre, sous éclairement, il existe une région où ce produit est négatif, puisque la cellule photovoltaïque convertit de l'énergie lumineuse en énergie électrique.

I.12.2. Schéma équivalent d'une cellule solaire

R_s est une résistance série liée à la résistivité volumique et à l'impédance des électrodes et des matériaux. La pente de la courbe courant-tension au point V_{oc} représente l'inverse de la résistance série ($1/R_s$). La résistance série (idéalement $< 50 \Omega$) dépend de la résistivité du matériau, de celle des électrodes et du contact SC-Métal. C'est l'inverse de la pente de la caractéristique pour une tension V supérieure à V_{oc} , comme le montre la figure I.29.

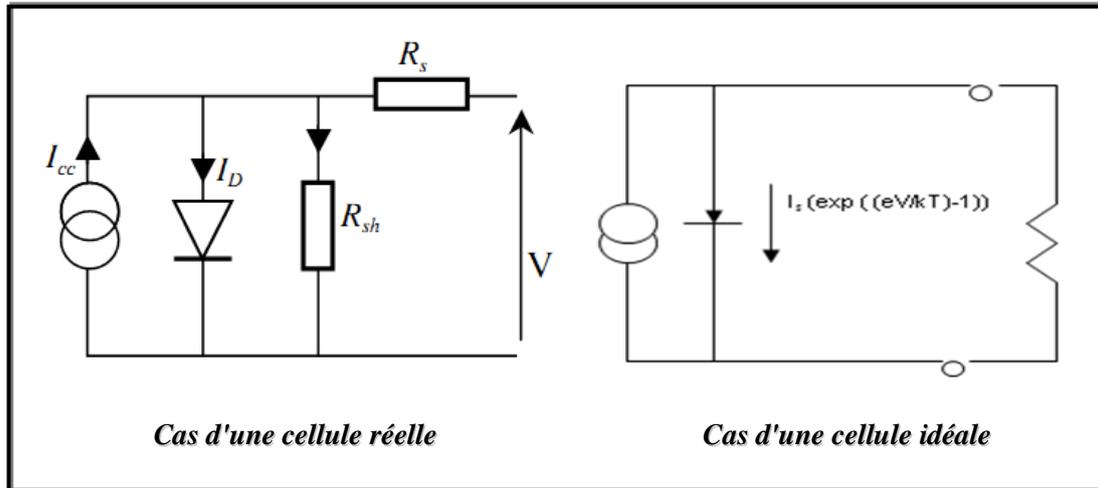


Figure I.28 : Schémas équivalents d'une cellule photovoltaïque.

R_{sh} est une résistance shunt liée aux effets de bord et aux recombinaisons volumiques. La pente de la courbe courant-tension au point I_{cc} représente l'inverse de la résistance shunt ($1/R_{sh}$). En général, la valeur de R_{sh} est plus grande que R_s d'au moins un ordre de grandeur. Pour minimiser les pertes, il faut diminuer R_s et augmenter R_{sh} . Le cas idéal est représenté par R_{sh} égale à l'infini et R_s égale à zéro.

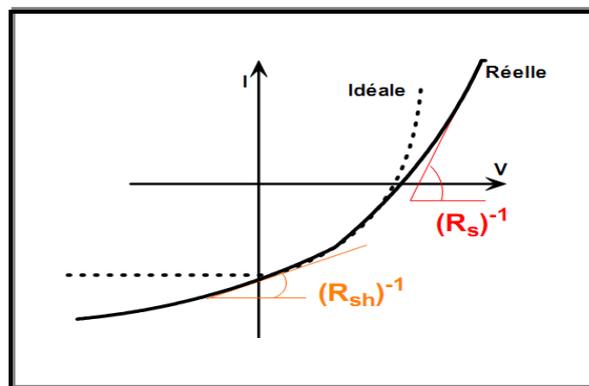


Figure I.29 : Définition des résistances série et shunt [52].

I.12.3. Paramètres essentiels caractérisant les cellules photovoltaïques

Une cellule photovoltaïque est caractérisée par un rendement de conversion η , une tension à circuit ouvert V_{oc} , un courant de court-circuit I_{cc} et un facteur de forme FF. Les caractéristiques courant-tension sont utilisées pour déterminer ces paramètres [53]. Ces caractéristiques permettent de comparer différentes cellules éclairées dans des conditions identiques.

I.12.3.1. Courant de court-circuit I_{CC}

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

I.12.3.2. Tension à circuit ouvert V_{OC}

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

I.12.3.3. Facteur de forme FF

La puissance fournie au circuit extérieur par une cellule photovoltaïque sous éclairage dépend de la résistance de charge (résistance externe placée aux bornes de la cellule). Cette puissance est maximale P_{max} pour un point de fonctionnement $P_M (I_M, V_M)$ de la courbe courant-tension (courants compris entre 0 et I_{CC} et tension comprise entre 0 et V_{OC}) (Figure I.27). Ce point P_M est obtenu en modifiant la valeur de la résistance externe, quand l'aire du rectangle défini par les axes Ox , Oy et les droites $x = I_M$ et $y = V_M$ passe par un maximum.

Le nom "Facteur de Forme" (Fill Factor) dérive de la représentation graphique. Il est défini par la relation suivante :

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times I_{CC}} = \frac{V_M \times I_M}{V_{oc} \times I_{CC}} \quad (I.5)$$

Il est égal au rapport de la surface du rectangle P_{max} défini ci-dessus sur celle du rectangle dont les côtés mesurent V_{OC} et I_{CC} . Plus ce paramètre est élevé, meilleure est le rendement de conversion de l'énergie.

I.12.3.4. Rendement de la conversion d'énergie η

Le rendement, η des cellules photovoltaïques désigne le rendement de conversion en puissance. Il est défini comme étant le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente P_{in} :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \times V_{OC} \times I_{CC}}{P_{in}} \quad (I.6)$$

Ce rendement peut être amélioré en augmentant le facteur de forme, le courant de court-circuit et la tension à circuit ouvert. Si on a 100 % d'efficacité de conversion de photons en charges, n est le nombre de photons absorbés par unité de volume. Cependant l'efficacité n'est pas à son maximum. Cette efficacité peut être mesurée par la technique de mesure d'IQCE (Incident Photon to Current Efficiency) qui correspond au nombre d'électrons collectés dans les conditions de court-circuit sur le nombre de photons incidents. Cette valeur est calculée pour chaque longueur d'onde

1.12.3.5. Rendement quantique externe EQE

Le rendement quantique est défini par le rapport entre le nombre d'électrons dans le circuit externe et le nombre de photons incidents. Lorsque les photons perdus par réflexion (à la fenêtre de la cellule) et les photons transmis (absorption incomplète) ne sont pas pris en compte, cette valeur s'appelle le rendement quantique interne, IQE (Internal Quantum Efficiency). Dans le cas contraire, ce paramètre s'appelle le rendement quantique externe, EQE (External Quantum Efficiency) et se définit comme suit :

$$IQCE = \frac{J_{sc}}{I \times \lambda} \times \frac{hc}{e} = \frac{1240 \times J_{sc}}{I \times \lambda} \quad (I.7)$$

λ est la longueur du faisceau incident (en nm), J_{sc} est la densité de courant de court-circuit de la cellule (mA/m^2) et I est la puissance incidente ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$), e la charge de l'électron et E_{ph} l'énergie du photon (avec $E_{ph} = hc/\lambda$, h étant la constante de Planck, c la célérité de la lumière dans le vide).

Le rendement quantique dépend du coefficient d'absorption des matériaux utilisés, du potentiel d'ionisation et de l'efficacité de la collecte. Il est mesuré en fonction de la longueur d'onde émise par une source monochromatique. Le rendement de 100 % dans le cas idéal correspond à la récolte par les électrodes d'une paire électron-trou par photon incident.

I.13. Conclusion

L'objectif de ce travail de recherche est de réaliser une structure photovoltaïque qui présente le meilleur rendement de conversion sur de grandes aires, à l'aide d'une technique peu coûteuse. La cellule étant constituée de matériaux non agressifs pour l'environnement. Cependant les performances de la cellule organique dépendent en grande partie différents les

propriétés des matériaux organiques, telles que la mobilité des porteurs, la structure de la bande morphologie et cristallinité.

La couche active est un empilement d'un donneur d'électron et d'un accepteur d'électron, à base des matériaux organique. Notre travail de recherche actuel est l'étude d'un nouveau matériau organique qui joue le rôle d'un donneur de la famille Phtalocyanine déposé par sublimation sous vide avec différentes vitesse et épaisseurs. Afin de voir l'influence de ces paramètres sur les caractéristiques du semiconducteur organique, une étude approfondie est détaillée aux chapitres suivant.

Chapitre II

**Synthèse et Caractérisation des
polymères Phtalocyanines**

Rapport Gratuit.com

II.1. Introduction

Deux groupes de composants coexistent sous la dénomination des cellules solaires organiques : ceux à base de petites molécules et ceux à base de polymères (macromolécules). Dans cette section, nous nous limitons à quelques familles de molécules que l'on retrouve régulièrement dans la composition des cellules photovoltaïques organiques et nous nous intéressons aux performances obtenues avec ses matériaux.

Une des techniques de base pour réaliser des cellules photovoltaïques à base de petites molécules est l'évaporation sous vide. Cette technique permet d'avoir de couches minces ordonnées afin de faciliter les transferts de charges intermoléculaires.

On peut trouver beaucoup de molécules utilisées dans la conception des cellules photovoltaïques organiques, mais les plus utilisées sont les phtalocyanines (Pc) qui ont un fort coefficient d'absorption (10^5 cm^{-1}) et qui sont, à l'état oxydé, des transporteurs de trous indépendamment de la nature de l'ion métallique inséré ($M=\text{Mg, Zn, Cu, Al, Cl}$).

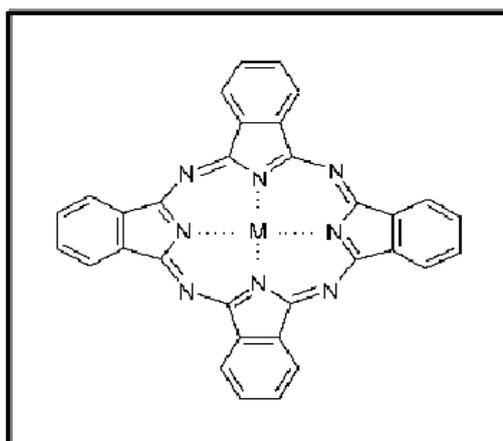


Figure II.1 : Structure chimique des phtalocyanines.

II.2. Etat de l'art

II.2.1. Généralités sur les phtalocyanines

II.2.1.1. Historique

En 1907, Braun et Tcherniac (Allemagne) observèrent une impureté de teinte bleue obtenue accidentellement à partir de la molécule d'o-cyanobenzamide [54]. Ce composé s'avéra bien plus tard être la phtalocyanine, notée H_2Pc . La phtalocyanine de cuivre (CuPc) fut préparée pour la première fois en 1927 par Diesbach et Vonder Weid (Suisse) [55].

Linstead [56] qui envisagea de nombreuses voies de synthèse, donna leur nom usuel à cette classe de molécules et publia plusieurs dizaines d'articles sur le sujet. En 1948, D.D. Eley (Grande-Bretagne) [57] et A.T. Vartanyan (URSS) [58] mirent en évidence les propriétés semiconductrices des phtalocyanines marquant ainsi le point de départ d'une recherche menée par de nombreuses équipes dans le monde entier.

II.2.1.2. Phtalocyanines

La phtalocyanine (Pc) se présente généralement sous la forme d'une poudre de coloration allant du bleu foncé au vert. Les phtalocyanines (Pcs) sont des composés très stables qui résistent à la chaleur, à la lumière, aux acides et aux bases. À la pression atmosphérique, elles subliment entre 500 °C et 800 °C dans une atmosphère inerte, sans se décomposer. Leur solubilité dans les solvants organiques est très faible ; seul l'acide sulfurique concentré peut les dissoudre [59].

D'une manière générale, les phtalocyanines métalliques de type MPc sont des semiconducteurs : on observe, en effet, une bande interdite souvent large de moins de 2 eV et une conductivité intrinsèque assez faible de l'ordre 10^{-13} à 10^{-15} S/cm à température ambiante pour des échantillons maintenus par évaporation thermique [59].

Par contre, elles sont très sensibles au dopage, notamment par les gaz de l'atmosphère ambiante. Ainsi, exposées à l'air ambiant, la conductivité augmente pour atteindre des valeurs de l'ordre de 10^{-8} S/cm à température ambiante pour la CuPc par exemple sous forme de couche mince. On observe que cette conductivité est de type p [59].

Les Pcs sont généralement des molécules planes. Elles sont des composés dérivés de l'isoindole, qui, par leur structure, s'apparentent aux porphyrines, d'où leur autre nom de tétra-azaporphyrines, faisant apparaître le remplacement des groupes méthynes des porphyrines par quatre atomes d'azote. Elles sont utilisées dans l'industrie des colorants, des peintures, des encres synthétiques et des matières plastiques. Ce sont des molécules très résistantes à la lumière, à la chaleur, aux acides, et aux bases alcalines [59].

Elles peuvent être produites, par chauffage, de 1,3-diiminoisoindoline (figure II.2.a), de 2-cyanobenzamide, ou, par barbotage d'ammoniac dans l'anhydride phtalique ou le phtalimide fondu (figure II.2.b). La présence d'un sel métallique catalyse la réaction [60].

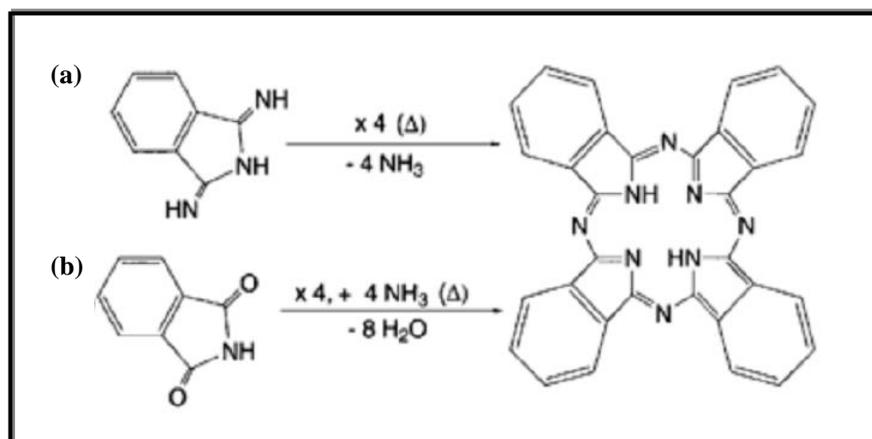


Figure II.2 : Production de phtalocyanines : (a) par chauffage et (b) par barbotage.

Le symbole Δ dans l'équation d'une réaction signifie qu'elle est effectuée en chauffant. La famille des phtalocyanines est en réalité très vaste car il existe une infinité de possibilités de substituants que l'on peut fixer sur les noyaux aromatiques [61-63]. Le choix du substituant permet de modifier dans une large mesure les propriétés de ces molécules (propriétés optiques, solubilité, mouillage, etc.).

Elles sont des matériaux absorbant la lumière remarquablement stables et solides et ont ainsi été identifiées comme candidates appropriées pour une utilisation dans les OPV. Elles peuvent être utilisées comme matériau de transport des trous, comme donneurs d'électrons, dans les dispositifs de types diodes électroluminescentes organiques [64], ou dans la composition de cellules photovoltaïques organiques [65].

II.2.2. Phtalocyanine de Cuivre (CuPc)

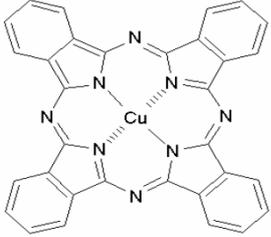
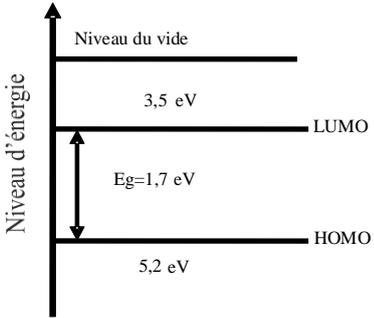
Introduite en 1938, la phtalocyanine est un pigment synthétique utilisé dans l'industrie pour fabriquer des encres. Le pigment de phtalocyanine a été développé dans les années 1930 et est très utilisé aujourd'hui dans la fabrication des peintures.

Son intérêt réside dans la planéité de sa molécule et sa forte conjugaison moléculaires qui lui permet d'être utilisé dans presque toutes les configurations de dispositifs optoélectroniques organiques tels que les transistors à effet de champs [65] ; les détecteurs moléculaires, les OLEDs [66] (diodes électroluminescentes organiques) et les cellules solaires [67].

La molécule de CuPc utilisée durant nos expériences est commercialisée par Aldrich, sa pureté est de 99 % et possède une bande interdite de 1,7 eV.

Les niveaux d'énergies ont été mesurés et estimés à 5,2 eV pour HOMO et 3,5 eV pour le niveau LUMO [68]. Les caractéristiques de la phtalocyanine de cuivre sont présentes au tableau suivant :

Tableau II.1 : Caractéristiques de la Phtalocyanine de cuivre.

<i>Nomenclature et caractéristiques</i>		<i>Structure chimique et niveaux énergétiques [69]</i>
<i>Nom usuel</i>	CuPc	
<i>Nom complet</i>	<i>Phtalocyanine de cuivre</i>	
<i>Formule chimique</i>	C ₃₂ H ₁₆ N ₈ Cu	
<i>Poids moléculaire</i>	575,5 g/mol	
<i>Température de sublimation (pression de 10⁻⁶mbar)</i>	420 °C	

II.2.2.1. Absorbance

Une caractérisation optique a été effectuée sur les couches minces de CuPc. Comme on peut le voir sur la figure II.3, qui donne les mesures de densité optique en fonction de la longueur d'onde, les couches minces de CuPc absorbent dans le domaine du visible et le maximum de l'absorbance se situe à une longueur d'onde d'environ 650 nm.

L'absorbance optique de la phtalocyanine de cuivre CuPc est comprise entre 500 et 800 nm avec deux bandes d'absorption à 650 nm et 700 nm caractérisant le transition électronique (π - π^*) et le transfert de charge intermoléculaire ; cette large bande d'absorption couplées aux valeurs des niveaux d'énergies permet à ce matériau d'être largement utilisé dans les cellules photovoltaïques organiques comme donneur d'électrons.

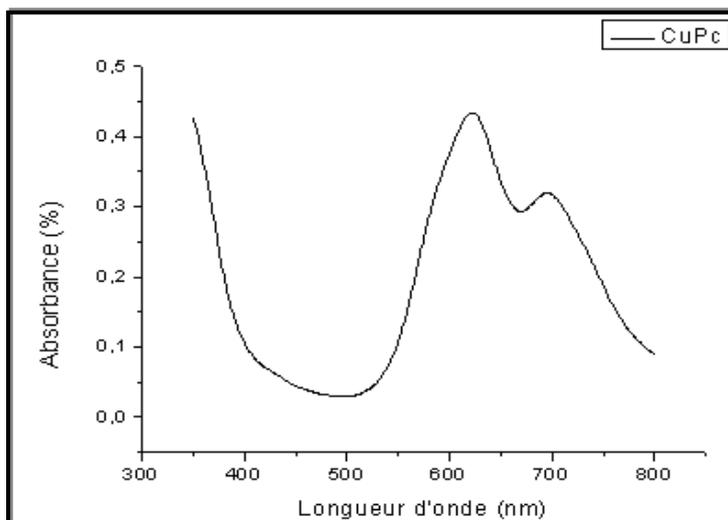


Figure II.3 : Spectre de densité optique d'une couche mince de CuPc.

II.2.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les photos MEB de la couche de CuPc obtenue par évaporation thermique sont présentées sur la figure II.4. Nous remarquons que les couches obtenues sont compactes et très homogènes.

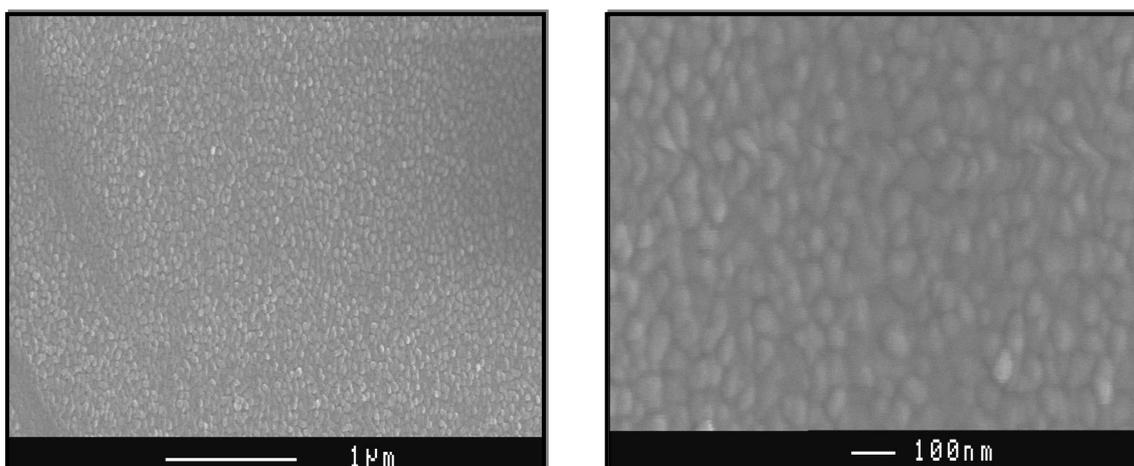


Figure II.4 : Photos MEB à différent grossissement de la surface des couches CuPc.

II.2.2.3. Microscopie à force atomique (AFM)

L'étude de la morphologie des couches minces réalisées à l'aide d'un microscope à force atomique confirme les photos MEB (figure II.5) en effet les couches obtenues sont compactes et très homogènes.

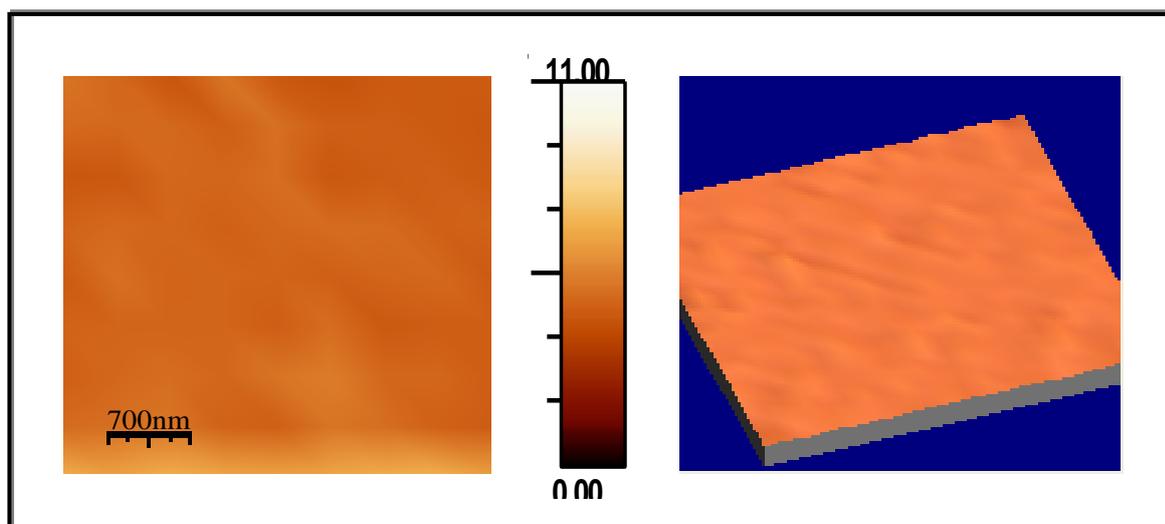


Figure II.5 : Image AFM d'une couche mince de CuPc [70].

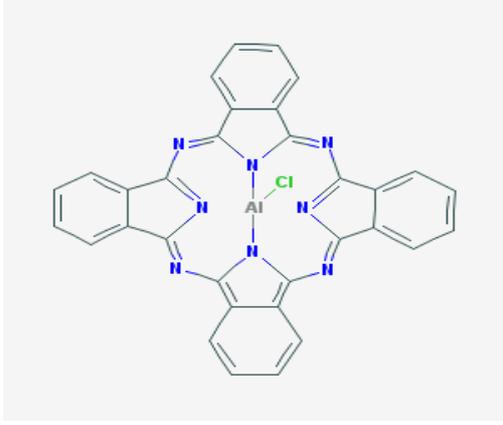
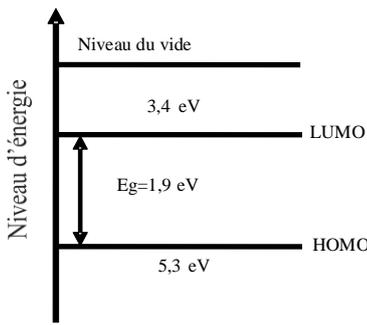
La rugosité des surfaces des couches CuPc est faible qui est de l'ordre RMS (4 ± 2 nm), cette valeur confirme bien les images obtenues par le MEB.

II.2.3. Aluminium phthalocyanine chloride AlPcCl

II.2.3.1. Définition

Aluminum Phthalocyanine Chloride AlPcCl est un semiconducteur organique de formule chimique : $C_{32}H_{16}AlClN_8$. La structure moléculaire de ce matériau est présente au tableau II.2. Les niveaux d'énergies ont été estimés à 5,3 eV pour HOMO, 3,4 eV pour le niveau LUMO et la valeur de la bande interdite est donc de l'ordre 1,9 eV. Les caractéristiques de l'aluminium phthalocyanine chloride sont présentes au tableau II.2. Ces propriétés lui permettent de l'introduire comme film donneur d'électrons et aussi comme une couche tampon d'anode pour améliorer l'injection des trous dans les OLED [72].

Tableau II.2: Caractéristique de l'aluminium phtalocyanine chloride.

<i>Nomenclature et caractéristiques</i>		<i>Structure chimique et niveaux énergétiques [67]</i>
<i>Nom usuel</i>	<i>AlPcCl</i>	
<i>Nom complet</i>	Aluminium phtalocyanine chloride	
<i>Formule chimique</i>	$C_{32}H_{16}AlClN_8$	
<i>Poids moléculaire</i>	574,97 g/mol	
<i>Température de sublimation (pression de 10^{-6} mbar)</i>	420 °C	

II.2.3.2. Elaboration des couches minces AlPcCl

L'étude menée dans cette partie concerne la réalisation des couches minces AlPcCl déposées par évaporation thermique sous vide afin de l'introduire dans les cellules photovoltaïques organiques de troisième génération.

La couche AlPcCl est déposée sur des substrats d'ITO décapés, bien nettoyés et séchés avant de les mettre dans l'évaporateur de dépôt, qui atteint un vide de l'ordre 10^{-5} à 10^{-6} Torr.

La sublimation de petites biomolécules permet de contrôler la morphologie et la structure des films, conduisant à des rendements élevés par une réalisation reproductible des dispositifs optoélectroniques. De plus, la capacité à contrôler l'orientation des molécules par l'utilisation d'une couche ABL (La couche de transport de trous) entre l'ITO l'anode et le donneur d'électrons, c'est la couche hybride MoO_3/CuI [73].

Nous avons utilisé la couche d'AlPcCl comme donneur d'électrons. Il a été montré que l'insertion d'une couche tampon anodique permet d'améliorer l'orientation moléculaires des couches minces organiques et aussi d'améliorer l'absorption de la lumière par la couche.

On dépose des couches minces suivant la structure : ITO / MoO₃ (3 nm) / CuI (1,5 nm) / AlPcCl (X nm). Les couches minces obtenues sont caractérisées par plusieurs mesures structurales, absorption optique et électriques tel que : MEB, AFM, DRX, etc.

II.2.3.3. Caractérisation des couches minces AlPcCl

a. Observation au MEB

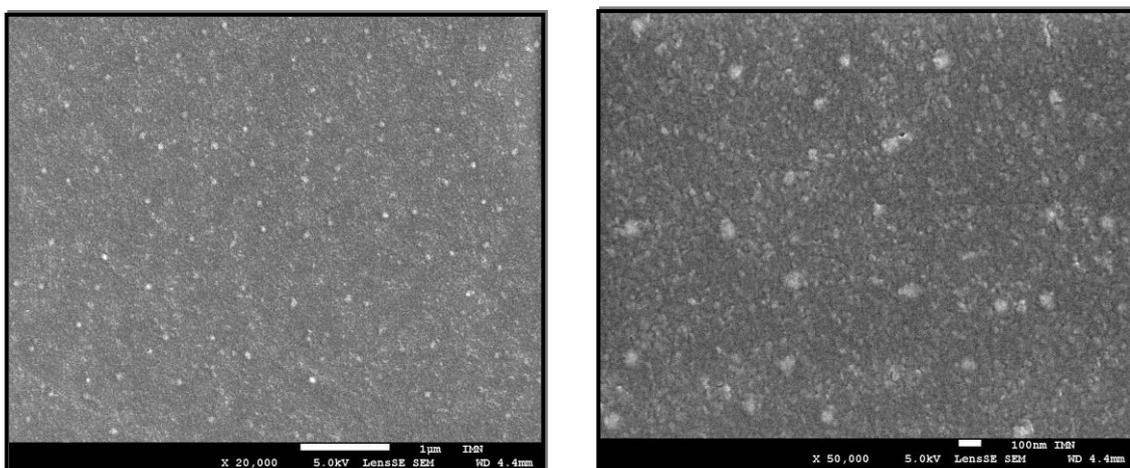


Figure II.6 : Photos MEB de la surface d'une couche ITO/MoO₃/CuI/AlPcCl.

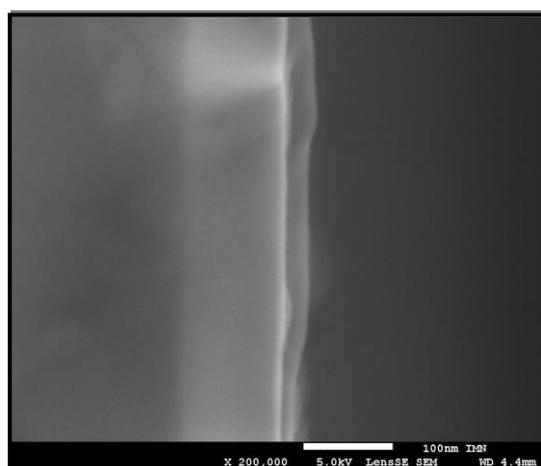


Figure II.7 : Micrographie d'une coupe transversale d'une couche ITO/MoO₃/CuI/AlPcCl

Les figures II.6 et II.7 montrent les images MEB des couches d'AlPcCl déposées sur l'anode ITO/MoO₃/CuI. Les surfaces des structures sont continues, homogènes et bien réparties sur la surface. A partir des images obtenues sur les surfaces on constate que nos couches sont de forme granuleuse et présente une certaine rugosité qui sera confirmée par la microscopie AFM.

La visualisation de la coupe transversale de la couche mince obtenue permet aussi d'évaluer l'épaisseur des couches déposées sous vide, qui est de l'ordre de 20 nm. Cette dernière est similaire à celle mesuré in situ mesuré par balance à quartz durant le dépôt.

b. Images AFM

La morphologie des couches d'ITO/MoO₃/CuI/AlPcCl a été également étudiée à l'aide du microscope à force atomique AFM, les images en 2D et 3D correspondant sont présentées sur la figure II.8.

