
Incorporation de NTC fonctionnalisés dans la couche active de cellules solaires organiques

Dans les chapitres précédents, l'affinité des NTC avec le P3HT et le QTF8 a été mise en évidence. De plus, l'incorporation de NTC fonctionnalisés et contrôle en faible quantité a été bénéfique sur les performances de transistors à base de P3HT et plus particulièrement sur leur mobilité. Pour ce qui est de l'intégration de quantité plus importante de NTC, la fonctionnalisation a permis d'améliorer les performances des transistors en comparaison aux transistors à base de NTC contrôle.

Ces résultats intéressants amènent maintenant à la fabrication de cellules solaires organiques à hétérojonction en volume avec incorporation de NTC dans la couche active dans le but d'augmenter leur rendement. Dans un premier temps, le contexte puis la fabrication et la caractérisation de cellules solaires organiques à hétérojonction en volume incorporant des NTC soit comme matériau accepteur soit comme dopant ont été étudiées. Dans un deuxième temps, l'orientation électrique des NTC dans la couche active a été testée en configuration hétérojonction en volume. Suite aux difficultés liées à la caractérisation de l'orientation des NTC dans la couche active, une nouvelle configuration moins classique et plus appropriée a été réfléchie. C'est pour cette raison que dans la dernière partie, une étude exploratoire pour des cellules solaires organiques interdigitées est présentée.

1) Cellules solaires organiques à hétérojonction en volume avec incorporation de CNT dans la couche active

Il existe différentes configurations possibles pour les cellules solaires organiques avec par exemple les configurations de type bipolaire, à hétérojonction en volume ou tandem comme expliqué dans le chapitre I. Lors de cette thèse, le but est d'incorporer et de comprendre l'influence de NTC fonctionnalisés dans la couche active de cellules solaires. En effet, comme expliqué dans la première partie de ce paragraphe, dans la littérature les travaux déjà menés dans ce domaine ont relevé plusieurs points problématiques pour l'incorporation de NTC. Plusieurs choix ont donc été faits pour arriver au but fixé, le premier choix a été d'étudier uniquement des cellules à hétérojonction en volume car dans cette configuration les matériaux donneurs et accepteurs sont interpénétrés. Grâce à cette configuration, l'affinité mise en avant dans les chapitres précédents entre les NTC et les matériaux accepteurs peut être intéressante. Le deuxième et dernier choix a été de tester deux approches différentes pour l'incorporation des NTC soit en tant que matériau accepteur soit comme dopant afin d'analyser l'impact de la fonctionnalisation des NTC dans tous les cas possibles d'intégration de NTC dans la couche active.

a) Contexte

➤ **NTC comme accepteur**

De manière générale, les NTC qu'ils soient monoparois ou multiparois sont introduits dans la couche active de cellules solaires organiques en les mélangeant à un composé donneur avant d'être déposé à la tournette. La couche active est couramment déposée sur une couche d'ITO recouverte de 50 à 100 nm de PEDOT:PSS. Le matériau donneur est souvent un polythiophène comme le P3OT ou le P3HT régiorégulier car ils ont une mobilité élevée avec une longueur de conjugaison d'environ 25 monomères. Après la fabrication, les cellules sont recuites pour augmenter le transfert, le transport et la collecte des charges grâce à l'alignement des chaînes de polymères et à la séparation optimale du composé donneur et du composé accepteur.

Kymakis et Amaratunga ont été les premiers à intégrer des NTC comme accepteurs dans la couche active d'une cellule à hétérojonction en volume [17]. Dans cette étude, les NTC ont été intégrés en faible concentration (inférieure à 1 % en poids) et ont permis d'augmenter la V_{OC} et le J_{SC} grâce à une meilleure nanostructure qui favorise les jonctions entre le donneur et l'accepteur et donc la dissociation des excitons. De plus, la percolation des NTC a permis d'avoir un chemin continu pour le transport des électrons.

Cependant, malgré les bonnes propriétés des NTC, les cellules solaires incorporant des NTC comme accepteurs ont des rendements faibles de l'ordre du pourcent. Différentes explications sont décrites dans la littérature. L'une d'entre elles est que les NTC sont incorporés en faibles quantités dans les cellules solaires (souvent moins de 1 %) [185] [186], ce qui implique une dissociation des excitons non complète à cause de la mauvaise percolation entre les NTC et les polymères. Malheureusement si une quantité plus importante de NTC est incorporée, la présence des NTC métalliques provoque une augmentation de la recombinaison des charges et des courts-circuits. L'un des principaux problèmes est donc le mélange des NTC métalliques et semi-conducteurs.

Le problème du mélange NTC métalliques/semi-conducteurs a été mis en évidence par diverses études comme celle sur l'étude théorique du potentiel électrostatique à l'interface entre les NTC et le P3HT dans une configuration à hétérojonction en volume [188]. Dans cette étude, le potentiel électrostatique près de l'interface entre le P3HT et un NTC métallique ou un NTC semi-conducteur a été calculé en soustrayant le potentiel individuel du P3HT et des NTC (Figure V-1). La figure montre bien que dans le cas du NTC semi-conducteur, la chute du potentiel est faible sur le P3HT alors que pour le NTC métallique il y a une forte chute du potentiel sur le P3HT. En effet, les NTC métalliques induisent une région attractive pour les charges négatives sur le P3HT ce qui implique la chute de potentiel et donc que le P3HT attire plus les électrons que les trous. Cela empêche le transfert d'électrons du P3HT vers les

NTC. Pour résumer, l'étude montre qu'uniquement les NTC semi-conducteurs sont favorables pour le transfert des électrons.

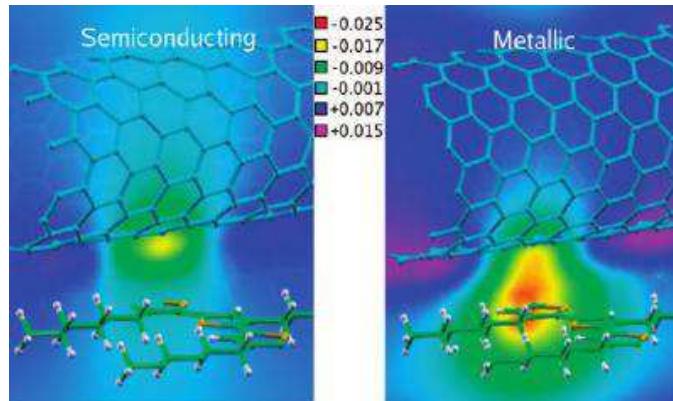


Figure V-1: Potentiel électrostatique à l'interface (en unité atomique) entre le P3HT et des NTC semi-conducteurs à gauche et des NTC métalliques à droite [188].

Une autre étude confirmant ce résultat a été effectuée sur la conductivité de micro-ondes résolue dans le temps (TRMC) qui permet de suivre la décroissance du nombre d'électrons et de trous après un pulse laser nanoseconde par recombinaison ou piégeage des porteurs de charge [189]. Cette technique a permis de montrer une décroissance des porteurs de charges plus importante pour le composite P3HT-NTC enrichis en métalliques (contenant 12 % de NTC semi-conducteurs) en comparaison au P3HT seul. De plus, pour un composite enrichi en NTC semi-conducteurs (contenant 90 % de NTC semi-conducteurs) la décroissance est cette fois plus lente que pour le P3HT seul (

Figure V-2). Cette différence implique donc que la réduction du nombre de NTC métalliques permet un allongement spectaculaire du temps de vie des porteurs de charges après 400 ns par exemple et donc une durée allongée pour le transport des charges vers l'interface avant la recombinaison ou le piégeage des charges.

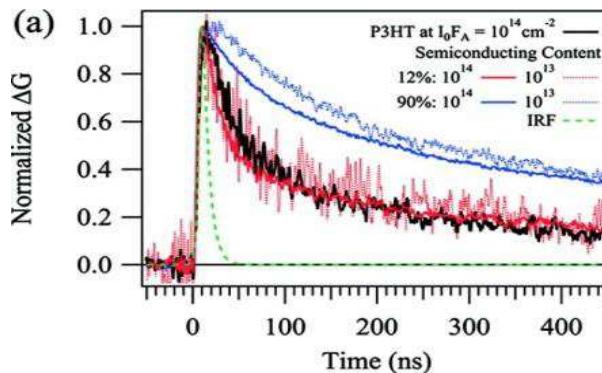


Figure V-2 : A gauche, conductivité photoinduite transitoire normalisée (pour différents flux de photons absorbés 10^{14} ou 10^{13} photons/cm 2) pour des composites P3HT-NTC contenant soit 12 % soit 90 % de NTC semi-conducteurs soit aucun NTC [189].

Les deux études précédentes montrent bien le problème de la présence des NTC métalliques lors de l'effet photovoltaïque. L'intégration de NTC fonctionnalisés doit donc permettre dans notre cas d'éviter au maximum la présence de courts-

circuits. Cependant, la présence des NTC métalliques n'est pas le seul facteur influençant les mauvais rendements des cellules incorporant des NTC. En effet, les lots de NTC contiennent souvent plusieurs types de diamètres. Le diamètre des NTC et les énergies des différentes transitions sont dépendants l'un de l'autre [190]. Il est donc important de savoir si certains diamètres de NTC ne posent pas des problèmes par exemple pour la collecte ou le transfert des charges.

