

SOMMAIRE

Introduction.....	9
I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	13
I-A. Historique	15
I-B. Différents types de cellules photovoltaïques organiques	16
I-B.1 Cellules à colorant sensibilisant ou de Grätzel	17
I-B.2 Cellules « hybrides ».....	18
I-B.3 Cellules « organiques ».....	19
I-C. Architectures des cellules simples.....	21
I-D. Caractéristiques photovoltaïques d'une cellule OPV	24
I-D.1 Mécanismes de conversion photovoltaïque	24
I-D.2 Tension à circuit ouvert V_{co}	25
I-D.3 Courant de court-circuit J_{cc}	25
I-D.4 Facteur de forme FF	26
I-E. Limitations et rendements actuels.....	27
I-F. Architectures multijonctions et tandem	29
I-F.1 Couche de recombinaison	31
I-F.2 Comportement électrique.....	32
I-F.3 Homo-tandem	34
I-F.4 Hétéro-tandem	36
I-G. Simulation optique	39
I-H. Stabilité.....	40
I-H.1 Photo-dégradation	41
I-H.2 Métastabilité de la couche active.....	42
I-H.3 Oxygène et eau	43
I-H.4 Architectures de la cellule	44
I-H.5 Stabilité des cellules tandem.....	45
II. METHODES EXPERIMENTALES.....	47
II-A. Conception des cellules solaires organiques.....	49
II-A.1 Préparation des substrats.....	49
II-A.2 Préparation des solutions.....	49
II-A.3 Techniques de dépôts	52
II-B. Performances photovoltaïques	54
II-B.1 Simulateur solaire.....	55
II-B.2 Conditions de vieillissement.....	57
II-C. Profilomètre	58
II-D. Ellipsométrie.....	58

II-E.	Travaux de sortie	59
II-F.	UV-visible.....	60
II-G.	Simulation optique	60
II-H.	Longueur de diffusion des porteurs de charge minoritaire	61
II-I.	Réponses spectrales	64
II-J.	Spectroscopie d'impédance	66
II-J.1	Mesures directes	67
II-J.2	Mesures simulées.....	68
III.	PERFORMANCES.....	73
III-A.	Sélection des matériaux	75
III-B.	Optimisation des cellules simples	76
III-B.1	Cellules simples à base de HBG1	76
III-B.2	Cellules simples à base de HBG2	79
III-B.3	Cellules simples à base de LBG1.....	86
III-B.4	Cellules simples à base de LBG2	96
III-B.5	Conclusion	98
III-C.	Intégration en cellules tandem	99
III-C.1	Simulation optique	100
III-C.2	Fabrication des architectures tandem	106
III-D.	Conclusion	112
IV.	VIEILLISSEMENT ET STABILITE	113
IV-A.	Problématique du vieillissement des cellules tandem	115
IV-B.	Suivi des propriétés électroniques et optiques des matériaux d'interface	117
IV-B.1	Suivi des travaux de sortie.....	117
IV-B.2	Suivi des spectres d'absorption UV Visible.....	118
IV-C.	Etude du vieillissement des cellules simple jonction	121
IV-C.1	Cellules simples HBG1:PC ₆₁ BM	121
IV-C.2	Cellules simple HBG2:IC ₆₀ BA.....	IV.131
IV-C.3	Cellules simples LBG1:PC ₇₁ BM.....	IV.137
IV-D.	Etude du vieillissement des cellules double jonction.....	IV.145
IV-D.1	Tandem HBG1:PC ₆₁ BM/LBG1:PC ₇₁ BM	IV.146
IV-D.2	Tandem HBG2:IC ₆₀ BA/LBG1:PC ₇₁ BM	IV.156
IV-D.3	Comparatifs	IV.162
IV-D.4	Conclusion	IV.163
	Conclusion générale	IV.165
	Annexes	IV.169
	Références bibliographiques	IV.177

Introduction

Depuis la révolution industrielle, l'énergie occupe une place centrale dans l'économie mondiale. Suite aux chocs pétroliers de 1973 et de 1979, et avec la découverte du phénomène du réchauffement climatique, les décideurs privés et publics ont pris conscience de la nécessité d'adopter de nouveaux mixes énergétiques décarbonés.

Plusieurs facteurs sont responsables de cette prise de conscience :

- L'épuisement des ressources matérielles et plus particulièrement des énergies fossiles
- L'impact sur l'environnement résultant principalement de l'émission de gaz à effet de serre
- Les problèmes géopolitiques qu'induit l'inégale répartition des ressources sur la planète
- La combinaison de ces phénomènes pouvant faire grandement augmenter le prix de l'énergie

Sur le plan politique, l'adoption de la Convention-cadre des Nations Unies sur les changements climatiques (CCNUCC) en 1992 permet la mise en place d'un processus international d'engagement intergouvernemental dans la lutte contre le changement climatique. Celui-ci aboutit à un momentum en décembre 2015 lors de la COP21, avec la signature d'un nouvel accord international ambitieux [1]. Dans ce contexte, les énergies renouvelables (EnR) ont un rôle central à jouer. Elles font désormais figure de solutions de substitution sérieuses face au pétrole, charbon, et énergies conventionnelles majoritairement utilisées aujourd'hui. Les EnR permettent ainsi à la fois de limiter l'impact de notre consommation énergétique sur l'environnement, tout en assurant une indépendance énergétique fondée sur des sources renouvelables. Plusieurs pays mettent en œuvre des mesures soutenant une transition énergétique fondée sur l'intégration croissante des énergies renouvelables et la réduction de la consommation énergétique. L'Allemagne adopte ainsi une politique historique de soutien aux EnR qui lui permet aujourd'hui d'atteindre un mix énergétique fondé à près de 30 % sur une production électrique d'origine renouvelable, avec des perspectives atteignant les 50 % en 2030 et 80 % en 2050 [2]. La France a récemment donné un signal fort en adoptant le 17 août 2015 la loi relative à la transition énergétique pour la croissance verte (TECV) [3], qui a été rapidement suivie des premiers décrets d'application.

Dans ce cadre, le travail de recherche et de développement effectué sur les technologies renouvelables joue un rôle essentiel dans la promotion de nouveaux systèmes énergétiques. Dans le domaine de l'énergie solaire, les améliorations des performances et des rendements des cellules, associées à des gains de coûts, ont permis à la technologie photovoltaïque de se positionner comme une solution majeure. Sur le marché du photovoltaïque, ce sont aujourd'hui les technologies à base de silicium qui dominent le marché, représentant près de 80 % des parts de ce dernier.