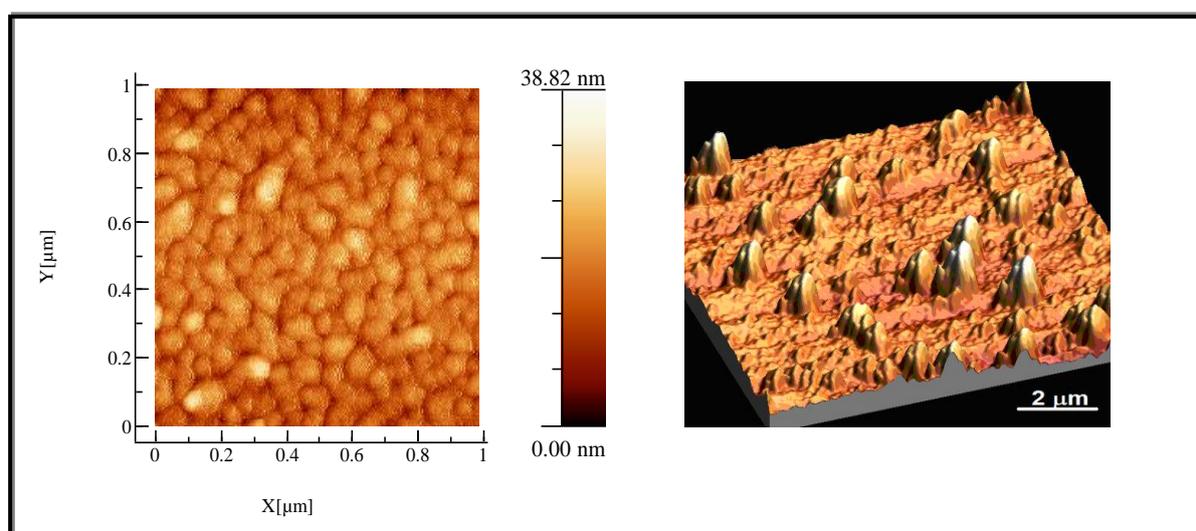


Figure II.8 : Images AFM de la structure ITO / ABL / AlPcCl.

On constate que les couches minces AlPcCl déposées sur l'anode sont homogènes et relativement rugueuses ce qui peut éventuellement assurer un bon contact physique avec la couche accepteur d'électrons déposée dessus. La rugosité de surface a été estimée avec le RMS à l'aide d'un logiciel WS.xM. La rugosité moyenne quadratique est égale à $(5,3 \pm 1,0)$ nm. Ces résultats confirment bien l'impression visuelle donnée par l'étude MEB.

c. Etude structurale par DRX

La caractérisation des couches minces d'AlPcCl par diffraction des rayons X est représentée sur la figure. II.9.

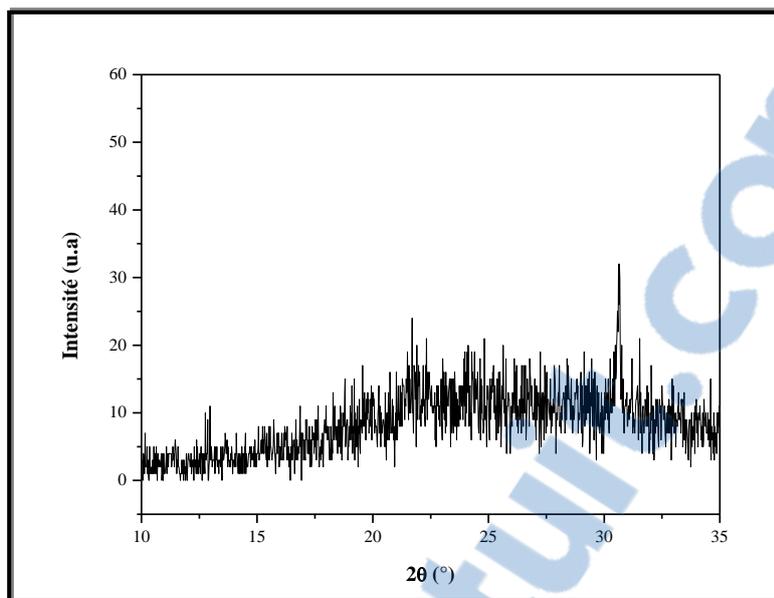


Figure II.9 : Diagramme de diffraction des rayons X des couches AlPcCl.

Le diagramme de diffraction des rayons X d'une couche AlPcCl de 20 nm d'épaisseur montre que, en plus des pics de diffraction dus à l'ITO à environ 31° , un pic est visualisé à environ 27° ; ce pic peut être attribué à AlPcCl [74].

d. Etude optique

Les propriétés optiques les plus importantes dans une caractérisation d'une couche mince est l'absorption de la lumière et la valeur de l'énergie de la bande interdite ; etc.

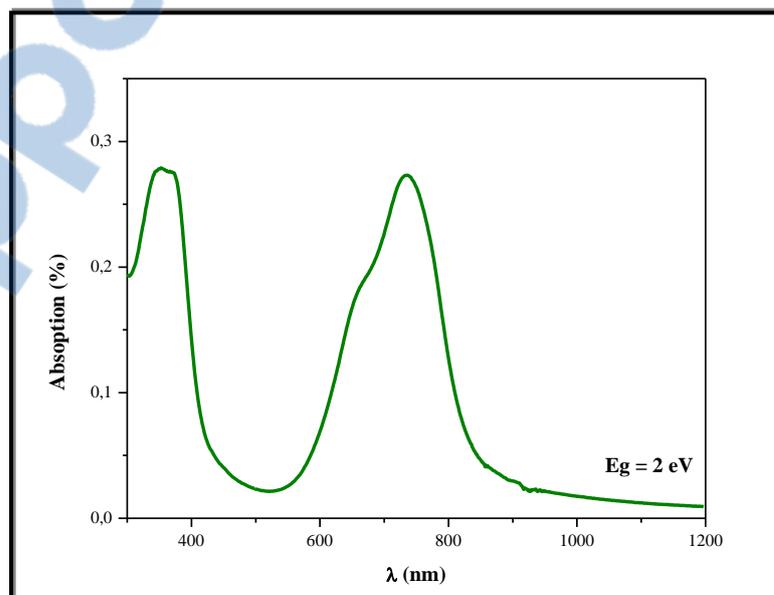


Figure II.10 : Spectres d'absorption optique des couches AlPcCl déposées sur l'anode.

Comme on le voit, dans la figure II.10, le spectre d'absorption des couches d'AIPcCl, possède une large bande d'absorption dans le domaine visible qui s'étend entre 550 et 800 nm, en plus d'une absorption dans le proche ultraviolet avec un maximum à 350 nm. Les maxima des bande d'absorption de la parties visible observés à 650 nm et 750 nm peuvent être attribués respectivement à la première et deuxième transition ($\pi-\pi^*$) du macrocycle de Phtalocyanine.

L'énergie du gap optique est déterminée à partir de la valeur de la longueur d'onde pour laquelle le matériau commence à absorber, à l'aide de l'équation : $E=hc/\lambda$ on a pu calculer l'énergie du gap optique E_g (la largeur de la bande interdite) qui est égal à 2 eV. La valeur obtenue est en bon accord avec la valeur théorique qui est de l'ordre de 1,9 eV [75].

II.3. Conclusion

A partir de cette série de mesures effectuées sur les polymères en couches minces à base d'AIPcCl déposées par sublimation sous vide ; on peut confirmer que les résultats obtenus sont similaires au matériau donneur d'électrons de référence qui est le CuPc [70]. Cependant, les couches obtenues en font de bon candidat pour des applications dans les cellules photovoltaïques organiques.

Les cellules photovoltaïques organiques à réaliser dans les chapitres suivants devront présenter des rendements équivalents ou encore plus élevé que ceux obtenus par des cellules photovoltaïques organiques dont le donneur d'électrons était le CuPc en couches minces.

Chapitre III
**Réalisation des cellules photovoltaïques
organiques à base d'AlPcCl**

III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous nous intéressons à l'amélioration des cellules photovoltaïques organiques classiques à base de l'hétérojonction donneur d'électrons/accepteur d'électrons. Plus précisément, nous allons améliorer la collecte des trous à l'aide d'une bicouche tampon anodique, MoO₃/CuI [44]. Nous étudierons les performances des cellules en fonction de la nature du donneur d'électrons, qui sera l'Aluminium Phtalocyanine Chloride. Ce dernier possède une valeur d'énergie HOMO (5,3 eV) plus grande que celle du CuPc (5,1 eV), et un point d'absorption maximum dans le proche infrarouge situé à 755 nm [76]. De plus, la largeur à mi-hauteur de la bande d'absorption proche infrarouge est d'environ 130-150 nm, ce qui le rend compatible avec les OPVC semi-transparents [77].

Si le MoO₃ permet de réaliser une bonne collecte des trous, les performances d'OPVC utilisant des chromophores de phtalocyanine dépendent aussi de l'empilement et de l'orientation de leurs molécules. Par exemple, dans le cas de CuPc, il a été montré qu'une couche tampon d'iodure de cuivre CuI modifie l'orientation des molécules de CuPc de perpendiculaire à parallèle au plan du substrat, ce qui permet une amélioration significative des performances des OPVC [73,78], du fait de l'augmentation de l'absorption de la lumière par la couche de CuPc ainsi orientée.

Cependant, avant d'introduire AIPcCl en OPVC semi-transparents, il est souhaitable de déterminer l'effet de la variation de la vitesse de dépôt des couches d'AIPcCl sur les propriétés de la cellule. Dans les paragraphes suivants, nous procéderons à une optimisation préliminaire d'OPVC performante à travers l'étude des effets de la couche d'AIPcCl en fonction de la vitesse de dépôt et de l'épaisseur de la couche déposée. L'élaboration et la caractérisation de nos couches ont été réalisés au laboratoire LAMP à l'université de Nantes.

Le processus utilisé pour développer les OPVC est décrit en annexe. Nous le rappelons brièvement ci-dessous. Les substrats ITO ont été fournis par SOLEMS (France), et ont été nettoyés ; bien rincés. Les substrats ont ensuite été séchés et introduits dans l'appareil de dépôt.

La couche de transport de trous (ABL) est introduite entre l'anode qui est généralement l'ITO et la couche donneur d'électrons (DE), c'est la couche hybride MoO₃/CuI [73]. Dans cette partie, nous avons utilisé l'AIPcCl comme couche donneur d'électrons et le fullerène (C₆₀) comme accepteur d'électrons (AE).

Comme couche tampon de cathode ou couche de blocage d'exciton (EBL) nous avons utilisé une couche d'aluminium Tris- (8-hydroxyquinoline) (Alq₃) [79]. Enfin, une couche d'aluminium est déposée sur la cellule comme cathode.

Tous les produits utilisés sont fournis par CODEX (France) et Aldrich. La pureté des matières organiques sont fixées comme suit : AlPcCl 90 %, C₆₀ 99,5 % et Alq₃ 99,995 %. Les matériaux organiques sont purifiés par la sublimation à vide. Il a été montré que l'utilisation de la même charge dans le creuset d'évaporation conduit à une "purification automatique" du produit pendant le dépôt initial [69]. Par conséquent, les résultats discutés ici correspondent aux cellules déposées au moins après un cycle d'évaporation de produits organiques, plus particulièrement dans le cas de l'AlPcCl, nous appliquons au moins deux cycles de sublimation. Les différentes couches, MoO₃, CuI, AlPcCl, C₆₀, Alq₃, sont déposées par évaporation dans des conditions de vide de 10⁻⁴ Pa.

Les épaisseurs des couches et la vitesse de dépôt ont été mesurés in-situ en utilisant un moniteur à quartz. L'épaisseur et la vitesse de dépôt de la couche de MoO₃ ont été fixées à 3 nm et 0,02 nm/s, respectivement [80]. Dans le cas de CuI, la vitesse de dépôt, qui a une forte influence sur les propriétés des cellules, a été fixé à 0,005 nm/s alors que son épaisseur était de 1,5 nm [81]. Pour le C₆₀, la vitesse de dépôt et l'épaisseur ont été fixés à 0,05 nm/s et 40 nm, respectivement. Ces épaisseurs étaient déterminées dans des travaux précédents [73,82].

Dans le présent travail, nous avons étudiées les effets de la variation de la vitesse de dépôt de la couche donneur d'électrons AlPcCl, entre lente (0,02-0,03 nm/s), moyenne (0,05-0,07 nm/s) et rapide (0,10-0,12 nm/s) sur la performance des cellules solaires organiques. Comme nous avons aussi fait varier l'épaisseur de la couche AlPcCl entre 18 nm à 26 nm.

Finalement, les électrodes d'aluminium ont été déposées thermiquement en utilisant un cache de 2x10 mm², créant une surface active efficace de 0,14 cm². Nous procédons à une encapsulation in-situ de la cellule à l'aide d'une couche de sélénium amorphe, épaisse d'environ 100 nm, déposée à une vitesse de 0,1 nm/s.

Le schéma de la figure III.1 donne une représentation complète de la cellule organique obtenue. Les cellules photovoltaïques sont à base de petites molécules organiques formées par la structure suivante :

Verre / ITO (100 nm) / MoO₃ (3 nm) / CuI (1,5 nm) / AlPcCl (x nm) / C₆₀ (40 nm) / Alq₃ (9 nm) / Al (120 nm) / Se (22,5nm).

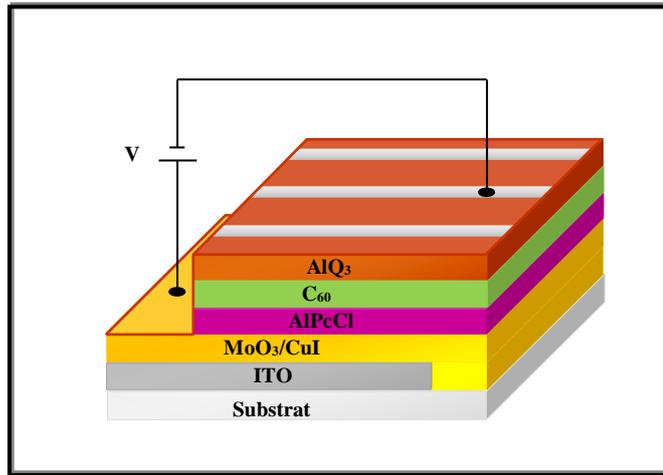


Figure III.1 : Schéma d'une cellule solaire photovoltaïque organique.

La figure III.2 présente le diagramme d'énergies des matériaux utilisés pour réaliser nos cellules solaires organiques.

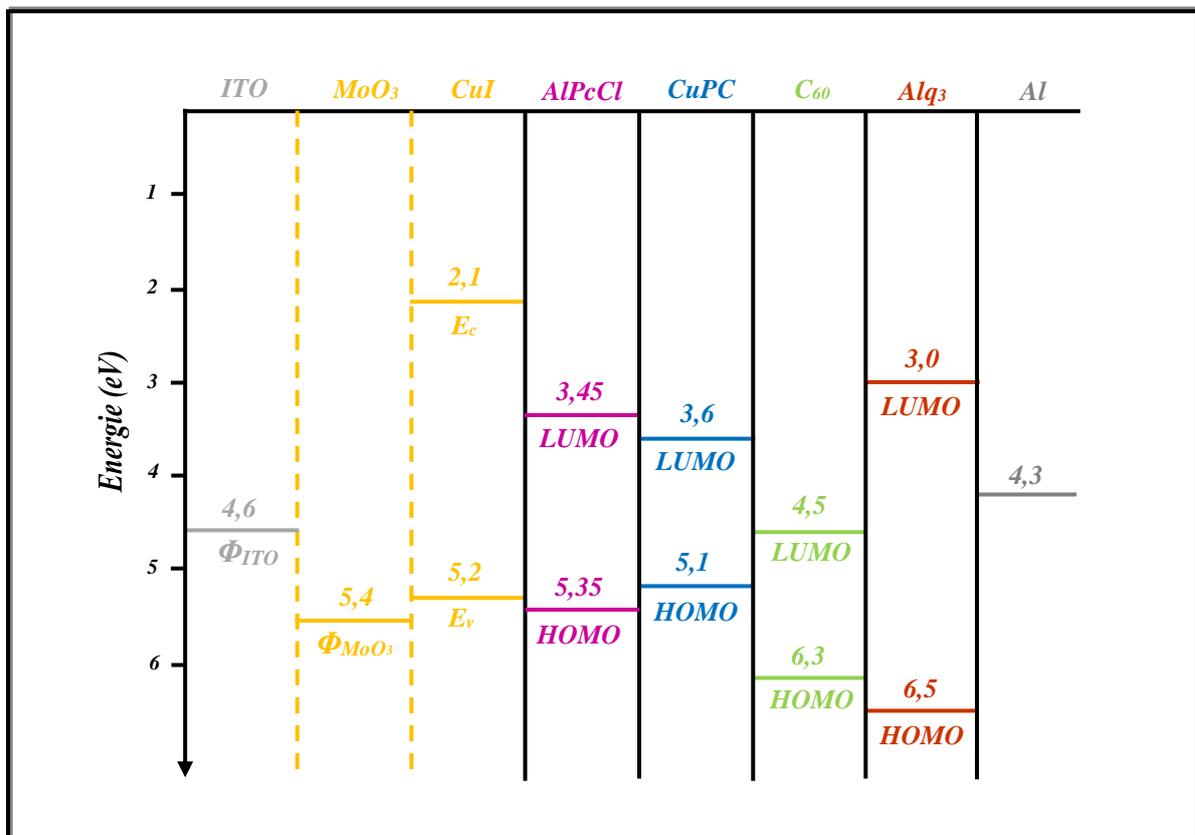


Figure III.2 : Diagramme énergétique de la cellule solaire organique.

III.2. Résultats expérimentaux

III.2.1. Réalisation des cellules organiques à base d'AlPcCl

Selon les références [83,84] la vitesse de dépôt d'une couche mince d'AlPcCl dans la cellule organique influe sur l'efficacité de conversion (η) de ces cellules. Nous avons donc cherché à établir une vitesse de dépôt optimale. Cependant, nous avons utilisé trois modes de vitesses différentes : lente (0,02-0,03 nm/s), moyenne (0,05-0,07 nm/s) et rapide (0,10-0,12 nm/s). Au moins quatre séries de dépôts ont été réalisées et les résultats correspondants sont reproductibles. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.1 et la figure III.3.

Tableau III.1 : Paramètres des OPVC à différentes vitesses de dépôt d'AlPcCl.

Vitesse de dépôt (nm/s)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	Rend (%)	R_s (Ω)	R_{sh} (Ω)
0,02 - 0,03	0,57	5,26	51	1,53	10	350
0,05 - 0,07	0,70	4,47	56	1,76	28	875
0,10 - 0,12	0,70	4,67	49	1,60	35	800

Les meilleurs résultats ont été obtenus pour la vitesse de dépôt entre 0,05 et 0,07 nm/s (tableau III.1) c'est-à-dire pour une vitesse de dépôt moyenne. Cette cellule est réalisée en utilisant une couche d'AlPcCl de 18 nm d'épaisseur. Cette épaisseur étant la valeur moyenne la plus souvent rencontrée dans PHJ [76].

Pour les vitesses de dépôt plus faibles, nous avons constaté une baisse significative des paramètres de la cellule : V_{oc} et η . Pour les vitesses de dépôt plus élevées, la différence des paramètres de la cellule n'a pas été trouvée, seulement avec le FF qui diminue considérablement.

La figure III.3 présente la caractéristique J-V des trois cellules photovoltaïques organiques : ITO / MoO₃ / CuI / AlPcCl / C₆₀ / Alq₃ / Al. Cependant, le AlPcCl est déposé à trois vitesses différentes: lente, moyenne et rapide.

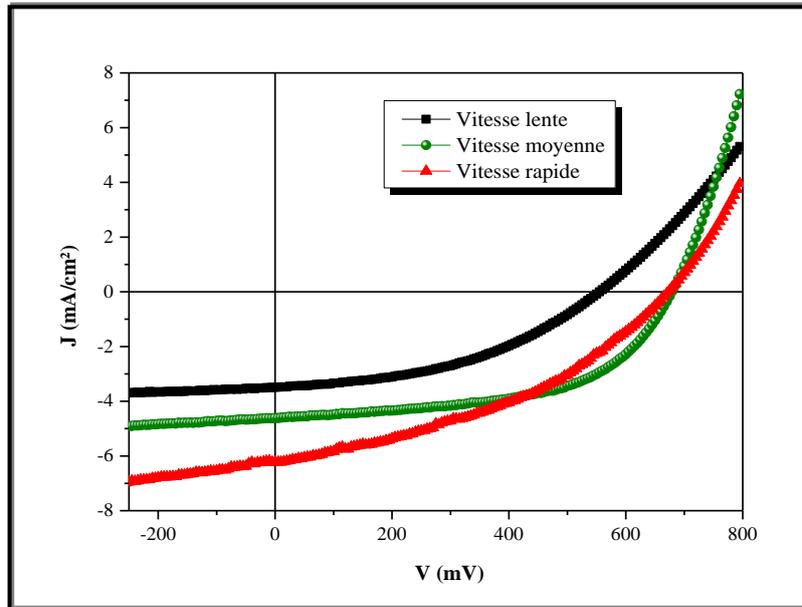


Figure III.3 : Caractéristiques J-V des OPVC avec différentes vitesses de dépôt d'AlPcCl.

Par la suite, nous avons essayé d'améliorer les performances des cellules organiques obtenues en modifiant l'épaisseur de la couche d'AlPcCl déposée sous vide en utilisant la vitesse de dépôt optimale (0,05 - 0,07 nm/s). Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.4.

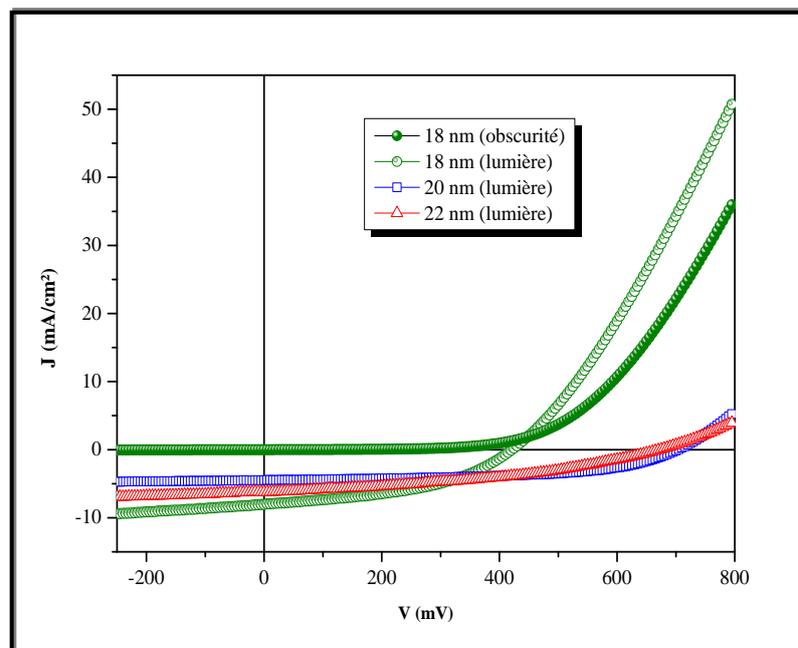


Figure III.4 : Caractéristiques J-V des OPVC avec différentes épaisseurs d'AlPcCl déposées par la vitesse moyenne.

Le tableau III.2 regroupe les données des performances des cellules photovoltaïques organiques avec différentes épaisseurs de la couche mince AlPcCl.

Tableau III.2 : Paramètres des OPVC à différentes épaisseurs d'AlPcCl déposées à vitesse moyenne (0,05 - 0,07 nm/s).

Épaisseur déposée d'AlPcCl (nm)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	Rend (%)	R_s (Ω)	R_{sh} (Ω)
18	0,70	4,47	56	1,76	20	575
20	0,71	7,30	56	2,82	15	530
22	0,71	7,14	54	2,73	15	560

On remarque d'après le tableau III.2 et la figure III.4 que la valeur de la conversion énergétique dépend fortement des épaisseurs de la couche d'AlPcCl déposée. Le meilleur rendement de 2,82 % est obtenu pour une épaisseur de 20 nm, une tension de circuit ouvert V_{oc} de 0,71 V, un courant de court-circuit J_{sc} de 7,30 mA /cm², un facteur de forme FF de 56 %. La figure III.5 présente l'évolution du courant de court-circuit et du rendement en fonction de l'épaisseur de l'AlPcCl déposée en cellule organique à vitesse moyenne.

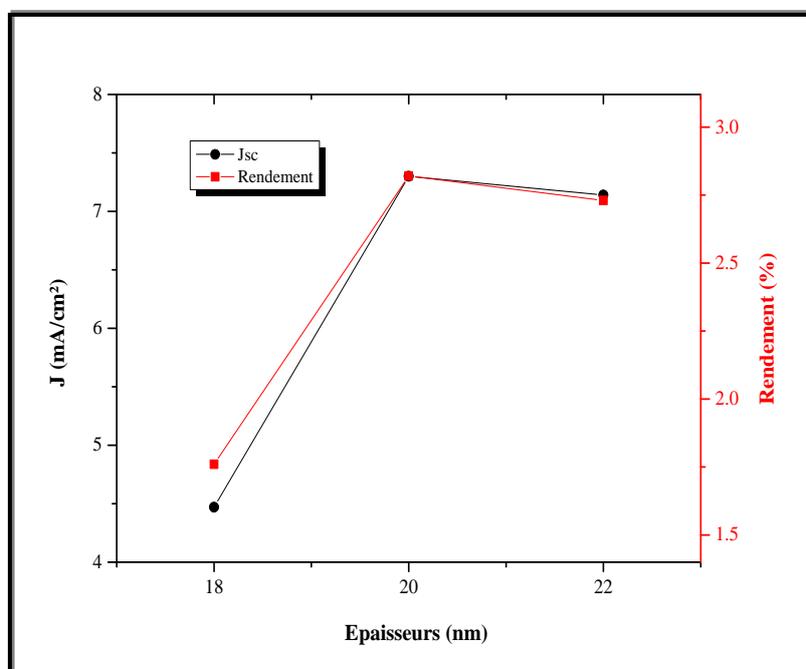


Figure III.5 : Variation de J_{sc} et du rendement en fonction de l'épaisseur de l'AlPcCl déposée en cellule organique à vitesse moyenne.

Toutefois, le phthalocyanine de cuivre CuPc était généralement le donneur d'électrons le plus performant dans les cellules solaires. Cependant, nous l'avons remplacé par un autre matériau organique l'AIPcCl. La figure III.6 présente la comparaison des résultats caractéristique J-V des deux types des cellules organiques : ITO/MoO₃/CuI/CuPc/C₆₀/Alq₃/Al et ITO/MoO₃/CuI/AIPcCl/C₆₀/Alq₃/Al, et le tableau III.3 résume les résultats expérimentaux.

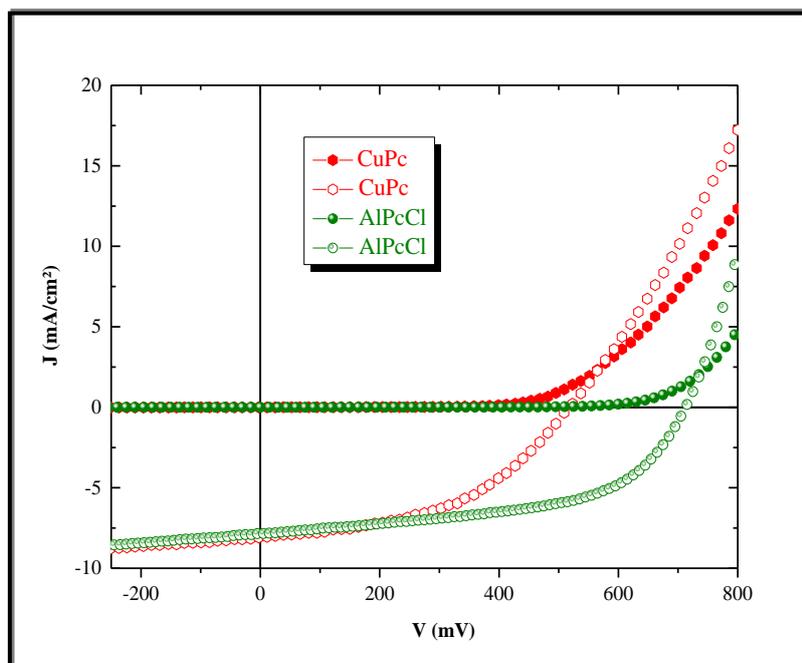


Figure III.6 : Caractéristiques J-V des OPVC avec différents donneurs d'électrons ; à l'obscurité : symboles pleins ; sous éclairage : symboles vides.

Dans le cas des cellules organiques à base de CuPc le meilleur rendement obtenu est de l'ordre de 2 % alors qu'à base d'AIPcCl est de 2,80 %. Cette différence de rendement est essentiellement liée au V_{oc} . Cela est dû à la différence dans le V_{oc} , car on sait que V_{oc} augmente quand le courant de l'obscurité diminue [85].

Tableau III.3 : Paramètres des OPVC à différents donneurs d'électrons.

Donneurs d'électrons	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	Rend (%)	Homo (eV)
CuPc	0,53	6,71	57	2,00	5,1
AIPcCl	0,70	7,30	56	2,82	5,3

La valeur de la tension à circuit ouvert V_{oc} est donnée par la relation suivante [86] :

$$V_{oc} = 1/e (LUMO_{EA} - HOMO_{ED}) - \Delta \quad (III.1)$$

où e est la charge élémentaire, $LUMO_{EA}$ est le plus bas l'orbitale moléculaire inoccupée de l'accepteur d'électrons et $HOMO_{ED}$ est la plus haute orbite moléculaire occupée du donneur d'électrons. La valeur de " Δ " dépend de la probabilité de recombinaison de porteurs de charge à l'interface DE/AE [87,88].

Les différences dans les valeurs V_{oc} sont dues aux différences dans la valeur HOMO de AlPcCl et CuPc. De plus, la densité de courant à l'obscurité sous polarisation inverse est plus faible pour AlPcCl que pour le CuPc. C'est $18 \mu A/cm^2$ pour le CuPc, mais c'est seulement $4 \mu A/cm^2$ pour l'AlPcCl.

III.2.2. Niveaux d'énergie au contact de CuPc/C₆₀ et AlPcCl/C₆₀

Les niveaux d'énergie des donneurs d'électrons utilisés sont relativement différents. L'énergie de l'orbitale moléculaire la plus basse non occupée (LUMO) est de 3,6 eV pour le CuPc et de 3,5 eV pour le AlPcCl. Tandis que l'énergie de l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée (HOMO) est de 5,2 eV pour le CuPc et de 5,4 eV pour le AlPcCl [76]. Pour ce qui concerne l'accepteur d'électron C₆₀ son LUMO est de 4,5 eV et son HOMO est de 6,3 eV.

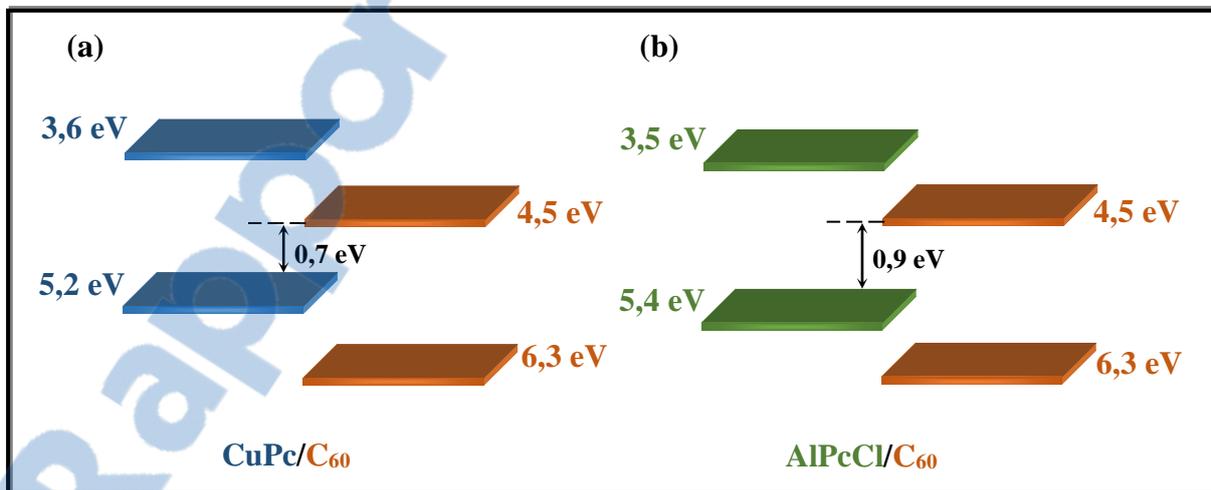


Figure III.7 : Niveaux d'énergie au contact : (a) CuPc/C₆₀ et (b) AlPcCl/C₆₀.

La valeur limite théorique de la tension de circuit ouvert V_{oc} correspond à la différence entre le LUMO de l'accepteur et l'HOMO du donneur. Cependant, ces cellules n'atteignent jamais cette valeur limite du fait de la présence du phénomènes de recombinaison de charges au niveau de l'interface.