Les problèmes liés au diamètre des NTC ou à leur caractère métallique ou semi-conducteur sont représentés sur la Figure V-3. Sur cette figure, (i) correspond à la photoexcitation du P3HT à proximité d'un NTC semi-conducteur impliquant le transfert d'un électron photoinduit du P3HT vers le NTC, (ii) correspond à la photoexcitation d'un NTC semi-conducteur de petit diamètre impliquant le transfert photoinduit d'un trou du NTC vers le P3HT, (iii) correspond à la photoexcitation d'un NTC semi-conducteur de grand diamètre impliquant la localisation des transporteurs de charge sur le NTC à cause de la diminution de la force d'entrainement pour la séparation des porteurs de charges et (iv) correspond à la photoexcitation du P3HT à proximité d'un NTC métallique impliquant un transfert d'énergie rapide suivi par une recombinaison des charges. A la vue de ce graphique, pour qu'un NTC soit efficace lors de l'effet photovoltaïque, il faut donc qu'il soit obligatoirement semi-conducteur et de petit diamètre.

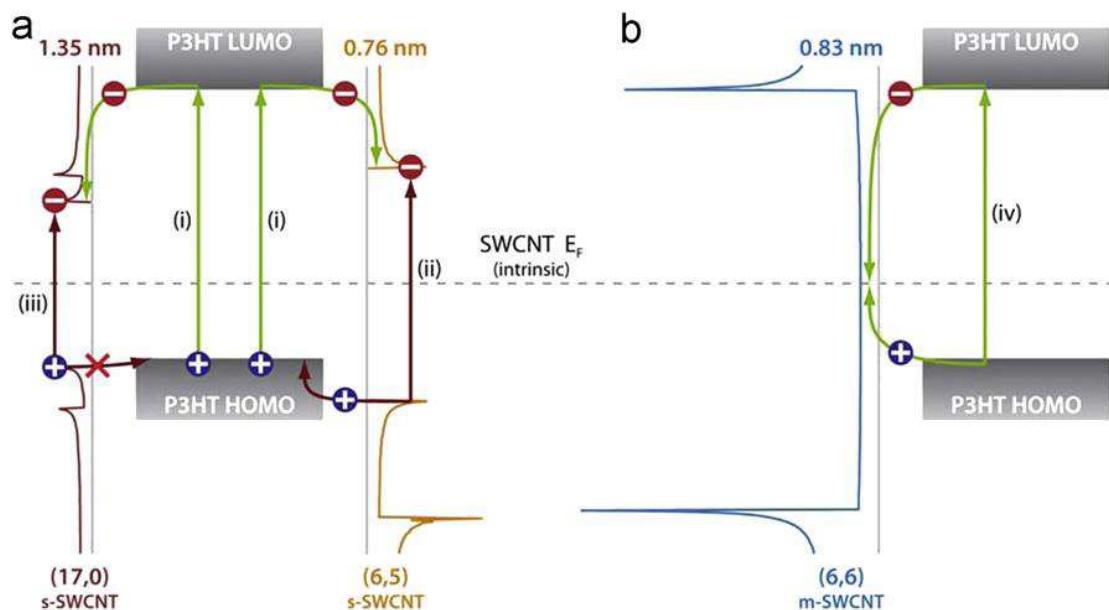


Figure V-3 : Représentation schématique de la densité d'état relative aux positions HOMO et LUMO du P3HT et des NTC semi-conducteurs en a et métalliques en b. Avec l'effet dû au diamètre en orange pour un petit diamètre et en rouge pour un grand diamètre [191].

Certaines études ont en effet confirmé que la séparation des charges se fait entre le P3HT et des NTC de petits diamètres [192][193]. Cependant, les résultats de la littérature sont encore contradictoires sur le fait que l'incorporation de NTC de plus grands diamètres pose ou ne pose pas de

problèmes [194][14]. Ferguson et al. [191] ont récemment publié un article sur ce problème en faisant une caractérisation par TRMC (Figure V-4). La première information à retenir de la caractérisation par TRMC est que l'incorporation d'une quantité inférieure à 10 % en poids de NTC permet d'augmenter largement le pic de conductivité photoinduite pour une excitation à 532 nm. La deuxième information est que la TRMC a une durée de vie plus importante pour le P3HT incluant des NTC que pour le P3HT seul. Ces deux phénomènes impliquent qu'il existe bien un transfert d'un électron photoinduit du P3HT vers le NTC. Par contre pour ce qui est de l'excitation des NTC à 1064 nm que ce soit dans le P3HT ou dans le polymère inerte carboxyméthylcellulose sodique (CMC), la réponse de la TRMC montre une durée de vie très courte. Du fait de l'impossibilité de transfert de charge dans la CMC, la similarité observée en TRMC avec le P3HT fait conclure aux auteurs que la majorité des excitons photogénérés ne se dissocient pas et qu'il n'y a donc pas de trou transféré des NTC au P3HT. Ce résultat est en accord avec la représentation théorique de la Figure V-3 et montre bien l'importance de la connaissance des niveaux HOMO et LUMO du P3HT et des NTC. Or la détermination des HOMO et LUMO des NTC est complexe. En effet, l'HOMO et la LUMO dépendent de nombreux paramètres comme l'environnement de mesures et des lots de NTC ou de polymères utilisés [191]. Donc au final, il est difficile actuellement de conclure sur le fait que oui ou non le transfert des trous est impossible pour de grands diamètres car la connaissance des niveaux HOMO et LUMO des NTC reste floue.

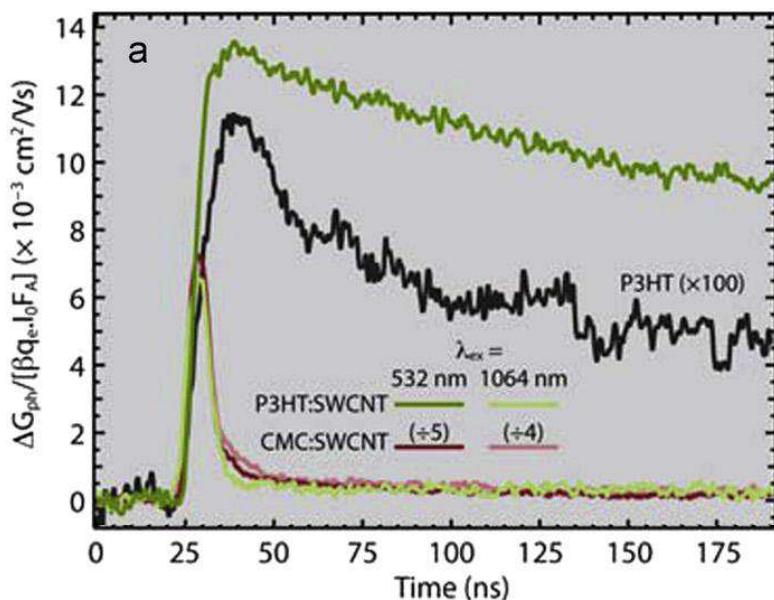


Figure V-4 : Conductivité photoinduite transitoire normalisée (TRMC) par le flux de photons absorbés pour le P3HT (spectre noir), un mélange de P3HT-NTC (spectre vert) et un mélange de CMC-P3HT (spectre rouge). Les NTC ont un diamètre moyen de 1,3 nm [191].

En conclusion, dans cette thèse comme suggéré par la littérature, des NTC fonctionnalisés (donc avec le moins possible de NTC métalliques) vont être incorporés. Des NTC d'un diamètre moyen de 1,3 nm ont été utilisés car les NTC de petits diamètres sont plus difficiles à préparer en quantité suffisante. Ce

diamètre est grand et n'est peut-être pas favorable (Figure V-3). Pour vérifier cela, il faut connaître la position des HOMO et LUMO exacte ce qui n'est pas le cas.

➤ **NTC comme dopant**

L'incorporation de NTC comme accepteur pose donc de nombreux problèmes, c'est pour cette raison qu'en parallèle des recherches ont été menées pour arriver à profiter des performances des NTC non plus en tant qu'accepteurs mais en tant que dopants. En effet, les NTC ont par exemple été fonctionnalisés à des fullerènes C₆₀ dans le cas de NTC multiparois [50] ou enrober autour de fullerènes C₇₀ dans le cas de NTC monoparois [195] dans le but de limiter les défauts comme la faible mobilité du PCBM ou la recombinaison des charges après la dissociation des excitons. Malgré l'augmentation du courant de courts-circuits et de l'IPCE observée dans ces deux travaux, le rendement final des cellules restent faible en dessous du pourcent.

Pradhan et *al.* [196] ont aussi travaillé sur l'incorporation de NTC comme dopants dans le cas de P3HT enrobé de NTC multiparois fonctionnalisés avec comme accepteur un fullerène (C₆₀) et ont observés une augmentation du courant de courts-circuits et de la V_{OC} pour des cellules avec NTC en comparaison avec des cellules sans NTC. De même, Ren et *al.* ont aussi augmenté le courant de courts-circuits et la V_{OC} de cellules en utilisant des NTC enrichis en semi-conducteurs. Cela leur a permis d'augmenter de 80 % le rendement des cellules avec NTC en comparaison aux cellules sans NTC en grande partie à cause de l'augmentation de la mobilité des charges due à la présence des NTC semi-conducteurs [197]. L'un des meilleurs rendements a été obtenu par Berson et *al.* [198] qui ont étudié des cellules incorporant des NTC monoparois ou multiparois dans une couche active P3HT-PCBM. L'optimisation de la concentration de NTC leur a même permis d'atteindre un rendement de 2 % pour une cellule incorporant des NTC multiparois grâce à l'augmentation du courant en court-circuit qui a compensé la diminution de la V_{OC} et du FF [198]. En comparaison, les meilleures cellules solaires à base de P3HT et de PCBM ont des rendements d'environ 4 à 6 %.