Malgré les avancées considérables de ces dernières années, le silicium demande encore de grandes quantités d'énergie pour sa fabrication, notamment pour la purification du matériau, représentant une énergie grise pouvant être amortie en 4 ans dans les meilleures conditions. Bien que cette dette énergétique est en passe d'être réduite, d'autres technologies au stade de pré-commercialisation, comme le photovoltaïque organique (OPV), proposent des temps de retour énergétique de l'ordre du mois grâce à l'utilisation de techniques de fabrication par voie liquide, à basse température et ne nécessitant pas de matériaux de haute pureté. Outre un investissement initial plus faible que pour une technologie silicium, l'OPV présente également des caractéristiques intéressantes comme la flexibilité, la légèreté, la personnalisation en couleurs et en forme des modules ou encore la translucidité. Cependant, les rendements et les durées de vie atteints aujourd'hui ne permettent pas à cette technologie de concurrencer le silicium, mais elle pourrait se positionner sur des marchés pour lesquels ce dernier n'est pas adapté, comme les technologies nomades ou encore l'intégration dans le bâtiment.

Avant d'assurer sa commercialisation, un travail d'amélioration des performances et de la durée de vie des dispositifs reste encore à accomplir. Sachant que les rendements sont actuellement limités par la faible gamme d'absorption des matériaux organiques utilisés, l'une des voies d'amélioration serait l'utilisation d'architectures dites tandem avec des matériaux aux propriétés optiques complémentaires. Cette combinaison de matériaux permettrait d'étendre le domaine de fonctionnement des dispositifs et donc d'augmenter les rendements. Cependant, et malgré l'importance que représente ce second critère, très peu d'études sont faites actuellement sur la stabilité dans le temps de ces architectures.

L'objectif de cette thèse sera donc l'amélioration des performances à travers l'utilisation d'une architecture tandem, mais également l'étude de la dégradation et de la durée de vie de ces dispositifs à travers une analyse systémique se basant sur l'évolution des propriétés optiques (UV-Visible), optoélectroniques (EQE et mesures $J(V)$) et électroniques (spectroscopie d'impédance et travaux de sortie) des matériaux seuls et des dispositifs photovoltaïques à simple et à double jonction.

Dans ce manuscrit, la première partie comprend une étude bibliographique des technologies photovoltaïques organiques couvrant le fonctionnement de cette technologie et les concepts d'architectures en cellules simples et tandem. La deuxième partie aborde les conditions expérimentales et la présentation des appareils de caractérisation employés. La troisième partie traite de l'amélioration des dispositifs à travers la modification des paramètres influençant les rendements en cellule simple puis l'intégration de celles-ci dans des architectures tandem à l'aide d'un outil de simulation optique. Et enfin, la dernière partie traitera de la stabilité de ces systèmes

sous des conditions d'illumination standard AM1.5G 1000 W/m², sous atmosphère inerte et à température ambiante.

Rapport-Gratuit.com

I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I-A. Historique

C'est à Alexandre Edmond BECQUEREL que nous devons la découverte et la première publication de l'effet photovoltaïque en 1839 [4]. Pour être exact, il s'agissait en réalité de la première description d'un phénomène de photoélectricité qui fut alors identifié. Il observa des signaux électriques sous l'effet d'un rayonnement lumineux entre deux électrodes de platine plongées dans une solution acide électrolytique et séparées toutes deux par une membrane. Il exposa ces dispositifs à différentes longueurs d'ondes et obtint les meilleurs résultats avec « de la lumière bleue et violette » et notamment avec des électrodes recouvertes de matériaux photosensibles tels que du chlorure d'argent ou du bromure d'argent. Il n'exploita toutefois pas cette découverte pour fabriquer des cellules photovoltaïques.

Ce sera seulement en 1954 et après de nombreux travaux, notamment sur le sélénium par W.G. Adams and R.E. Day et sur l'explication de l'effet photovoltaïque par A. Einstein [5], que la première cellule solaire à base de silicium à jonction p-n sera réalisée dans les laboratoires BELL par trois chercheurs américains, D. Chaplin, C. Fuller et G. Pearson, affichant un rendement remarquable de 6 % [6]. A partir de cette prouesse, un engouement incroyable s'est fait ressentir pour l'énergie solaire photovoltaïque. En 1960, l'armée utilise cette technologie dans le domaine de l'aérospatial et atteint un rendement de 14 % suivi, très peu de temps après, de la commercialisation de cette technologie sur le marché grand public. En 1982, la première centrale photovoltaïque fut construite aux Etats-Unis. A partir des années 80, les chercheurs s'intéressent également à des matériaux inorganiques autres que le silicium, et les rendements ne cessèrent de s'améliorer pour atteindre aujourd'hui un record maximal de 46 % [7] de conversion.

C'est suite aux travaux de A. Heeger, A. G. MacDiarmid et de H. Shirakawa [8] (tous trois Prix Nobel de Chimie en 2000) sur les polymères conducteurs que les chercheurs se sont orientés vers la création de cellules solaires à base de matériaux organiques. Jusque-là, ces matériaux étaient réputés comme étant exclusivement isolants et donc non aptes à servir de convertisseur photovoltaïque. Ces trois chercheurs mirent en lumière qu'une conduction électrique était possible grâce à la délocalisation des électrons des orbitales π des molécules π -conjuguées (Figure n° I-1). La découverte de ces propriétés a permis le rapprochement des deux technologies ayant connu la plus grande expansion au XIXe siècle, à savoir le plastique et la micro-électronique.

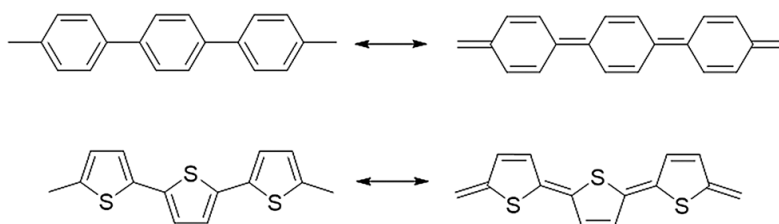


Figure n° I-1 : Forme aromatique (à gauche) et de résonnance (à droite) d'un polymère π -conjugué