Le diagramme des niveaux d'énergie de la figure III.7 montrent qu'il est normal que V_{oc} dans le cas de l'AlPcCl soit supérieur à celui obtenu dans le cas du CuPc. De plus on constate que l'écart entre la valeur théorique maximale est de l'ordre 0,9 V et la valeur expérimentale mesurée est presque 0,7 V pour le AlPcCl. Ceci montre que les phénomènes de recombinaisons au niveau de l'interface donneur/accepteur est inférieur dans le cas où le donneur d'électrons est le AlPcCl, ce qui entraîne le faible courant à obscurité.

La valeur de V_{oc} est influencée, non seulement par la différence des niveaux d'énergie entre le LUMO de l'accepteur d'électrons et l'HOMO du donneur d'électrons, mais aussi par l'empilement moléculaire et les recombinaisons des porteurs de charges à l'interface [89].

III.3. Caractérisation des couches minces d'AlPcCl

Pour mieux interpréter le résultat obtenu sur les cellules réalisées à base d'AlPcCl déposée à vitesse moyenne (0,05 - 0,07 nm/s), nous avons procédé à différentes caractérisations morphologiques, optiques et électriques telles que : DRX, absorption optique, MEB, AFM et mobilité des couches d'AlPcCl obtenues sur les différentes vitesses de dépôt.

III.3.1. Etude structurale par DRX

La caractérisation par diffraction des rayons x des couches minces d'AlPcCl de 18 nm d'épaisseur à différentes vitesses de dépôt est représentée sur la figure. III.8.

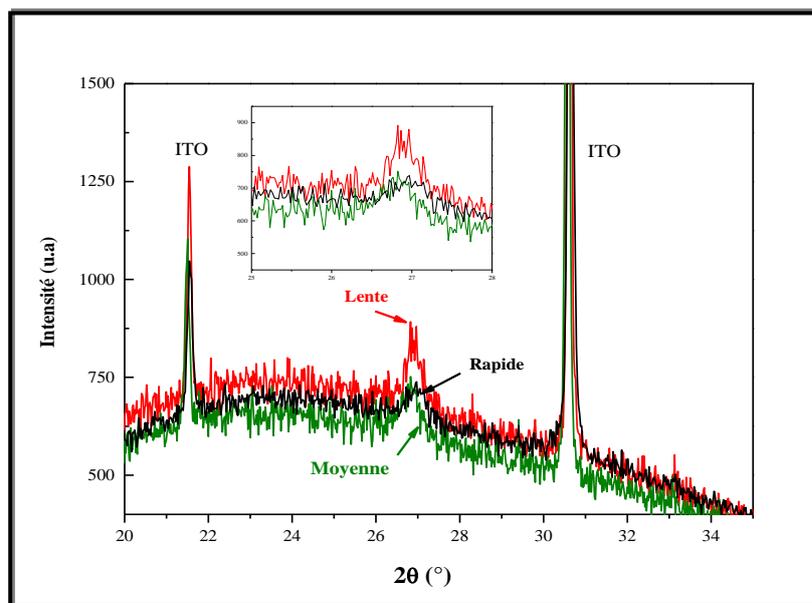


Figure II.8 : Diagramme de diffraction des rayons X des couches d'AlPcCl de 18 nm d'épaisseur déposées avec différentes vitesses.

Tout d'abord, le diagramme de diffraction des rayons X d'une couche d'AlPcCl de 18 nm d'épaisseur montre que, quels que soient les vitesses de dépôt utilisées, en plus des pics de diffraction dus à l'ITO à environ 31° , un pic se produit à environ 27° . Ce pic est attribué à AlPcCl [74]. Or, l'intensité maximale de ce pic décroît légèrement lorsque la vitesse de dépôt augmente.

III.3.2. Spectre d'absorption

La mesure d'absorption optique des couches d'AlPcCl de 18 nm déposées à trois vitesses différentes est présente sur la figure III.9.

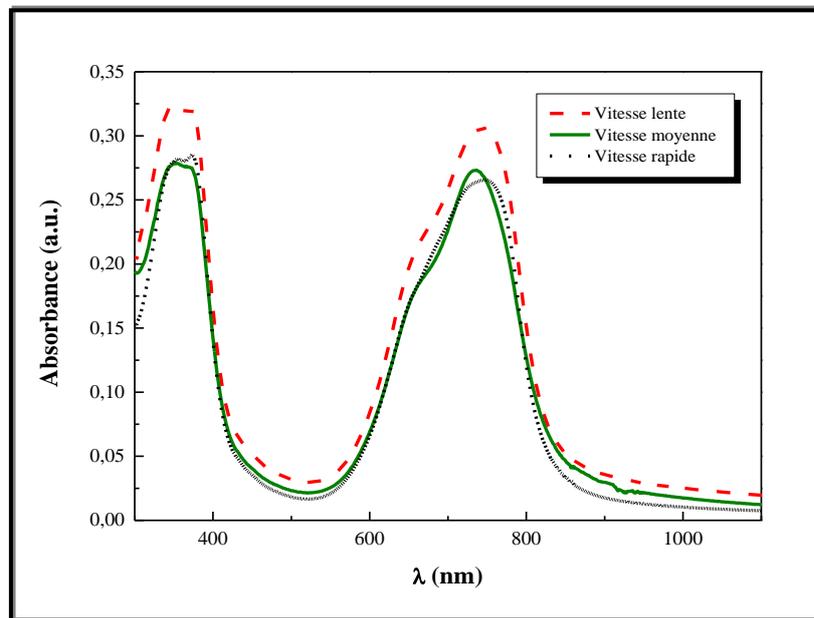


Figure III.9 : Spectre d'absorption optique des couches d'AlPcCl de 18 nm d'épaisseur déposées sur l'anode avec différentes vitesses.

D'après les courbes d'absorption optique visualiser sur la figure III.9 des couches minces d'AlPcCl déposées avec les vitesses : lente, moyenne et rapide, il n'y a pas de différence considérable. Les couches possèdent une large bande d'absorption dans le domaine du visible et dans le proche ultraviolet avec un maximum à 350 nm. Or, l'absorption optique maximale diminue légèrement lorsque la vitesse de dépôt augmente.

III.3.3. Observation au MEB

Afin de vérifier l'effet de la variation des vitesses de dépôt sur la morphologie des couches d'AlPcCl, nous avons examiné les surfaces en utilisant le MEB (voir annexe).

La visualisation des images de surface et coupe transversale des couches d'AlPcCl réalisées avec différentes vitesses est reportée sur la figure III.10.

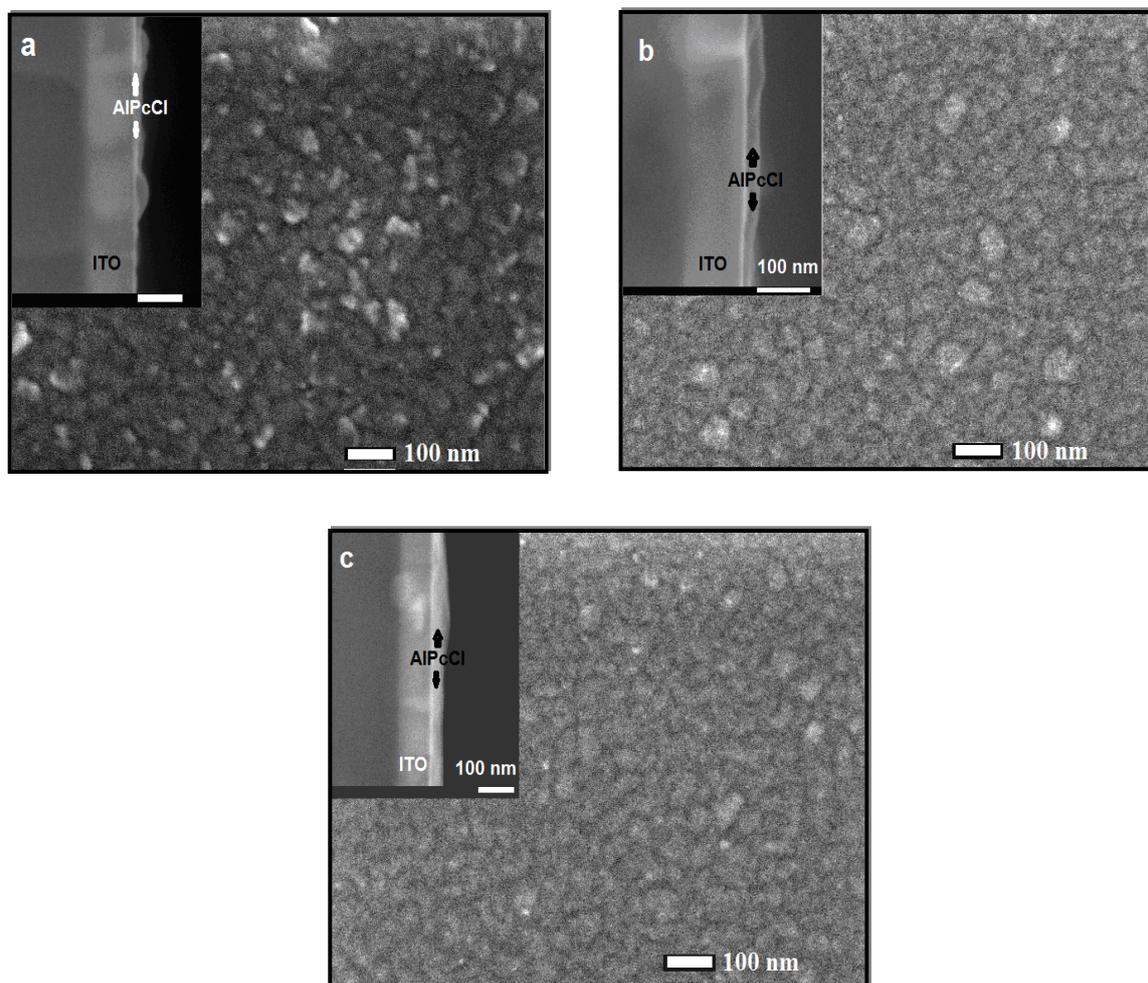


Figure III.10 : Photos MEB de surface et coupe transversale d'une couche d'AlPcCl déposée avec vitesse : (a) lente, (b) moyenne et (c) rapide.

La visualisation en surface et en coupe transversale montre que l'homogénéité des couches augmente avec la vitesse de dépôt des couches d'AlPcCl sur l'anode. La couche est bien répartie sur la surface. Cependant, des clusters sont réparties aléatoirement sur celle à vitesse lente, ainsi sont clairement visible sur la visualisation de la coupe sur la figure III.10.a.

III.3.4. Images AFM

La morphologie des couches AlPcCl à différentes vitesses de dépôt a été également étudiée à l'aide du microscope à force atomique AFM. Les images en 2D et 3D correspondant sont présentées sur la figure III.11.

Les images présent sur une surface identique de ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$) présentent à la figure III.11 confirment les résultats précédents. Les images AFM sont en bon accord avec l'étude de MEB. La rugosité moyenne quadratique RMS de la surface donne des valeurs égales à : 6,14 ; 5,39 et 4,55 nm pour des couches d'AlPcCl déposés à différentes vitesses : lente, moyenne et rapide respectivement. Pour chaque vitesse de dépôt, la valeur de RMS est déduite de la moyenne des valeurs obtenues par six images présent aux différentes régions de chaque échantillon. Or, la rugosité de surface des couches diminue lorsque la vitesse de dépôt des couches d'AlPcCl augmente.

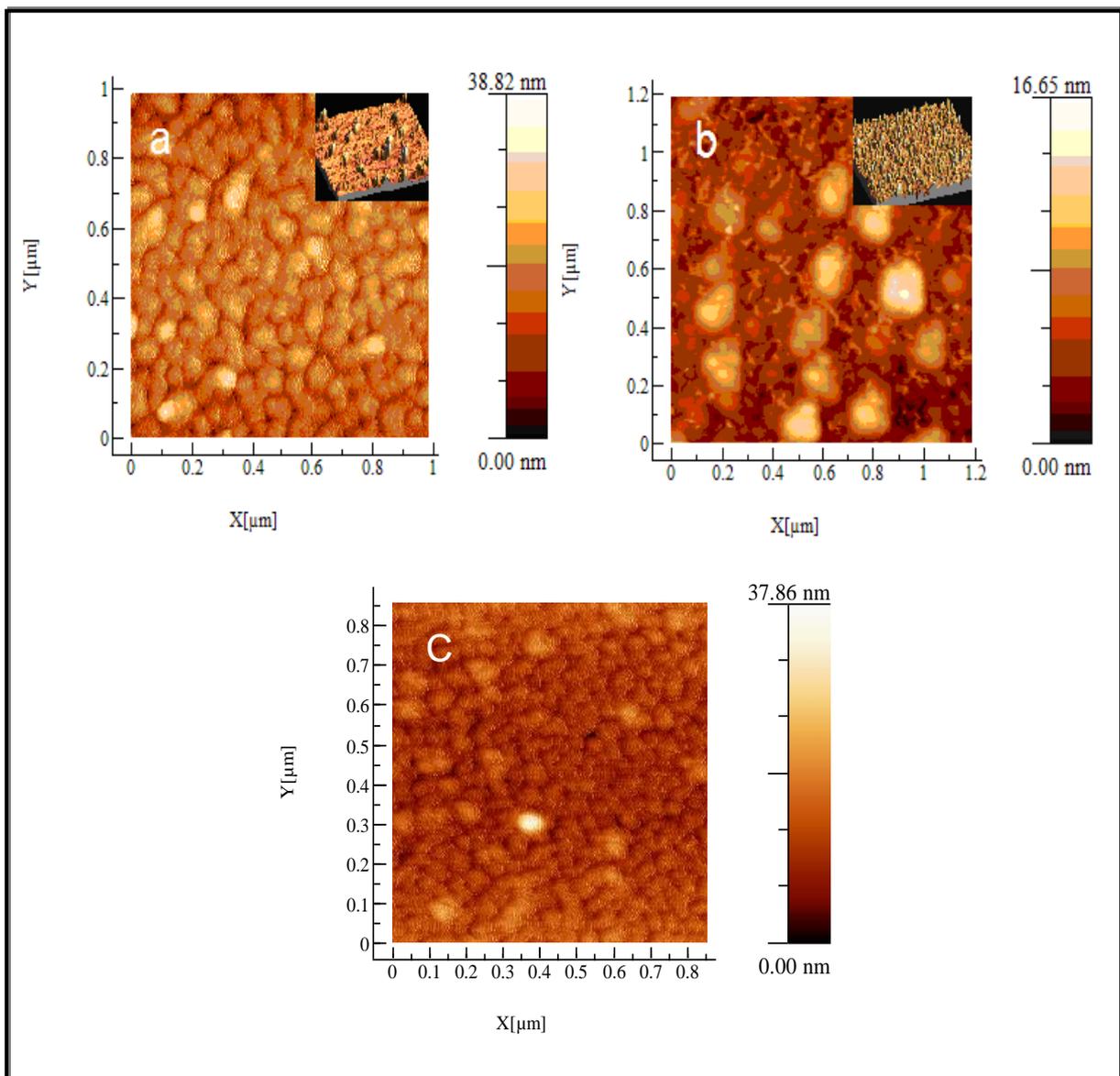


Figure III.11 : Images AFM de la structure de la topographie d'une couche d'AlPcCl déposée sur l'anode à vitesse : (a) lente, (b) moyenne et (c) rapide.

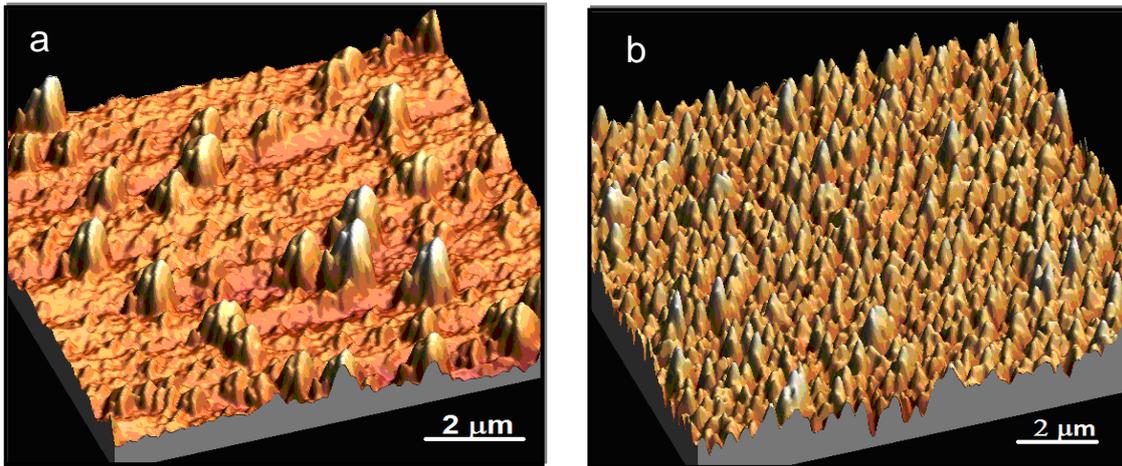


Figure III.12 : Images AFM en 3D ($5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$) d'une couche d'AlPcCl déposée sur l'anode à vitesse : (a) lente et (b) moyenne.

Les images tridimensionnelles de la figure III.12 illustrent certaines caractéristiques verticales qui sont présentes le long de la surface d'AlPcCl déposé à vitesse lente (0,02 - 0,03 nm/s). Ces caractéristiques sont moins importantes lorsque l'AlPcCl est déposé à vitesse moyenne (0,05 - 0,07 nm/s), de ce fait la surface est plus homogène.

Les écarts présents dans les couches déposées à vitesse lente sont plus que 40 nm (figure III.12.a), ce qui signifie que leurs épaisseurs sont du même ordre de grandeur que celles des OPVC. Tandis qu'à vitesse de dépôt plus élevées (moyenne de la figure III.12.b) la valeur du maximum du pic n'est que de 17 nm. Ce dernier est inférieur à la moitié que celui mesuré vitesse de dépôt lente.

Jusqu'à-là, il n'est toujours pas facile d'interpréter le résultat obtenu à partir des cellules réalisées à base d'AlPcCl déposée à vitesse moyenne (0,05 - 0,07 nm/s). Alors, pour comprendre ce comportement, nous avons procédé à des mesures de mobilité des porteurs des trous pour des couches minces d'AlPcCl plus épaisses déposées sur l'anode à différentes vitesses.

III.4. Caractérisation des couches minces d'AlPcCl plus épaisses

III.4.1. Caractéristique électrique J-V

Pour déterminer l'influence de la vitesse de dépôt des couches d'AlPcCl sur leurs propriétés électriques et, plus précisément, sur leurs valeurs de mobilité des porteurs, nous avons étudié les caractéristiques J-V des dispositifs porteurs de trous seulement.

La valeur de mobilité à transporter les porteurs de charges est au cœur de valeur J_{sc} . Comme c'est le cas pour la plupart des matériaux organiques, la conductivité des couches d'AlPcCl est faible [90], ce qui limite la valeur de J_{sc} et FF [91]. Ainsi, toute amélioration apportée à la mobilité des trous d'AlPcCl devrait améliorer la performance de l'OPVC.

La mobilité des trous du matériau organique peut être déduite à partir de la technique "Space Charge Limited Current-voltage" ou SCLC.

Afin d'obtenir un tel régime SCLC, nous avons utilisé des dispositifs porteurs de trous seulement. Il est nécessaire d'utiliser une électrode, ici c'est ITO/MoO₃/CuI, qui peut injecter efficacement un trou dans le donneur d'électrons (AlPcCl) et une seconde électrode qui empêche l'injection d'électrons. Cette prévention d'injection d'électrons est réalisée en introduisant une couche de MoO₃ entre l'électrode supérieure et la couche organique. Il a été montré qu'une couche mince de MoO₃ est un trou efficace d'injection-collecte [92,44].

Les dispositifs porteurs de trous ont été réalisés en utilisant des substrats en verre recouverts d'ITO similaires à ceux utilisés pour accroître les couches des OPVC. Après le dépôt de la couche ABL (MoO₃/CuI), la couche organique est déposée assez épaisse pour éviter que les phénomènes d'interfaces ne soient dominants, par conséquent, nous avons déposé des couches d'AlPcCl plus épaisses de dix fois (150 nm à 200 nm). Ensuite, la couche organique est recouverte d'une couche MoO₃ de 7 nm. Enfin, une couche d'aluminium est utilisée comme électrode supérieure (figure III.13). Les couches d'AlPcCl ont été déposées à différentes vitesses : lente, moyenne et rapide.

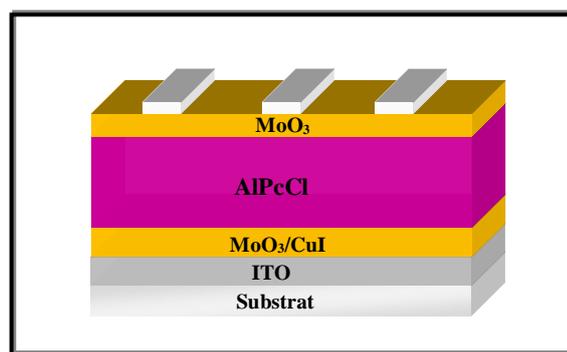


Figure III.13 : Schéma du dispositif utilisé pour calculer la mobilité des porteurs de trous.

Dans cette structure, constituée de plusieurs couches superposées, la couche organique doit être suffisamment plus épaisse pour empêcher le phénomène de l'interface dominant.

Nous avons déposé des couches d'AlPcCl plus épaisses : 150 nm d'épaisseur à vitesse lente et de 200 nm d'épaisseur à vitesse moyenne. Ces épaisseurs ont été évaluées pour déterminer la validité de notre estimation de mobilité des porteurs de trous, car la valeur de mobilité conforme doit être obtenue indépendamment de l'épaisseur de la couche déposée. D'autre part, cette épaisseur large est imposée par la technique décrite en littérature [93] qui peut introduire certains changements dans les propriétés des couches par rapport à leur croissance.

La figure III.14 présente le tracées en log - log des dispositifs porteurs de trous selon la structure : ITO/MoO₃/CuI/AlPcCl (150 nm)/MoO₃/Al déposé à vitesse lente pour bien calculé la valeur de mobilité en utilisant la méthode SCLC.

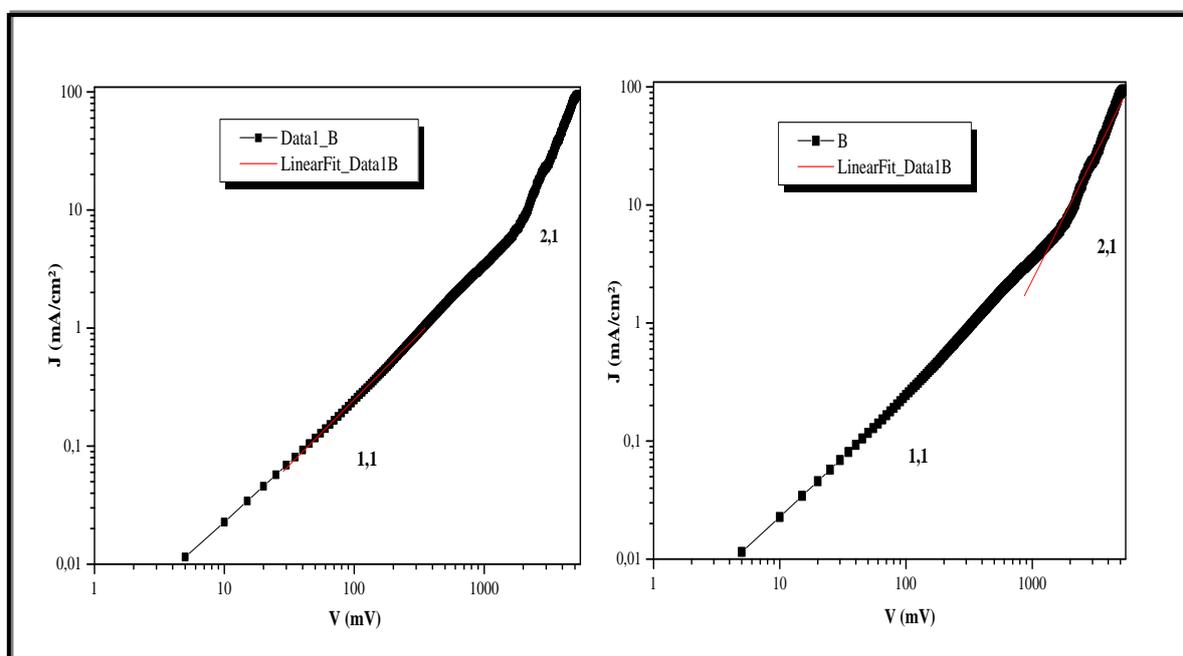


Figure III.14 : Caractéristiques J-V (tracées en log – log) des dispositifs porteurs de trous : ITO/MoO₃/CuI /AlPcCl (150 nm)/MoO₃/Al déposées à vitesse lente.

Dans le régime du SCLC, si nous admettons la valeur de pente de mobilité uniforme, la courbe J-V suit la loi de Mott-Gurney [94] :

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon_0 \varepsilon_r \mu_h \frac{V^2}{L^3} \quad (\text{III.2})$$

où ε_0 est la permittivité du vide, ε_r est la constante diélectrique, μ_h est la mobilité des trous, V est la tension et L l'épaisseur de la couche organique.

Cependant, la valeur de la mobilité varie en fonction du champ électrique. Il a été proposé par Murgatroyd que la mobilité suit la relation suivante [95] :

$$\mu_h = \mu_0 e^{\gamma\sqrt{F}} \quad (III.3)$$

où μ_0 est la mobilité lorsque V tend vers zéro et γ est un paramètre qui décrit la dépendance du champ électrique F . La dépendance dans ce cas provient du piégeage désordonné ou peu profond. Murgatroyd en utilisant les formules (III.2) et (III.3) montre que :

$$J = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \frac{V^2}{L^3} \mu_0 e^{0,89\gamma\sqrt{\frac{V}{L}}} \quad (III.4)$$

Nous avons procédé à l'ajustement des courbes J-V des dispositifs porteurs de trous à l'aide de l'équation (III.4). Néanmoins, la validité du calcul suppose que de nombreuses conditions sont remplies (par exemple, une injection de charge efficace, les dispositifs sont unipolaires et la résistance en série ne contrôle pas le courant [92]).

Un résumé des résultats obtenus est présenté dans le tableau III.4. Nous notons que la valeur γ obtenue est du même ordre de grandeur que celle décrite dans la littérature [93]. Les résultats donnent seulement un ordre de grandeur des valeurs absolues, mais la valeur relative des mobilités mesurées d'un échantillon à l'autre est plus significative ??

Tableau III.4 : Paramètres μ_0 et γ déduits de l'ajustement des courbes J-V [94].

Vitesse de dépôt (nm/s)	Epaisseurs (nm)	μ_0 (cm ² /VS)	γ (cm/V) ^{1/2}
Lente : 0,02 - 0,03	150	2,0.10 ⁻⁵ - 6,0.10 ⁻⁵	3,0.10 ⁻³
Moyenne : 0,05 - 0,07	150	4,0.10 ⁻⁶ - 8,0 .10 ⁻⁶	2,9.10 ⁻³
	200	2,0.10 ⁻⁶ - 7,0.10 ⁻⁶	9,4.10 ⁻³
Rapide : 0,10 - 0,12	150	1,0.10 ⁻⁶ - 7,0.10 ⁻⁶	7,9.10 ⁻³

Au moins 9 échantillons estimés pour chaque type d'échantillon. Il est évident que l'incertitude sur chaque valeur est assez importante. Toutefois, nous concluons que les dispositifs déposés avec une vitesse lente présentent les valeurs les plus élevés de mobilité des porteurs de trous.

Pour les couches déposées avec une vitesse lente, la mobilité estimée est de $\mu_0 = (4 \pm 2).10^{-5}$ cm²/V.S. Alors qu'il est systématiquement plus faible pour les couches déposées plus rapidement.

La validité de cette estimation est confirmée par les résultats obtenus pour les couches déposées à la vitesse moyenne. Durant cette étude, deux épaisseurs différentes ont été estimées, et si elles ne sont pas identiques, les résultats, suite à la marge d'erreur, se chevauchent.

Par conséquent, on peut conclure à partir de cette étude que la mobilité des trous d'AlPcCl est significativement améliorée lorsque les couches sont déposées lentement. Il faut noter que les valeurs estimées se situent dans la gamme des valeurs mesurées pour d'autres groupes [90].

Par conséquent, les valeurs calculées et reportées dans le tableau III.4 sont juste même si elles ne sont que indicatives, elles peuvent être utilisées pour établir les comparaisons avec des matériaux similaires. La variation des valeurs de mobilité des trous avec les vitesses de dépôt obtenue est assez importante pour être significative au moins en ce qui concerne la vitesse lente par rapport aux autres vitesses de dépôt. Or, l'augmentation de la mobilité des porteurs de trous de la couche d'AlPcCl est observée lorsqu'elle est déposée plus lentement.

Pour compléter notre étude sur les couches d'AlPcCl plus épaisses utilisées dans les dispositifs porteurs de trous, nous avons procédé par la suite à d'autres caractérisations.

III.4.2. Observation au MEB

La figure III.15 montre les images obtenues par le MEB sur une épaisseur de 150 nm d'AlPcCl déposée à trois vitesses différentes.

La rugosité des couches déposées lentement (0,02 - 0,03 nm/s) semble être plus élevée que celle des couches déposées plus rapidement, ce qui confirme le résultat obtenu avec les couches les plus minces utilisées pour réaliser les cellules photovoltaïques organiques.

L'augmentation de l'épaisseur des couches d'AlPcCl déposées améliore les effets de la vitesse de dépôt sur la morphologie de la surface des couches.

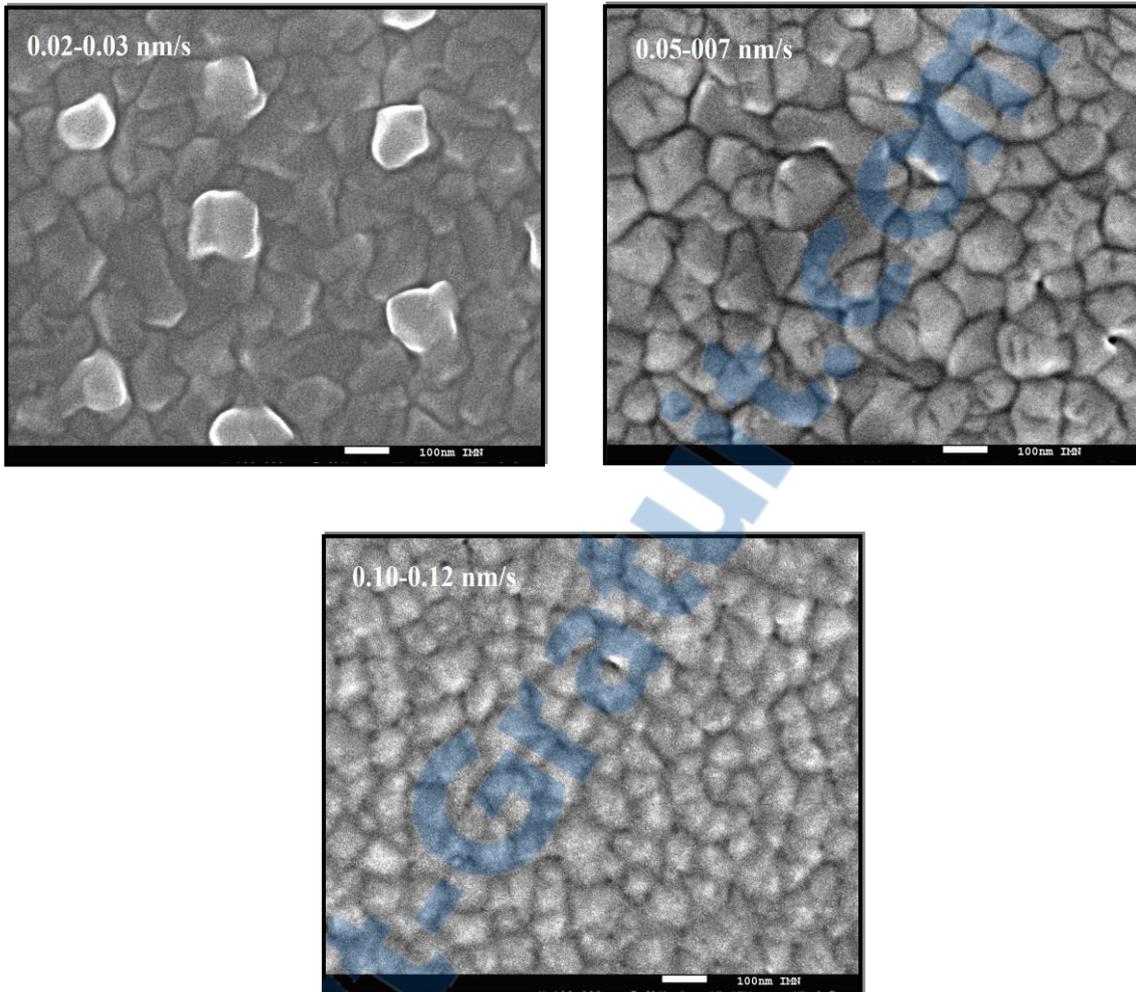


Figure III.15 : Photos MEB de surface d'une couche d'AlPcCl à 150 nm d'épaisseur déposée avec différentes vitesses.