Au final, malgré toutes les recherches menées sur l'incorporation de NTC comme dopants, de faibles augmentations des rendements des cellules ont été observées et l'un des principaux problèmes relevé est la présence des NTC métalliques comme pour l'incorporation de NTC comme accepteurs. En effet, Alley et *al.* ont réalisé une étude sur l'intégration de NTC dans des cellules P3HT-PCBM et ont conclu que l'incorporation de NTC dans les cellules pourrait se faire uniquement quand une source de NTC semi-conducteurs à grande échelle sera trouvée [199]. Lors de cette thèse, le but est donc de tester l'incorporation de NTC fonctionnalisés comme dopants car ces NTC doivent permettre de diminuer les problèmes liés à la présence des NTC métalliques.

b) NTC comme matériau accepteur

Les NTC fonctionnalisés ont tout d'abord été incorporés en tant qu'accepteurs à la couche active de deux types de cellules l'un avec comme matériau donneur le P3HT et l'autre le QTF8. Les études physicochimiques des composites QTF8-NTC et P3HT-NTC (Chapitre III) ont montré une bonne nanostructure du composite et une affinité entre les NTC et les polymères. De plus, les résultats obtenus pour les transistors P3HT-NTC (Chapitre IV) ont montré une augmentation de la mobilité due à la présence des NTC. Ici, le but est de voir l'effet des NTC sur les couches actives QTF8-NTC et P3HT-NTC en configuration cellule solaire.

Deux types de cellules solaires à hétérojonction en volume ont été fabriqués (Figure V-5). Le premier type de cellule à hétérojonction en volume ITO/PEDOT:PSS/P3HT-NTC/Al a été fabriqué et caractérisé à Limoges dans l'équipe de B.Ratier (Minacom) et le deuxième type de cellule à hétérojonction en volume ITO/PEDOT:PSS/QTF8-NTC/Al a été fabriqué à Grenoble dans l'équipe de J.Faure-Vincent (CEA Grenoble, INAC) (Annexe IV). La fabrication des cellules solaires organiques à hétérojonction en volume a été réalisée avec du P3HT régiorégulier non trié en longueur (Rieke Metal, environ 20kDa), du QTF8 synthétisé à Grenoble par Zaireen Yahya (sous la direction de R.Demadrille) et du PEDOT:PSS commercial.

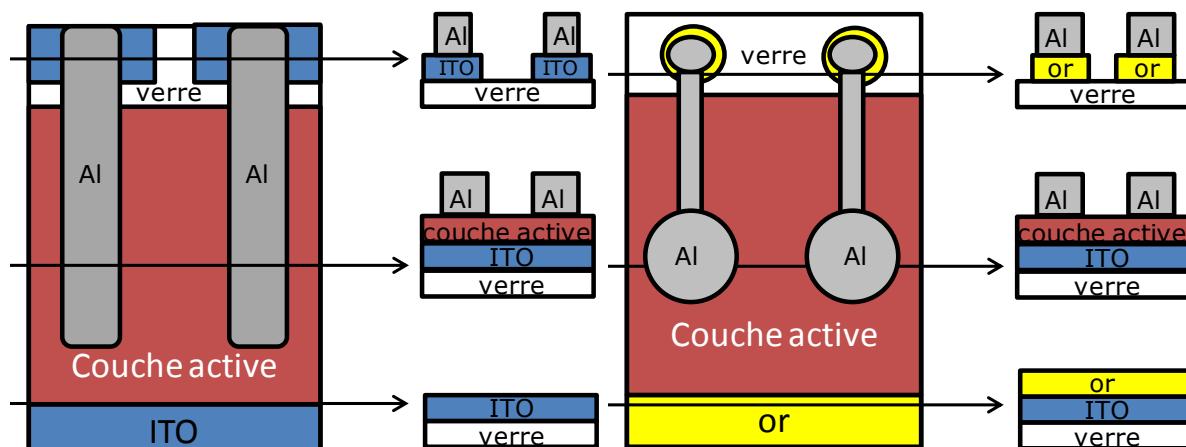


Figure V-5 : Représentation schématique des deux types de cellules solaires à hétérojonction en volume avec à gauche la cellule à base de P3HT/NTC et à droite la cellule à base de QTF8/NTC.

Plusieurs lots de NTC contrôle (non fonctionnalisés) et de NTC fonctionnalisés ont été préparés pour la réalisation des deux types de cellules en suivant les mêmes protocoles c'est-à-dire celui de purification, de tri en taille et de fonctionnalisation des NTC (Annexe I). Les lots de NTC ont été suivis par spectroscopie afin de contrôler le pourcentage de fonctionnalisation des NTC avec le groupement COOMe dans le CTAB à 0,2 % ou 2 % selon les lots de NTC. Pour les cellules ITO/PEDOT:PSS/P3HT-NTC/Al, deux lots de NTC ont été utilisés un comprenant des NTC contrôle et des NTC fonctionnalisés à 94 % pour les métalliques et 13 % pour les semi-conducteurs et un deuxième lot comprenant des NTC contrôle et de NTC fonctionnalisés à 100 % pour les métalliques et 23 %

pour les semi-conducteurs (Figure V-6). Pour les cellules ITO/PEDOT:PSS/QTF8-NTC/AI, deux lots ont aussi été utilisés, le premier comprenant des NTC contrôle et des NTC fonctionnalisés à 86 % pour les métalliques et 13 % pour les semi-conducteurs et le deuxième lot comprenant des NTC contrôle et de NTC fonctionnalisés à 100 % pour les métalliques et 26 % pour les semi-conducteurs.

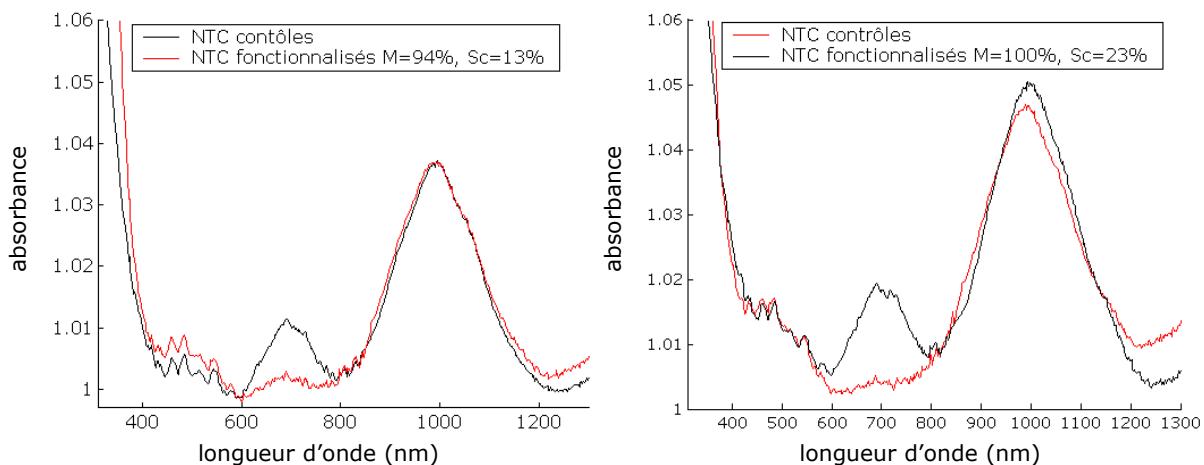


Figure V-6 : Absorption en fonction de la longueur d'onde après la fonctionnalisation dans le CTAB 2 % avec le groupement COOMe pour des NTC contrôle en noir et fonctionnalisés en rouge.

Après la chromatographie d'exclusion stérique, des images AFM ont été réalisées pour tous les lots de NTC afin de ne garder que les NTC inférieurs à 500 nm (Figure V-7). Cette petite taille doit permettre d'éviter les courts-circuits que pourrait faire un NTC en connectant ensemble les deux électrodes.

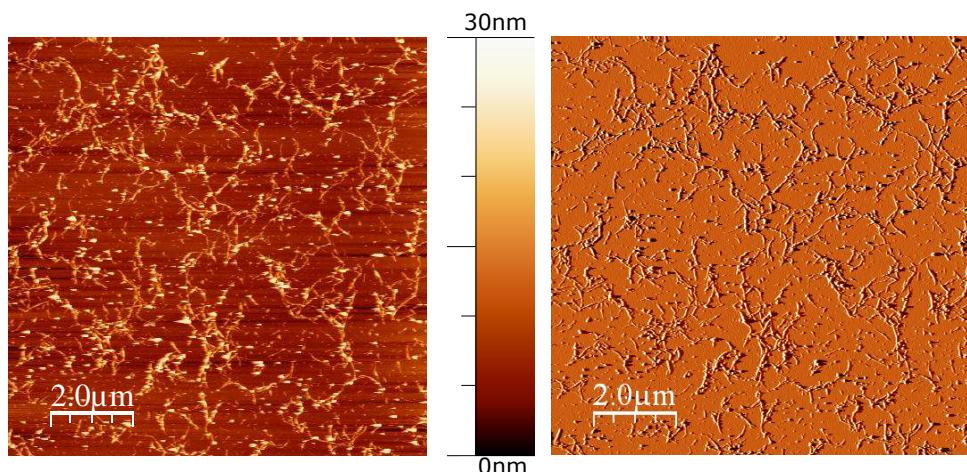


Figure V-7 : Image AFM de topologie à gauche et d'amplitude à droite pour des NTC contrôle à la sortie de la chromatographie dans le F-127 à 2 %.