La première application de cette nouvelle classe de matériau dans le domaine du photovoltaïque date de 1978. Ghosh et *al.* [9] utilisa pour la première fois de la mérocyanine, qu'il intercala entre deux électrodes possédant des travaux de sortie différents, en l'occurrence de l'argent et de l'aluminium, et obtint des rendements de conversion photons-électrons de l'ordre de 0,7 %. Malheureusement, cette découverte connut peu de suite et c'est seulement à partir de 1985, suite aux travaux de Tang [10], que la communauté scientifique commence à s'intéresser à la technologie OPV. Tang fabriqua une cellule dans laquelle il déposa une bicouche de matériaux actifs possédant des affinités électroniques différentes afin de faciliter la dissociation des excitons. Il utilisa un matériau de type p, de la phtalocyanine de cuivre, et un matériau de type n, un dérivé de pérylène-diimide, tous deux déposés par évaporation thermique entre une électrode d'argent et une électrode d'oxyde d'indium et d'étain. Le rendement obtenu était alors de 1 % avec un facteur de forme proche des 65 %. Dans les années 90, de nombreux travaux sont effectués sur cette technologie. Yoshino et *al.* rapportèrent une amélioration de la photoconductivité lorsque du polythiophène était mélangé avec une molécule de fullerène C_{60} . Heeger et Sariciftci et *al.* découvrirent les phénomènes mis en jeu dans ces dispositifs et décrivirent le mécanisme de transfert d'électrons entre une molécule de fullerène et un polymère conjugué. Heeger démontra par la suite qu'un transfert ultrarapide photo-induit avait lieu entre un polymère conjugué vers une molécule de fullerène. Cette dernière découverte conforta l'utilisation d'une molécule de C_{60} avec un polymère π -conjugué pour la génération de courant électrique. Ce sont ces travaux qui orientèrent l'évolution du photovoltaïque organique (OPV), notamment pour la fabrication par voie liquide. Depuis, la gamme de polymères π -conjugués donneurs s'est grandement élargie. L'utilisation de molécules acceptrices dérivées du C_{60} , tel que du [6,6]-phényl- C_{61} -butanoate de méthyle (ou PC₆₁BM), plus adaptées pour une utilisation en voie liquide, est devenue la plus répandue dans le domaine.

I-B. Différents types de cellules photovoltaïques organiques

L'OPV fait partie du photovoltaïque dit de 3^{ème} génération. Plus léger, plus fin, translucide et utilisant des procédés de fabrication moins coûteux, l'objectif se veut de diminuer encore le coût du watt d'électricité par rapport à celui des 1^{ère} et 2^{ème} générations de dispositifs photovoltaïques [11].

Pour cela, de nombreuses voies sont étudiées : fabrication de cellules en couches minces, utilisation de nanotechnologies, fabrication des dispositifs par voie liquide, utilisation de matériaux organiques, etc. Afin de situer le photovoltaïque organique, avec ses avantages et ses inconvénients, par rapport aux différentes technologies du secteur, il sera fait ici un rapide descriptif des technologies les plus prometteuses employant des matériaux organiques ou hybrides.

I-B.1 Cellules à colorant sensibilisant ou de Grätzel

Ce type de dispositif est inspiré du processus de photosynthèse. Cette technologie a été pour la première fois publiée par Brian O'Regan et Michael Grätzel en 1991 [12]. Elle utilise un film mésoporeux d'un semi-conducteur à haute bande interdite, tel que du TiO_2 ou encore du ZnO , sur lequel viennent s'adsorber des molécules photosensibles ; l'ensemble baigne dans une solution électrolytique composée d'un couple redox à base de cobalt [13] pour les dispositifs les plus performants ou à base de diiode [14], [15] pour les plus communs.

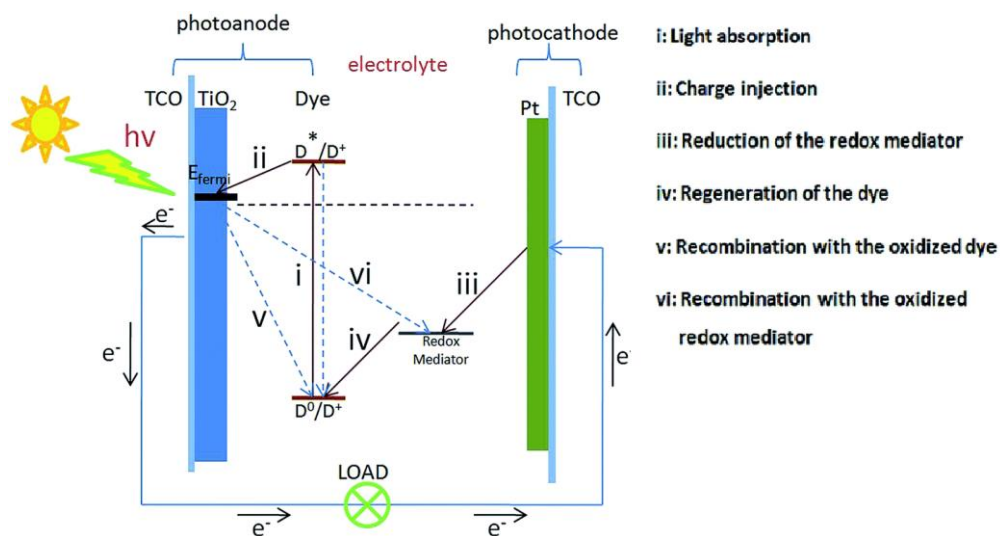


Figure n° I-2 : Schéma de fonctionnement d'une cellule solaire à colorant sensibilisant ou cellule de Grätzel [16]

Le mécanisme relativement simple est schématisé en Figure n° I-2 : un photon va être absorbé par la molécule de colorant et va faire passer un électron de son état fondamental à un état excité (i). Par relaxation, cet électron va être injecté dans le semi-conducteur (ii), laissant ainsi la molécule dans un état oxydé, et va migrer jusqu'à l'électrode de TCO. Cet électron va alors circuler dans le circuit électrique externe pour se retrouver à la contre-électrode et ainsi réduire, à l'aide d'un catalyseur, l'oxydant du couple redox présent dans le liquide électrolytique (iii). L'espèce réduite va alors migrer dans la solution pour, à son tour, réduire la molécule de colorant précédemment oxydée (iv) et restaurer le système à son état initial.

Cette technologie est intéressante car elle permet d'atteindre des rendements proches des 13 % [13]. La fabrication de cellules flexibles, légères, translucides et colorées est possible et les rendements en faible illumination sont bons. Cependant, elle présente encore des faiblesses notamment dans sa durée de vie. Ces dispositifs sont sensibles aux températures extrêmes, dû, entre autre, à l'utilisation d'un électrolyte liquide induisant des problèmes d'évaporation à haute température ou de solidification à basse température. De même, l'utilisation d'une solution liquide peut poser des problèmes quant à la désorption des colorants sur le semi-conducteur [17]. Des alternatives telles que l'utilisation d'un gel électrolytique à base de liquide ionique [18] ou de matériaux transporteurs de trous, tel que du Spiro-OMETAD [19], permettent de parer à ces problèmes mais en affichant des rendements moins élevés.

I-B.2 Cellules « hybrides »

Ces dispositifs combinent les avantages des matériaux inorganiques (la stabilité) et organiques (flexibilité, degré de pureté exigé des matériaux moindre). De nombreuses combinaisons et concepts ont été étudiés mais parmi les plus populaires et les plus remarquables du moment, nous pouvons citer les cellules solaires à base de pérovskites.