III.4.3. Etude structurale par DRX

La figure III.16 présente la caractérisation par diffraction des rayons x des couches minces d'AlPcCl plus épaisses déposées avec les trois vitesses.

Comme on le voit, sur la figure, les couches présentent un pic de diffraction au-entour de 27° attribué à l'AlPcCl. Cependant, l'intensité maximale de ce pic décroît légèrement lorsque la vitesse de dépôt augmente. Ce résultat est conforme avec celui obtenu par les couches plus minces utilisées pour réaliser les cellules organiques.

Par ailleurs, le rapport de l'intensité maximale des pics des couches déposées lentement par rapport à ceux des couches déposés à vitesse moyenne est de 3,83.

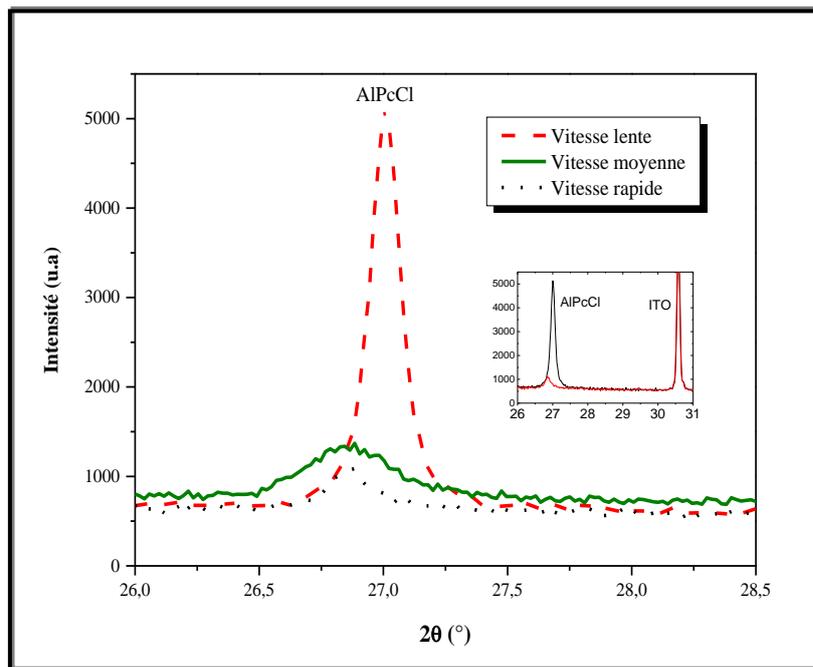


Figure III.16 : Diagramme de diffraction des rayons X des couches d'AlPcCl de 150 nm d'épaisseur déposées avec différentes vitesses.

En outre, la figure III.16 montre que si l'intensité maximale du pic obtenu pour la couche déposée lentement est situé à $27,10^\circ$, ceux obtenus pour les autres cas, c'est-à-dire lorsque les couches d'AlPcCl sont déposées plus rapidement, les pics se situent à $26,85^\circ$, mais il n'y a pas de décalage dans l'intensité du pic de diffraction qui peut être attribué à l'ITO.

Nous avons trouvé une largeur à mi hauteur de 0,1706 nm pour le pic à $26,85^\circ$ et 1,692 nm pour le pic à $27,10^\circ$. Ce déplacement indique des niveaux de remplissage moléculaires améliorés lorsque les couches sont déposées lentement [96]. Par conséquent, la vitesse de dépôt lente améliore l'interaction moléculaire et la cristallinité des couches pendant la formation d'une couche bien cristallisée, comme le prouve le déplacement du pic de diffraction de $26,85^\circ$ à $27,10^\circ$ avec une intensité plus élevée.

De telles variations dans l'état de cristallisation des couches obtenues avec les différentes vitesses de dépôt justifient les différences rencontrées dans les valeurs de mobilité mesurées. On sait qu'une diminution de la cristallinité provoque une diminution de la valeur de mobilité des porteurs de charges. La meilleure cristallisation de l'AlPcCl déposée présente la meilleure mobilité des porteurs des trous de ces couches.

III.4.4. Etude optique

La mesure de l'absorption optique des couches d'AlPcCl de 150 nm déposées à trois vitesses différentes est présente sur la figure III.17. Ce spectre montre que l'absorption de la lumière visible par la couche d'AlPcCl s'améliore lorsque les couches sont cristallisées, c'est-à-dire lorsque les couches sont déposées lentement. Il faut noter aussi que les propriétés optiques des couches d'AlPcCl plus épaisses dépendent de la vitesse de dépôt. Ainsi, l'absorption optique maximale diminue légèrement lorsque la vitesse de dépôt augmente.

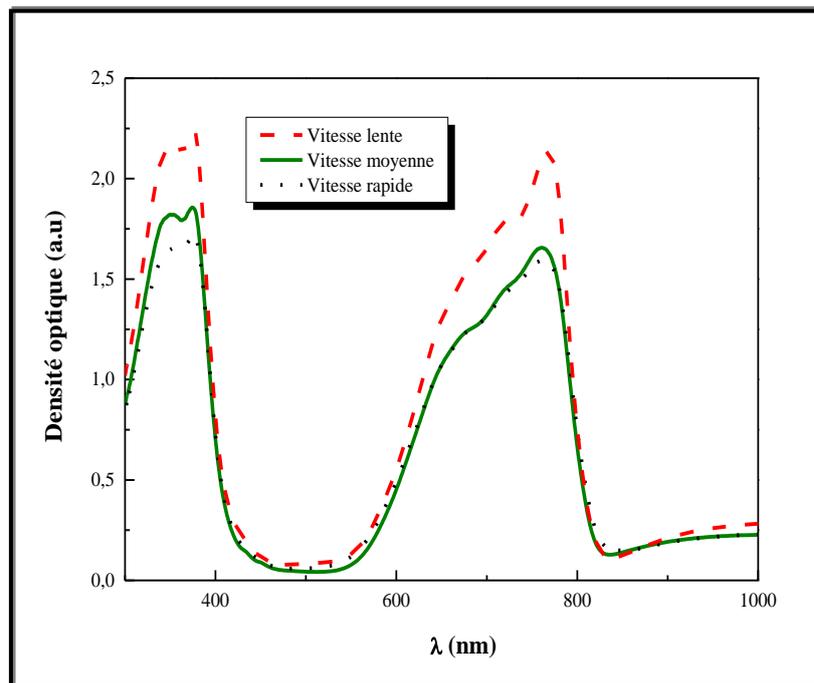


Figure III.17 : Spectre d'absorption optique des couches d'AlPcCl de 150 nm d'épaisseur déposées sur l'anode avec différentes vitesses.

Si les résultats obtenus pour les couches épaisses sont cohérents, à première vue, ils ne nous permettent pas de comprendre pourquoi les cellules présentant les meilleurs résultats sont celles contenant l'AlPcCl déposé avec une vitesse moyenne ?

À la lumière de ces résultats de caractérisations, nous avons effectué une nouvelle étude des OPVC en utilisant l'AlPcCl comme donneur d'électron déposé lentement à différents épaisseurs.

III.5. Optimisation des cellules organiques à base d'AlPcCl déposé lentement

Comme décrit précédemment dans les paragraphes ci-dessus, nous avons d'abord déterminé la vitesse de dépôt optimale pour réaliser les OPVC à base d'AlPcCl de 18 nm d'épaisseur. Les résultats de cette étude montrent qu'une vitesse moyenne donne le meilleur résultat. Des résultats similaires ont été obtenus par d'autres auteurs [84]. Ensuite, en utilisant cette vitesse optimale nous avons varié l'épaisseur des couches minces d'AlPcCl. Une épaisseur de 20 nm est obtenue pour avoir une valeur de conversion de rendement optimale (2,82 %).

Bien que nous avons échoué dans nos expériences de justifier ces résultats optimaux à partir des mesures structurelle, optique et électrique. Nous avons donc montré que la valeur de la mobilité des trous, de la cristallinité et l'absorption de la lumière visible est plus élevée dans le cas des couches d'AlPcCl déposées lentement. Par conséquent, nous avons procédé à tester les OPVC à base d'AlPcCl déposées à cette vitesse.

Pour cette nouvelle étude d'optimisation, la structure des OPVC utilisée est similaire à celle testée ci-dessus. Un résumé des résultats obtenus est présenté dans tableau III.5 tandis que des courbes typiques sont présentées sur la figure III.18.

Tableau III.5 : Paramètres des OPVC à différentes épaisseurs d'AlPcCl déposées lentement (0,02 - 0,03 nm/s).

Epaisseur déposée d'AlPcCl (nm)	V_{oc} (V)	J_{sc} mA/cm²	FF (%)	Rend (%)	R_s (Ω)	R_{sh} (Ω)
18	0,57	5,26	51,0	1,53	10	350
20	0,63	7,73	56,0	2,72	10	425
22	0,65	7,88	58,0	3,01	10	460
24	0,71	7,91	58,0	3,26	12	469
26	0,70	9,61	59,5	3,97	10	450
28	0,70	8,67	57,0	3,44	15	455

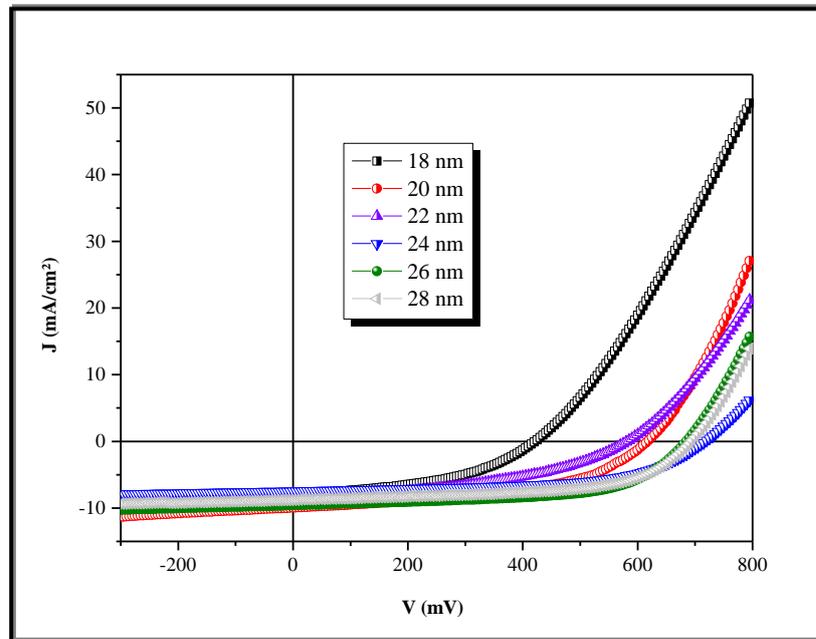


Figure III.18 : Caractéristiques J-V des OPVC avec différentes épaisseurs d'AlPcCl déposées lentement.

Le tableau III.5 montre que le meilleur résultat J-V des OPVC est obtenu avec une épaisseur de 26 nm d'AlPcCl déposée lentement, ce qui a permis d'avoir une valeur de rendement de conversion idéale 3,97 % d'une tension à circuit ouvert de 0,70 V, un courant de court-circuit à 9,61 mA/cm² et un facteur de forme de 59,5 % illustré sur la figure III.19.

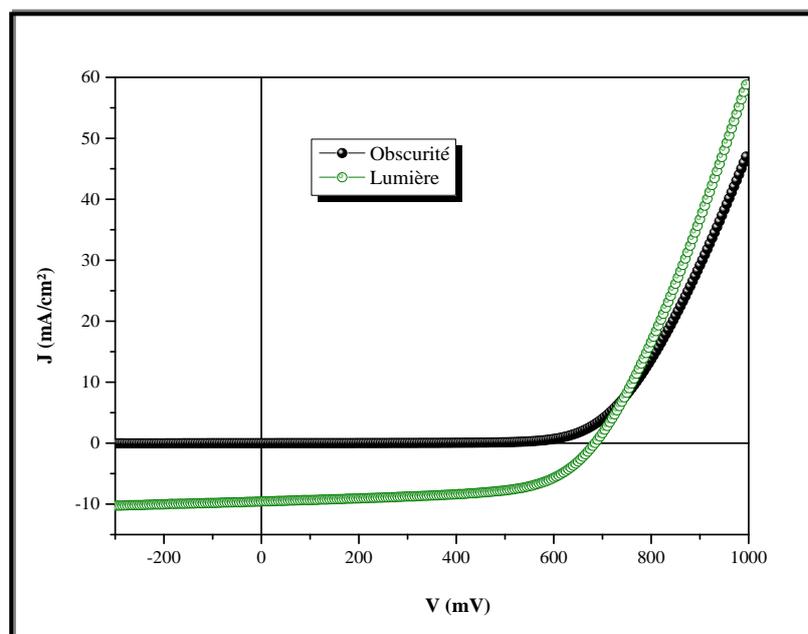


Figure III.19 : Caractéristique J-V de OPVC à 26 nm d'épaisseur d'AlPcCl déposée lentement.

Jusque-là, et dans cette étude, la valeur du rendement de conversion obtenue est la plus élevée des OPVC en utilisant l'AlPcCl comme donneur d'électrons dans la géométrie de l'hétérojonction planaire et elle est presque aussi élevée que celle obtenue (4,2 %) par OPVC en utilisant l'AlPcCl dans l'hétérojonction en volume [74].

La figure III.20 rassemble les variations des caractéristiques des cellules solaires organiques tel que : le rendement, le facteur de forme et le courant de court-circuit utilisant l'AlPcCl déposé lentement à différentes épaisseurs allant de 18 nm à 26 nm.

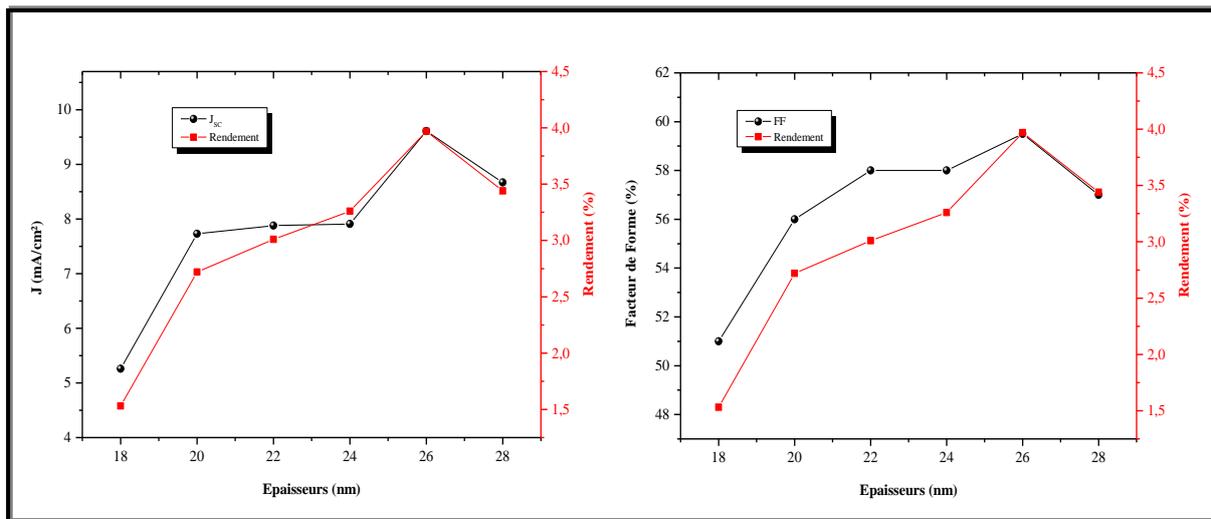


Figure III.20 : Variations des caractéristiques des OPVC en fonction de l'épaisseur d'AlPcCl déposée lentement.

C'est bien clair d'après cette étude que le meilleur résultat des caractéristiques des OPVC est obtenu avec une épaisseur de 26 nm d'AlPcCl déposée lentement. Seulement, cette couche est plus épaisse que celle obtenue précédemment à 20 nm mais à vitesse moyenne.

La croissance de l'épaisseur de la couche absorbante au-delà de 28 nm produit une augmentation du courant de court-circuit J_{sc} à une valeur optimale, au-delà de laquelle J_{sc} commence à diminuer suivi d'une augmentation de la résistance globale de la couche d'AlPcCl, confirmé par l'augmentation de la résistance en série (tableau III.5). Non seulement le rendement de conversion et le J_{sc} qui accroît avec l'épaisseur d'AlPcCl mais aussi le FF et V_{oc} jusqu'à une valeur critique de 26 nm.

Pour confirmer les résultats de cette étude, nous avons mesuré l'EQE (rendement quantique externe) des dispositifs. La figure III.21, montre la courbe EQE des OPVC à base d'AlPcCl de 26 nm d'épaisseur déposée lentement, et qui présente une photo-réponse principale de 340 à 800 nm, avec une valeur maximale de 44 % atteinte à 720 nm.

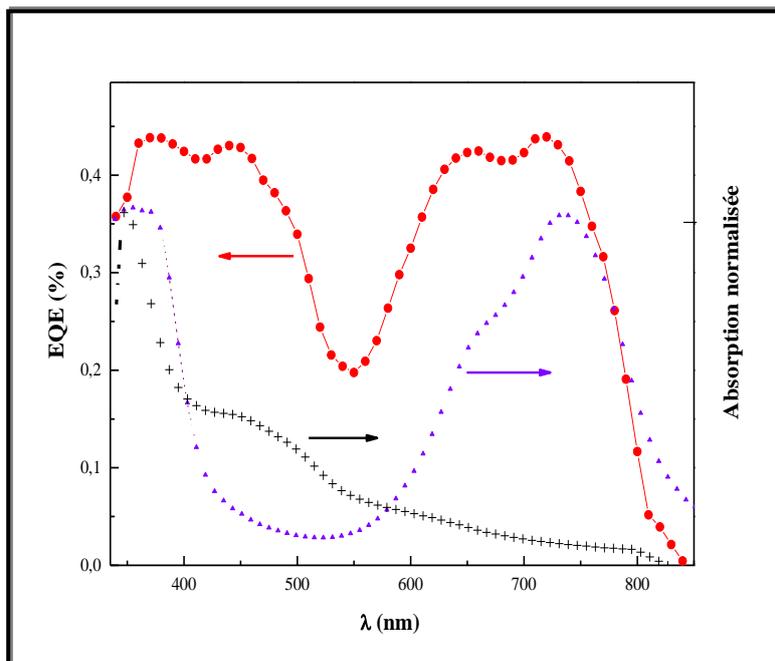


Figure III.21 : Spectre EQE des OPVC à 26 nm d'épaisseur d'AlPcCl déposée lentement sur MoO₃/CuI (-●-) et l'absorption normalisée à $\lambda = 350$ nm de C₆₀ (++) et d'AlPcCl (▲).

Toutefois, la forme générale du spectre EQE est compatible avec les spectres d'absorption d'AlPcCl et C₆₀. Notons que, cette forme est similaire à celle obtenue par B. Verret et al. [74]. La valeur de J_{sc} déduite est d'environ $(9,0 \pm 0,6)$ mA/cm², ce qui est en accord avec la valeur estimée à partir des mesures J-V.

III.5.1. Influence du recuit sur les paramètres des OPVC

D'autre part, et afin d'aller plus loin, nous avons procédé à un recuit des OPVC à base de 26 nm d'épaisseur d'AlPcCl déposé lentement. Les conditions de recuit ont été fixées à 100 °C pendant 10 à 20 minutes sous un flux d'argon. Les résultats des rendements des OPVC obtenus étaient assez au hasard ! En effet, nous avons noté que pour les cellules avec faible valeurs de V_{oc} et FF, le recuit a permis d'augmenter ces valeurs, en améliorant ainsi les performances des OPVC. Dans d'autres cas, aucune amélioration n'a été mesurée. Un exemple est donné dans tableau III.6 et la figure III.23. Cette amélioration quand elle était présente ne permettait pas de surpasser de la performance des meilleures cellules, pour lesquelles les valeurs FF sont proche ou égale à 60 % car avec le recuit les couches présentent des niveaux de cristallinité plus élevés.

Tableau III.6 : Paramètres des OPVC à base de 26 nm d'AlPcCl déposée lentement sur MoO₃/CuI avec recuit et sans recuit.

OPVC	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	Rend (%)	R _s (Ω)	R _{sh} (Ω)
Sans recuit	0,68	9,57	55	3,58	9	200
Avec recuit	0,70	9,57	58	3,94	7	350

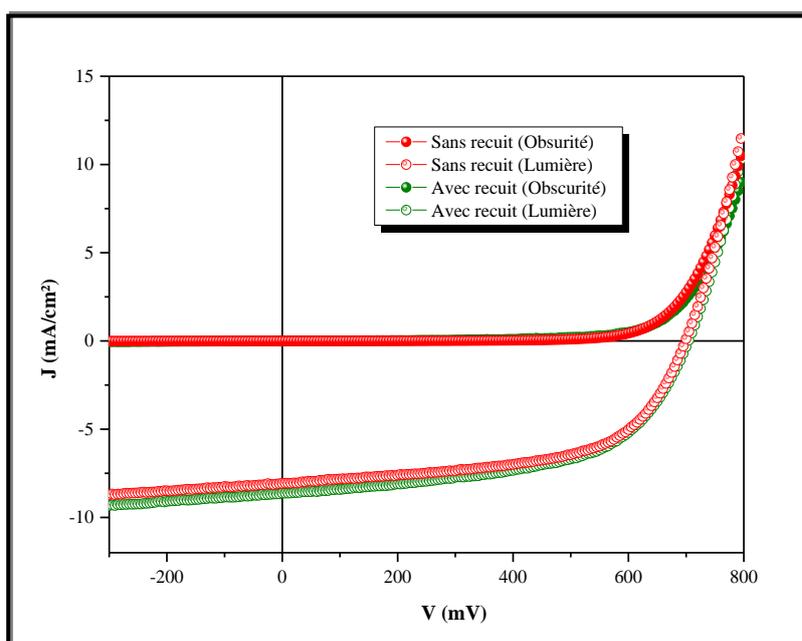


Figure III.23 : Caractéristiques J-V des OPVC à base de 26 nm d'AlPcCl déposée lentement sur MoO₃/CuI avec recuit et sans recuit.

III.5.2. Influence du vieillissement sur les paramètres des OPVC

Nous avons effectué une étude sur le vieillissement des OPVC obtenues. Afin de voir l'influence de l'effet du vieillissement sur nos dispositifs, nous avons encapsulé nos cellules par une couche de sélénium amorphe. Sans couche de protection, les performances de l'OPVC se dégradent rapidement [97]. Pour limiter cette instabilité, une couche d'encapsulation de sélénium amorphe (Se-a), contenant de l'arsenic (4 %) a été évaporée thermiquement avant d'exposer les cellules aux conditions atmosphériques.

Une couche protectrice de sélénium (PSe) permet une protection efficace des cellules contre l'oxygène et l'eau [98]. La plus longue durée de vie des dispositifs ainsi obtenus permet une analyse plus précise des effets qui causent la dégradation. La durée de vie efficace a été

mesurée sous éclairage de type AM_{1,5}, dans l'air et à la température ambiante. Nous avons trouvé également de manière surprenante qu'après 6 h exposition à l'air sous une température ambiante, une légère augmentation du rendement des OPVC.

Ces résultats sont regroupés au tableau III.7 et figure III.24. Pour une exposition plus longue à l'air, il y a eu une grande dégradation du rendement des OPVC. Cette dégradation peut être attribuée à la contamination progressive de C₆₀ par la vapeur d'eau et d'oxygène [44].

Tableau III.7 : Paramètres des OPVC à base de 26 nm d'AlPcCl déposée lentement sur MoO₃/CuI obtenus après vieillissement de 6 h.

Vieillessement	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	Rend (%)	R _s (Ω)	R _{sh} (Ω)
0 heure	0,66	9,50	57	3,57	9	190
Après 6 heures	0,69	9,49	58	3,80	10	290

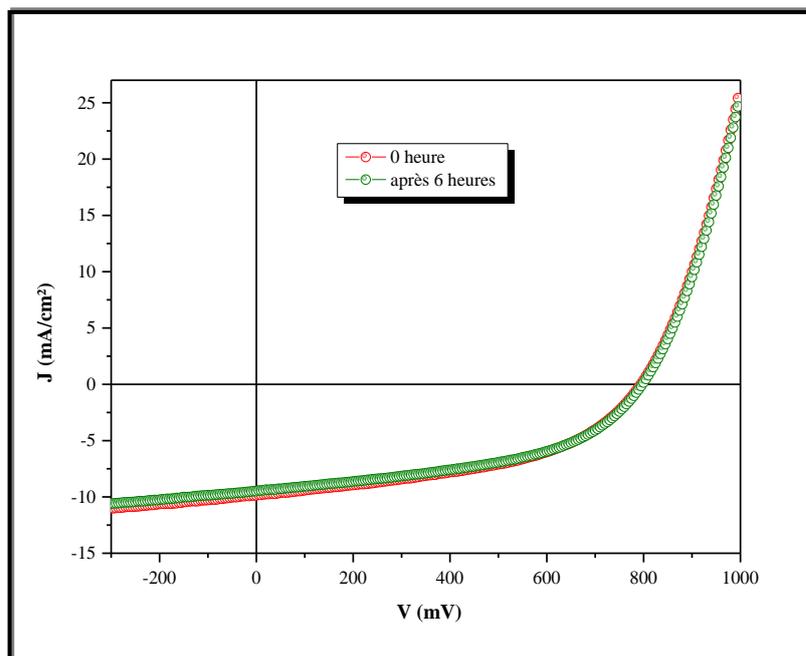


Figure III.24 : Caractéristiques J-V des OPVC à base de 26 nm d'AlPcCl déposée lentement sur MoO₃/CuI obtenues après vieillissement de 6 h.

III.5.3. Influence de la couche ABL sur les paramètres des OPVC

Lorsqu'une couche mince MoO_3 est remplacée par une couche hybride MoO_3/CuI autant que ABL dans les cellules photovoltaïques à base d'un donneur d'électrons AlPcCl de 26 nm d'épaisseur déposée avec une vitesse lente on observe une diminution significative du rendement de conversion électrique des OPVC, qui peuvent être accordées à la diminution du V_{oc} , J_{sc} et aussi le FF, ainsi comme est bien exposé dans le tableau III.8 et sur la figure III.25.

Tableau III.8 : Paramètres des OPVC à base de 26 nm d'AlPcCl déposée lentement (0,02 - 0,03 nm/s) sur différentes ABL.

Couche ABL	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	Rend (%)	R_s (Ω)	R_{sh} (Ω)
MoO_3	0,68	9,15	47,0	2,92	10	150
MoO_3/CuI	0,70	9,61	59,5	3,97	10	450

Cependant, l'insertion d'une couche fine de CuI entre l'anode et le donneur d'électrons permet de cristalliser la surface des couches et donc à améliorer les performances des cellules solaires organiques.

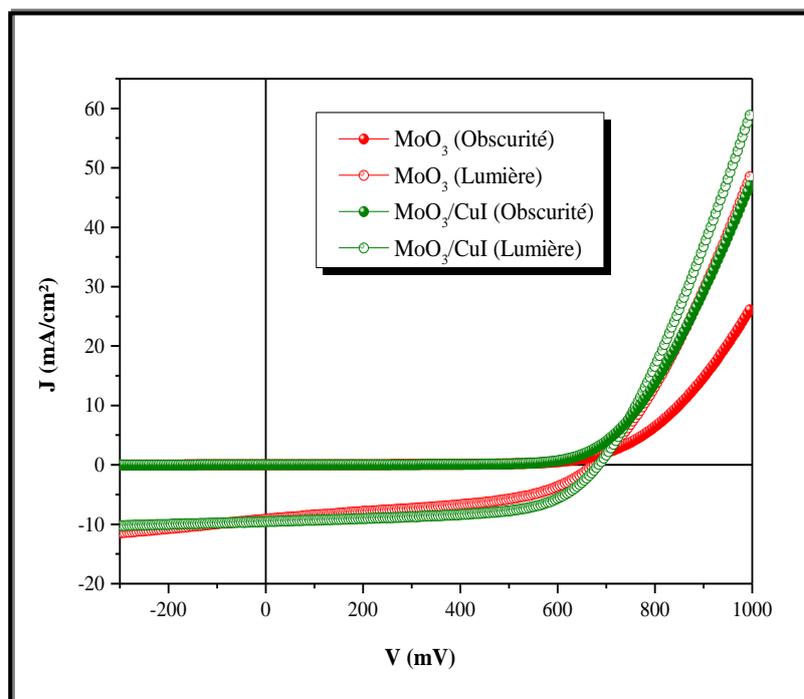


Figure III.25 : Caractéristiques J-V des OPVC à base de 26 nm d'AlPcCl déposée lentement (0,02 - 0,03 nm/s) sur différentes ABL.

Pour confirmer ces résultats, nous avons procédé à une caractérisation par diffraction des rayons X. Les diagrammes de diffraction des rayons X des couches d'AlPcCl de 26 nm d'épaisseur déposées lentement sur MoO₃ et sur MoO₃/CuI sont présentés sur la figure III.26.

Les diagrammes illustrent que le pic d'AlPcCl situé à 27,10° est clairement visible lorsque la couche d'AlPcCl est déposée sur une couche ABL : MoO₃/CuI (figure III.26b). En revanche, ce pic n'est pas présent lorsque la couche est déposée sur MoO₃ seul (figure III.26a) ; encore que, la couche d'AlPcCl est amorphe. Ces résultats montrent que les couches organiques déposées sur MoO₃ seul sont plus désordonnées que ceux déposées sur la couche hybride MoO₃/CuI.

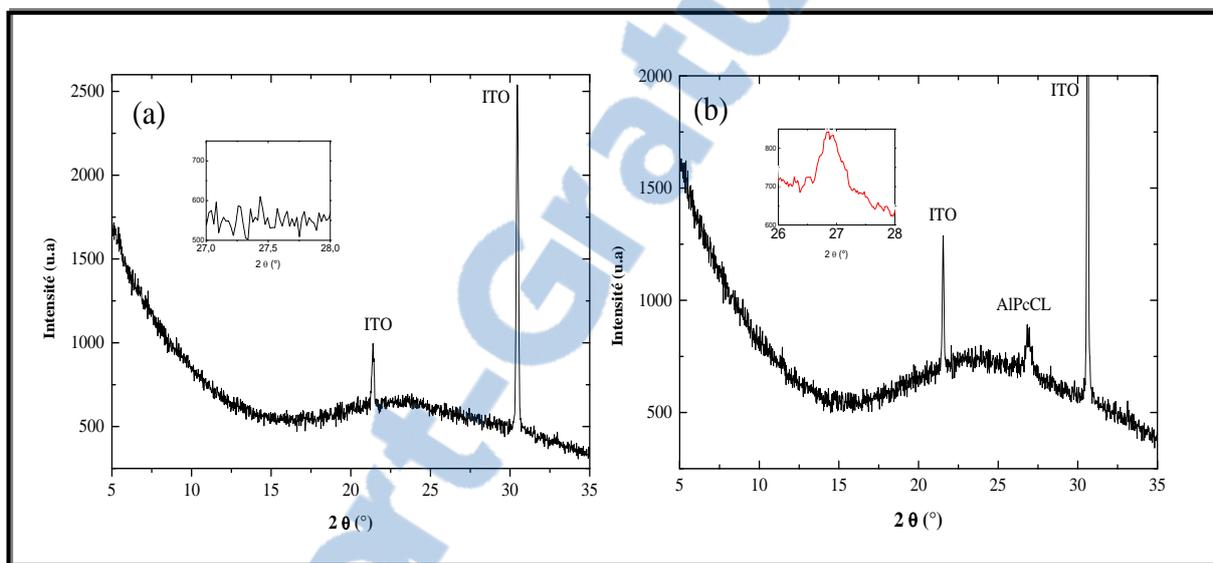


Figure III.26 : Diagrammes de diffraction des rayons X des OPVC à base de 26 nm d'AlPcCl déposée lentement sur : (a) MoO₃ et (b) MoO₃/CuI.