Quatre couches actives ont été fabriquées pour chaque type de cellules en suivant des protocoles différents. Pour les cellules P3HT-NTC, les quatre solutions suivantes ont été déposées à la tournette pour contrôler l'épaisseur :

- une de 20 mg/mL composée de P3HT/NTC contrôle en proportion 1/0,0001 en masse dans le chlorobenzène

- une de 20 mg/mL composée de P3HT/NTC contrôle en proportion 1/0,001 en masse dans le chlorobenzène
- les deux dernières couches actives sont les mêmes que les deux précédentes mais en remplaçant les NTC contrôle par des NTC fonctionnalisés

De même pour les cellules QTF8-NTC, les quatre couches actives ont été fabriquées en déposant les quatre solutions suivantes à la tournette pour contrôler l'épaisseur :

- une de 18 mg/mL composée de QTF8/PCBM en proportion 1/1 en masse dans le chlorobenzène
- une de 9 mg/mL composée de QTF8/NTC contrôle en proportion 1/0,09 en masse dans le chlorobenzène
- deux de 9 mg/mL composées de QTF8/NTC fonctionnalisés en proportion 1/0,09 en masse dans le chlorobenzène.

Après la fabrication des deux types de cellules, elles sont caractérisées en boîte à gants après un recuit avec une lumière incidente standardisée à 100 mW.cm^{-2} sous AM 1,5. Les résultats obtenus pour les cellules P3HT/NTC sont des rendements très faibles à cause des faibles J_{SC} et FF. La supposition est que la trop faible quantité de NTC ne permet pas d'avoir un bon effet photovoltaïque. En effet, les étapes de diffusion des excitons à l'interface entre le P3HT et les NTC et de dissociation des excitons ne se font pas de manière optimales à cause du faible nombre d'interfaces ce qui est cohérent avec la littérature [200].

De même, pour les cellules QTF8/NTC, les résultats ont donné une bonne V_{OC} pour le composite de référence QTF8-PCBM d'environ 0,5 V. Cependant, la faible concentration de NTC par rapport au PCBM c'est-à-dire 0,09 mg/mL contre 9 mg/mL n'a pas permis d'avoir une V_{OC} supérieure à 0,01 V pour les NTC fonctionnalisés et 0,001 V pour les NTC contrôle.

En conclusion, pour confirmer ces hypothèses, il faudrait réaliser des cellules incorporant beaucoup plus de NTC. Pour cela plusieurs problèmes sont à prendre en compte. Le premier est la difficulté rencontrée au moment de ces expériences à obtenir de grandes quantités de NTC surtout à cause du tri en taille. Le deuxième problème est la faible dissolution des NTC dans le chlorobenzène qui implique qu'ils s'agglomèrent rapidement à haute concentration.

Ces premières expériences dans la configuration de cellules solaires ont donc permis de mettre en évidence la nécessité d'avoir des grandes quantités de NTC fonctionnalisés et triés en longueur. A cette étape de ma thèse, de telles quantités n'étaient pas disponibles. La décision a donc été prise de ne pas fabriquer de grandes concentrations de NTC car cela prend beaucoup de temps mais plutôt d'incorporer les NTC comme dopant et non comme matériaux accepteurs dans la couche active. En effet, en tant que dopant, les quantités déjà produites sont suffisantes. Elles doivent permettre de réaliser diverses

comparaisons comme celle entre des NTC contrôle et fonctionnalisé ou entre des NTC non orientés ou orientés électriquement.

Lorsque de grandes quantités de NTC seront disponibles, de nouveaux tests d'incorporation de NTC comme matériaux accepteurs dans la couche active pourront être réalisés. Pour cela, il faudra commencer par enrober les NTC avec le QTF8 ou le P3HT dans un grand volume de chlorobenzène avant d'évaporer le chlorobenzène pour arriver aux concentrations voulues de NTC et de matériaux donneurs. Cette astuce doit permettre de disperser au mieux les NTC dans la couche active.

c) NTC comme dopants dans des cellules solaires à hétérojonction en volume

Les premiers essais d'incorporation de NTC comme matériaux accepteurs n'ayant pas été concluants, un autre type d'incorporation a été préféré. En effet, les NTC peuvent aussi servir de dopants dans la couche active. C'est pour cette raison que trois types de cellules ont été fabriqués. Le premier type de cellule incorpore la couche active classique P3HT-PCBM de la manière suivante ITO/PEDOT:PSS/P3HT-PCBM-NTC/AI. Le but est de voir de quelle manière la présence des NTC influence la cellule. Ensuite, un deuxième type de cellule a été choisi avec le QTF8 comme matériau donneur à la place du P3HT afin de voir si le changement de matériau permet de mieux étudier la présence des NTC dans la cellule. Enfin, un dernier type de cellule a été réalisé, il s'agit de cellule avec la couche active classique P3HT-PCBM mais en incorporant des NTC préalablement enrobés dans le QTF8. En effet, dans le chapitre III, l'affinité entre le QTF8 et les NTC a été montrée et laisse espérer une possible augmentation de la dispersion des NTC afin d'incorporer des quantités plus importantes de NTC dans la couche active.

➤ ***Cellules ITO/PEDOT:PSS/P3HT-PCBM-NTC/AI***

Les cellules ITO/PEDOT:PSS/P3HT-PCBM-NTC/AI ont été fabriquées à Limoges de la même manière que les cellules ITO/PEDOT:PSS/P3HT-NTC/AI (Annexe IV). Pour cette série de cellules, le suivi par spectroscopie a permis de calculer le pourcentage de fonctionnalisation avec le groupement COOMe dans le CTAB à 2 % des NTC métalliques à 100 % et des NTC semi-conducteurs à 3 %.

Trois couches actives ont été fabriquées en déposant les trois solutions suivantes avec une tournette pour contrôler l'épaisseur:

- une de 45 mg/mL composée de P3HT/PCBM en proportion 1/0,8 en masse dans le chlorobenzène
- une de 45 mg/mL composée de P3HT/PCBM/NTC contrôle en proportion 1/0,8/0,05 en masse dans le chlorobenzène
- une de 45 mg/mL composée de P3HT/PCBM/NTC fonctionnalisés en proportion 1/0,8/0,05 en masse dans le chlorobenzène

Après la fabrication des cellules, elles ont été caractérisées en boite à gants après un recuit de 30 min à 150 °C avec une lumière incidente standardisée à 100 mW.cm⁻² sous AM 1,5. Les cellules caractérisées (Tableau V-1) ont des paramètres du même ordre de grandeur en tenant compte des écarts-types. De plus, le rendement des cellules est d'environ 2,5 % ce qui est bien mais pas optimal par rapport aux meilleures cellules P3HT-PCBM qui ont des rendements d'environ 5 % [93]. Le faible rendement est attribué au dépôt de l'aluminium qui se fait sous contrôle manuel rendant le dépôt moins contrôlable. L'incorporation d'une faible quantité de NTC qu'ils soient fonctionnalisés ou non n'influence donc pas le fonctionnement de la cellule. Il faut donc pour la suite essayer d'incorporer plus de NTC en concentration. La fabrication et la caractérisation des cellules se faisant en partenariat avec l'équipe de B.Ratier, il ne m'a pas été possible dans le temps imparti de ma thèse de faire d'autres campagnes de fabrication de cellules solaires et d'incorporer plus de NTC en concentration. C'est pour cette raison que j'ai essayé d'augmenter la concentration de NTC mais dans un deuxième type de cellule à savoir ITO/PEDOT:PSS/QTF8-PCBM-NTC/AI.

	P3HT-PCBM 1/0,8 [5]	P3HT-PCBM-NTC contrôles 1/0,9/0,05 [8]	P3HT-PCBM-NTC fonctionnalisés 1/0,9/0,05 [8]
Voc (V)	0,59 ± 0,00	0,56 ± 0,01	0,58 ± 0,01
Jsc (mA.cm ⁻²)	8,63 ± 0,70	7,91 ± 0,87	7,48 ± 0,66
FF	0,52 ± 0,02	0,57 ± 0,03	0,58 ± 0,02
n (%)	2,66 ± 0,27	2,54 ± 0,43	2,52 ± 0,27

Tableau V-1 : V_{OC} , J_{SC} , FF et η des cellules solaires à hétérojonction en volume ITO/PEDOT:PSS/P3HT-PCBM-NTC/AI incorporant ou non des NTC contrôle ou fonctionnalisés à 0,05 %. La moyenne a été réalisée sur 4 à 8 cellules selon le type de couche active.

➤ **Cellules ITO/PEDOT:PSS/QTF8-PCBM-NTC/AI**

Les cellules ITO/PEDOT:PSS/QTF8-PCBM-NTC/AI (Figure V-5) ont été fabriquées à Grenoble (Annexe IV). L'étape de préparation du substrat et l'étape du dépôt de l'aluminium ont été réalisées par J.Faure-Vincent (CEA Grenoble, INAC) en salle blanche et les autres étapes ont été réalisées par A.Bonelli et moi-même. Dans cette série de cellules, le QTF8 a été synthétisé par Zaireen Yahya (sous la direction de R.Demadrille, CEA Grenoble, INAC), le PCBM et le PEDOT:PSS sont commerciaux et les NTC ont été préparés par A.Bonelli (stagiaire sous ma direction) et moi. Différents lots de NTC ont été utilisés pour cette étude, des NTC contrôle (non fonctionnalisés) et des NTC fonctionnalisés à différents pourcentages. La préparation des NTC a été identique à celles pour les cellules sans PCBM. Pour cette série de cellules, le suivi par spectroscopie a permis de mesurer le pourcentage de fonctionnalisation avec le groupement COOMe dans le CTAB à 0,2 %. Deux lots de NTC différents ont été utilisés, un lot composé de NTC métalliques à 86 % et de NTC semi-conducteurs à 13 % et un lot composé de NTC métalliques à 100 % et de NTC semi-conducteurs 26 %. La fonctionnalisation des NTC semi-conducteurs est plus importante que pour la série précédente avec le P3HT probablement à cause de l'augmentation de la

concentration de NTC. En effet, la concentration souhaitée pour l'incorporation dans les cellules passe de 0,023 mg/mL à 0,36 mg/mL.