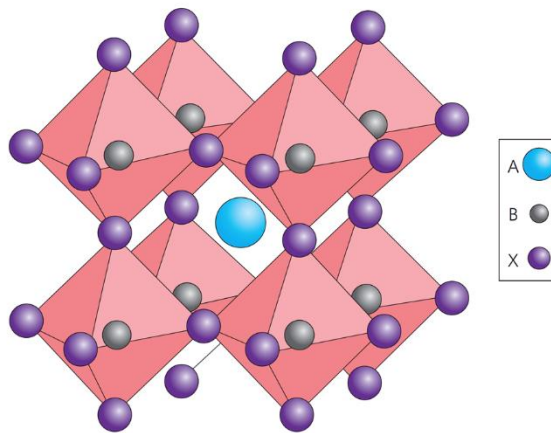


Figure n° I-3 : Structure cristallographique de la pérovskite ABX_3 [20]

Les cellules pérovskites, du nom du minéralogiste Lev Alexeïevitch Perovski, présentent une couche active dont la structure cristalline est semblable à celle du $CaTiO_3$, s'écrivant sous la forme ABX_3 où A et B sont respectivement des cations dodécacoordonnés et octocoordonnés, et X est un anion le plus généralement divalent (Figure n° I-3). Les cellules pérovskites les plus performantes sont actuellement constituées d'ions organiques, comme $CH_3NH_3^+$ ou $NH=CHNH_3^+$, d'ions Pb^{2+} et d'ions halogénures comme I^- ou encore Br^- [20].

Les propriétés optiques et électroniques de cette classe de matériaux sont très intéressantes. Ils possèdent des spectres d'absorption larges, couvrant la gamme de 300 nm à 850 nm, une

longueur de diffusion supérieure à 1 μm [21], une durée de vie des porteurs de charges élevée [22] et une efficacité quantique interne proche des 100 % [23], [24]. Grâce à ces caractéristiques, ces dispositifs présentent aujourd'hui des rendements record de 22,1 % certifiés [25]. Suite à leur première utilisation en 2006 en tant que générateur photovoltaïque, nous avons également constaté la plus grande progression de rendement de l'histoire du photovoltaïque avec une augmentation de 20 points en dix ans.

En plus de ces remarquables rendements, les cellules pérovskites peuvent également être fabriquées par voie liquide, à faible température ($<150^\circ\text{C}$) [22] et à faibles coûts. L'architecture actuellement la plus performante est proche de celle des dispositifs OPV, détaillée en section I-C, mais ce matériau peut également se permettre de ne pas faire appel aux couches d'interfaces nécessaires à l'OPV [19]–[21], [22], [23], [24], simplifiant encore leur fabrication. L'utilisation de substrat flexible est également possible, avec des rendements atteints de 15,7 % pour des dispositifs souples. Cependant, des phénomènes d'hystérèse et des difficultés de mesure sont observés, dont les origines sont encore en étude. La durée de vie est également un pan de cette technologie sur laquelle nous avons peu de recul. Les premiers dispositifs affichaient des durées de vie limitées à quelques heures alors que certains fabricants avancent jusqu'à 5 ans de durée de vie [32].

I-B.3 Cellules « organiques »

C'est cette technologie qui fera l'objet de ce travail de thèse. L'utilisation de l'organique permet de fabriquer des cellules et des modules souples, légers, translucides et colorés pouvant se positionner sur des marchés où le photovoltaïque conventionnel n'est pas adapté, comme les technologies nomades d'intérieur ou l'intégration au bâtiment (Figure n° I-4).



Figure n° I-4: Intégration de modules OPV au bâtiment - Crédits : Heliatek GmbH

Les matériaux utilisés ici sont issus de la pétrochimie et sont constitués d'une chaîne principale de carbones plus ou moins longue. Concernant les matériaux donneurs, il existe deux catégories définies suivant la masse moléculaire des espèces, molécules si celle-ci est inférieure à 1000 daltons et polymères si elle est supérieure à 1000 daltons. Chacune de ces deux familles présente des avantages et des inconvénients supplémentaires à ceux précédemment cités.

a) Molécules

Cette famille de matériaux donneurs est historiquement la première à avoir été exploitée pour l'OPV. Elle présente de nombreux avantages comme sa synthèse plus reproductible et sa purification plus aisée en comparaison à la deuxième catégorie de matériaux que nous verrons par la suite, à savoir les polymères. Ces matériaux possèdent également des coefficients d'absorption plus élevés, autorisant le dépôt en couches plus fines. Cependant, cette classe de matériaux impose des conditions de dépôt onéreuses, sous vide secondaire pour la plupart des cas. Cette condition rend la fabrication massive de ces dispositifs plus difficile. La mise sous vide d'une machine au déroulé est un réel défi technologique et économique. L'entreprise Heliatek, basée à Dresde en Allemagne, a fait le pari de cette classe de matériaux. Pari gagnant pour le moment car c'est elle qui détient actuellement le record du monde de rendement avec 13,2 % certifié en format cellule, une efficacité de 7 à 8 % pour les modules et une durée de vie estimée à 25 ans.

Des recherches s'orientent toutefois vers l'amélioration de la solubilité de ces molécules à travers l'ajout de chaînes alkyles externes. Cette meilleure solubilité permettrait, à terme, d'exploiter pleinement la fabrication de ces dispositifs par voie liquide, économiquement plus viable, tout en conservant le niveau de reproductibilité et de purification caractéristique des molécules. Cependant, ces molécules solubles sont encore peu nombreuses et les études sur leur stabilité restent rares. Toutefois, cette nouvelle classe de matériau semble très prometteuse [33]–[35] car elle affiche actuellement des rendements proches des 8 % en laboratoire.

b) Polymères

Un polymère est un matériau constitué d'un seul (homopolymères) ou de plusieurs (copolymères) motifs de base liés les uns aux autres, formant une longue chaîne polymérique. Ces matériaux, présentant des masses moléculaires importantes, sont plus facilement solubles que les molécules, permettant donc d'exploiter le dépôt par voie liquide.

La communauté scientifique s'est naturellement orientée, au fil de l'avancement des recherches, vers cette voie : moins onéreuse, plus pratique et plus modulable, elle permet de fabriquer des cellules personnalisées tant au niveau de la couleur que de la forme et de la taille avec un investissement initial plus faible. Cependant, le revers de la médaille se situe au niveau de la compatibilité des solvants ; le dépôt d'une couche ne doit pas détériorer la couche inférieure.

De plus, la synthèse des polymères est plus complexe et moins contrôlée. Ces matériaux utilisent des motifs chimiques donneurs et attracteurs alternés [36] afin d'obtenir les propriétés

électroniques et optiques désirées. L'arrangement de ces motifs est difficile à maîtriser tout comme la longueur de la chaîne polymérique, ainsi que leur purification.

Cependant, cette voie est économiquement plus prometteuse et intéressante. Le LMPO s'est donc spécialisé dans ce domaine et c'est cette catégorie de matériaux qui sera utilisée lors de ce travail de thèse.