Interprétation des résultats

À la suite de Verre et al. [74] le pic de diffraction à 27,10° correspond à la diffraction du plan (001) d'AlPcCl, indiquant que les molécules d'AlPcCl sont positionnées en parallèle aux substrats, ce qui s'est avéré être le cas pour nos couches déposées lentement sur MoO₃/CuI. Cependant, ils ont été trouvés plus désordonnés à des vitesses de dépôt rapides. Cette orientation des molécules justifie les niveaux d'absorption plus élevés des couches AlPcCl déposées lentement, ce qui peut contribuer à des valeurs plus élevées de J_{sc} .

Dans le cas de faible vitesse de dépôt, le tableau III.5 montre que R_s est du même ordre de grandeur jusqu'à une épaisseur de 26 nm d'AlPcCl et ensuite, elle commence à augmenter jusqu'à la limite de la conductivité des couches organiques. Par contre, R_s augmente en

fonction des vitesses de dépôt plus rapides. Cette augmentation peut être attribuée à la plus faible mobilité des porteurs des trous des couches déposées plus rapidement.

L'amélioration mesurée dans l'ordre cristallin et la mobilité des trous en utilisant la vitesse de dépôt lente justifie le fait que l'épaisseur optimale d'AlPcCl estimée, 26 nm, est supérieur à 20 nm, dans le cas des vitesses de dépôt plus rapides, qui résulte une plus petite mobilité des porteurs.

Lorsque les paramètres J_{sc} et FF des OPVC utilisant des couches AlPcCl déposées lentement sont optimale. La valeur V_{oc} maximale de ces OPVC (0,71 V) est inférieur à celle obtenu lorsque la couche est déposée plus rapidement, cette valeur étant de 0,79 V. Il faut noter que cette valeur V_{oc} optimale tend vers la valeur optimale publié (0,84 V) [99]. Cependant, dans ce travail, les valeurs de V_{oc} si élevées sont accompagnées par de faibles valeurs de FF et de J_{sc} , limitant les résultats du rendement de l'OPVC [99]. Normalement, ces plus petites valeurs de FF et de J_{sc} sont attribuées à la faible mobilité des trous des couches déposées à vitesse moyenne.

Donc, la variation des valeurs de V_{oc} peut être attribuée à la cause des éléments suivants : caractéristiques morphologiques de la couche organique et les propriétés intrinsèques de ces couches (par exemple, valeurs de HOMO et LUMO).

Ici, nous avons montré que les valeurs de RMS des couches d'AlPcCl diminuent lorsque la vitesse de dépôt augmentent. On doit noter que, dans une étude dans laquelle des vitesses de dépôt similaires ont été utilisés (0,01, 0,05 et 0,12 nm/s) [84] de telles diminutions de la rugosité de surface quadratique moyenne était déjà retrouvée, alors que cette diminution s'est accompagnée d'une augmentation de la valeur V_{oc} , la valeur optimale du rendement est obtenue pour une vitesse de dépôt moyenne, similaire aux résultats obtenus par l'optimisation préalable.

Une forte rugosité peut probablement créer des chemins de dérivation. En fait, avec une faible épaisseur des couches actives, tout défaut de croissance peut créer une certaine limitation des performances par une augmentation du courant de fuite présent. Cet effet est confirmé par la figure III.27, qui montre que le courant d'obscurité est plus élevé lorsque les couches sont déposées lentement. Le dépôt sous vide des couches supérieurs peut être affecté par les effets d'ombre et la variation des épaisseur des couches organiques peut créer des fuites considérables des courants et de faibles valeurs de la résistance shunt, ainsi des valeurs de V_{oc} plus petites.

Cet effet aléatoire peut expliquer pourquoi les paramètres du dispositif ont présenté des variations d'exécution : $V_{oc} \pm 0,04$ V, $J_{sc} \pm 0,20$, $FF \pm 0,03$ et $\eta \pm 0,3$ %. De plus, la recombinaison de porteurs de charges pourrait être augmentée lorsque les valeurs efficaces augmentent. Les effets augmenteraient la valeur de Δ dans l'équation (III.1) et donc diminuer la valeur V_{oc} [100].

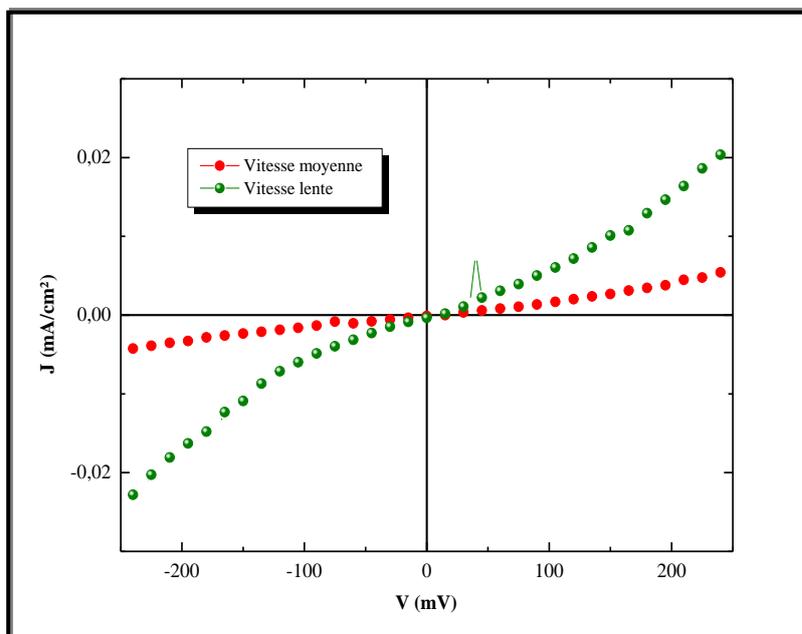


Figure III.24 : Caractéristiques J-V à l'obscurité des OPVC à base de 26 nm d'AIPcCl déposée sur différentes ABL.

Même si la plupart des OPVC n'atteignent jamais valeur théorique maximale de V_{oc} qui est due à la perte d'énergie attribuée à la recombinaison des porteurs de charges à l'interface, [101] aussi la valeur de l'HOMO les variations des donneurs d'électrons peut justifier les différentes valeurs de V_{oc} .

Ici, il est important de noter que la valeur HOMO de la couche d'AIPcCl dépend de la vitesse de dépôt [83]. La différence entre le HOMO d'AIPcCl et le LUMO de C_{60} augmente de 0,95 à 1,15 eV lorsque la vitesse de dépôt de la couche d'AIPcCl augmente de 0,05 à 0,12 nm/s. Cependant, cette modification est attribuée à la modification de l'orientation des molécules due au changement de vitesse de dépôt. Par conséquent, la valeur la plus élevée de V_{oc} est lorsque la vitesse de dépôt d'AIPcCl est moyenne, et peut être dû à la plus petite rugosité de la couche et à une augmentation de la valeur de $LUMO_{AE} - HOMO_{DE}$. Par conséquent, l'augmentation de la rugosité de surface améliore J_{sc} à travers l'augmentation de la zone d'interface AIPcCl/ C_{60} , mais il diminue la valeur V_{oc} par les courants de fuite.

La valeur de la mi-hauteur du pic d'AlPcCl de 20 nm d'épaisseur atteint 40 nm pour une couche déposée lentement, ce qui explique qu'il existe des régions où le substrat n'est presque pas couvert par l'AlPcCl au moins pour les couches les plus minces. Ainsi, pour des couches de 18 nm d'épaisseur déposées lentement, les effets négatifs de la rugosité sur la valeur de V_{oc} sont plus prononcés que les effets positifs sur J_{sc} . Cela signifie que les meilleurs OPVC sont obtenus lorsque la couche d'AlPcCl est déposée à 0,04-0,06 nm/s.

Cependant, pour des couches plus épaisses (26 nm), l'effet positif de la rugosité sur J_{sc} est plus significatif que l'effet négatif correspondant sur V_{oc} , comme la probabilité de zones découvertes diminue lorsque l'épaisseur des couches organiques augmente. Ainsi, pour des couches d'AlPcCl de 26 nm d'épaisseur, les paramètres des OPVC les plus élevés sont obtenus à partir des couches déposées lentement.

Lorsque l'ABL est constitué uniquement de MoO_3 , les couches d'AlPcCl sont amorphes, ce qui signifie que CuI facilite la cristallisation de la couche. Pour les effets de CuI, comme le montre la diffraction des rayons X étudiée, lorsqu'il est déposé lentement, les molécules d'AlPcCl sont positionnées parallèlement aux substrats, ce qui signifie que les interactions substrat-molécule sont fortes. Comme obtenu pour le CuPc [101], le PTCDA, qui est connu pour introduire sur les surfaces de substrats, a été utilisé pour améliorer l'orientation des molécules d'AlPcCl, permettant d'obtenir un pic de diffraction à $27,10^\circ$, tandis que sans PTCDA, les couches étaient amorphes. Cette cristallisation permet une augmentation du rendement de l'OPVC [102]. Nous avons ainsi obtenu des résultats similaires en utilisant CuI. Par comparaison avec MoO_3 , nous avons montré que la valeur d'énergie de surface de CuI est inférieure à $59,3 \text{ mJ/m}^2$ pour le premier et $26,3 \text{ mJ/m}^2$ pour le second. Une telle différence peut justifier, comme dans le cas du CuPc, la différence dans l'orientation moléculaire obtenue en changeant l'ABL et donc la différence du rendement d'OPVC [73, 81 ; 101].

Cependant, dans le cas de l'AlPcCl, le rendement de la cellule avec CuI dépend de la vitesse de dépôt de la couche [84,102]. L'effet de la vitesse de dépôt sur le rendement est discuté comme suit : lorsque la vitesse de dépôt augmente, l'ordre des films AlPcCl diminue (figure III.15). Une augmentation de la vitesse de dépôt est obtenue grâce à la température de la source d'évaporation. En conséquence, la pression partielle et la concentration de matière organique augmentent et la densité du site de nucléation augmente avec la concentration des molécules organiques. Ces sites de nucléation dense ont tendance à limiter la taille des cristallites, ce qui limite l'ordre présent dans les couches. Dans le cas d'une vitesse de dépôt lente, la concentration des molécules est plus faible, ce qui est également le cas pour la nucléation des

sites. Les molécules ont le temps de se déplacer le long du substrat avant être enterré par d'autres molécules arrivantes et participer à la croissance de cristallites plus grandes.

III.6. Conclusion

Nous avons montré dans cette étude expérimentale que les paramètres optimales des OPVC avec la structure hétérojonction planaire en introduisant une couche d'AIPcCl de 18 nm d'épaisseur comme DE est obtenue pour une vitesse de dépôt moyenne d'ordre de 0,05 à 0,07 nm/s. Nous avons montré aussi que le rendement des OPVC diminuent lorsque la vitesse de dépôt de la couche d'AIPcCl augmente.

En revanche, cette étude montre que la valeur la plus élevée de la mobilité des trous est obtenue lorsque les couches d'AIPcCl sont déposées lentement en raison des niveaux plus élevés de cristallisation. Cela est dû à une valeur V_{oc} élevée, cependant J_{sc} est limité et FF est faible à cause de la mobilité des trous limitée. Par conséquent, il existe un compromis entre la valeur du circuit ouvert et la valeur du courant de court-circuit et il est nécessaire de trouver la meilleur vitesse de dépôt avec l'épaisseur de la couche d'AIPcCl.

Les études montrent aussi que la vitesse de dépôt influence sur la morphologie de la couche d'AIPcCl. Lorsqu'il est déposé lentement (0,02 - 0,04 nm/s) les couches sont assez rugueuses et, lorsque les couches sont plus minces, les fuites les courants diminuent le rendement de l'OPVC (18 nm), ce qui permet d'obtenir un rendement plus élevée pour les vitesses de dépôt plus rapide (0,05-0,07 nm/s). Cependant, quand des couches d'AIPcCl sont plus épais (26 nm), le courant de fuite, et le rendement les plus élevée sont obtenue lorsque les couches sont déposées lentement, du à une plus grande mobilité des porteurs de charges et à l'expansion de zone d'interface AIPcCl/C₆₀.

Dans le chapitre suivant, nous allons nous intéresser encore une fois à l'amélioration des performances des cellules solaires organiques, à l'aide de la même couche tampon anodique utilisée dans ce chapitre, MoO₃/CuI, mais avec couche donneur d'électrons qui contient deux matériaux organiques, c'est-à-dire bicouches.

Chapitre IV

**Etude des cellules photovoltaïques
organiques à tri-couches**

IV.1. Introduction

Il est connu que les oligothiophènes et leurs dérivés sont parmi les matériaux semiconducteurs organiques les plus prometteurs des en raison de leurs bonnes propriétés de transport électrique, ainsi qu'à la possibilité de modifier leurs propriétés optiques en fonction de la longueur de la molécule [103]. Par ailleurs, afin d'obtenir des dispositifs à bas coût, il est important de choisir de nouvelles molécules qui présentent un rendement de synthèse élevé, ce qui est le cas pour les oligomères de thiophène.

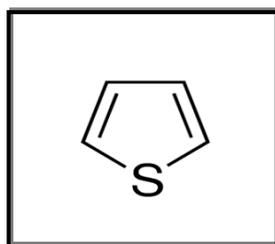


Figure IV.1 : Structure chimique de la molécule thiophène.

Parmi les oligomères de thiophènes, une étude dédiée aux "Phenyl-capped oligothiophènes" (PnT) a montré que quand ils sont utilisés comme donneurs d'électrons dans des cellules photovoltaïques, les meilleurs résultats sont obtenus avec le pentathiophène (P5T) [104].

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à l'amélioration des performances des cellules solaires organiques, mais cette fois par l'utilisation de trois couches simples superposées comprenant deux donneurs et un accepteur afin d'élargir le domaine d'absorption pour essayer d'améliorer d'avantage le rendement des cellules obtenues. Pour notre cas, les deux donneurs seront le P5T, l'AIPcCl et l'accepteur sera le C₆₀.

IV.2. Généralité sur le pentathiophène

Le pentathiophène est un semiconducteur organique avec une couleur vert bleuté, possédant des valeurs énergétiques trop importantes. Ces valeurs sont estimées par des études réalisées à LAMP, Université de Nantes [18], par la méthode de voltamétrie cyclique.

Les valeurs de LUMO et HOMO calculées à partir du potentiel d'oxydation-réduction sont de 3,77 et 5,35 eV respectivement. Ces valeurs confirment que le P5T peut être un bon candidat donneur d'électrons. La différence d'énergie entre le LUMO et l'HOMO peut être utilisée pour estimer la valeur de la bande interdite E_g qui est égale à 1,58 eV.

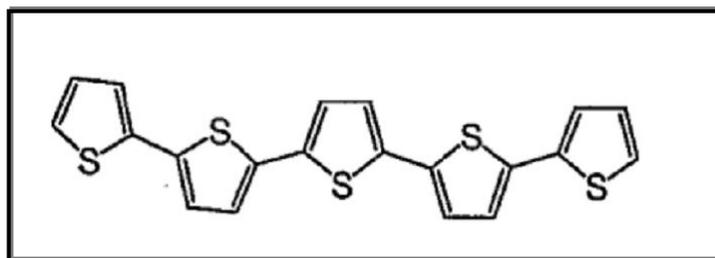


Figure IV.2 : Structure chimique de la pentathiophène (P5T).

IV.3. Etude sur les pentathiophènes

IV.3.1. Elaboration des couches minces de P5T

L'étude menée dans cette partie concerne la réalisation d'une couche mince de pentathiophène déposées par évaporation thermique sous vide de l'ordre 10^{-5} à 10^{-6} Torr sur des substrats d'ITO découpés, bien nettoyés et séchés suivant la structure : ITO/MoO₃ (3 nm)/CuI (1,5 nm)/P5T (100 nm). Les couches minces obtenues seront caractérisées par plusieurs mesures structurales tel que : MEB, AFM, DRX, etc.

IV.3.2. Caractérisation des couches minces de P5T

IV.3.2.1. Absorption optique

Le spectre d'absorption optique d'une couche de pentathiophène P5T est présenté sur la figure IV.3.

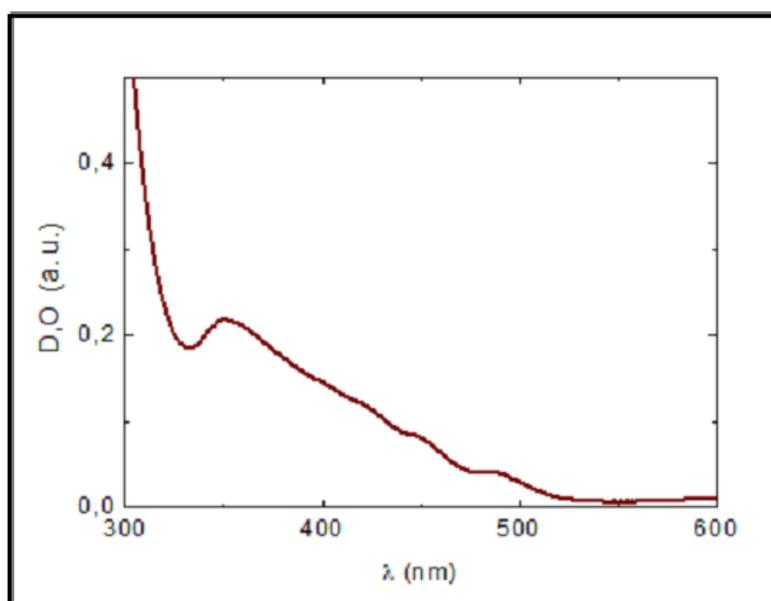


Figure IV.3 : Spectre d'absorption optique des couches P5T déposées sur l'anode.

Le pic d'absorption de P5T est aussi élevé que ceux rencontrés dans d'autres matières organiques comme la phtalocyanine, mais à une longueur d'onde inférieure à 400 nm [18] ; ce qui est très inférieure à celle des valeurs rencontrées dans les phtalocyanines métalliques, comme le cas de AlPcCl qui est de l'ordre de $\lambda=750$ nm (chapitre 2).

IV.3.2.2. Etude structurale par DRX

L'étude menée par la diffraction des rayons X sur le pentathiophène montre que la structure des couches dépend de l'ABL (MoO_3 et CuI). La figure VI.4 montre que lorsque les films P5T sont déposés sur une couche mince de MoO_3 , ils sont amorphes tandis que des pics de diffraction sont visibles lorsqu'ils sont déposés sur une couche de CuI. Plus précisément, lorsque les films P5T sont déposés sur CuI, les films sont au moins en partie cristallisés, ce qui améliore la mobilité des trous [73] et permet de réaliser efficacement des couches donneurs d'électrons plus épaisses.

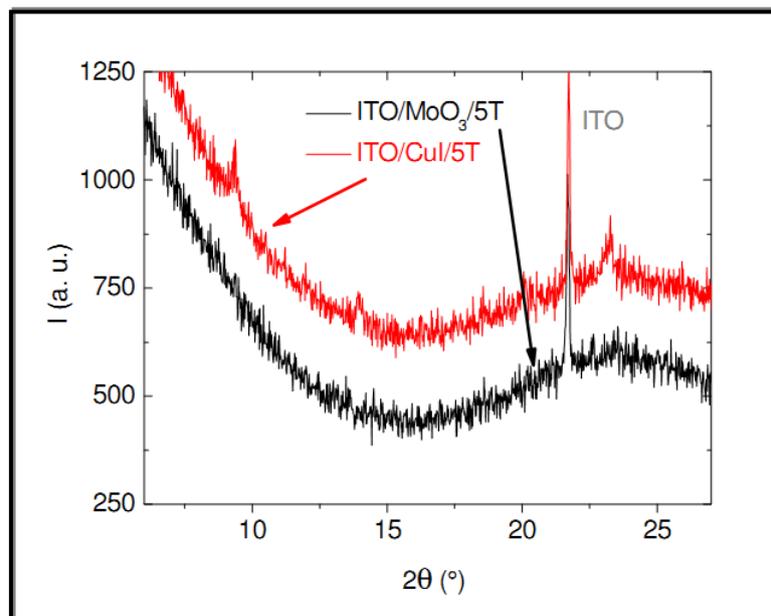


Figure IV.4 : Diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces P5T déposées sur MoO_3 et sur CuI.

IV.3.2.3. Observation au MEB et AFM

La visualisation des images de la surface par le MEB et l'AFM des couches P5T déposées sur différentes couches tampons anodiques ABL sont rapportés sur la figure VI.5. Nous pouvons voir que les images de l'AFM des surfaces sont en bon accord avec celles visualisées par MEB.

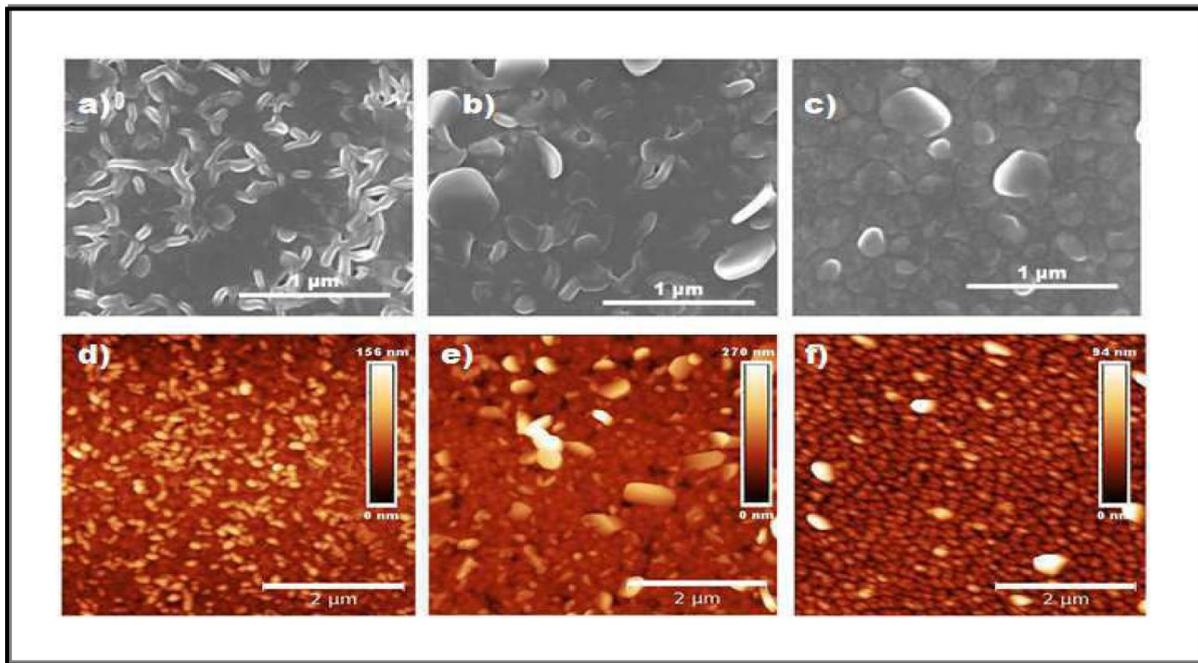


Figure IV.5 : Images MEB et AFM d'une couche P5T déposée sur : (a) et (d) ITO/CuI ; (b) et (e) ITO/MoO₃/CuI ; (c) et (f) ITO/MoO₃.

Sur l'image IV.5a, la microphotographie MEB des couches P5T déposées sur ITO/CuI présente certaines structures en forme de branches réparties de manière aléatoire. Si l'image AFM de la figure IV.5d montre que la couche P5T est constituée de petits grains en forme de tige, une partie de ces grains sont reliés entre eux ce qui donne lieu à des agrégats sous la forme de branches telles que visualisées par MEB. Dans le cas des couches P5T déposées sur ITO/MoO₃/CuI (figure IV.5b et e), les branches sont plus grandes avec des "formes cristallines" ceci aussi bien pour les images MEB que les images AFM. Elles sont en dehors du plan du substrat.

Dans le cas de couches P5T déposées sur ITO/MoO₃ (figure IV.5c et f), les grains sont tout le long de la surface du substrat. Cela montre que la couches de CuI influence de manière significative la structure des films de P5T. Ce fait est corroboré par l'étude de diffraction des rayons X.

La valeur de la RMS des couches P5T déposées sur MoO₃ est de $(13,0 \pm 0,2)$ nm, elle est de (30 ± 2) nm lorsqu'ils sont déposés sur MoO₃/CuI. Ces valeurs, principalement dans le cas de MoO₃/CuI sont assez élevées. Cependant, une rugosité élevée de la couche de donneur d'électrons permet d'augmenter la surface de la zone d'interface donneur/accepteur, ce qui a un effet positif sur la séparation de charge et donc sur J_{sc} .

Dans le cas de la double couche tampon MoO₃/CuI, l'hétérojonction peut être assimilée à un pseudo milieu interpénétré (bulk-hétérojonction), ce qui justifie les meilleurs résultats obtenus avec cette couche tampon. Cependant, cette grande RMS n'est pas sans inconvénients, surtout si les rugosités sont issues de l'électrode inférieure, car des courants de fuites peuvent en découler. Ces changements dans la morphologie des couches organiques peuvent affecter V_{oc}.

Cela pourrait être causé par des changements dans le champ interne local lorsque la morphologie du matériau est modifiée. En effet, il a été montré que la forte rugosité de l'anode a un effet négatif sur la valeur V_{oc}, ceci étant dû à une augmentation des courants de fuite [105].

Les caractérisations ci-dessus vont maintenant avancer notre étude à réaliser des cellules photovoltaïques organiques tri-couches comprenant deux donneurs d'électrons P5T/AIPcCl et un accepteur C₆₀ déposées, sur des substrats d'ITO décapés et bien nettoyés, par évaporation thermique sous vide de 10⁻⁵ à 10⁻⁶ Torr.

IV.4. Réalisation et caractérisations des cellules organiques à tri-couches

L'objectif de cette partie est d'étudier l'influence des paramètres de la cellule à base de bicouches donneurs d'électrons comportant le P5T et le AIPcCl en hétérojonction plane. Nous avons gardé tous les matériaux composant la CPVO utilisés précédemment. Les conditions de réalisation des cellules restent les mêmes que le chapitre précédant ainsi que les épaisseurs des couches minces tel que : ITO/ MoO₃ (3 nm)/CuI (1,5 nm)/P5T (x nm)/AIPcCl (y nm)/C₆₀ (40 nm)/Alq₃ (9 nm)/Al (120 nm)/Se (22,5 nm) (figure IV.6).

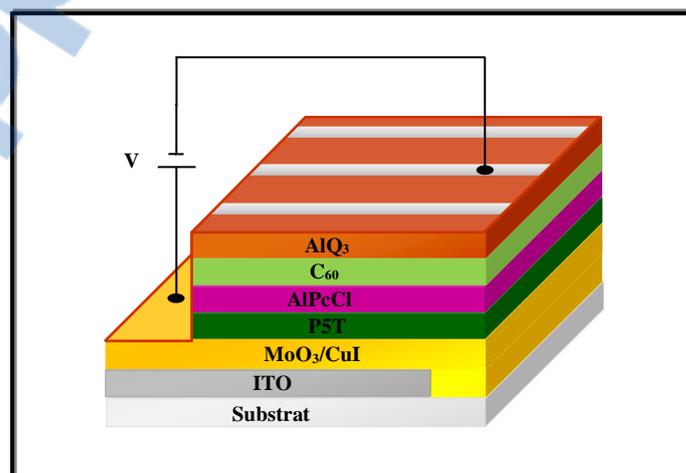


Figure IV.6 : Schéma d'une cellule solaire photovoltaïque organique à tri-couches.

Souvent, l'épaisseur optimale de P5T déposée est de l'ordre de 70 nm. Cette épaisseur optimale est plus épaisse que celle obtenue avec les couches de phthalocyanines. Donc nous avons essayé d'introduire la valeur de l'épaisseur optimale de P5T par la somme de bicouche de P5T (x nm) et AlPcCl (y nm).

Nous avons élaboré et testé diverses épaisseurs de P5T et AlPcCl pour optimiser au maximum le rendement de conversion de la OPVC, et les caractéristiques J-V sont résumées dans le tableau IV.1. La vitesse de dépôt des couches d'AlPcCl est la vitesse moyenne qui est de l'ordre de 0,05-0,07 nm/s.

Tableau IV.1 : Paramètres des OPVC à différentes épaisseurs de dépôt de P5T et d'AlPcCl.

Epaisseur P5T (nm)	Epaisseur AlPcCl (nm)	J_{sc} (mA/cm²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)	R_s (Ω)	R_{sh} (Ω)
60	05	06,70	410	47	1,27	07	280
60	02,5	04,60	380	50	0,86	06	500
65	05	12,00	400	39	1,65	15	100
50	15	10,30	365	36	1,33	10	100
50	10	06,10	526	40	1,27	20	200

Les résultats obtenus montrent que l'épaisseur de notre bicouche à base d'AlPcCl déposé avec une vitesse moyenne influent parfaitement sur les caractéristiques J-V des OPVC sous illumination (figure IV.7).

On peut voir que l'épaisseur optimale du donneur d'électrons correspond à 65 nm de pentathiophène et 5 nm d'AlPcCl qui présentes un V_{oc} de 400 mV, un J_{sc} de 12 mA/cm², un FF de 39 % et 1,65 % de rendement (tableau IV.1).

Nous attribuons cette amélioration de la performance à la mobilité des trous d'AlPcCl [76] et à la grande mobilité des porteurs dans les oligomères de thiophène [106], et peut être l'accord de la structure de bande à l'interface donneur d'électrons/accepteur en utilisant la couche hybride de P5T/AlPcCl.

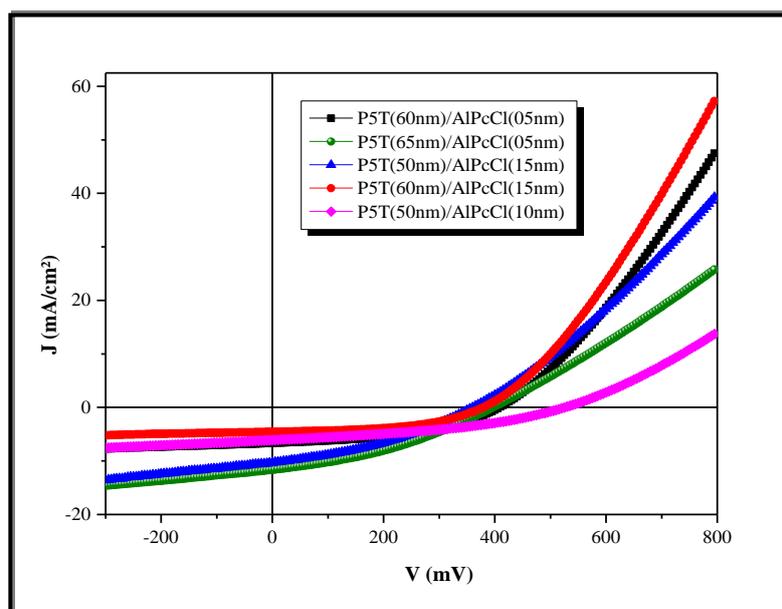
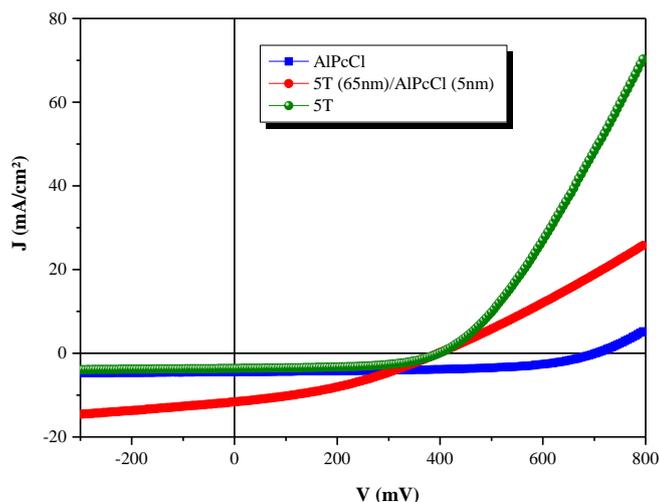


Figure IV.7 : Caractéristiques J-V des OPVC avec différentes épaisseurs de dépôt de P5T et d'AlPcCl.