Quatre couches actives ont été fabriquées en déposant les quatre solutions suivantes à la tournette pour contrôler l'épaisseur:

- une de 36 mg/mL composée de QTF8/PCBM en proportion 1/1 en masse dans le chlorobenzène
- une de 36 mg/mL composée de QTF8/PCBM/NTC contrôle en proportion 1/1/0,02 en masse dans le chlorobenzène
- deux de 36 mg/mL composées de QTF8/PCBM/NTC fonctionnalisés en proportion 1/1/0,02 en masse dans le chlorobenzène.

Après la fabrication des cellules, elles ont été caractérisées en boite à gants après un recuit de 5 min à 80 °C avec une lumière incidente standardisée à 100 mW.cm⁻² sous AM 1,5. Les rendements des cellules obtenus sont en dessous de 1 % même pour la cellule de référence QTF8-PCBM (Figure V-8). La raison est que l'optimisation de la fabrication des cellules n'a pas été réalisée. En effet, des cellules de QTF8-PCBM ont normalement un rendement d'environ 1,2 % [150]. La différence est qu'ici il n'y a pas de couche de LiF entre la couche active et la couche d'aluminium. Cependant malgré ces faibles rendements, une tendance forte semble se détacher. En effet, les cellules sans NTC et avec des NTC fonctionnalisés ont un rendement d'environ 0,2 % alors que les cellules avec des NTC contrôle ont un rendement d'environ 0,032 %. La présence des NTC métalliques impliquent donc une diminution par environ 7 du rendement. Cette diminution est principalement due à la diminution de la V_{OC} d'environ 0,5 V à 0,1 V (Tableau V-2) et correspond bien à ce qui a été décrit dans la littérature à savoir la formation de courts-circuits due aux NTC métalliques.

En conclusion, malgré un rendement faible, cette série de cellules n'a pas permis de mettre en évidence l'intérêt de la fonctionnalisation des NTC pour leur incorporation dans la couche active de cellule solaire. Cependant, il faudrait optimiser le procédé de fabrication avec par exemple l'ajout d'une couche comme le LiF afin de voir si l'incorporation de concentrations plus élevées de NTC fonctionnalisés permet d'avoir un rendement identique ou différent d'une cellule sans NTC.

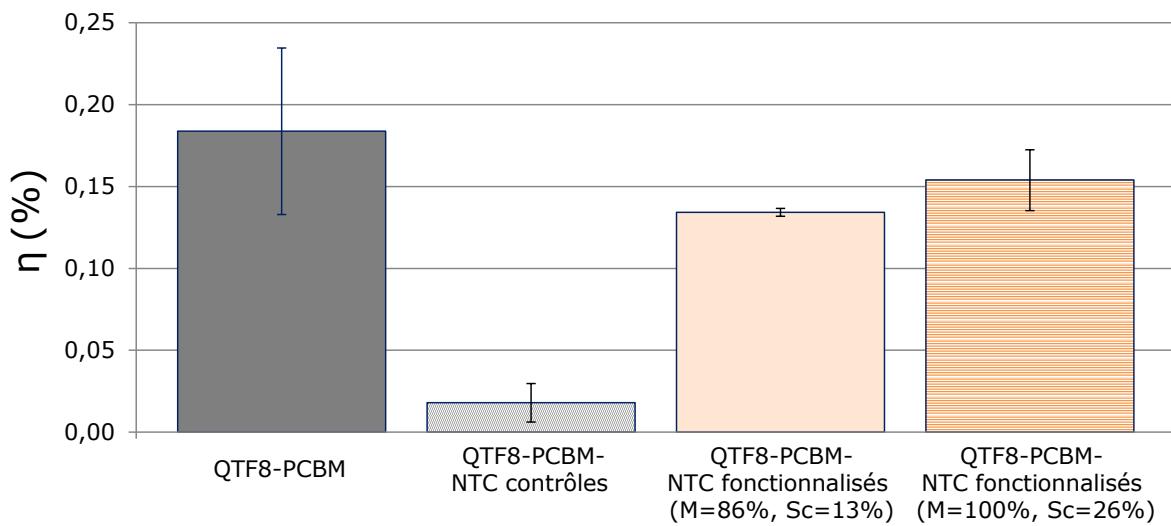


Figure V-8 : Moyenne des rendements pour des cellules solaires ITO/PEDOT:PSS/QTF8-PCBM-NTC/AI incorporant des NTC à 1 % contrôle et fonctionnalisés à différent pourcentage. La moyenne a été réalisée sur 2 cellules.

	QTF8-PCBM 1/1 [2]	QTF8-PCBM-NTC contrôles 1/1/0,02 [2]	QTF8-PCBM-NTC fonctionnalisés (M=86%, Sc=13%) 1/1/0,02 [2]	QTF8-PCBM-NTC fonctionnalisés (M=100%, Sc=26%) 1/1/0,02 [2]
Voc (V)	0,49 ± 0,26	0,09 ± 0,11	0,57 ± 0,01	0,58 ± 0,01
Jsc (mA.cm⁻²)	1,39 ± 0,06	0,75 ± 0,1	0,87 ± 0,1	7,48 ± 0,66
FF	0,27 ± 0,02	0,20 ± 0,08	0,27 ± 0	0,27 ± 0

Tableau V-2 : Voc, Jsc et FF des cellules solaires à hétérojonction en volume ITO/PEDOT:PSS/QTF8-PCBM-NTC/AI incorporant ou non des NTC contrôle ou fonctionnalisés à 1 %. La moyenne a été réalisée sur deux cellules pour chaque type de NTC.

➤ Cellules ITO/PEDOT:PSS/P3HT-PCBM-NTC enrobés QTF8/AI

La dernière série de cellules fabriquée et caractérisée est celle des cellules ITO/PEDOT:PSS/P3HT-PCBM-NTC enrobés QTF8/AI. Dans cette série de cellules le but est de montrer l'intérêt d'enrober les NTC au préalable par le QTF8. En effet, le QTF8 permet aux NTC d'être mieux dissous dans le chlorobenzène ce qui doit améliorer ensuite la morphologie de la couche active. Pour cela la comparaison a été faite entre des cellules avec les NTC et des cellules avec les NTC mais enrobés précédemment par du QTF8. Les résultats précédents (Chapitre III) ont montré une affinité entre le QTF8 et les NTC avec un enrobage des NTC total à partir d'une concentration des NTC environ 4 fois supérieure à celle du QTF8. Dans cette expérience pour être certain d'enrober totalement les NTC, une concentration des NTC environ 3,5 fois supérieure à celle du QTF8 a été choisie. De plus, les NTC enrobés de QTF8 ont été mélangés d'abord dans le P3HT puis dans le PCBM. L'inverse c'est à dire mélanger les NTC enrobés dans le QTF8 d'abord dans le PCBM puis dans le P3HT donne des cellules avec des FF<0,5 avec une perte de V_{OC} de 0,5 V.

Cinq couches actives ont été fabriquées en déposant les cinq solutions suivantes avec une tournette pour contrôler l'épaisseur:

- une de 45 mg/mL composée de P3HT/PCBM en proportion 1/1 en masse dans le chlorobenzène
- une de 45 mg/mL composée de P3HT/PCBM/NTC contrôle en proportion 1/0,8/0,001 en masse dans le chlorobenzène
- une de 45 mg/mL composée de P3HT/PCBM/NTC contrôle enrobés dans le QTF8 en proportion 1/0,8/0,001/0,0003 en masse dans le chlorobenzène
- les deux dernières couches actives sont les mêmes que les deux précédentes mais en remplaçant les NTC contrôle par des NTC fonctionnalisés

Après la fabrication des cellules (Annexe IV), elles ont été caractérisées en boite à gants après un recuit de 30 min à 150 °C avec une lumière incidente standardisée à 100 mW.cm⁻² sous AM 1,5. Comme expliqué précédemment, il n'y a pas de différence de rendement pour les cellules sans NTC ou avec NTC contrôle ou fonctionnalisés (Tableau V-3).

Les cellules incorporant des NTC enrobés ou non dans le QTF8 et mélangés dans le P3HT sont comparées (Figure V-9 et Tableau V-3). Pour les NTC fonctionnalisés mélangés dans le P3HT, les paramètres sont identiques que les NTC soient enrobés ou non avec du QTF8 et semblable à ceux des cellules sans NTC. Pour les NTC contrôle, l'enrobage des NTC diminue légèrement la V_{OC} et le J_{SC} . Les NTC contrôle enrobés QTF8 ont donc un rendement plus faible que les autres cellules sans NTC ou avec NTC fonctionnalisés ou contrôle sans enrobage des NTC avec le QTF8. L'enrobage avec le QTF8 des NTC favorise peut être les courts-circuits dus à la présence des NTC métalliques car les NTC mieux dispersés ont un seuil de percolation plus bas (Chapitre IV). Pour confirmer cela il faudrait réaliser une nouvelle série de cellules avec une plus grande concentration de NTC pour voir si les courts-circuits augmentent.

En conclusion, l'enrobage des NTC semblent avoir un intérêt dans l'objectif d'incorporer une plus grande concentration de NTC. Suite aux problèmes de fabrication des cellules avec le dépôt non contrôlable de l'aluminium et à la non possibilité de fabriquer de nouvelles cellules à Limoges dans le temps imparti de ma thèse, il ne m'a pas été possible de développer l'incorporation de concentration plus importante de NTC.

De manière plus générale, il apparait que l'effet des NTC sur les performances des premières séries de cellules effectuées est faible. Cela est cohérent avec les résultats de l'incorporation de faibles quantités de NTC pour les transistors (Chapitre IV). En effet, pour des concentrations inférieures à 10 % en poids de NTC triés en taille dans les transistors à base de P3HT, les NTC n'ont pas atteint le seuil de percolation. Il paraît donc improbable d'avoir une percolation des NTC à 1 % dans les cellules surtout car les NTC préparés pour les cellules sont plus petits en taille que pour les transistors. La perspective de ces premières expériences est donc d'essayer d'incorporer au moins 10 % de NTC pour commencer à voir leurs effets sur les performances des cellules.