I-C. Architectures des cellules simples

Comme toutes les technologies, l'OPV a connu des évolutions dans ses concepts au fur et à mesure de la découverte de ses limitations. Nous pouvons distinguer trois grandes évolutions au niveau de l'architecture de la couche active, présentées ci-après, qui ont permis d'augmenter les performances des dispositifs.

a) Cellules monocouches de type Schottky

Les cellules monocouches de type Schottky furent parmi les premiers dispositifs OPV étudiés. Il s'agit de matériaux actifs, principalement de type n, comme du C₆₀ ou des phthalocyanines, mais également de type p, tel que des polythiophènes ou des polyacétylènes, intercalés entre deux électrodes ayant des travaux de sortie différents. Les phénomènes de dissociation des excitons ont lieu, dans cette configuration, aux interfaces Métal/Couche active. Ces dispositifs marquent le début de la recherche sur le photovoltaïque organique mais affichent des rendements faibles, inférieurs à 1 %.

b) Cellules à hétérojonction planaire

Comme indiqué en introduction, le premier dispositif OPV affichant des résultats relativement remarquables pour l'époque fut celui de Tang publié en 1986 [10] dont un schéma est reporté en Figure n° I-5. Il s'agissait d'une superposition de deux matériaux ayant des affinités électroniques différentes afin de faciliter la dissociation des excitons.

Effectivement, et contrairement aux matériaux inorganiques, les excitons formés dans les matériaux organiques sont, dû à leur faible constante diélectrique ($\epsilon_r = 2 - 4$), de type Frenkel. L'énergie de liaison de ce type d'exciton est de l'ordre de 0,3 à 1 eV quand l'énergie de liaison des excitons de type Wannier, présents dans les matériaux inorganiques, est de l'ordre de l'énergie thermique à température ambiante, c'est-à-dire environ 26 meV [37]. L'idée était donc de faciliter la dissociation des excitons en utilisant deux matériaux, de type n et de type p, avec un décalage des niveaux d'énergies supérieur à la force de liaison des charges. Ces phénomènes de dissociation étaient donc principalement localisés à l'interface entre les deux matériaux (Figure n° I-5).

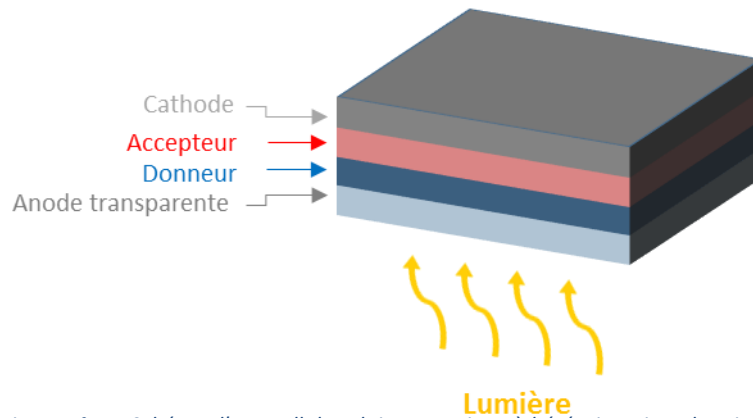


Figure n° I-5: Schéma d'une cellule solaire organique à hétérojonction planaire

Malheureusement, ces dispositifs affichaient encore des rendements trop faibles, notamment à cause de la faible durée de vie des excitons et de leur courte longueur de diffusion, d'environ 10 à 15 nm. Cette architecture a donc nécessité de déposer de fines couches de matériaux actifs d'environ 20 nm d'épaisseur afin de générer le plus de charges possible. Malgré le fort coefficient d'absorption des matériaux organiques, cela ne suffit pas à afficher des rendements élevés.

c) Cellules à hétérojonction volumique

Dans l'objectif d'augmenter la surface d'interface donneur:accepteur et également la proximité entre un centre de création d'excitons et un site de dissociation, Heeger et Sariciftci proposèrent en 1992 [38] la structure d'hétérojonction volumique, qui consiste en une couche d'un mélange de matériaux de type p et de type n présentant des domaines de phases de taille nanométrique (Figure n° I-6).

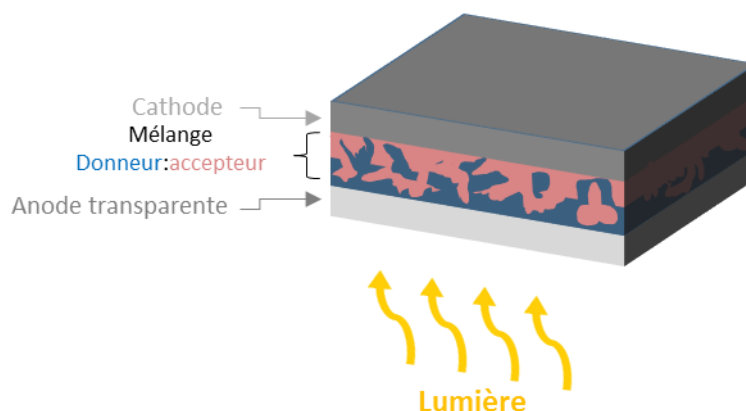


Figure n° I-6 : Schéma d'une cellule solaire organique à hétérojonction volumique

De nombreux travaux ont été effectués dans le but de contrôler, de modifier ou d'améliorer la morphologie de cette couche. Parmi eux nous pouvons citer, de manière non exhaustive,

l'utilisation de solvants spécifiques [39], [40] ou de binaires de solvants [41] possédant des températures d'ébullition différentes afin d'orienter le séchage ; les recuits, aussi bien thermique que sous vapeur de solvant ; l'utilisation d'additifs tels que le diiodoctane [42] ou encore la modification directe de la structure chimique du polymère donneur [43].

d) Couches d'interfaces

Il est commun de voir, dans les cellules simples à base de molécules, des couches de matériaux purs déposées de part et d'autres de l'hétérojonction volumique, comme schématisé en Figure n° I-7.a. Comme nous le verrons plus en détail en section I-D.1, chaque matériau est porteur de charges spécifiques. Le matériau donneur transporte principalement les charges positives et le matériau accepteur principalement les charges négatives. L'utilisation de ces couches de matériaux purs permet de diminuer les recombinaisons au niveau des électrodes métalliques. Dans un procédé sous vide, il est facile de déposer ces couches les unes à la suite des autres. Avec un procédé par voie liquide, l'utilisation de solvants identiques pour les différentes couches détériore les couches inférieures, rendant la fabrication plus complexe. C'est pourquoi de nombreux matériaux ont été étudiés pour constituer des couches de transports sélectives de trous (HTL pour *Holes Transporting Layer*), et d'électrons (ETL pour *Electrons Transporting Layer*), insensibles aux solvants utilisés pour le dépôt de la couche active.