Tableau IV.2 : Paramètres des OPVC à différent donneurs d'électrons.

Donneur d'électrons	Epaisseur (nm)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)	R_s (Ω)	R_{sh} (Ω)
P5T [107]	70	03,64	400	56	0,81	04,6	1100
AlPcCl	20	07,30	710	56	2,82	15,0	530
P5T/AlPcCl	65/5	12,00	400	39	1,65	15,0	100

On remarque d'après le tableau IV.2 et la figure IV.8 que la densité de courant de court-circuit J_{sc} a considérablement augmenté de 7,30 à 12 (mA/cm²) après utilisation de la bicouche plane de donneurs. Ceci est due à l'élargissement de la bande d'absorption due au AlPcCl. Par contre, le facteur de forme FF a diminué de 17 % entre la configuration monocouche et bicouches, mais le rendement de conversion photovoltaïque est de l'ordre de 1,65 %. On peut constater que la structure bicouche à base pentathiophène (65 nm)/AlPcCl (5 nm) permet d'obtenir une importante conversion énergétique comparé à la structure monocouche à base de pentathiophène [18-107].



Il ya problème Toujours A revoir ??????????

Figure IV.8 : Caractéristiques J-V des OPVC à différents donneurs d'électrons.

Par la suite et selon l'étude faite au chapitre précédent, les meilleures performances obtenues sur des cellules à base d'AlPcCl sont obtenues à vitesse de dépôt lente qui est de l'ordre de 0,02 - 0,03 nm/s. C'est pour cela que dans cette partie de ce chapitre nous avons essayé d'élaborer et caractériser des cellules solaires avec la même structure décrite au début du chapitre sauf qu'on dépose le donneur d'électrons hybride en AlPcCl avec la vitesse lente. Les résultats obtenus sont résumés dans la figure IV.9 et le tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Paramètres des OPVC à différents donneurs d'électrons déposées lentement.

Epaisseur P5T (nm)	Epaisseur AlPcCl (nm)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)	R_s (Ω)	R_{sh} (Ω)
50	15	8,00	400	36	1,04	06,50	102
	18	6,50	430	34	0,95	16,00	153

Les meilleurs paramètres de la cellule sont obtenus avec une épaisseur de pentathiophène à 50 nm et 15 nm d'AlPcCl déposée lentement. D'après ces résultats, on remarque que lorsqu'on diminue l'épaisseur de pentathiophène et augmenter d'avantage l'épaisseur de l'AlPcCl déposé lentement, il y'a une faible amélioration du V_{oc} en comparant avec les résultats obtenus au tableau IV.2 pour le P5T/AlPcCl déposé à une vitesse moyenne. Ceci peut être attribué à l'élargissement de la bande d'absorption due à P5T et donc l'augmentation de la longueur d'onde ou aux niveaux énergétiques entre la couche donneur d'électrons et la couche accepteur d'électrons.

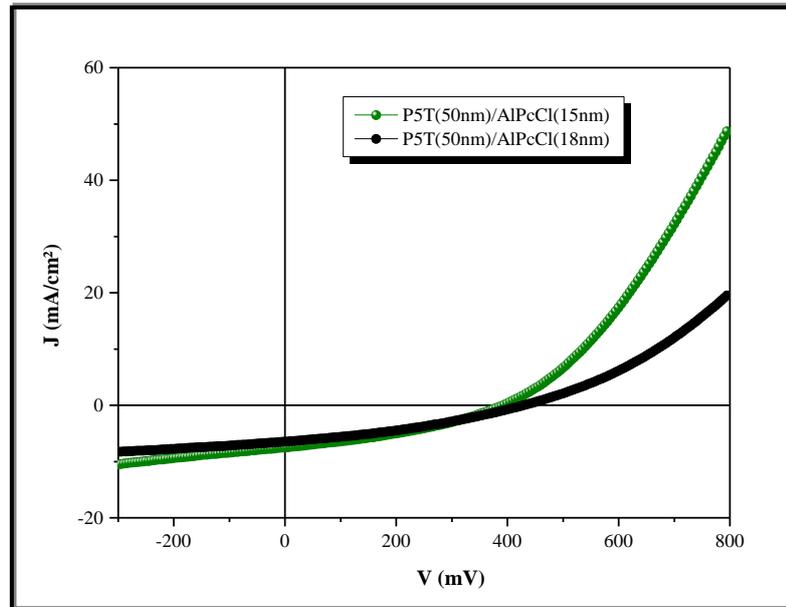


Figure IV.9 : Caractéristiques J-V des OPVC à différent épaisseurs de P5T et d'AlPcCl déposés lentement.

La densité du courant de court-circuit est limitée par l'absorption de la lumière, la séparation de charge et l'efficacité de collecte. On sait que les matériaux organiques ont des coefficients d'absorption très élevée de sorte que seulement 100 nm d'épaisseur de couches sont nécessaires pour absorber la lumière si un contact arrière réfléchissant (tel que l'aluminium) est utilisé.

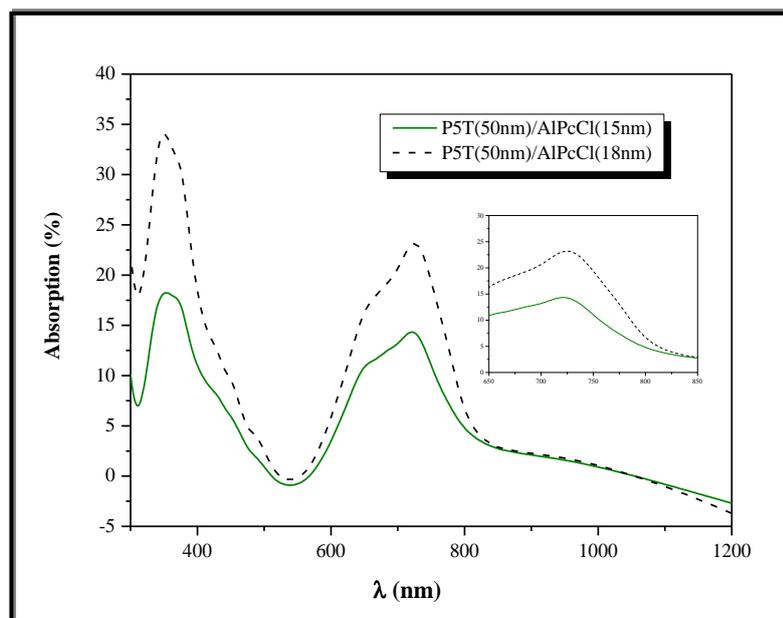


Figure IV-10 : Spectre d'absorption des couches donneur d'électrons déposées lentement.

Le spectre d'absorption présenté sur la figure IV.10 confirme l'hypothèse qui stipule que le AlPcCl fait élargir la bande d'absorption pour le P5T. On remarque aussi que lorsque on augmente l'épaisseurs d'AlPcCl on s'approche à un pic d'absorption pour une longueur d'onde $\lambda = 750$ nm.

L'utilisation de pentathiophène seul comme couche donneur d'électrons dans les cellules solaires donne un rendement inférieur à celui obtenu avec le AlPcCl. On constate que l'origine de cet écart est principalement dû à la différence au niveau du V_{oc} .

En fait, la plupart des OPVC n'atteignent jamais la valeur maximale théorique du fait à la perte d'énergie attribuée à la recombinaison des porteurs de charges à l'interface [108]. Néanmoins, une différence dans la valeur de l'HOMO des donneurs d'électrons peut justifier une valeur différente de V_{oc} lorsque ces donneurs d'électrons sont utilisés avec le même accepteur d'électrons.

Le diagramme montrant les niveaux d'énergie des différents constituants des OPVC est schématisé à la figure VI.11. La valeur théorique maximale de V_{oc} , c'est à dire la différence d'énergie entre LUMO de l'accepteur et l'HOMO des donneurs est de l'ordre de 0,85 eV pour nos cellules. La valeur expérimentale obtenue de l'ordre de 0,4 V est beaucoup plus faible.

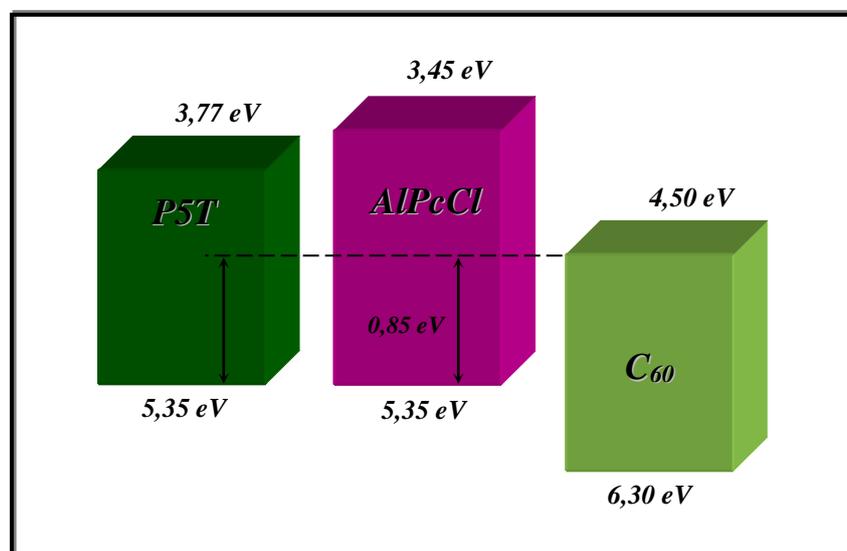


Figure IV-11 : Diagramme énergétique des matériaux organiques donneurs et d'accepteur d'électrons.

Une autre source de diminution des performances d'OPVC est la qualité de l'interface donneur/accepteur [109]. En fait, la valeur de V_{oc} est influencée non seulement par la différence de niveau d'énergie entre la LUMO de l'accepteur d'électrons et l'HOMO du donneur d'électrons, mais aussi par l'empilement moléculaire et la recombinaison des porteurs de charges à l'interface [110].

IV.5. Conclusion et perspectives

Au cours de cette étude, nous avons montré que l'utilisation d'une bicouche donatrice d'électrons composée de la couche hybride P5T et AlPcCl à apporter une amélioration à l'absorption ainsi que le rendement de la CPVO qui atteint 1,04 % par rapport à celle monôme à base de pentathiophène.

Nous avons vu aussi que les paramètres des cellules organiques dépendent essentiellement de la vitesse de dépôt des molécules organiques comme dans le cas de l'AlPcCl seul.

Comme perspective à notre étude, c'est de continuer à élaborer et tester des cellules tri-couches organiques pour atteindre une forte conversion énergétique en utilisant un matériau organique donneur d'électrons en couche hybride avec l'AlPcCl en améliorant d'avantage le rendement de conversion suivant la structure de la cellule organique utilisée.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le pilier des travaux visé par notre laboratoire LPCMME à l'université d'Oran 1 actuellement s'appuie principalement sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces afin de les introduire dans des cellules solaires.

L'objectif de notre recherche est la réalisation et la caractérisation des cellules photovoltaïques organiques, plus précisément traitement de l'interface anode/matériaux organique pour améliorer le rendement des photopiles solaires. Les résultats obtenus sont comparés à des cellules photovoltaïques utilisant des structures référentielles.

L'interface OTC/organique joue un rôle important dans les mécanismes de génération du photocourant. L'étude de leur structure électronique à l'interface constitue un point de départ essentiel pour améliorer le rendement. Nous savons aussi que les performances des cellules photovoltaïques organiques dépendent de différentes propriétés des matériaux organiques tels que la mobilité des porteurs, la structure de la bande, morphologie, cristallinité, etc. Dans le présent manuscrit, nous utilisons AlPcCl comme donneurs d'électrons dans les cellules hétérojonctions planaires. En fait, ce matériel semble bien connu et il a déjà été examiné. Il y a un consensus à propos de ces meilleures conditions de dépôt. La couche d'AlPcCl est déposée par évaporation sous vide à une vitesse moyenne d'environ 0,05 nm / s afin d'obtenir une efficacité optimale.

L'intérêt de la technique de sublimation sous vide de petites molécules organiques tels que l'AlPcCl permet le contrôle des morphologies et structures des couches, conduisant à des niveaux élevés de fabrication de dispositifs reproductibles. De plus, la capacité à contrôler les molécules et leurs orientations permet d'optimiser la performance des OPVC.

Le résultat optimal a été attribué au fait que la vitesse de dépôt couramment rencontrée induit à une orientation de la molécule qui permet d'atteindre une grande valeur de circuit ouvert V_{oc} . Dans le présent travail, dans un premier temps, nous avons confirmé ce résultat.

Ensuite, nous avons procédé à d'autres caractérisations des couches d'AlPcCl, en utilisant des couches plus épaisses pour estimer la mobilité des porteurs de charges. Nous avons mis en

évidence que, certaines propriétés, telles que la cristallinité, la mobilité des trous et l'absorption de la lumière visible des couches d'AlPcCl déposées plus lentement (0,02-0,03 nm/s), sont les plus prometteuses que ceux déposés à vitesse moyenne.

Par conséquent, nous avons procédé à une nouvelle étude des performances optimales des cellules solaires réalisables avec AlPcCl en utilisant cette vitesse de dépôt. En fait, nous avons montré que les meilleurs résultats peuvent être obtenus avec le taux de dépôt lent. Ce qui permet des valeurs convenables de tension de circuit ouvert et des rendements des cellules photovoltaïques obtenues. Cela se traduit par un rendement optimal de 3,97 % pour une couche d'AlPcCl de 26 nm d'épaisseur déposé à 0,02-0,03 nm/s.

Ensuite nous avons élaboré, caractérisé des cellules solaires organiques à base de la structure tri-couche dans la couche active qui contient deux matériaux donneurs : AlPcCl/P5T et un accepteur qui est le C₆₀; Les meilleurs rendements que nous avons obtenu avec la cellule est de l'ordre de 1,67 %. Enfin, nous avons terminé par l'étude de l'effet de la vitesse de dépôt de la couche AlPcCl sur sa morphologie.

Au-delà de l'intérêt principal dédié à l'AlPcCl, notre étude montre comment il est important de connaître toutes les principales propriétés telles que la mobilité des porteurs, absorption de la lumière, valeurs LUMO-HOMO et leur variation en fonction de conditions d'utilisation. L'étude réalisée au cours de ce travail devrait encourager à approfondir l'étude de beaucoup d'autres matériaux que l'AlPcCl.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Wenham S. R., Green M. A. et Watt M. E. Applied Photovoltaics.
- [2] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Énergies renouvelables et de récupération \(ENR&R\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Énergies_renouvelables_et_de_récupération_(ENR&R)).
- [3] Le Salon international des énergies renouvelables 17/06/2010 Sous l'image des panneaux solaires - sur le site actualites-news-environnement.com.
- [4] Honsberg. C., Bowden, Photovoltaics : devices, systems and applications. Sydney australia:Univ of south Wales, 1998.
- [5]http://ressources.univlemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/physique/02bis/cours_elec/semicon.pdf.
- [6] https://fr.wikipedia.org/wiki/Semiconducteur_organique.
- [7] Lakhdar Toumi. A. Thèse de doctorat (2015) université d'Oran 1.
- [8] Mercier. J.P, Godard. P, Chimie organiques : une initiation, 1995, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne.
- [9] Professeur : Bayot. V. L'électronique organique. Université Catholique de Louvain. Faculté des Sciences Appliquées. 2001-2002.
- [10] Ouahé. C. Chimie organique édition 1. 03. 2687 (2003).
- [11] Mohsen Taherbaneh, Gholamreza Farahani and Karim Rahmani Evaluation the Accuracy of One-Diode and Two-Diode Models for a Solar Panel Based Open-Air Climate Measurements "Solar Cells - Silicon Wafer-Based Technologies", Leonid A. Kosyachenko, ISBN 978-953-307-747-5, November 2, 2011.
- [12] [Photovoltaïque.info][Kho J. Thin-film solar set to take market share from crystalline solar PV].
- [13] Photovoltaics Reports, Fraunhofer ISE, novembre 2016.
- [14] D.M. Chapin, C.S. Fuller, G.L. Pearson. Journal Applied Physics, 25, 676-677 (1954).
- [15] <http://cerig.pagora.grenoble-inp.fr/memoire/2010/impression-photovoltaïque.htm>.
- [16] Pierre Pétrequin, Rose-Marie Arbogast, Anne-Marie Pétrequin, Samuel Van Willigen, Maxence Bailly, Premiers chariots, premiers araires : La diffusion de la traction animale en

Europe pendant les IV^e et III^e millénaires avant notre ère, CNRS, coll. "Recherches Archéologiques", 16 novembre 2006, 397.

[17] Le photovoltaïque, fonctionnement et technologies novembre 2010.

[18] El Jouad. Z ; Elaboration et caractérisation des cellules solaires organiques. Thèse de doctorat (2016), Université de Kenitra, Maroc.

[19] www.futurasciences.com/magazines/environnement/infos/dossiers/d/developpement-durable-cellules-photovoltaiques-coeur-panneaux-solaires-1688/

[20] www.ifp.fr.

[21] www.cder.dz/vlib/bulletin/pdf/bulletin_005_04.pdf.

[22] H. Spanggaard, F. C. Krebs, A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 125-156,83 (2004).

[23] N. S. Sariciftci, "Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene", *Science*, vol. 258, n° 5087, 1992, p. 1474-1476.

[24] M. C. Scharber, "Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells - Towards 10% Energy-Conversion Efficiency", *Advanced Materials*, vol. 18, 2006, p. 789-794.

[25] www.enerzine.com.

[26] Zerga Kamila, Modélisation et Simulation de la mobilité des porteurs de charge dans les matériaux organiques. Mémoire de magister, Université de Tlemcen, 2010.

[27] Solar cell efficiency tables (version 41) par Martin A. Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa, Wilhelm Warta et Ewan D. Dunlop, *Progress in Photovoltaics: Research Application*. 2012; 20:12–20.

[28] Outlook brightens for plastic solar cells par R. Service, *Science* 2011; 332(6027): 293.

[29] "Konarka Technologies Files for Chapter 7 Bankruptcy Protection".

[30] <http://www.techniques-ingenieur.fr/actualite/articles/avancees-photovoltaique-organique-40248/>.

[31] C. W. Tang, A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.*, 1975, 63, 953-961.

[32] V. Y. Merritt, *IBM J. Res. Develop.*, 1978, 22, 353-371.

[33] D. L. Morel; A. K. Ghosh; T. Feng; E. L. Stogryn; P. E. Purwin; R. F. Shaw; C. Fishman, *Appl. Phys. Lett.*, 1978, 32, 495-497.

[34] S. T. Glenis, G. Garnier F., *Thin Solid Films*, 1984, 122, 9-17.

[35] G. A. Chamberlain, *Solar Cells*, 1983, 8, 47-83.

- [36] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, 1986, 48, 183-185.
- [37] J. J. M. Halls; C. A. Walsh; N. C. Greenham; E. A. Marseglia; R. H. Friend; S. C. Moratti; A. B. Holmes. *Nature* 1995, 376, 498-500.
- [38] Walid El-Huni, Thèse de doctorat (2016). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01500097/document>.
- [39]. K. Walzer ; B. Maennig ; M. Pfeiffer ; K. Leo, *Chem. Rev.*, 2007, 107, 1233-1271.
- [40] M. Hiramoto, Fujiwara H. & Yokoyama M. , *J. Appl. Phys.*, 1992, 72, 3781-3787.
- [41] S. Alem-Boudjemline, Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques plastiques. Thèse de doctorat, Université d'Angers, 2004.
- [42] B. Brousse, Réalisation et caractérisation de cellules photovoltaïques organiques obtenues par dépôt physique. Thèse de doctorat, Université de Limoge, 2004.
- [43] L. Vignau, Les cellules photovoltaïques organiques. Cours communs ; Écoles doctorales SPI/SC, Laboratoire de l'intégration du Matériau au Système (IMS) Département MCM.
- [44] El Jouad, M. Morsli, G. Louarn, L. Cattin, M. Addou, J. C. Bernede, *Sol Energy Mater. Sol. Cells* 2015, 141, 429.
- [45] A.C. Arias, J.D. MacKenzie, I. McCulloch, J. Rivnay, and A. Salleo. *Chemical. Reviews*, 110, 3-24 (2010).
- [46] D. Hertel, H. Bässler. *Journal of Chemical Physics and physical Chemistry*, 9, 666-688 (2008).
- [47] J. Li, Ch-S. Lee, S. Lee. *Journal Materials Chemistry*, 15, 3268-3271 (2005).
- [48] S. Erten, F. Meghdadi, S. Gunes, R. Koeppe, N.S. Sariciftci, S. Icli. *The European Physical Journal Applied Physic.* 36, 225 (2007).
- [49] V. Hrobarikova, P. Hrobarik, P. Gajdo, I. Fitolis, M. Fakis, P. Persephonis, P. Zahradn, *Journal of Organic Chemistry*, 75 (9), 3053 (2010).
- [50] B. C. Thompson ; J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47, 58-77.
- [51] T. F. A. K. Ghosh, *J. Appl. Phys.*, 1978, 49, 5982-5989.
- [52] Mohammed-Krarroubi Asmaa. Thèse de magister (2012).
- [53] O. D. Jurchescu, J. Baas et T. T. M. Palstra, "Effect of impurities on the mobility of single crystal pentacene", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84 (2004) 3061.
- [54] A. Braun, *J. Tcherniac.* 40, 2709- 2714, (1907).
- [55] H. De Diesbach, E. Von Der Weid. *Helvetica Chimica Acta.* 10, 886-888, (1927).

- [56] R.P. Linstead. 1016-1017, (1934).
- [57] D.D. Eley., Nature, 162, 819, (1948).
- [58] A.T. Vartanyan. Zhurnal Fizicheskoi Khimii. 22, 769-782, (1948). (Traduit du Russe).
- [59] M. Debliquy. Techniques d'ingénieur. (2002).
- [60] R. Milcent avec la contribution de F. Chau. Chimie organique hétérocyclique (2003).
- [61] C.C. Leznoff and A.B.P. Lever. Eds, Vol. 1, VCH, New York, (1989).
- [62] A. Cole, R.J. Mc Ilroy, S.C. Thorpe, M.J. Cook, J. Mc Murdo, A.K. Ray. Sensors and Actuators B, 13-14, 416-419, (1993).
- [63] L.M. Severs, A.E. Underhill, D. Edwards, P. Wight, D. Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. 234, 235-240, (2006).
- [64] D. Hohnholz, S.Steinbrecher, M. Hanack. Journal of Molecular Structure, 521 (1-3), 231-237, (2000).
- [65] Alexander B. Rudine Michael G. Walter, Carl C. Wamser. Journal of Porphyrins and Phtalocyanines, 14, 759, (2010).
- [66] K. Kudo, M. Iizuka, S. kuniyoshi et al., Device characteristics of lateral and vertical type organic field effect transistors. thin Solid Films 393 (2001) 362.
- [67] www.WIKI.org
- [68] J. C. Bernède, Y. Berredjem, L. Cattin, M. Morsli, Improvement of organic solar cell performances using a zinc oxide anode coated by an ultrathin metallic layer. Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 083304.
- [69] F. Salzman, J. Xue, B.P. Rand, A. Alexander, M. E. Thompson, S.R. Forrest, Org. Electr. 6, 242 (2005).
- [70] V. Djara, J. C. Bernède, "Effect of the interface morphology on the fill factor of plastic solar cells", Thin Solid Films 493 (2005) 273.
- [71] N. Karst, J. C. Bernède, Phys. Sol. (a) 203 R70 (2006).
- [72] Zhenbo Deng, Zhaoyue Lü bYanli Chen a,Yuehong Yin a, Ye Zou a, Jing Xiao, Yongsheng Wang ^a Solid-State Electronics 89 (2013) 22-25.
- [73] L. Cattin, J. C. Bernede, Y. Lare, S. Dabos- Seignon, N. Stephant, M. Morsli, P. P. Zamora, F. R. Diaz, M. A. del Valle, Phys. Status Solidi A 2013, 210, 802.
- [74] B. Verret, R. Müller, B. P. Rand, K. Vasseur, P. Heremans, Org. Electron. 2011, 12, 2131.

- [75] Muhammad Tariq Saeed Chania n., Kh. S Karimov a, b, F. Ahmad Khalid a, Kabeer Raza, Muhammad Umer Farooq, Qayyum Zafar *Physica E* 45 (2012) 77-81.
- [76] A. Mohammed-Krarroubi, M. Morsli, A. Khelil, L. Cattin, L. Barkat, S. Tuo, Z. El Jouad, G. Louarn, M. Ghamnia, M. Addou, and J. C. Bernede. *Phys. Status Solidi A* 2017, 00367.
- [77] R. R. Lunt, V. Bulovic, *Appl. Phys. Lett.* 2011, 98, 113305.
- [78] J.C. Bernède, L. Cattin, M. Makha, V. Jeux, P. Leriche, J. Roncali, V. Froger, M. Morsli, M. Addou. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 110, 107 (2013).
- [79] Y Lare, B Kouskoussa, K Benchouk, S. Ouro Djobo, L. Cattin, F. R. Diaz, M. Gacitua, T. Abachi, M. A. del Valle, F. Amojó, G. A. East, J. C. Bernede, *J. Phys. Chem. Solids* 2011, 72, 97.
- [80] J. C. Bernede, L. Cattin, M. Morsli, *Technol. Lett.* 2014, 1,5.
- [81] M. Makha, L. Cattin, S. Dabos-Seignon, E. Arca, J. Velez, N. Stephant, M. Morsli, M. Addou, J. C. Bernede, *Indian J. Pure Appl. Phys.* 2013, 51, 569.
- [82] F. Martinez, Z. El Jouad, G. Neculqueo, L. Cattin, S. Dabos-Seignon, L. Pacheco, E. Lepleux, P. Predeep, J. Manuvel, P. Thappilly, M. Addou, J. C. Bernede, *Dyes Pigm.* 2016, 132, 185.
- [83] S. W. Cho, L. F. J. Piper, A. DeMasi, A. R. H. Prieson, K. E. Smith, K. V. Chauhan, P. Sullivan, R. A. Hatton, T. S. Jones, *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 1928.
- [84] R. F. Bailey-Salzman, B. P. Rand, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* 2007, 91, 013508.
- [85] S.-W. Liu, W.-C. Su, C.-C. Lee, C.-C. Chou, C.-W. Cheng, *ECS Solid State Lett.* 2012, 1, 70
- [86] M. Vogel, S. Doka, Ch. Breyer, M. Ch. Lux-Steiner, K. Fostiropoulos, *Appl. Phys. Lett.* 2006, 89, 163501.
- [87] Q. Bao, O. Sandberg, D. Dagnelund, S. Sand en, S. Braun, H. Aarnio, X. Liu, W. M. Chen, R. E Osterbacka, M. Fahlman, *Adv. Funct. Mater.* 2014, 24, 6309.
- [88] D. Baran, T. Kirchartz, S. Wheeler, S. Dimitrov, M. Abdelsamie, J. Gorman, R. S. Ashraf, S. Holliday, A. Wadsworth, N. Gasparini, P. Kaienburg, H. Yan, A. Amassian, C. J. Brabec, J. R. Durrant, I. McCulloch, *Energy Environ. Sci.* 2016, 9, 3783.
- [89] K. Cnops, B.P. Rand, D. Cheyns, P. Heremans. *Applied Physics Letters*, 101, 143301 (2012).

- [74] B. Verret, R. Müller, B. P. Rand, K. Vasseur, P. Heremans, *Org.Electron.* 2011, 12, 2131.
- [90] T. Kaji, S. Entani, S. Ikeda, K. Saiki, *Adv. Mater.* 2008, 20, 2084.
- [91] J. H. Beck, B. Ray, R. R. Grote, R. M. Osgood, C. T. Black, M. A. Alam, I. Kymissis, *IEEE J. Photovolt.* 2014, 4, 1100.
- [92] J. C. Blakesley, F. A. Castro, W. Kylberg, G. F. A. Dibb, C. Arentes, R. Valaski, M. Cremona, J. S. Kim, J.-S. Kim, *Org. Electron.* 2014,15, 1263.
- [93] J.C.Blakesley,<http://www.npl.co.uk/sciencetechnology/electrochemistry/research/organic-electronics/mobility-protocol>, 2014.
- [94] P. Qin, G. Fang, W. Zeng, X. Fan, Q. Zheng, F. Cheng, J. Wan, X. Zhao, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2011, 95, 3311.
- [95] P. N. Murgatroyd, *J. Appl. Phys.* 1970, D3, 151.
- [96] M. L. Keshtov, D. Yu Godovsky, S. A. Kuklin, J. Lee, J. Kim, B. Lim, H. K. Lee, S. Biswas, E. N. Koukaras, G. D. Sharma, *Dyes Pygments* 2016, 132, 387.
- [97] G. Dennler, C. Lungenschmied, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, M. Latrèche, G. Czeremuszkin, M.R. Wertheimer. *Thin Solid Films*, 349, 511–512 (2006).
- [98] A. Latef, J.C. Bernède. *Physica Status Solidi A*, 124, 243 (1991).
- [99] D. Y. Kim, F. So, Y. Gao, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2009, 93, 1688.
- [100] M. D. Perez, C. Borek, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *J. Am. Chem.Soc.* 2009, 131, 9281.
- [101] P. Sullivan, T. S. Jones, A. J. Ferguson, S. Heutz, *Appl. Phys. Lett.* 2007, 91, 233114.
- [102] K. V. Chauhan, P. Sullivan, J. L. Yang, T. S. Jones, *J. Phys. Chem C*, 2010, 114, 3304.

The Influence of Deposition Rates on Properties of AlPcCl Thin Films and on the Performance of Planar Organic Solar Cells

A. Mohammed-Krarroubik, M. Morsli, A. Khelil, L. Cattin, L. Barkat, S. Tuo, Z. El Jouad, G. Louarn, M. Ghamnia, M. Addou, and J. C. Bernède*

The performance of organic photovoltaic cells depends on different properties of the organic materials, such as carrier mobility, band structure, morphology, and crystallinity. For AlPcCl, it is shown that these properties are dependent on the layer deposition rates. As the deposition rate increases, the surface roughness of AlPcCl layers decreases. In contrast, the crystallinity of the layers increases as the deposition rate decreases, thereby increasing the hole mobility value. These effects are opposed: the former effect allows higher open circuit voltages to be obtained as the deposition rate increases, whereas the latter increases the short circuit current as the deposition rate decreases. Therefore, there is a trade-off between open and short circuit current values, and it is necessary to find the best deposition rate for AlPcCl. Here, it is shown that the highest mobility carriers in layers deposited slowly allow the use of thicker AlPcCl layers, which permits acceptable open circuit voltage values and optimum photovoltaic cell efficiencies to be obtained. This results in an optimum efficiency value of 3.97% for a 26-nm-thick AlPcCl film that is deposited at $0.02\text{--}0.03\text{ nm s}^{-1}$.

1. Introduction

Organic photovoltaic cells (OPVCs) are attracting more interest due to the light-weight nature, plasticity, and flexibility of organic materials. The following two OPVC architectures are used: planar heterojunction (PHJ) produced by stacking an electron donor layer (ED) with an electron acceptor layer (EA) and the bulk heterojunction (BHJ).^[1] In these devices, phase segregated interpenetrated networks of ED and EA materials are distributed across the volume of the active layer, spurring the considerable extension of the ED/EA contacting area and the number of dissociated excitons.

While active materials used in vacuum-deposited PHJ cells are essentially based on small molecules, soluble conjugated polymers are the main class of donor materials used to fabricate solution-processed BHJ cells. However, the inherent poly-dispersity of polymers can pose problems regarding

the reproducibility of electronic properties of materials. By contrast, small molecules offer advantages such as more facile purification and synthesis, inherent mono-dispersity, and high tunability. These specific properties of small molecules have led many studies to be dedicated to them, even though most current studies on OPVCs consider BHJ.