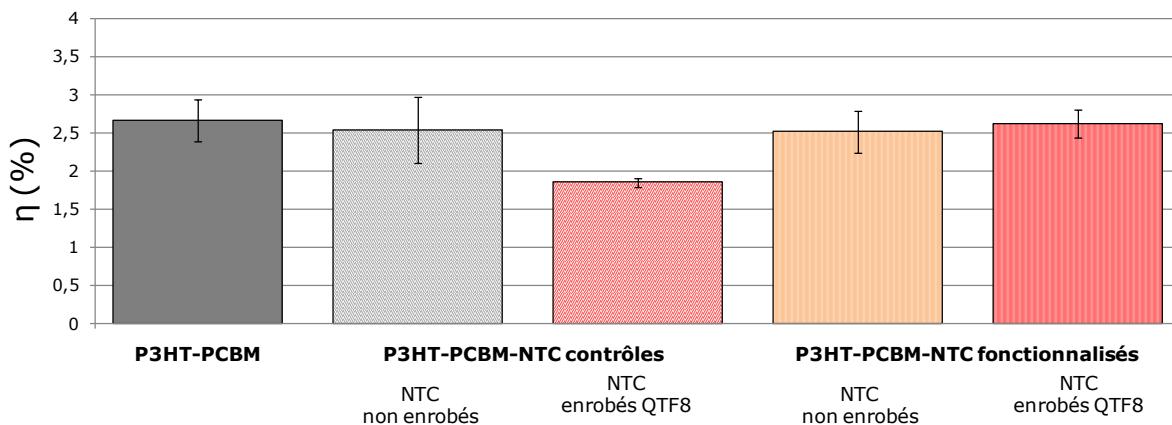


Figure V-9 : Moyenne des rendements pour des cellules solaires ITO/PEDOT:PSS/P3HT-PCBM-NTC enrobés QTF8/AI incorporant ou non des NTC à 0,05 % contrôle et fonctionnalisés à différents pourcentages enrobés ou non avec du QTF8 3,5 fois moins concentré que les NTC. La moyenne a été réalisée sur 3 à 8 cellules selon les cas.

	NTC contrôles			
	P3HT-PCBM 1/0,8 [5]	P3HT-PCBM-NTC 1/0,8/0,001 [8]	P3HT-PCBM-NTC enrobé QTF8 1/0,8/0,001/0,0003 [4]	P3HT-PCBM-NTC enrobés QTF8 mélangés dans PCBM 1/0,8/0,001/0,0003 [4]
Voc (V)	$0,59 \pm 0,00$	$0,56 \pm 0,01$	$0,54 \pm 0,00$	$0,46 \pm 0,01$
Jsc (mA,cm^{-2})	$8,63 \pm 0,70$	$7,91 \pm 0,87$	$6,50 \pm 0,05$	$7,81 \pm 0,27$
FF	$0,52 \pm 0,02$	$0,57 \pm 0,03$	$0,53 \pm 0,02$	$0,48 \pm 0,02$
n (%)	$2,66 \pm 0,27$	$2,54 \pm 0,43$	$1,85 \pm 0,06$	$1,73 \pm 0,15$

	NTC fonctionnalisés			
	P3HT-PCBM 1/0,8 [5]	P3HT-PCBM-NTC 1/0,8/0,001 [8]	P3HT-PCBM-NTC enrobé QTF8 1/0,8/0,001/0,0003 [4]	P3HT-PCBM-NTC enrobés QTF8 mélangés dans PCBM 1/0,8/0,001/0,0003 [4]
Voc (V)	$0,59 \pm 0,00$	$0,58 \pm 0,01$	$0,59 \pm 0,01$	$0,51 \pm 0,02$
Jsc (mA,cm^{-2})	$8,63 \pm 0,70$	$7,48 \pm 0,66$	$8,27 \pm 0,35$	$8,93 \pm 0,94$
FF	$0,52 \pm 0,02$	$0,58 \pm 0,02$	$0,54 \pm 0,02$	$0,49 \pm 0,02$
n (%)	$2,66 \pm 0,27$	$2,52 \pm 0,27$	$2,62 \pm 0,19$	$2,22 \pm 0,09$

Tableau V-3 : V_{oc} , J_{sc} , FF et η des cellules solaires à hétérojonction en volume ITO/PEDOT:PSS/P3HT-PCBM-NTC/AI incorporant ou non des NTC à 0,05 % contrôle et fonctionnalisés à différents pourcentages enrobés ou non avec du QTF8 3,5 fois moins concentré que les NTC. La moyenne a été réalisée sur 3 à 8 cellules selon le type de couche active.

2) Orientation des NTC dans la couche active de la cellule

Les résultats en transistors précédemment obtenus (Chapitre IV) ont montré que l'orientation électrique des NTC permet d'augmenter les performances des transistors. Une configuration qui permet de bien contrôler l'orientation des NTC a donc été cherchée pour voir si l'orientation a un effet bénéfique sur les performances des cellules. Pour cela, les travaux déjà réalisés sur l'orientation des NTC dans la couche active sont tout d'abord discutés. Ensuite, les premières cellules fabriquées puis caractérisées sont présentées. La conclusion sur les résultats de ces cellules a ensuite permis de réfléchir à la création et à la

caractérisation d'un nouveau design de cellule solaire mieux adapté à l'orientation. Pour finir, les résultats préliminaires de ces nouvelles cellules incorporant des NTC orientés sont donc présentés.

a) Orientation des NTC dans une architecture classique : les cellules solaires à hétérojonction en volume

Il existe différentes méthodes pour orienter les NTC (Chapitre I). Comme expliqué dans le chapitre précédent, pour cette thèse le choix a été d'orienter électriquement les NTC. Peu de personnes ont orienté électriquement les NTC dans la couche active de cellules solaires. Le but est de se servir des NTC comme dopant pour augmenter l'extraction des charges (ce qui revient à raccourcir la distance à parcourir pour les électrons et les trous dans la couche active). De plus, l'orientation électrique perpendiculaire aux électrodes des NTC doit aussi faciliter l'acheminement des charges aux électrodes (Figure V-10). Cependant, il faut faire attention aux courts-circuits que les NTC métalliques peuvent créer en reliant les deux électrodes entre elles. C'est pour cette raison qu'il faut à la fois avoir une couche active pas trop fine et des NTC inférieurs à 500 nm. L'équipe de B.Ratier avec qui j'ai collaboré a déjà réalisé l'orientation électrique de NTC dans une couche active P3HT-PCBM-NTC en 2010 [201]. Ils ont montré que l'orientation électrique des NTC pendant le recuit de la couche active après la fabrication permet d'augmenter le rendement de 4,12 à 4,53 (Figure V-10). Dans la continuité de ces travaux, la décision a été prise de fabriquer des cellules en orientant les NTC de la même manière.

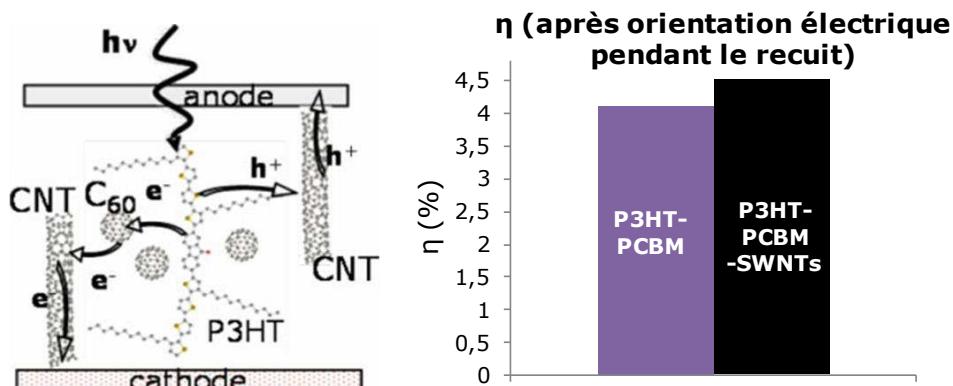


Figure V-10 : A gauche, représentation schématique d'une cellule idéale avec comme couche active P3HT-PCBM-NTC avec la représentation du chemin parcouru par les charges. A droite, rendement de cellules P3HT-PCBM avec et sans NTC après le recuit de la cellule à 100 °C pendant 10 min avec orientation électrique sinusoïdale à 10 MHz et 2 V crête à crête [201].

Deux couches actives ont été fabriquées en déposant les deux solutions suivantes avec une tournette pour contrôler l'épaisseur:

- une de 45 mg/mL composée de P3HT/PCBM/NTC contrôle (mélangés dans le P3HT) en proportion 1/0,8/0,001 en masse dans le chlorobenzène
- une de 45 mg/mL composée de P3HT/PCBM/NTC fonctionnalisés (mélangés dans le P3HT) en proportion 1/0,8/0,001 en masse dans le chlorobenzène

Les NTC utilisés sont les mêmes que précédemment (Figure V-6). Les NTC fonctionnalisés sont donc fonctionnalisés à 100 % pour les NTC métalliques et à 23 % pour les NTC semi-conducteurs. Les cellules ont été fabriquées à Limoges selon l'Annexe IV. Après la fabrication, une orientation électrique a été appliquée aux cellules pendant le recuit de 30 min à 150 °C. Sur chaque échantillon constitué de deux cellules (Figure V-5), une des cellules est orientée et l'autre non. Cela permet d'avoir une référence non orientée pour le même dépôt à la tournette de la couche active. Différentes orientations électriques ont été testées à 20 MHz, 2 V crête à crête avec et sans offset de plus ou moins 1 V. Les cellules ont été caractérisées avec une lumière incidente standardisée à 100 mW.cm⁻² sous AM 1,5. Les résultats sont que les paramètres sont identiques que la cellule soit ou non orientée (Tableau V-4 et Figure V-11). Contrairement à ce qui a été trouvé auparavant [201], il n'y a pas d'augmentation du rendement avec l'orientation des NTC. Le problème est qu'il n'existe pas de méthode de caractérisation simple à mettre en place qui permettent d'observer l'orientation des NTC dans la couche active. En effet, l'électrode est au-dessus de la couche active et du coup les méthodes de caractérisation comme l'AFM ne peuvent pas être utilisées car la couche active n'est pas accessible.