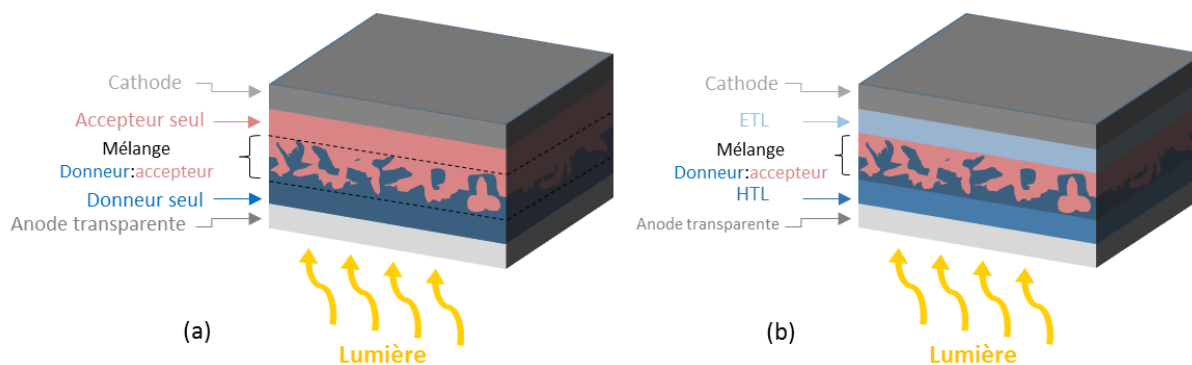


Figure n° I-7 : Schéma d'une cellule simple avec couches de matériaux purs (a) et avec couches d'interfaces (b)

Nous pouvons citer, parmi les matériaux les plus utilisés et compatibles avec un procédé par voie liquide, l'oxyde de zinc et le dioxyde de titane pour la couche d'ETL. Pour la couche de HTL, un mélange de poly (3,4-éthylènedioxythiophène):poly (styrène sulfonate) de sodium (PEDOT:PSS) ou encore l'oxyde de tungstène sont parmi les plus fréquents. Le dépôt de ces couches augmente significativement les performances de la cellule en diminuant les recombinaisons mais également en limitant la formation de dipôles aux interfaces avec les électrodes. C'est cette architecture, schématisée en Figure n° I-7.b, couplée à une hétérojonction volumique, qui est aujourd'hui le standard des dispositifs OPV.

I-D. Caractéristiques photovoltaïques d'une cellule OPV

I-D.1 Mécanismes de conversion photovoltaïque

Comme abordé dans la section I-C.b) sur les cellules à hétérojonction planaire, l'énergie d'un exciton de Frenkel est trop importante pour qu'il se dissocie naturellement sous l'effet de l'agitation thermique au sein du matériau. Pour cette raison, un second matériau, possédant une affinité électronique différente, est utilisé afin de faciliter cette étape. Le mécanisme général de conversion photon-électron peut alors se décrire comme une succession de quatre étapes schématisées en Figure n° I-8.

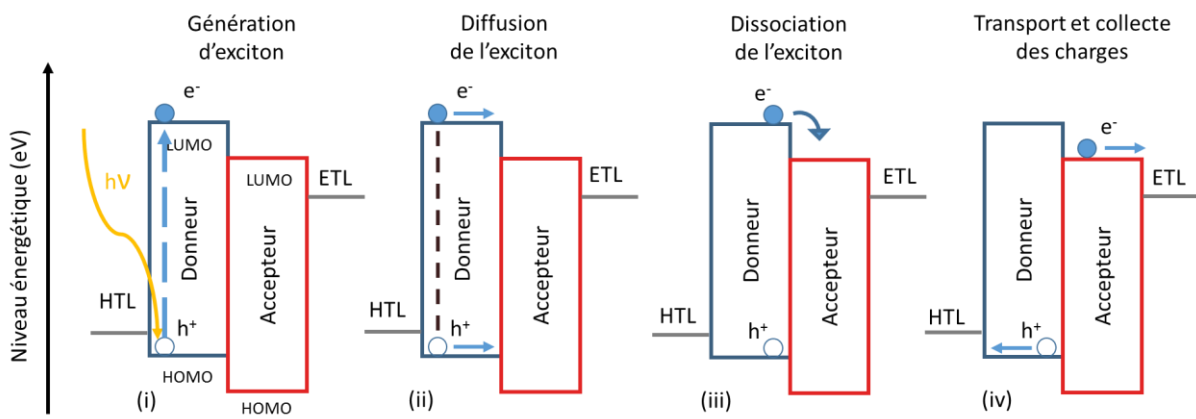


Figure n° I-8: Etapes du mécanisme de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique

La première étape (i) correspond à l'absorption d'un photon et à la création d'un exciton. Ici, cette absorption a lieu au sein du matériau donneur mais elle peut également se produire au sein du matériau accepteur. La seconde étape (ii) est la diffusion de cet exciton jusqu'à une interface donneur/accepteur. Troisième étape, la dissociation de cet exciton va avoir lieu (iii) par relaxation et par injection d'un électron dans le matériau accepteur. Et enfin, quatrième étape, les charges vont migrer jusqu'à leurs électrodes respectives et être collectées (iv) aux bornes de la cellule. Le rendement de la cellule dépendra en partie de l'efficacité de chacune de ces étapes.

Afin de calculer le rendement d'une cellule solaire organique, nous nous appuyons sur la formule suivante :

$$\eta(E_g) = J_{cc}(E_g) \times V_{co}(E_g) \times FF \quad (I-1)$$

Avec $V_{co}(E_g)$ correspondant à la tension de circuit ouvert

$J_{cc}(E_g)$ correspondant à la densité de courant à court-circuit

FF correspondant au facteur d'idéalité

L'origine physique de ces différents paramètres sera développée ci-dessous.

I-D.2 Tension à circuit ouvert V_{co}

La tension à circuit ouvert correspond à la tension affichée aux bornes de la cellule lorsque celle-ci est en circuit ouvert et sous illumination. Physiquement, ce paramètre correspond, en théorie, à la différence d'énergie entre l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (ou HOMO pour *Highest Occupied Molecular Orbital*) du matériau donneur et l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée (ou LUMO pour *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) du matériau accepteur, comme illustré en Figure n° I-9.