In the case of PHJ, the sublimation of small organic molecules allows for the control of the morphologies and structures of films, leading to high levels of device fabrication reproducibility.^[2,3] Moreover, the ability to control molecular orientations through the use of CuI buffer layer allows the OPVC performance to be optimized.^[4] For instance, in the case of phthalocyanine dyes, it has been shown that the insertion of a thin buffer layer such as PTCDA or CuI between an anode and organic layer causes dye to have a templating effect. In the case of metal-phthalocyanines such as CuPc, the presence of a thin 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride (PTCDA) interlayer induces the templating of the CuPc layer, forcing CuPc molecules to lie parallel to the substrate while they typically grow perpendicular to the substrate.^[5] Similarly, it has been shown that the insertion of a thin CuI layer in place of that of PTCDA makes it possible to obtain the same templating

Dr. A. Mohammed-Krarroubik, Dr. L. Barkat, Dr. Z. El Jouad,
Dr. J. C. Bernède
MOLTECH-Anjou, CNRS, UMR 6200, Université de Nantes, 2 rue de
la Houssinière, BP 92208, Nantes F-44000, France
E-mail: jean-christian.berneade@univ-nantes.fr

Dr. A. Mohammed-Krarroubik, Dr. L. Barkat
Université d'Oran1 — Ahmed Ben Bella, LPCMME, BP 1524, ELM
Naouer 31000 Oran, Algérie

Dr. M. Morsli
Université de Nantes, Faculté des Sciences et des Techniques, 2 rue
de la Houssinière, BP 92208, Nantes F-44000, France

Dr. L. Cattin, Dr. G. Louarn
Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), Université de Nantes,
CNRS, 2 rue de la Houssinière, BP 32229, 44322 Nantes cedex 3,
France

Dr. S. Tuo
Université Félix Houphouët-Boigny, Abidjan, Côte d'Ivoire

Dr. Z. El Jouad, Dr. M. Addou
LMVR, FST, Université Abdelmalek Essaidi, Tanger, Ancienne Route de
l'Aéroport, Km 10, Ziaten, BP: 416, Morocco

Dr. M. Ghamnia
Université d'Oran1, Ahmed BenBella, LSMC, Oran, BP 1524, ELM
Naouer 31000 Oran, Algérie

DOI: 10.1002/pssa.201700367

effect.^[6] This forced molecular orientation improves the light absorption of the CuPc layer and therefore OPVC efficiency values. In the same way, it has been shown that properties of chloro-aluminum phthalocyanine (AlPcCl) layers are dependent on the orientation of molecules, which can be modified not only by changing the deposition rate of the layer but also by introducing a PTCDA templating layer.^[7–9] Therefore, since CuI has the same templating effect on the MPc layer as PTCDA, we can assume that it should have the same effect on the molecular orientation of other phthalocyanine dyes such as AlPcCl. Ramadan et al.^[10] have already shown that AlPcCl is templated by CuI.

Among the phthalocyanine molecules, AlPcCl presents some interesting properties. Its maximum absorption point is situated at $\lambda = 755$ nm, and this near infrared absorption makes it compatible in tandem or cascade OPVCs with small molecules absorbing in visible and near infrared such as CuPc and SubPc. Moreover, the Full Width at Half Maximum of its near infrared absorption band is approximately 130–150 nm, which makes it compatible with semi-transparent OPVCs.^[11] However, before introducing AlPcCl in tandem or semi-transparent OPVCs, it is desirable to determine the effect of deposition rates of AlPcCl layers on its properties. In this manuscript, we proceed to a preliminary optimization OPVC performance through the study of effects of AlPcCl layer deposition rates and then thicknesses. It is found that optimal results are obtained when a 20-nm-thick AlPcCl film is deposited at an average deposition rate of $0.05\text{--}0.07$ nm s⁻¹. We proceed to a systematic characterization of these layers to illustrate the influence of deposition rates on corresponding properties. We focus specifically on the mobility of holes in AlPcCl using the method based on the Space Charge Limited Current (SPLC). This study shows that the highest hole carrier mobility values are obtained for AlPcCl films deposited slowly ($0.02\text{--}0.03$ nm s⁻¹). We thus proceed to a new optimization of OPVCs using this slow deposition rate. Under these conditions, an optimum OPVC efficiency value of 3.97% is achieved for 26-nm-thick AlPcCl films.

2. Experimental

2.1. Organic Solar Cell Realization

The process used to grow OPVCs has been already described,^[12] we briefly recall it below. ITO substrates were provided by SOLEMS (France), and they were cleaned using a specific detergent called Micro Son (Ref 4890D) provided by Fisher Scientific. They were then rinsed with distilled water. The substrates were then dried and introduced into the deposition apparatus.

The hole transporting layer (HTL) introduced between the ITO anode and ED was the hybrid layer MoO₃/CuI.^[4] As stated above, we used AlPcCl as an electron donor. As an EA, we used fullerene (C₆₀). As a cathode buffer layer or exciton blocking layer (EBL), we used a Tris-(8-hydroxyquinoline) Aluminum (Alq₃) layer.^[13] We used an aluminum layer as a cathode. These products were provided by CODEX (France) and Aldrich. The purity of the organic materials was set as follows: AlPcCl 90%, C60 99.5%, and

Alq₃ 99.995%. The organic materials were purified by vacuum sublimation. It has been shown that using the same charge in the evaporation crucible leads to an “auto purification” of the product during initial deposition.^[14] Therefore, the results discussed here correspond to cells deposited at least after an evaporation cycle of organic products; more specifically, in the case of AlPcCl, we apply at least to two cycles of sublimation.

The different layers, MoO₃, CuI, AlPcCl, C₆₀, Alq₃, were deposited by sublimation under vacuum conditions (10^{-4} Pa). The thin film thicknesses and deposition rates were measured in situ using a quartz monitor. With the quartz monitor, the uncertainty deposition rate was measured as ± 0.01 nm s⁻¹.

The thickness and deposition rate of the MoO₃ layer were set to 3 nm and 0.02 nm s⁻¹, respectively.^[15] In the case of CuI, the deposition rate, which has a strong influence on cell properties, was set to 0.005 nm s⁻¹ while its thickness was 1.5 nm.^[16] For C₆₀, the deposition rate and final thickness were set to 0.05 nm s⁻¹ and 40 nm, respectively. These thicknesses were determined in previous work.^[4,12] In the present work, effects of deposition rates of $0.02\text{--}0.03$, $0.05\text{--}0.07$, and $0.10\text{--}0.12$ nm s⁻¹ of the AlPcCl film on solar cell performance were studied. Finally, aluminum top electrodes were thermally deposited using a mask of 2×10 mm², creating an effective active area of 0.14 cm².

The structures studied were:

Glass/ITO(100 nm)/MoO₃(3 nm)/CuI(1.5 nm)/AlPcCl-(x nm)/C₆₀(40 nm)/Alq₃(9 nm)/Al(120 nm).

Electrical characterizations were performed with an *I*-*V* tester in the dark and under sun global AM 1.5 simulated solar illumination. A calibrated solar simulator (Oriel 300 W) (100 mW cm⁻² light intensity adjusted with a CIGS PV reference cell) was used to measure OPVC performance and External Quantum Efficiency (EQE) measurements were also performed. Measurements were performed in an ambient atmosphere. The devices were illuminated by TCO electrodes.

To average the OPVC performance, at least 18 samples were probed over three runs, as six diodes were realized for each run of deposits (an example is given is S1).

Using the *J*-*V* characteristics, the series resistance (*R*_s) and shunt resistance (*R*_{sh}) were estimated from slopes at the open circuit voltage and short circuit points, respectively. *R*_s and *R*_{sh} values allow the effects of different deposition rates on the film morphology of the AlPcCl layers to be estimated.

2.2. Characterization Technique

The surfaces and cross-section of the layers were observed using a JEOL 7600F scanning electron microscope (SEM) housed at the “Centre de microcaractérisation, Institut des Matériaux Jean Rouxel, Université de Nantes.” Throughout the study, the SEM voltage was set to 5 kV.

Atomic Force Microscopy (AFM) experiments were conducted using a Nano-Observer microscope model developed by C S Instruments. Topographic images were obtained in tapping mode. Atomic Force Microscopy (AFM) images were taken at atmospheric pressure and at room temperature. Cantilevers were supplied by Bruker, and they were antimony-doped silicon materials with a resonant frequency *f*₀ in the range 118–157 Khz and a stiffness constant of *k* = 5N m⁻¹.

AFM images were acquired at a resolution of 512×512 pixels for different scan areas. All of the images were treated using wxsm software.

Optical transmission spectra were recorded using a Carry spectrophotometer. The optical absorption was measured at wavelengths of 1 to $0.30 \mu\text{m}$.

AlPcCl thin film structures were monitored by X ray diffraction (XRD) using a Siemens D5000 diffractometer with a $K\alpha$ radiation value of Cu ($\lambda_{K\alpha} = 0.15406 \text{ nm}$). XRD diagrams were collected in the Bragg-Brantano orientation with a step size of 0.020° and while counting for 2 s per step.

To determine the effects that the deposition rates had on the electrical properties of the AlPcCl films, we studied the J - V characteristics of hole-only devices. These devices were constructed with high work-function electrode buffer layers. For the hole-only devices, C_{60} and Alq_3 layers were suppressed while a high work function layer was introduced between the AlPcCl film and Al electrode. This high work function layer was a thin layer of MoO_3 . Hole-only devices were constructed using ITO-covered glass substrates similar to those used to grow OPVCs. After HTL deposition, an organic film that was 150 or 200 nm thick was deposited. Then, the organic film was covered with a 7-nm-thick MoO_3 film. Finally, an aluminum layer was used as the top electrode.

3. Results

3.1. Preliminary Optimization of Organic Solar Cell Efficiency

According to references,^[7,8] the deposition rate of AlPcCl influences the power conversion efficiency (η) of cells, so we first sought to establish the optimum rate of deposition. For this purpose, we applied three different deposition rates: 0.02 – 0.03 nm s^{-1} (slow), 0.05 – 0.07 nm s^{-1} (average), 0.10 – 0.12 nm s^{-1} (fast). We completed at least four runs and the corresponding results are quite reproducible. Better results were obtained for a deposition rate of 0.05 – 0.07 nm s^{-1} (Table 1), that is, for an intermediate deposition rate. It must be noted that this best deposition rate was established using AlPcCl films of 18 nm thick with this thickness being the average value most often encountered in PHJ.

For lower deposition rates, we found a significant decrease in the cell V_{oc} , FF, and η values. For higher deposition rates the difference was not found to be as large, with only FF decreasing considerably. We then tried to improve cell performance levels by altering the thickness of the AlPcCl layer using the best

deposition rate of 0.05 – 0.07 A s^{-1} . The results obtained are presented in Table 2 and Figure 1.

The power conversion efficiency level is significantly dependent on AlPcCl thicknesses. The highest level of efficiency is obtained for 20 nm with an Open circuit voltage of $V_{oc} = 0.71 \text{ V}$, a Short circuit current of $J_{sc} = 7.30 \text{ mA cm}^{-2}$, a Fill Factor of FF = 56% and an efficiency value of $\eta = 2.82\%$. In comparison to the CuPc results shown as reference, the difference in efficiency between both types of OPVCs is attributable to the V_{oc} values (Figure 1).

The V_{oc} value is^[17]

$$V_{oc} = (1/e)(LUMO_{EA} - HOMO_{ED}) - \Delta \quad (1)$$

where e is the elementary charge, $LUMO_{EA}$ is the lowest unoccupied molecular orbital of the electron acceptor and $HOMO_{ED}$ is the highest occupied molecular orbital of the electron donor. The value of “ Δ ” is dependent on the probability of charge carrier recombination at the interface ED/EA.^[18,19]

Differences in V_{oc} values are at least partly due to differences in the HOMO value of AlPcCl and CuPc, as the HOMO of the former is 5.3 eV while that of the latter is 5.1 eV. Moreover, the dark current density J_d under reverse bias is smaller for AlPcCl than it is for CuPc. At $V = -0.25 \text{ V}$, $J_d = 18 \mu\text{A cm}^{-2}$ for CuPc, but it is only $4 \mu\text{A cm}^{-2}$ for AlPcCl. This may have contributed to differences in the V_{oc} , as it is known that V_{oc} increases as the dark current is reduced.^[20]

It can be tentatively concluded that for an optimum thickness of 20 nm and for a deposition rate of 0.05 – 0.07 nm s^{-1} , efficiency values of slightly higher than 2.8% can be achieved when using AlPcCl as an electron donor.

3.2. AlPcCl Layer Characterization

To better understand why the best deposition rate corresponds to an intermediate value of 0.05 – 0.07 nm s^{-1} , we proceeded to different characterizations of AlPcCl layers obtained at different deposition rates.

First, the X-ray diffraction diagrams of 20-nm-thick AlPcCl layers show that regardless of the deposition rates applied, in addition to the diffraction peaks due to ITO, a peak occurs at approximately $2\theta = 27^\circ$ (Figure 2). This peak can be attributed to AlPcCl.^[21] It appears that the peak intensity decreases slightly as the deposition rate increases.

As is shown in Figure 3, there is no considerable difference in the absorbance spectra of the AlPcCl layers deposited at different deposition rates, although the maximum absorption

Table 1. Variations in parameters of the OPVCs with AlPcCl film deposition rates (18 nm).

Deposition rate (nm s^{-1})	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm^{-2})	FF (%)	η (%)	R_s (Ω)	R_{sh} (Ω)
0.02–0.03	0.57	5.26	51	1.53	10	350
0.05–0.07	0.70	4.47	56	1.76	28	875
0.10–0.12	0.70	4.67	49	1.60	35	800

Table 2. Variations in parameters of the OPVCs with the thickness of the AlPcCl film deposited at 0.05 – 0.07 nm s^{-1} .

AlPcCl thickness (nm)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm^{-2})	FF (%)	η (%)	R_s (Ω)	R_{sh} (Ω)
18	0.70	4.47	56	1.76	20	575
20	0.71	7.30	56	2.82	15	530
22	0.71	7.14	54	2.73	15	560

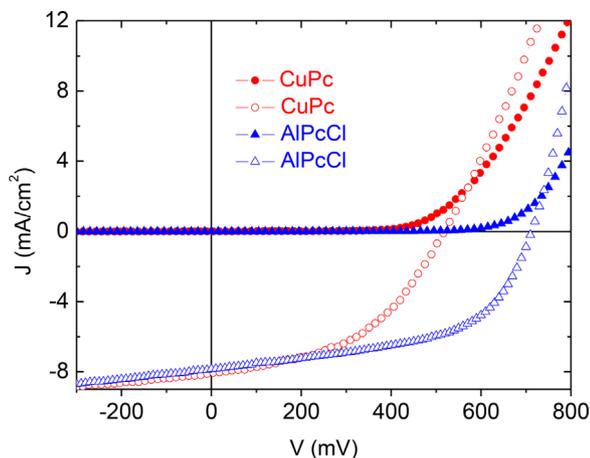


Figure 1. J - V characteristics of OPVCs with AlPcCl (▲) and CuPc (●) as electron donors (the filled symbol denotes dark conditions; the empty symbol denotes light conditions).

at $\lambda = 745$ nm increases slightly as the deposition rate decreases.

In **Figure 4**, we present the SEM results for the AlPcCl layers. The surface and cross-sectional visualization show that the homogeneity of the films increases with the deposition rates of AlPcCl films. When deposited at 0.02 – 0.03 nm s^{-1} , random clusters are clearly visible. This fact is corroborated by the SEM visualization of the surfaces of films used for the mobility study, which are 150 nm thick (supporting information S2). The increased thickness of the layers enhances the effects that the deposition rates of AlPcCl have on the surface morphology of the layers. This result is in good agreement with the AFM study.

Figure 5 shows an AFM image ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) of the AlPcCl films deposited at different rates. The root mean square surface roughness, rms, values deduced from these measurements are 6.14 , 5.39 , and 4.55 nm for AlPcCl films deposited at 0.02 – 0.03 , 0.05 – 0.07 , and 0.10 – 0.15 nm s^{-1} , respectively. For each deposition rate, the value given for the rms roughness obtained by

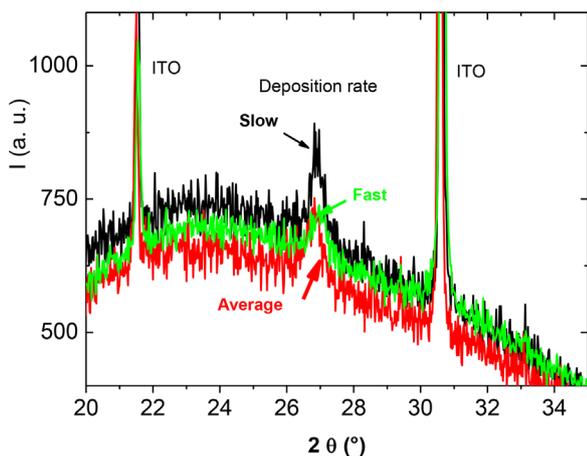


Figure 2. X-Ray diffraction diagrams of 18-nm-thick AlPcCl films deposited at different deposition rates.

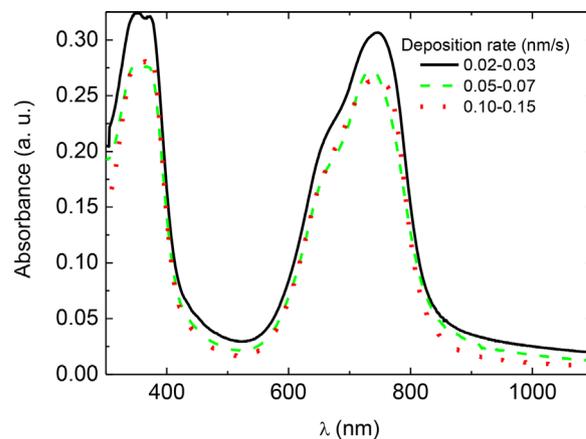


Figure 3. Absorbance spectra of 18-nm-thick AlPcCl layers deposited onto the anode at different deposition rates: (—) 0.02 – 0.03 nm s^{-1} , (---) 0.05 – 0.07 nm s^{-1} , and (.....) 0.10 – 0.12 nm s^{-1} .

averaging the value obtained for six images ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) issued from different regions of each sample.

This confirms that the surface roughness of films decreases as the deposition rates of AlPcCl films increase. Moreover, the inserts of **Figure 5a** and **b**, which show three-dimensional images of a $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ area, illustrate that some vertical features are present along surfaces of the AlPcCl deposited at 0.02 – 0.03 nm s^{-1} (Insert **Figure 5a**). Such features are less prominent when AlPcCl is deposited at 0.05 – 0.07 nm s^{-1} (**Figure 5b**) and 0.10 – 0.15 nm s^{-1} . When AlPcCl is deposited at these deposition rates, the surface of the anode is more homogeneous (Insert **Figure 5b**). The heterogeneities present in the films deposited at 0.02 – 0.03 are as high as 40 nm (insert **Figure 5a**), which means that their thicknesses are of the same order of magnitude as those of the OPVCs. At higher deposition rates, the maximum peak to valley value is only 17 nm, which is less than half that measured for small deposition rates.

From this study, it is not easy to determine why the best results were obtained from films deposited at an average deposition rate of 0.05 – 0.07 nm s^{-1} . Thus, to understand this behavior, we measured the carrier mobility of the AlPcCl layers.

3.3. Carrier Mobility and Characterization of Thick AlPcCl Films

To determine the influence of deposition rates of the AlPcCl layers on their electrical properties and, more precisely, their carrier mobility values, we investigated the J - V characteristics of hole-only devices. The carrier mobility value is central to the J_{sc} value. As is the case for most organic materials, the conductivity of AlPcCl layers is low,^[22] which limits the J_{sc} and FF values.^[23] Thus, any improvement made to the hole mobility of AlPcCl should improve the performance of the OPVC. Hole mobility can be deduced from space-charge limited current-voltage measurements (SCLC). In order to obtain such SCLC regime we used hole only devices. To grow a hole-only device, it is necessary to use an electrode, here ITO/MoO₃/CuI, that can

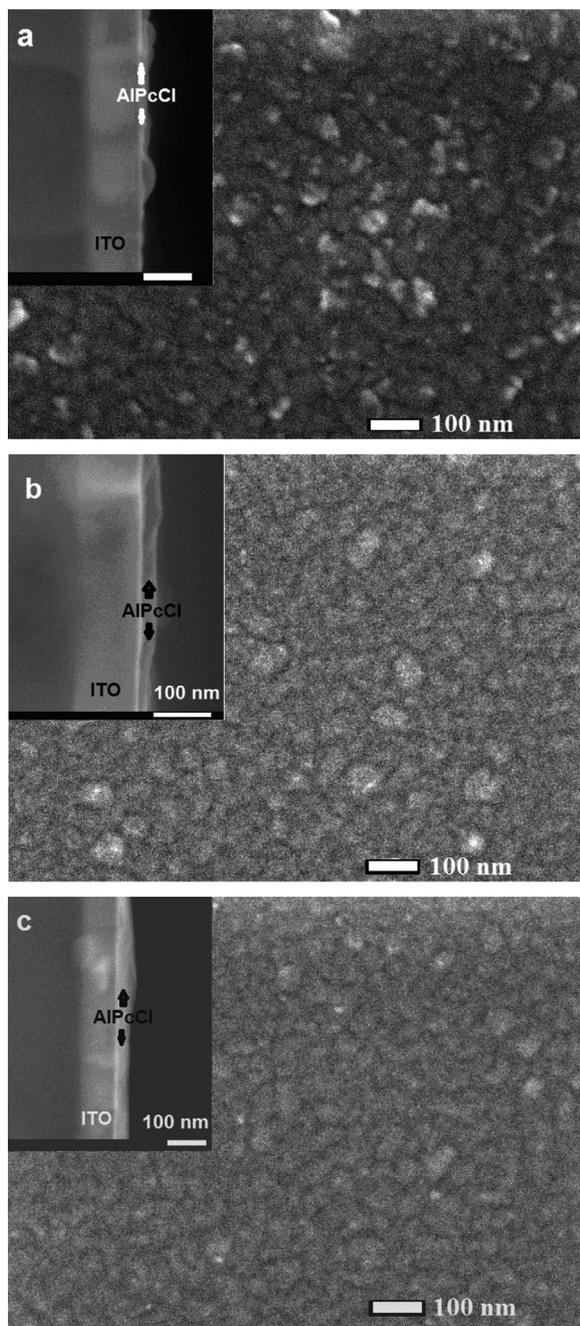


Figure 4. Surface visualizations and cross sections of AlPcCl films deposited onto the anode at (a) $0.02\text{--}0.03\text{ nm s}^{-1}$, (b) $0.05\text{--}0.07\text{ nm s}^{-1}$, and (c) $0.10\text{--}0.12\text{ nm s}^{-1}$.

efficiently inject a hole into the ED, here AlPcCl, and a second electrode that prevents electron injection. This prevention of electron injection is achieved by introducing a MoO₃ layer between the top electrode and organic layer. It was already shown that MoO₃ is an efficient hole injecting-collecting layer.^[24,25] Hole-only devices were constructed using the method described in the experimental section. AlPcCl films were deposited at different deposition rates of $0.02\text{--}0.03\text{ nm s}^{-1}$

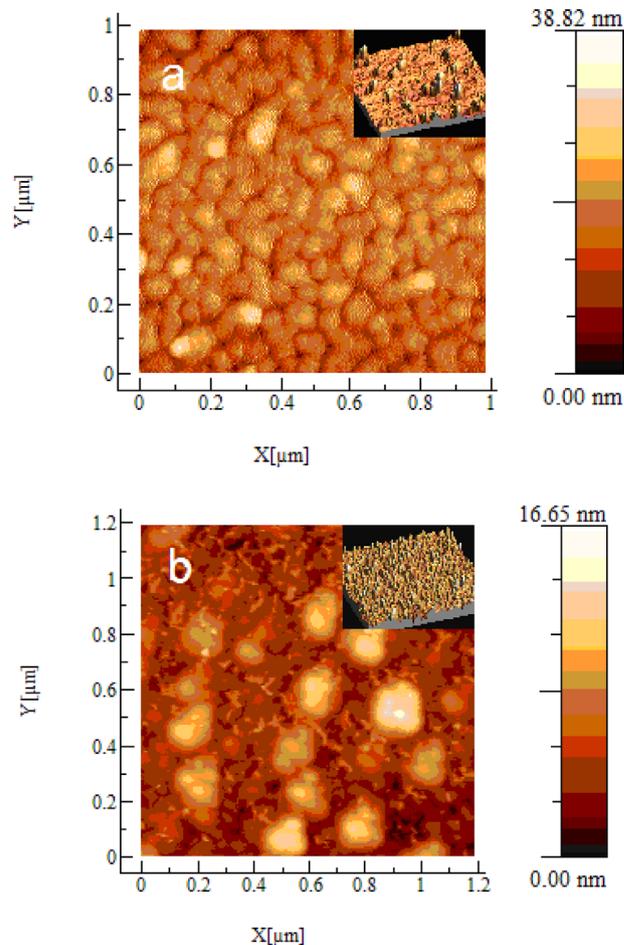


Figure 5. AFM image ($1 \times 1\ \mu\text{m}^2$) of the topography of AlPcCl deposited onto the anode at (a) $0.02\text{--}0.03\text{ nm s}^{-1}$ and (b) $0.05\text{--}0.07\text{ nm s}^{-1}$. Insets: AFM images ($5 \times 5\ \mu\text{m}^2$) in three dimensions.

(low), $0.05\text{--}0.07\text{ nm s}^{-1}$ (average), and $0.1\text{--}0.12\text{ nm s}^{-1}$ (fast). In such structures, which consist of several superimposed layers, the organic layer must be sufficiently thick to prevent interface phenomena from dominating bulk phenomena; therefore, we used 150-nm-thick AlPcCl layers. For the average deposition rates, 200-nm-thick layers were probed to determine the validity of our carrier mobility estimation, as similar mobility values must be found regardless of the of the layer thickness. Such high thicknesses imposed by the technique^[26] can introduce certain changes in the properties of layers relative to thinner layers, but earlier studies showed that the uncertainties that are introduced do not prevent a significant mobility value from being obtained.

In the SCLC regime, if we assume a uniform charge-carrier mobility value, the $J\text{--}V$ curve follows the Mott–Gurney law^[27]:

$$J = 9/8 \epsilon_r \epsilon_0 \mu_h V^2 / L^3 \quad (2)$$

where ϵ_0 is the vacuum permittivity, ϵ_r is the dielectric constant, μ_h is the hole mobility, V is the voltage, and L is the thickness of the organic layer. Nevertheless, as it is known that mobility

values vary with the electric field, it was proposed by Murgatroyd that the mobility follows^[28]:

$$\mu_h = \mu_0 e^{\gamma \sqrt{F}} \quad (3)$$

where μ_0 is the mobility when V tends towards zero, where γ is a parameter that describes the field dependence, and F is the electric field. The field dependence arises from disordered or shallow trapping. Murgatroyd, using formulae (2) and (3), shows that:

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{V^2}{L^3} \mu_0 e^{(0.89\gamma\sqrt{V})} \quad (4)$$

We proceeded to the fitting of J - V curves of the hole-only devices using Eq. (4). One must be careful when drawing conclusions from the values calculated, as the validity of the calculation assumes that many conditions are met (e.g., efficient charge injection, the devices are unipolar and series resistance does not control the current^[24]).

A summary of the results obtained is presented in **Table 3**. We note that the γ value obtained is of the same order of magnitude as that encountered in the literature.^[26] The results only give an order of magnitude of the absolute values, but the relative value of the measured mobilities from a sample to another is more significant (Table 3). At least nine samples were probed for each kind of sample. It is evident that the uncertainty on each value is quite large. Nevertheless, we conclude that devices deposited at the slowest deposition rate present the highest rates of hole mobility. For films deposited at 0.02 – 0.03 nm s^{-1} , the mobility estimated is $\mu_0 = 4 \pm 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ while it is systematically lower for films deposited faster (Table 3). The validity of the present estimation is confirmed by results obtained for films deposited at 0.05 – 0.07 nm s^{-1} . Here, two different thicknesses were probed, and if they were not identical, the results, following the margin of error, overlapped. Therefore, it can be concluded from this study that the hole mobility of AlPcCl is significantly improved when films are deposited slowly. It must be noted that the values estimated are in the range of values measured for other groups.^[22] Therefore, the calculated values shown in Table 3 are credible. Even if they are only indicative, they can be used to draw comparisons with similar materials.

The variation in mobility values found with deposition rates is large enough to be significant at least in regards to slow deposition rate in relation to other deposition rates. A clear increase in hole mobility is observed when AlPcCl layers are deposited at 0.02 – 0.03 nm s^{-1} .

Table 3. Parameters (μ_0 , γ) deduced from the fitting of J - V curves from Eq. (4).

Deposition rate (nm s^{-1})	Thickness (nm)	μ_0 ($\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	γ ($\text{cm}^{1/2} \text{ V}^{-1/2}$)
0.02–0.03	150	2×10^{-5} – 6×10^{-5}	3×10^{-3}
0.05–0.07	150	4×10^{-6} – 8×10^{-6}	2.9×10^{-3}
	200	2×10^{-6} – 7×10^{-6}	9.4×10^{-3}
0.10–0.12	150	1×10^{-6} – 7×10^{-6}	7.9×10^{-3}

To complete our study of the thick AlPcCl layers (150 nm) used in the hole-only devices, we proceeded to make more characterizations of these layers.

As was expected, in **Figure 6** the films show a diffraction peak at approximately 27° . However, the intensity of the peak decreases as the deposition rate increases. The peak intensity is far greater when films are deposited slowly (0.02 – 0.04 nm s^{-1}). For instance, the ratio of the peak intensity is 3.83 for films deposited at 0.02 – 0.03 nm s^{-1} compared to that of the films deposited at 0.05 – 0.07 nm s^{-1} . Moreover, Figure 5 shows that while the peak obtained for the layer deposited slowly is situated at $27^\circ 1$, those obtained for the other cases, that is, when AlPcCl layers are deposited faster, are situated at $26^\circ 85$, but there is no shift in the diffraction peak that can be attributed to ITO. We found $26^\circ 85$ to correspond to a d-spacing of 0.1706 nm and $27^\circ 1$ to correspond to 1.692 nm between the molecular layers. This d-spacing shift denotes improved molecular packing levels when films are deposited slower.^[29] Therefore, slower deposition rates improve the molecular packing and crystallinity of films in forming a well-crystallized layer, as proven by the up shifting of the diffraction peak from $26^\circ 85$ to $27^\circ 10$ with increased intensity.

Such variations in the crystallization state of the films found with varying deposition rates justify differences encountered in the measured mobility values. It is known that an increase in material disorder induces a decrease in the charge carrier mobility value. The better crystallization of the AlPcCl deposited illustrates the higher carrier mobility of these layers. Due to the greater thickness of the layers used for hole-only measurements, the diffraction peaks due to AlPcCl are better resolved, and differences due to variations of deposition rates are more clearly visible.

It must also be noted that the optical properties of thick AlPcCl films are dependent on the deposition rates. **Figure 7** shows that the absorption of visible light by the AlPcCl layer improves when films are crystallized, that is, when films are deposited slowly.

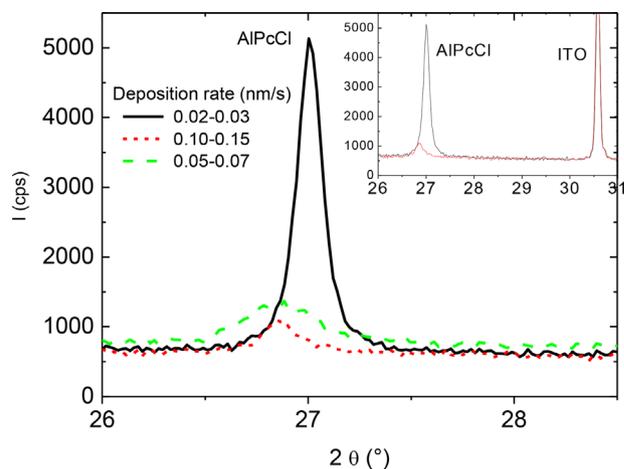


Figure 6. X Ray diffraction diagrams of 150-nm-thick AlPcCl films deposited onto the anode at different deposition rates: (—) 0.02 – 0.03 nm s^{-1} , (---) 0.05 – 0.07 nm s^{-1} , and (.....) 0.10 – 0.12 nm s^{-1} . (Insert: Same curves at a different scale).