En conclusion, il n'y a pas d'effet visible sur les paramètres des cellules lié à l'orientation et l'orientation des NTC ne peut pas être vérifiée par une autre technique de caractérisation. C'est pour cette raison qu'un autre moyen d'orientation des NTC a été cherché. Il paraît important d'orienter les NTC pendant le séchage du dépôt comme cela a été fait avec succès pour les transistors. Un essai de transposition du travail effectué sur l'orientation des NTC en configuration transistor a donc été testé pour une nouvelle architecture de cellule solaire.

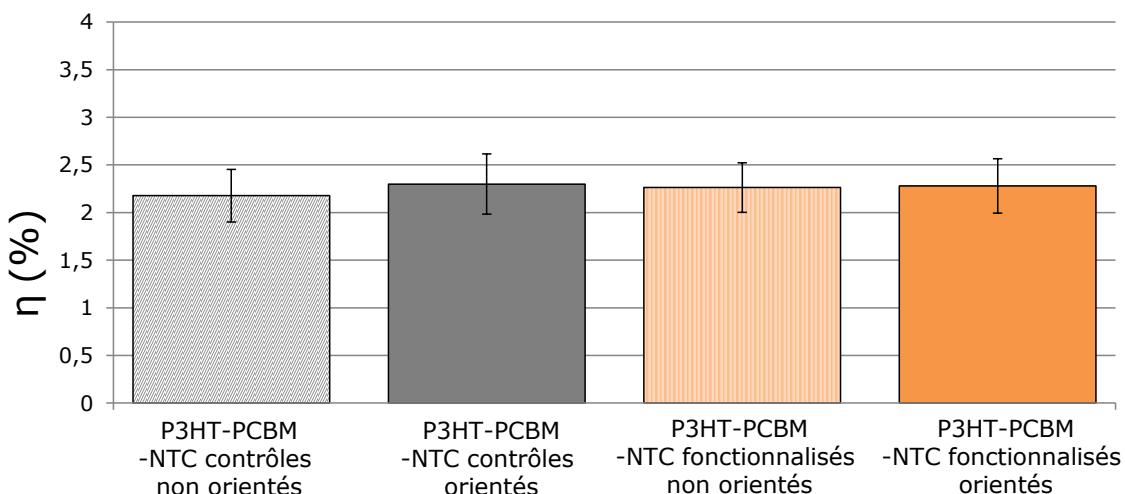


Figure V-11 : Moyenne des rendements pour des cellules solaires ITO/PEDOT:PSS/P3HT-PCBM-NTC/AI incorporant ou non des NTC orientés à 0,05 % contrôle et fonctionnalisés à différent pourcentage. La moyenne a été réalisée sur 6 à 7 cellules selon le cas.

	P3HT-PCBM-NTC contrôles non orientés 1/0,8/0,001 [6]	P3HT-PCBM-NTC contrôles orientés 1/0,8/0,001 [6]	P3HT-PCBM-NTC fonctionnalisés non orientés 1/0,8/0,001 [6]	P3HT-PCBM-NTC fonctionnalisés orientés 1/0,8/0,001 [7]
Voc (V)	0,57 ± 0,01	0,58 ± 0,02	0,59 ± 0,02	0,59 ± 0,02
Jsc (mA.cm ⁻²)	7,10 ± 0,54	7,45 ± 0,64	7,32 ± 0,40	7,38 ± 0,49
FF	0,53 ± 0,02	0,53 ± 0,02	0,53 ± 0,03	0,52 ± 0,03
n (%)	2,18 ± 0,28	2,30 ± 0,32	2,26 ± 0,26	2,28 ± 0,29

Tableau V-4 : V_{OC} , J_{SC} , FF et η des cellules solaires à hétérojonction en volume ITO/PEDOT:PSS/P3HT-PCBM-NTC/AI incorporant ou non des NTC orientés à 0,05 % contrôle et fonctionnalisés à différent pourcentage. La moyenne a été réalisée sur 6 à 7 cellules selon le cas.

b) Orientation des NTC dans une architecture originale : les cellules solaires organiques à électrodes interdigitées

Pour arriver à transposer le travail précédemment réalisé sur transistor en configuration cellule solaire, une architecture originale différente de la structure classique à hétérojonction en volume a été choisie. Pour cela, le design et la fabrication de ce nouveau type de cellule ont tout d'abord été réalisés. Au final l'architecture peut être qualifiée de cellules solaires à électrodes interdigitées (Figure V-12). Contrairement à la cellule à hétérojonction en volume, la cellule à électrodes interdigitées à non pas deux électrodes planes mais 18 fois deux électrodes linéaires séparées par 1,5 µm. La cellule ressemble donc à un transistor interdigité mais avec deux métaux différents pour l'anode et la cathode. La surface totale de la cellule est de $4,5 \cdot 10^5$ cm². Les premiers tests ont été réalisés avec l'or et le titane comme métaux. L'aluminium n'a volontairement pas été choisi car l'oxyde d'aluminium n'est pas conducteur contrairement à l'oxyde de titane. Les cellules ont été fabriquées par lithographie électronique selon le protocole de l'Annexe IV.

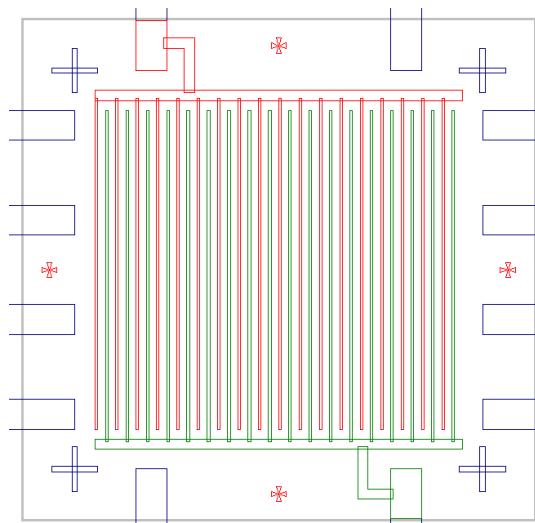


Figure V-12 : Représentation schématique de l'architecture de la cellule solaire à électrodes interdigitées avec en rouge les électrodes en or et en vert les électrodes en titane.

Dans cette série de cellules, l'incorporation de NTC a été testée en concentration plus élevée que ce qui a été fait précédemment. Un essai préliminaire avec

uniquement du P3HT et du PCBM a été réalisé pour voir si notre architecture permet ou non la réalisation d'un effet photovoltaïque. Une cellule avec 25 mg/mL de P3HT et 20 mg/mL de PCBM a donc été fabriquée puis recuite 30 min à 110 °C sous vide avant d'être caractérisée. La lumière utilisée n'est pas une lumière incidente standardisée à 100 mW.cm⁻² sous AM 1,5 mais une lampe 7 fois moins puissante (seule lampe disponible au laboratoire délivrant environ 14 mW/cm²). La V_{OC} obtenue pour la cellule est de 0,04 V ce qui est faible par rapport à ce qui était espéré. L'épaisseur mesurée par profilomètre est supérieure au μm . La supposition a été qu'une partie de la lumière incidente est perdue. Sachant qu'elle est déjà faible par rapport à la normale des films moins épais d'environ 100 nm ont été testés en changeant la concentration du P3HT et du PCBM. La V_{OC} passe de 0,04 V à 0,23 V ce qui fait un gain très fort et prouve l'importance de la hauteur du dépôt dans notre architecture.

Les conditions choisies pour la fabrication des cellules sont donc les mêmes que pour la fabrication des transistors à savoir un dépôt de 0,1 μL de solution dans le chlorobenzène. Le but est de voir l'effet de l'augmentation de la proportion de NTC non orientés et orientés sur le rendement des cellules. La fabrication des cellules solaires à électrodes interdigitées est longue et permet d'avoir qu'une série de six cellules à la fois. Le choix est donc fait de comparer uniquement des cellules sans NTC qui serviront de contrôle à des cellules avec des NTC fonctionnalisés. Les solutions sans NTC de 1,8 mg/mL sont composées de P3HT/PCBM en proportion 1/0,8 en masse. Les solutions avec NTC de 1,82 à 1,98 mg/mL sont composées de P3HT/PCBM/NTC fonctionnalisés en proportion 1/0,8/0,001 à 0,1. Les NTC fonctionnalisés utilisés sont les même que ceux qui ont servi pour trouver le seuil de percolation des transistors P3HT-NTC (Chapitre IV). Les NTC sont donc fonctionnalisés à 94 % pour les métalliques et 18 % pour les semi-conducteurs.