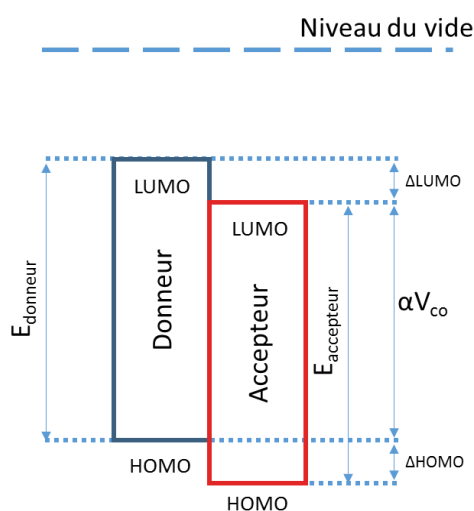


Figure n° I-9: Schéma de l'origine de la V_{co} dans les cellules solaires organiques

Dans la pratique, une perte systématique supplémentaire de 0,3 eV, dont l'origine reste encore en discussion, est constatée. En résumé, le calcul de la V_{co} peut s'écrire suivant l'équation I-2 :

$$V_{co} = \frac{1}{e} \times (|E_{HOMO}^{Donneur}| - |E_{LUMO}^{Accepteur}|) - 0,3 \quad (I-2)$$

I-D.3 Courant de court-circuit J_{cc}

Le courant à court-circuit correspond au courant généré par la cellule à tension nulle. Pour toute cellule photovoltaïque, le calcul de ce paramètre peut se faire par la formule suivante :

$$J_D(V) = J_0 \exp \left[\frac{e(V - R_s J_D)}{nkT} - 1 \right] + \frac{V - R_s J_D}{R_p} \quad (I-3)$$

Avec n correspondant au facteur d'idéalité de la diode

R_p correspondant à la résistance parallèle

R_s correspondant à la résistance série

V correspondant à la tension appliquée aux bornes de la cellule

Cependant, il est plus simple et plus commun de définir le courant généré par la cellule en fonction de l'efficacité quantique externe (EQE) du dispositif. Ce calcul peut s'écrire comme étant égal à :

$$J_{cc}(E_g) = e \int_{E_g}^{\infty} I_{ph}(E) \times EQE(E) \times dE \quad (I-4)$$

Avec e correspondant à la charge élémentaire

I_{ph} correspondant au spectre lumineux incident exprimé en $s^{-1}m^{-2}J^{-1}$

L'utilisation de l'EQE permet de mettre en évidence l'importance de l'efficacité des différentes étapes du processus de conversion photons-électrons qui vont alors influencer la quantité de courant généré à savoir la génération d'excitons, la diffusion des excitons, la séparation des excitons, la migration et la collecte des charges.

I-D.4 Facteur de forme FF

Le facteur de forme, quant à lui, représente le comportement dynamique du transport des charges dans l'hétérojonction volumique et aux interfaces de la cellule. Il est influencé par les valeurs de la résistance série et de la résistance parallèle, représentées en Figure n° I-10. Plus la résistance série est faible et la résistance parallèle élevée, plus le FF sera important.

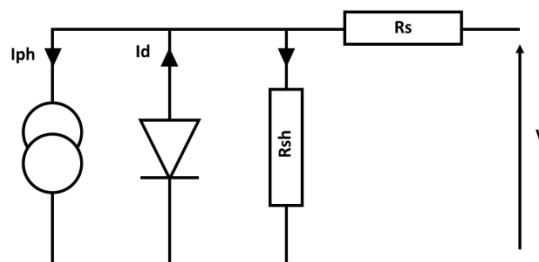


Figure n° I-10: Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque organique

Il est compris entre 0,25 et 1 et l'origine des pertes par rapport à la valeur idéale 1 est encore mal connue [44]–[47]. Gupta *et al.* considèrent que les diminutions du FF dans une cellule organique proviennent principalement d'une mauvaise interface entre le matériau polymère et la cathode [47]. Tress *et al.* trouvent que la différence de mobilité des électrons et des trous dans la cellule joue un rôle considérable sur la valeur du FF [48]. Wu *et al.* observent une diminution de la valeur du FF lorsque l'intensité lumineuse augmente [49] ; cela proviendrait d'une modification de la valeur de la résistance parallèle, synonyme d'un plus haut taux de recombinaison bimoléculaire (recombinaison entre le trou d'un polymère et l'électron d'un autre) au sein du dispositif.

Toutes ces explications sont représentatives de la compétition qui existe entre la collecte des charges et les phénomènes de recombinaison. Nous pouvons toutefois distinguer deux principaux types de mécanismes de recombinaison : ceux du premier ordre, qui sont proportionnels à la concentration des charges libres, et ceux du second ordre, qui sont proportionnels à leur carré. Les mécanismes du premier ordre influencent peu le facteur de forme lorsque l'intensité lumineuse varie alors que ceux du second ordre conduisent à une diminution notable du FF lorsque la luminosité augmente.

I-E. Limitations et rendements actuels

Au cours de ces dernières années, de nombreux travaux ont été menés afin d'améliorer les propriétés électroniques et optoélectroniques des matériaux organiques et augmenter le rendement des dispositifs photovoltaïques organiques. Cependant, malgré les remarquables progrès effectués ces dernières décennies, la principale limitation de ces dispositifs réside dans les pertes thermodynamiques décrites par Shockley et Queisser en 1961 [50]. Effectivement, dans un dispositif photovoltaïque, seuls les photons possédant une énergie supérieure à la valeur de la bande interdite du matériau photo-actif sont absorbés et contribuent à la conversion électrique des photons. De même, les phénomènes de thermalisation impactent les rendements des cellules solaires. Si l'on considère uniquement les pertes dues au phénomène d'absorption optique d'un spectre solaire AM1.5G 1000 W/m², une cellule solaire pourrait théoriquement atteindre une conversion de 48 % pour un matériau possédant une énergie de bande interdite de 1,1 eV. Cette valeur de 1,1 eV est considérée comme étant le meilleur compromis pour les performances. En dessous de cette valeur, les pertes se répercuteraient sur une V_{co} trop faible et au-dessus, les pertes se feraient ressentir sur le J_{cc} . En tenant compte des recombinaisons radiatives et non radiatives, le rendement maximum théorique chute alors à 30,1 %. Cependant, ces simulations ne sont valables que pour les matériaux inorganiques.

Les dispositifs organiques font face à de plus grandes contraintes. Comme expliqué précédemment, les matériaux organiques possèdent une constante diélectrique plus faible que les matériaux inorganiques ce qui induit la présence d'excitons de type Frenkel dont l'énergie de liaison est comprise entre 0,3 et 1 eV. La durée de vie de ces excitons est également courte, de l'ordre de quelques nanosecondes. En prenant en considération ces contraintes et une perte systématique supplémentaire d'environ 0,3 eV provenant des contacts, une cellule photovoltaïque organique possédant une bande interdite de 1,5 eV peut prétendre atteindre les 11 % de rendement (voir Figure n° I-11).