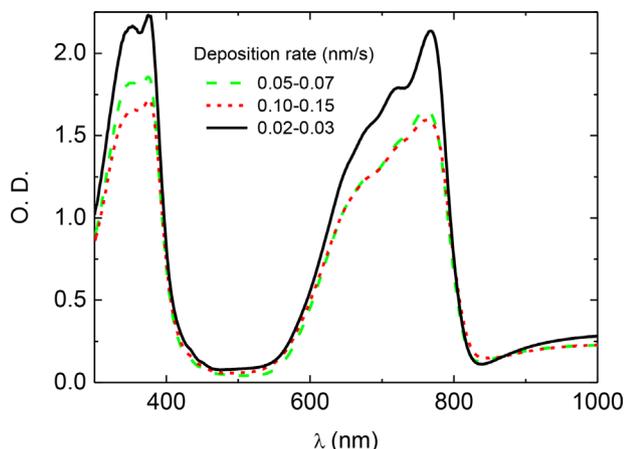


Figure 7. Absorbance spectra of 150-nm-thick AlPcCl layers deposited onto the anode at different deposition rates: (—) 0.02–0.03 nm s⁻¹, (---) 0.05–0.07 nm s⁻¹, and (.....) 0.10–0.12 nm s⁻¹.

If the overall results obtained for the thick films are coherent, at first glance, they fail to help us understand why the cells generating the best results are those involving AlPcCl deposited at the average deposition rate of 0.05–0.07 nm s⁻¹.

In light of these results, we carried out a new study of OPVCs by using AlPcCl as an ED.

3.4. Optimization of the Efficiency of Organic Solar Cells Using an AlPcCl Layer Deposited Slowly

As described above, we first determined the best deposition rate using films of 18 nm thick. The results of this study show

that an average deposition rate, that is, 0.5–0.7 nm s⁻¹, gives the best result. Similar results were obtained by other authors.^[8] Then, using this supposed optimum deposition rate, we varied the AlPcCl film thickness to estimate the optimum AlPcCl layer thickness. A thickness of 20 nm was found to support an optimum efficiency value ($\eta = 2.82\%$). Therefore, the tentative conclusion of this preliminary study is that the optimal deposition conditions of AlPcCl films are as follows: deposition rate of 0.05–0.07 nm s⁻¹ and thickness of 20 nm.

While we failed in our attempts to justify these optimal results from structural, optical and electrical measurements, we show that value of hole mobility, crystallinity and visible light absorption are higher in the case of AlPcCl deposited slowly. Therefore, we decided to test OPVCs using thicker AlPcCl films that were deposited slowly, that is, at 0.02–0.03 nm s⁻¹.

For this new optimization study, OPVCs used were similar to those probed above, though the AlPcCl layer was deposited at a rate of 0.02–0.03 nm s⁻¹.

A summary of the results obtained is presented in **Table 4** while more typical curves are shown in **Figure 8a**. It is evident that the best results are obtained for a thickness of 26 nm, which is quite thicker than the optimum thickness of 20 nm previously obtained for films deposited at the average deposition rate of 0.05–0.07 nm s⁻¹.

Table 4 and Figure 8a (see also S1) show that when a deposition rate of 0.02–0.03 nm s⁻¹ is used, the highest efficiency level is obtained for 26 nm with an Open circuit voltage (V_{oc}) of 0.70 V, a Short circuit current (J_{sc}) of 9.61 mA cm⁻², a Fill Factor (FF) of 59.5%, and an efficiency value (η) of 3.97%. To our knowledge, this value of efficiency is the highest achieved with OPVC while using AlPcCl as an electron donor in the planar heterojunction geometry and it is nearly as high as

Table 4. Variations in parameters of the OPVCs with the thickness of the AlPcCl film deposited at 0.02–0.03 nm s⁻¹.

HTL	AlPcCl		V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	FF (%)	η (%)	R_s (Ω)	R_{sh} (Ω)
	Thickness (nm)	Deposition rate (nm s ⁻¹)						
MoO ₃ /CuI	18	0.02–0.04	0.57	5.26	51	1.53	10	350
MoO ₃ /CuI	20	0.02–0.04	0.63	7.73	56	2.72	10	425
MoO ₃ /CuI	22	0.02–0.04	0.65	7.88	58	3.01	10	460
MoO ₃ /CuI	24	0.02–0.04	0.71	7.91	58	3.26	12	469
MoO ₃ /CuI	26	0.02–0.04	0.70	9.61	59.5	3.97	10	450
MoO ₃ /CuI	28	0.02–0.04	0.70	8.67	57	3.44	15	455
MoO ₃ /CuI	26	0.05–0.07	0.79	7.83	47	2.80	15	630
MoO ₃	26	0.02–0.04	0.68	9.15	47	2.92	10	150
Before annealing								
MoO ₃ /CuI	26	0.02–0.04	0.68	9.57	55	3.58	9	200
After annealing (100 °C, 15 min, Ar flow)								
MoO ₃ /CuI	26	0.02–0.04	0.71	9.57	58	3.94	7	350
Just after deposition								
MoO ₃ /CuI	26	0.02–0.04	0.66	9.50	57	3.57	9	190
After 6 h of room air exposition								
MoO ₃ /CuI	26	0.02–0.04	0.69	9.49	58	3.80	10	290

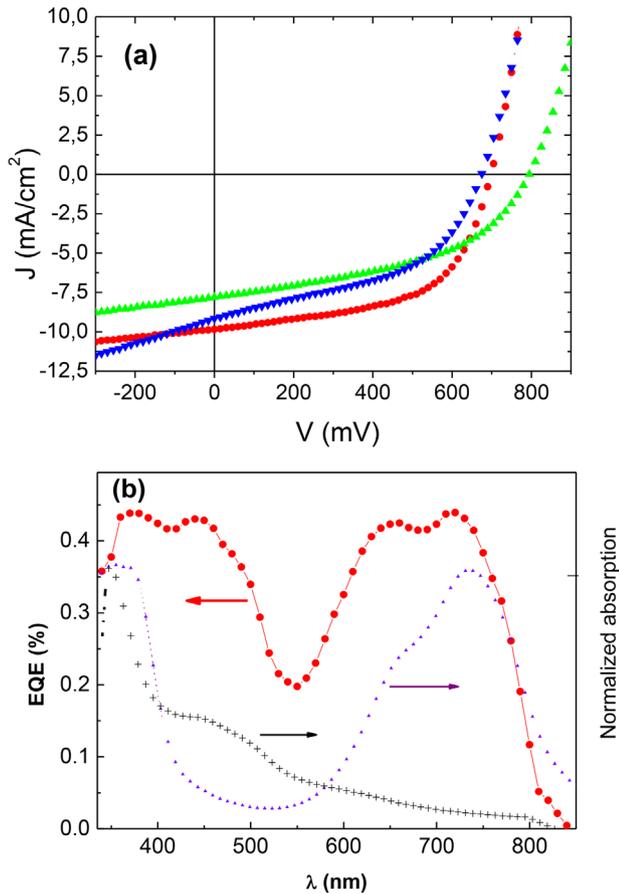


Figure 8. (a) J - V characteristics of OPVCs for 26-nm-thick AlPcCl deposited onto MoO₃/CuI at 0.02–0.03 nm s⁻¹ (●) and 0.05–0.07 nm s⁻¹ (▲) and deposited onto MoO₃ at 0.02–0.03 nm s⁻¹ (▼). (b) EQE spectrum of OPVCs for 26-nm-thick AlPcCl deposited onto MoO₃/CuI at 0.02–0.03 nm s⁻¹ (●) and the normalized absorption (at $\lambda = 350$ nm) of C₆₀ (+ + +) and AlPcCl (▲).

that obtained (4.2%) by OPVC using AlPcCl in a bulk heterojunction configuration.^[21] The increase in the thickness of absorbing layer induces an increase in the short circuit current J_{sc} to an optimum value, beyond which J_{sc} starts to decrease due to an increase in the bulk resistance of the AlPcCl layer, as shown by the increase in the series resistance (Table 4). Not only J_{sc} but also FF and V_{oc} increase with AlPcCl thickness to the critical value of 26 nm.

To confirm the results of this study, we measured the EQE of the devices. Figure 8b shows the EQE curve of the OPVC with a 26-nm-thick layer of AlPcCl that exhibits a main photo-response from 340 to 800 nm, with a maximum value of 44% reached at 720 nm. As was expected, the general shape of the EQE spectrum is consistent with the AlPcCl and C₆₀ absorption spectra. We note that this shape is similar to that obtained by B. Verreet et al.^[21] The integrated value of J_{sc} is approximately 9.0 ± 0.6 mA cm⁻², in agreement with the J_{sc} estimated from the J - V measurements.

Using an optimum AlPcCl thickness of 26 nm, we examined whether a higher deposition rate or another hole transporting layer configuration could allow a higher level of OPVC performance to be obtained. Table 4 shows that when the

deposition rate is 0.05–0.07 nm s⁻¹, there is a significant increase in V_{oc} while FF and J_{sc} decrease, which results in lower efficiency values. When the MoO₃ is substituted to MoO₃/CuI as HTL, a significant decrease in OPVC efficiency results, which can be mainly attributed to a large decrease in FF and J_{sc} .

We also annealed some OPVCs. The annealing conditions were set to 100 °C for 10 to 20 min under argon flow conditions. The results obtained for the efficiency of the OPVCs were quite random. Indeed, it appeared that for the cells with relatively low V_{oc} and FF values, annealing made it possible to increase these values, thereby improving OPVC performance. In other cases, no improvement was measured.

An example is given at the bottom of Table 4. This improvement when present did not allow for the surpassing of the performance of the best cells, for which FF values approached or equalled to 60%.

We also surprisingly found that after 6 h of room air exposition, an increase in the efficiency of some OPVCs occurred. Here also, the OPVCs with increased efficiency are those with relatively small V_{oc} . For longer air exposition durations, there was a slow degradation of OPVC efficiency. This degradation can be attributed to the progressive contamination of C₆₀ by water vapor and oxygen.^[25]

Regarding the effects of annealing on the X-ray diffraction diagrams of AlPcCl, Verreet et al.^[21] show that layers are amorphous after deposition onto MoO₃. After annealing at 105 °C, the films present increased levels of crystallinity. For films deposited onto MoO₃, a peak appears at 27.1°. The peak situated at 27.1° corresponds to diffraction from the (001) plane of phase I AlPcCl, indicating that AlPcCl molecules are positioned parallel to substrates, which is also the case of our films.

To understand these results, we proceeded to a complementary X-ray diffraction characterization of the AlPcCl layers.

X-ray diffraction diagrams of the 26-nm-thick AlPcCl layers deposited onto MoO₃/CuI or onto MoO₃ alone are presented in Figure 9.

The X-ray diffraction diagram shown in Figure 9a illustrates that the peak situated at 27.1° typical of AlPcCl is clearly visible when AlPcCl is deposited onto MoO₃/CuI HTL. In contrast, this peak is not present when the film is deposited onto MoO₃ alone (Figure 9b). When deposited onto MoO₃, the AlPcCl layer is amorphous. These results show that films deposited onto MoO₃ alone are more disordered than are those deposited onto MoO₃/CuI.

4. Discussion

Following Verreet et al.,^[21] the diffraction peak at 27.1° corresponds to diffraction from the (001) plane of phase I AlPcCl, indicating that AlPcCl molecules are positioned parallel to substrates, which was found to be the case for our films deposited slowly onto MoO₃/CuI. However, they were found to be more disordered under faster deposition rates. This orientation of molecules justifies the higher absorption levels of the AlPcCl films deposited slowly, which can contribute to higher values of J_{sc} . Moreover, the effective AlClPc/C₆₀

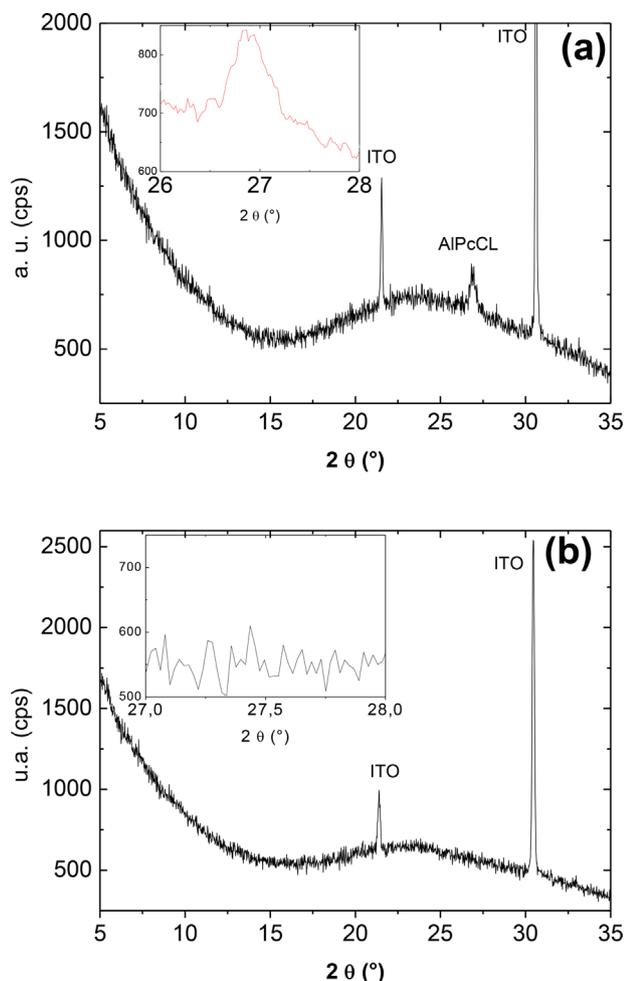


Figure 9. X-Ray diffraction diagrams of 26-nm-thick AlPcCl films deposited at $0.02\text{--}0.03\text{ nm s}^{-1}$ (a) onto MoO_3/CuI HTL and (b) MoO_3 HTL.

interface was expanded, similar to BHJ devices, which can also contribute to the increases in J_{sc} .

In the case of low deposition rates, Table 4 shows that R_s is of the same order of magnitude up to a thickness of 26 nm of AlPcCl and then, starts to increase due to the limited conductivity of organic films. On the other hand, for similar thicknesses, R_s increases under faster deposition rates. This increase can be attributed to the smaller carrier mobility of films deposited faster.

The measured improvement in the crystalline order and hole mobility through the use of slow deposition rates justifies the fact that the optimum AlPcCl thickness estimated, 26 nm, is higher than that, 20 nm, in the case of faster deposition rates, which induce smaller carrier mobility.

Even if some property differences can be present between thin (roughly 20 nm) films used in OPVCs and thick (150 nm) films used for mobility measurements, we must note that as shown by Supporting Information S2, the effect that the deposition rates have on the morphology and crystallinity of the AlPcCl described for the thin layer used in OPVCs is also present for thicker films, which makes the mobility results deduced from thick films quite reliable.

When J_{sc} and FF values of OPVCs using AlPcCl layers deposited at the slow deposition rate of $0.02\text{--}0.03\text{ nm s}^{-1}$ are optimal, the maximum V_{oc} value of these OPVCs (0.71 V) is lower than that achieved when the layer is deposited faster (here $0.05\text{--}0.07\text{ nm s}^{-1}$), with this value being 0.79 V. It must be noted that this optimum V_{oc} value tends toward the optimum value published (0.84 V).^[30] However, in this cited work, in accordance with our study such high values of V_{oc} are accompanied by low values of FF and J_{sc} , limiting the OPVC efficiency values.^[30] Logically, these smaller values of FF and J_{sc} are attributable to the lower hole mobility of films deposited at the average deposition rate.

Variations in V_{oc} values may be attributed to the following causes: morphological characteristics of the organic layer and the intrinsic properties of these films (e.g., HOMO and LUMO values).

Here, it is necessary to remember that we show that the rms of the AlPcCl layers decreases as deposition rates increase. We must note that in a study in which nearly similar deposition rates were used (0.01, 0.05, and 0.12 nm s^{-1}),^[8] such decreases in the root mean square surface roughness were already found, while this rms decrease was accompanied by an increase in the V_{oc} values, with the optimum efficiency value being obtained for an average de position rate, similar to the results obtained from our preliminary optimization. Moreover, in our study, the maximum height of the peak-to-valley (PV) profile, which is the difference between the maximum valley depth and the maximum peak height, is approximately 40 nm for a slow deposition rate but is only 17 nm for an average deposition rate (Inserts Figure 5). A high roughness can probably create shunt paths. In fact, with a small active film thickness, any defects in its growth may induce some performance limitation via an increase in the leakage current. This effect is corroborated by the **Figure 10**, which shows that the dark current is higher when the films are deposited slowly. The vacuum deposition of top films can be dramatically affected by “shadow effects”, and large thickness variations among organic layers can induce considerable leakage currents and low values of shunt resistance, which results in smaller V_{oc} values. This quite random effect may explain why

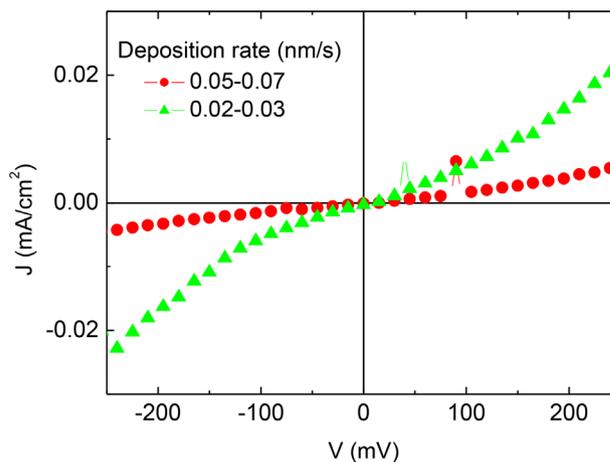


Figure 10. Dark $J\text{--}V$ characteristics of OPVCs with AlPcCl deposited at $0.05\text{--}0.07\text{ nm s}^{-1}$ (●) and $0.02\text{--}0.03\text{ nm s}^{-1}$ (▲).

device parameters presented run-to-run variations: $V_{oc} \pm 0.04$ V, $J_{sc} \pm 0.20$, $FF \pm 0.03$, and $\eta \pm 0.3\%$. Moreover, charge carrier recombinations could be increased as the rms increases. Such effects would increase the Δ value in Eq. (1) and therefore decrease the V_{oc} value.^[31]

Another possibility to explain the difference in V_{oc} values is the possible variation, with the deposition rate, of the value $LUMO_{EA} - HOMO_{ED}$, value which is determinant for V_{oc} as shown by the formulae (1). Even if most OPVCs never reach the maximum theoretical value due to energy loss attributed to charge carrier recombination at the interface,^[32] HOMO value variations of the electron donors may justify different V_{oc} values.

Here it is important to note that the HOMO value of the AlPcCl layers is dependent on the deposition rate of the AlPcCl layer.^[33] The difference between the HOMO of AlPcCl and the LUMO of C_{60} increases from 0.95 to 1.15 eV when the deposition rate of the AlPcCl layer increases from 0.05 to 0.12 nm s⁻¹. Interestingly, this modification is attributed to the modification of the orientation of molecules due to a change in deposition rate. Therefore, the higher value of V_{oc} when the deposition rate of AlPcCl is average may be due to the smaller roughness of the layer and to an increase in the value of $LUMO_{EA} - HOMO_{ED}$.

Therefore, increase in surface roughness improves J_{sc} through the increase the interface area AlPcCl/ C_{60} , but it decreases the V_{oc} value through leakage currents. The peak-to-valley height of a 20-nm-thick AlClPc film reaches 40 nm for a layer that is deposited slowly, which may imply that regions exist in which the substrate is almost not covered by AlClPc at least for the thinnest layers. Thus, for 18-nm-thick films that are deposited slowly, the negative effects of roughness on the value of V_{oc} are more pronounced than corresponding positive effects on J_{sc} . This means that the best OPVCs are obtained when the AlPcCl layer is deposited at 0.04–0.06 nm s⁻¹. However, for thicker films (26 nm), positive effect of the roughness on J_{sc} is more significant than corresponding negative effect on V_{oc} , as the probability of uncovered areas decreases as the thickness of the organic film increases. Thus, for 26-nm-thick AlPcCl layers, the highest OPVC efficiencies are obtained from layers deposited slowly (0.02–0.04 nm s⁻¹).

When the HTL consists of MoO₃ only, the AlPcCl layers are amorphous, which means that CuI facilitates layer crystallization. For the effects of CuI, as shown by the X-ray diffraction study, when it is deposited slowly, AlPcCl molecules are positioned parallel to the substrates, which means that the substrate-molecule interactions are strong. As found for CuPc,^[5] the PTCDA, which is known to lie flat on the surfaces of substrates, was used to template the orientation of the AlPcCl molecules, allowing to obtain a diffraction peak at 27.1°, while without PTCDA, the layers were amorphous. This layer crystallization permits an increase in OPVC efficiency.^[9] We thus obtained similar results by using CuI. By comparison with MoO₃, we showed that the surface energy value of CuI is far lower, 59.3 mJ m⁻² for the former and 26.3 mJ m⁻² for the later. Such difference can justify, as in the case of CuPc, the difference in molecular orientation obtained by changing the HTL and therefore the difference in OPVC efficiency.^[4,5,16] However, in the case of AlPcCl, as is shown in Figure 6, the effectiveness of the template effect of CuI is dependent on the deposition rate of

the layer.^[8,9] The effect of deposition rate on efficiency is discussed as follows. As shown above, as the deposition rate increases, the order of the AlPcCl films decreases (Figure 6). An increase of deposition rates is achieved through an increase in the evaporation source temperature. As a consequence, the partial pressure and concentration of organic material increases and the nucleation site density increases with the concentration of organic ad-molecules. These dense nucleation sites tend to limit the size of crystallites, which limits the order present in the layers. In the case of slow deposition rate, the concentration of ad-molecules is lower, and this is also the case for nucleation sites. Molecules have time to move along the substrate before being buried by other arriving molecules and participate in the growth of larger crystallites.

The effects of annealing and ageing over initial hours are of the same nature. As stated above, only some OPVCs whose V_{oc} and FF values are lower than mean values are improved (Table 4). As we have shown, V_{oc} and FF are limited by the effects of layer surface roughness. It may therefore be concluded that improved cells are those exhibiting higher levels of inhomogeneity. The leakage current induced by these inhomogeneities is partly neutralized by the oxidation of leakage paths during treatment (annealing or time). Such neutralization slightly improves OPVC performance levels (Table 4).

4. Conclusions

On one hand, this experimental study shows that the optimum efficiency of OPVCs based on planar heterojunction using an 18-nm-thick AlPcCl layer as ED is obtained for a deposition rate of 0.05–0.07 nm s⁻¹. It also shows that the rms of AlPcCl layers decreases as the deposition rate increases.

Conversely, this study shows that the highest value of hole mobility is obtained when AlPcCl layers are deposited at 0.02–0.03 nm s⁻¹ due to higher levels of crystallization. This means that if an average deposition rate is used during the deposition of the AlPcCl layer, it seems that an optimum OPVC efficiency is obtained. This is due to a high V_{oc} value, however J_{sc} is limited and FF is low because of the limited hole mobility. Therefore there is a trade-off between the open circuit value and the short circuit current value and it is necessary to find the best deposition rate and thickness of AlPcCl.

When the AlPcCl film is 18 nm thick, the highest OPVC efficiency is obtained from films deposited at 0.05–0.07 nm s⁻¹. However, when the AlPcCl layer is 26 nm thick, the highest value of efficiency is obtained from films deposited at 0.02–0.04 nm s⁻¹. As noted in this manuscript, this is due to the influence that the deposition rate has on the morphology of the AlPcCl layer. When deposited slowly (0.02–0.04 nm s⁻¹), films are quite rough, and when film is too thin, the leakage currents decrease the OPVC efficiency (film thickness of 18 nm), which makes that higher efficiency is obtained for faster deposition rate (0.05–0.07 nm s⁻¹). However, when thicker AlPcCl films are used (26 nm), the leakage current effects decline, and the highest efficiency is obtained when films are deposited slowly (0.02–0.04 nm s⁻¹) due to their higher carrier mobility and to the expansion of the effective AlClPc/ C_{60} interface area.

Thus, by increasing the thickness of the ALPcCl and slowly depositing it, it is possible to achieve high V_{oc} and J_{sc} values while maintaining high values for FF. This makes it possible to obtain high efficiency values similar to those obtained from BHJ.

Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

Acknowledgement

The authors acknowledge funding received from CNRST (PPR/2015/9) Ministère, Morocco).

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords

hole mobility, molecular orientation, organic solar cells, photovoltaics, phthalocyanines

Received: June 11, 2017

Revised: September 2, 2017

Published online:

- [1] J. C. Bernède, *J. Chil. Chem. Soc.* **2008**, *53*, 1549.
- [2] K.-W. Chen, C.-W. Huang, S.-Y. Lin, Y.-H. Liu, T. Chatterjee, W.-Y. Hung, S.-W. Liu, K.-T. Wong, *Org. Electron.* **2015**, *26*, 319.
- [3] J. A. Avila-Niño, E. R. Patchett, D. M. Taylor, H. E. Assender, S. G. Yeates, Z. Ding, J. J. Morisson, *Org. Electron.* **2016**, *31*, 77.
- [4] L. Cattin, J. C. Bernède, Y. Lare, S. Dabos-Seignon, N. Stephant, M. Morsli, P. P. Zamora, F. R. Diaz, M. A. del Valle, *Phys. Status Solidi A* **2013**, *210*, 802.
- [5] P. Sullivan, T. S. Jones, A. J. Ferguson, S. Heutz, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 233114.
- [6] C. H. Cheng, J. Wang, G. T. Du, S. H. Shi, Z. J. Du, Z. Q. Fan, J. M. Bian, M. S. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 083305.
- [7] S. W. Cho, L. F. J. Piper, A. DeMasi, A. R. H. Preston, K. E. Smith, K. V. Chauhan, P. Sullivan, R. A. Hatton, T. S. Jones, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 1928.
- [8] R. F. Bailey-Salzman, B. P. Rand, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 013508.
- [9] K. V. Chauhan, P. Sullivan, J. L. Yang, T. S. Jones, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 3304.
- [10] A. J. Ramadan, S. Fearn, T. S. Jones, S. Heutz, L. A. Rochford, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 95227.
- [11] R. R. Lunt, V. Bulovic, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 113305.
- [12] F. Martinez, Z. El Jouad, G. Neculqueo, L. Cattin, S. Dabos-Seignon, L. Pacheco, E. Lepleux, P. Predeep, J. Manuvel, P. Thappilly, M. Addou, J. C. Bernède, *Dyes Pigm.* **2016**, *132*, 185.
- [13] Y. Lare, B. Kouskoussa, K. Benchouk, S. Ouro Djobo, L. Cattin, F. R. Diaz, M. Gacitua, T. Abachi, M. A. del Valle, F. Amojó, G. A. East, J. C. Bernède, *J. Phys. Chem. Solids* **2011**, *72*, 97.
- [14] R. F. Salzman, J. Xue, B. P. Rand, A. Alexander, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Org. Electron.* **2005**, *6*, 242.
- [15] J. C. Bernède, L. Cattin, M. Morsli, *Technol. Lett.* **2014**, *1*, 5.
- [16] M. Makha, L. Cattin, S. Dabos-Seignon, E. Arca, J. Velez, N. Stephant, M. Morsli, M. Addou, J. C. Bernède, *Indian J. Pure Appl. Phys.* **2013**, *51*, 569.
- [17] M. Vogel, S. Doka, Ch. Breyer, M. Ch. Lux-Steiner, K. Fostiropoulos, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 163501.
- [18] Q. Bao, O. Sandberg, D. Dagnelund, S. Sandén, S. Braun, H. Aarnio, X. Liu, W. M. Chen, R. Österbacka, M. Fahlman, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 6309.
- [19] D. Baran, T. Kirchartz, S. Wheeler, S. Dimitrov, M. Abdelsamie, J. Gorman, R. S. Ashraf, S. Holliday, A. Wadsworth, N. Gasparini, P. Kaienburg, H. Yan, A. Amassian, C. J. Brabec, J. R. Durrant, I. McCulloch, *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 3783. <https://doi.org/10.1039/c6ee02598f>
- [20] S.-W. Liu, W.-C. Su, C.-C. Lee, C.-C. Chou, C.-W. Cheng, *ECS Solid State Lett.* **2012**, *1*, 70.
- [21] B. Verret, R. Müller, B. P. Rand, K. Vasseur, P. Heremans, *Org. Electron.* **2011**, *12*, 2131.
- [22] T. Kaji, S. Entani, S. Ikeda, K. Saiki, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2084.
- [23] J. H. Beck, B. Ray, R. R. Grote, R. M. Osgood, C. T. Black, M. A. Alam, I. Kyymissis, *IEEE J. Photovolt.* **2014**, *4*, 1100.
- [24] J. C. Blakesley, F. A. Castro, W. Kylberg, G. F. A. Dibb, C. Arentes, R. Valaski, M. Cremona, J. S. Kim, J.-S. Kim, *Org. Electron.* **2014**, *15*, 1263.
- [25] El Jouad, M. Morsli, G. Louarn, L. Cattin, M. Addou, J. C. Bernède, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2015**, *141*, 429.
- [26] J. C. Blakesley, <http://www.npl.co.uk/sciencetechnology/electrochemistry/research/organic-electronics/mobility-protocol>, 2014.
- [27] P. Qin, G. Fang, W. Zeng, X. Fan, Q. Zheng, F. Cheng, J. Wan, X. Zhao, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, *95*, 3311.
- [28] P. N. Murgatroyd, *J. Appl. Phys.* **1970**, *D3*, 151.
- [29] M. L. Keshtov, D. Yu Godovsky, S. A. Kuklin, J. Lee, J. Kim, B. Lim, H. K. Lee, S. Biswas, E. N. Koukaras, G. D. Sharma, *Dyes Pigments* **2016**, *132*, 387.
- [30] D. Y. Kim, F. So, Y. Gao, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, *93*, 1688.
- [31] M. D. Perez, C. Borek, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9281.
- [32] K. Cnops, B. P. Rand, D. Cheyns, P. Heremans, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 143301.
- [33] S. W. Cho, L. F. J. Piper, A. DeMasi, A. R. H. Preston, K. E. Smith, K. V. Chauhan, P. Sullivan, R. A. Hatton, T. S. Jones, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 1928.

Résumé

La performance des cellules photovoltaïques organiques dépend de différentes propriétés des matériaux organiques, telles que la mobilité des porteurs de charges, la structure de la bande, morphologie et cristallinité. Pour l'AlPcCl, il est montré que ces propriétés dépendent des vitesses de dépôt de la couche. Cette étude expérimentale montre que le meilleur rendement des OPVC est obtenu à base d'une hétérojonction planaire d'une couche d'AlPcCl donneur d'électrons de 18 nm d'épaisseur déposée avec une vitesse moyenne entre 0,05 et 0,07 nm/s. Cependant, les paramètres des cellules diminuent lorsque la vitesse de dépôt augmente. Cela est dû à une valeur du circuit ouvert V_{oc} élevée. Tandis que, le courant de court-circuit J_{sc} est limité et le FF est faible en raison de la mobilité des trous limitée. Par conséquent, il existe un compromis entre la valeur du circuit ouvert et la valeur du courant de court-circuit. Il est nécessaire de trouver la meilleure vitesse de dépôt et l'épaisseur d'AlPcCl. Ainsi, la meilleure valeur de la mobilité des trous est obtenue lorsque les couches d'AlPcCl de 26 nm d'épaisseur sont déposées lentement entre 0,02 et 0,03 nm/s en raison de niveaux plus élevés de cristallisation. Cependant, la vitesse de dépôt influe sur la morphologie de la couche d'AlPcCl, les fuites les courants diminuent et le rendement optimal des OPVC est obtenu à 3,97 %.

Mots clés :

Mobilité des trous; Orientation moléculaire; Cellules solaires; Photovoltaïque; Phtalocyanines; Energie renouvelable; Couche active; Donneur d'électron; Matériau organique; Interface donneur-OTC.