Après la préparation des solutions de P3HT-PCBM avec et sans NTC, 0,1 μL de la solution est déposé avec une micropipette sur les électrodes interdigitées à une température d'environ 25 °C. Après l'évaporation du chlorobenzène, la cellule est caractérisée sous vide puis après un recuit de 30 min à 110 °C sous vide avec une lampe délivrant 14 mW/cm². Tout d'abord comme attendu le recuit permet d'augmenter par environ deux les performances des cellules quelle que soit la couche active (Tableau V-5 et Tableau V-6). En effet, le recuit permet comme pour les cellules solaires à hétérojonction en volume d'aligner les chaînes de polymères et de séparer de façon optimale les composés donneurs et accepteurs.

Les performances des cellules avec différentes concentrations de NTC sont répertoriées dans le Tableau V-5. La V_{OC} est représentative de l'effet observé pour l'incorporation des NTC fonctionnalisés (Figure V-13). En effet, pour une même solution l'écart sur la V_{OC} est importante : environ 0,06 V pour une solution sans NTC et 0,15 V pour une solution avec 1 % de NTC fonctionnalisés. Cela implique que la reproduction des cellules est compliquée car le processus de dépôt est manuel et le séchage de la goutte déposée est mal contrôlé.

Cependant, il apparaît clairement que la V_{OC} maximale est pour une concentration de NTC comprise entre 0 et 1 % car pour 10 % la V_{OC} est presque nulle. Le fait d'incorporer une concentration au maximum de 1 % semble cohérent car la taille des NTC est grande (en moyenne 1,5 µm) en comparaison à la distance entre les électrodes qui est aussi de 1,5 µm. De plus, dépasser 1 % de NTC implique une plus grande possibilité de connecter les électrodes entre elles malgré la fonctionnalisation des NTC à cause de la possibilité plus grande d'avoir des fagots avec des NTC non triés en longueur.

Pour résumer pour une cellule solaire à électrodes interdigitées ayant une distance de 1,5 µm entre les électrodes l'incorporation de NTC est bénéfique pour une incorporation maximale de 1 % de NTC fonctionnalisés. Cependant pour savoir si l'incorporation de NTC est bénéfique par rapport aux cellules sans NTC, il faudrait reproduire et contrôler l'épaisseur de la couche active. Pour cela, d'autres techniques de dépôt peuvent être envisagées comme par exemple une adaptation du spray.

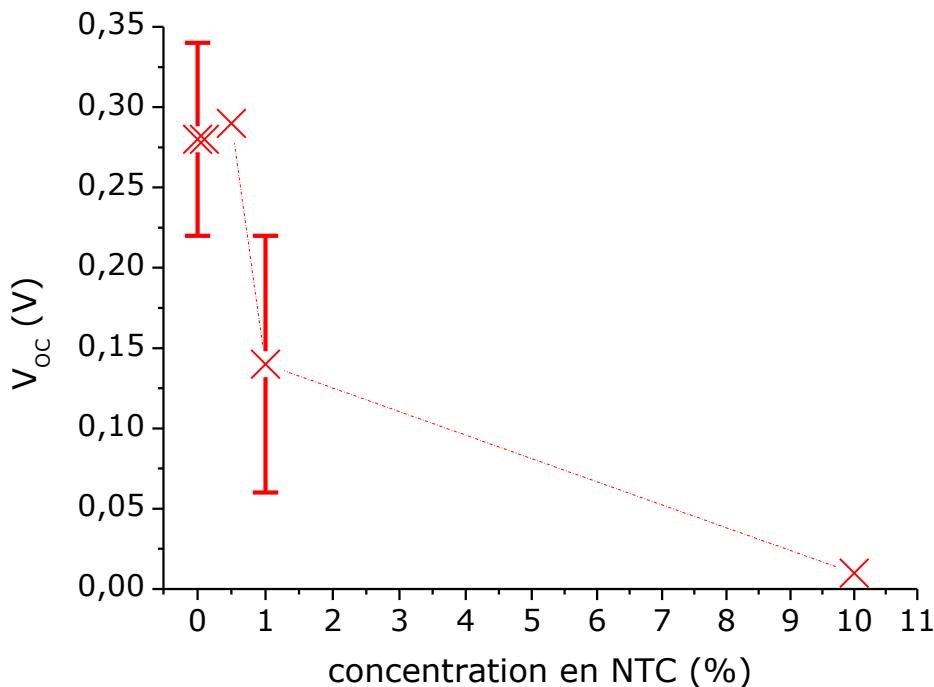


Figure V-13 : Evolution de la V_{OC} (en V) en fonction de la concentration de NTC (en %) incorporés dans une cellule P3HT-PCBM-NTC après un recuit de 30 min à 110 °C.

concentration en NTC (%)	V_{OC} (V)		$-I_{SC}$ (A)		FF		rendement (%)	
	non recuit	recuit	non recuit	recuit	non recuit	recuit	non recuit	recuit
0 (moyenne)	$0,14 \pm 0,11$	$0,28 \pm 0,06$	$(2,28 \pm 2,04)10^{-9}$	$(4,89 \pm 0,53)10^{-9}$	$0,24 \pm 0,04$	$0,27 \pm 0,05$	$0,021 \pm 0,027$	$0,062 \pm 0,019$
0,1	0,14	0,28	$-9,75E-10$	$-8,69E-10$	0,26	0,28	0,006	0,011
0,5	0,14	0,29	$-7,10E-10$	$-6,66E-10$	0,27	0,29	0,005	0,01
1 (moyenne)	$0,08 \pm 0,08$	$0,13 \pm 0,15$	$(2,45 \pm 0,06)10^{-9}$	$(4,14 \pm 1,32)10^{-9}$	$0,31 \pm 0,04$	$0,31 \pm 0,02$	$0,010 \pm 0,009$	$0,023 \pm 0,025$
10	0,01	0,01	$-2,76E-09$	$-3,40E-09$	0,22	0,27	0,001	0,001

Tableau V-5 : Paramètres des cellules P3HT-PCBM-NTC pour différentes concentrations de NTC avant et après recuit de 30 min à 110 °C. Les moyennes sont faites sur deux cellules.

Malgré les difficultés liées à la reproduction des mesures avec cette configuration, le dernier test effectué a été de voir si l'orientation électrique des

NTC se confirme avec cette configuration. Pour cela, la même méthode d'orientation qu'avec les transistors a été testée c'est-à-dire une fréquence de 500 kHz et une tension de 5 V pendant 10 s au moment du séchage du chlorobenzène. La comparaison a été réalisée entre deux cellules sans NTC et une cellule avec 0,1 % de NTC fonctionnalisés et orientés. Comme précédemment après la fabrication des cellules, elles sont caractérisées sous vide puis après un recuit de 30 min à 110 °C sous vide. Le recuit a les mêmes effets que pour les cellules non orientées à savoir une augmentation des performances due aux mêmes raisons que précédemment. Le point important est que la V_{OC} de la cellule avec 0,1 % de NTC orientés est environ 6 fois moins grande que la V_{OC} de la cellule sans NTC et de la cellule avec 0,1 % de NTC mais non orientés. Cette forte diminution de la V_{OC} est caractéristique de la présence de courts-circuits et de recombinaison de charge due à la présence des NTC métalliques qui n'ont pas été fonctionnalisés. Sachant que cette diminution n'est pas présente pour une même concentration de 0,1 % de NTC non orientés, il paraît évident que l'orientation des NTC a un effet très fort. Il reste maintenant à maîtriser cette orientation.

En conclusion, pour que l'orientation des NTC soit efficace pour cette configuration de cellules, il y a trois points qui peuvent être améliorés. Le premier est d'optimiser les paramètres d'orientation car ils agglomèrent peut-être trop de NTC entre les électrodes. Le deuxième point et sans doute le plus important est d'augmenter l'écart entre les électrodes qui est trop faible actuellement par rapport à la taille de NTC introduits. Enfin le dernier point serait de trier en taille les NTC ce qui est plus simple que pour les cellules à hétérojonction en volume car la quantité de couche active nécessaire est environ 25 fois plus faible.

concentration en NTC (%)	V_{OC} (V)		$-I_{SC}$ (A)		FF		rendement (%)	
	non recuit	recuit	non recuit	recuit	non recuit	recuit	non recuit	recuit
0 (moyenne)	$0,16 \pm 0,04$	$0,25 \pm 0,00$	$(1,23 \pm 0,16)10^{-9}$	$(1,86 \pm 0,16)10^{-9}$	$0,27 \pm 0,01$	$0,30 \pm 0,01$	$0,006 \pm 0,006$	$0,024 \pm 0,001$
0,1 (orienté)	0	0,04	$-1,80E-13$	$-1,19E-09$	-	0,23	-	0,002
0,1 (non orienté)	0,14	0,28	$-9,75E-10$	$-8,69E-10$	0,26	0,28	0,006	0,011

Tableau V-6 : Paramètres des cellules P3HT-PCBM-NTC orientés électriquement pour différentes concentrations de NTC avant et après recuit de 30 min à 110 °C. Les moyennes sont faites sur deux cellules.

3) Conclusion

La fabrication de cellules solaires à hétérojonction en volume a été réalisée avec les NTC soient comme matériau accepteur soit comme dopant. L'effet de l'incorporation des NTC a été difficilement observable en grande partie à cause de la trop faible incorporation des NTC en comparaison aux autres matériaux de la couche active. La perspective pour l'utilisation des NTC dans les cellules à hétérojonction en volume est de commencer par étudier la dispersion des NTC en grande concentration dans le polymère. Ensuite, pour arriver à l'orientation des NTC, le passage à une autre configuration que la cellule à hétérojonction en

volume est primordial. Cela doit permettre de s'affranchir de difficultés liées à l'orientation elle-même et à la caractérisation après orientation.

Les premiers tests effectués sur une nouvelle architecture de cellule plus favorable à l'orientation a permis de montrer qu'il est bien possible d'orienter les NTC. Par contre un travail d'optimisation doit encore être réalisé afin d'obtenir des rendements plus compétitifs.

Conclusion générale et perspectives