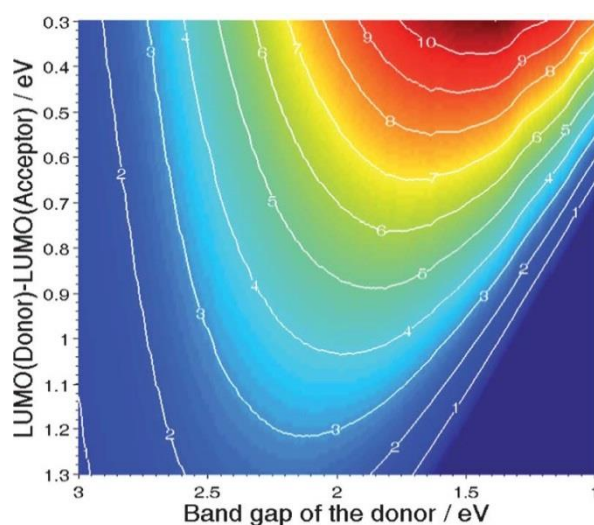


Figure n° I-11: Efficacité d'une cellule organique par rapport à la valeur de la bande interdite et la différence de niveau entre les deux LUMO d'un matériau donneur et d'un accepteur [51]

Au cours de cette année, le NREL a authentifié un nouveau record de 11,5 % de rendement, reporté en Figure n° I-12 pour une cellule organique simple. Cette nouvelle prouesse valide pour le moment les simulations et les outrepassa de quelques dixièmes de pourcent. Comme la publication de ce travail n'est pas encore parue au moment de la rédaction de ce manuscrit, il est difficile d'estimer les stratégies qui ont été mises en place et les améliorations apportées au dispositif ou aux matériaux afin d'atteindre ce rendement élevé. Cependant, nous pouvons aisément comprendre, en considérant que les simulations soient correctes, que l'augmentation des rendements des dispositifs OPV devra s'opérer à travers l'utilisation de nouveaux concepts en attendant que les limites physiques des matériaux actuellement disponibles soient levées.

Best Research-Cell Efficiencies

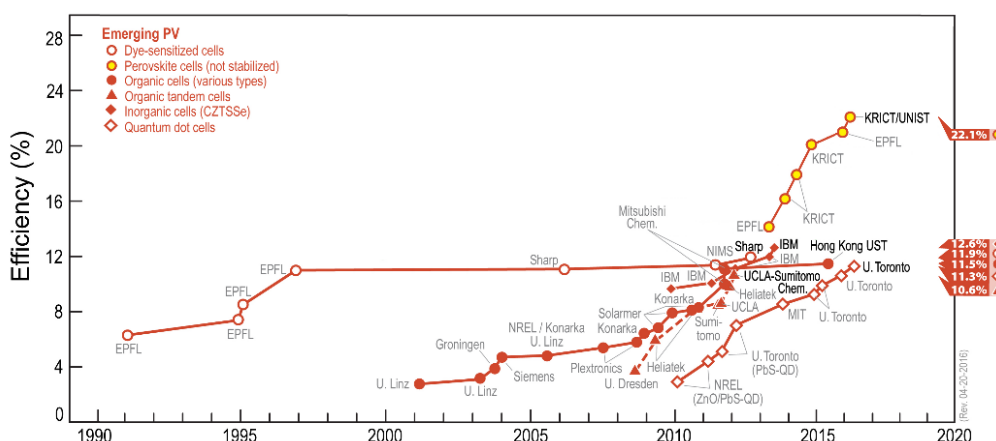


Figure n° I-12: Performances record enregistrées par le NREL pour différentes technologies émergentes (20/04/2016)

I-F. Architectures multijonctions et tandem

L'une des stratégies employée pour dépasser les limites définies par Shockley et Queisser est l'utilisation d'architectures dites multijonctions. Ces architectures consistent, dans la plupart des cas, en une superposition de sous-cellules ayant des spectres d'absorption complémentaires permettant ainsi de réduire significativement les pertes thermodynamiques et de thermalisation.

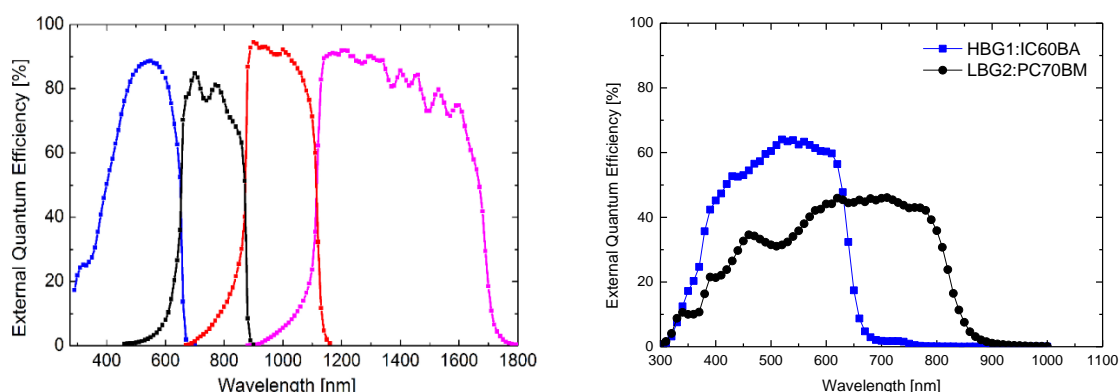
Cette stratégie a déjà été éprouvée avec des matériaux inorganiques. Les simulations [52] prédisent des efficacités maximales théoriques pouvant aller jusqu'à 86 % pour des dispositifs possédant une infinité de jonctions et des rendements de 49 % sous lumière non concentrée et de 63 % sous lumière concentrée pour des cellules à triple jonction techniquement plus accessibles, comme reporté dans le Tableau n° I-1.

Nombre de jonctions	Lumière non concentrée		Lumière concentrée	
	Efficacité (%)	Gain par rapport à une simple jonction	Efficacité (%)	Gain par rapport à une simple jonction
1	30	-	40	-
2	42	+40 %	55	+38 %
3	49	+63 %	63	+58 %
∞	68	+126 %	86	+115 %

Tableau n° I-1: Efficacités maximums théoriques et gains en fonction du nombre de jonction et des conditions d'illumination pour des cellules solaire inorganiques

Dans le cas des matériaux organiques, les rendements théoriques obtenus sont cependant nettement plus faibles pour plusieurs raisons. Premièrement, les cellules présentent toujours les

mêmes limitations dues à la faible constante diélectrique de ces matériaux, imposant donc l'utilisation d'un matériau donneur et d'un matériau accepteur avec une différence de potentiel entre les LUMO d'au moins 0,3 eV. Deuxièmement, les matériaux organiques n'ont pas, pour le moment, une réponse spectrale aussi linéaire et complémentaire entre eux que les matériaux inorganiques, comme illustré en [Figure n° I-13](#). Et enfin les mobilités et les durées de vie des porteurs de charge restent nettement plus faibles que pour les matériaux inorganiques, même si certaines multijonctions permettent de diminuer cette contrainte.



[Figure n° I-13: Réponse spectrale de sous cellules constitutives d'une cellule multijonction inorganique III-V à faible recouvrement spectral \[7\] \(à gauche\) et de matériaux organiques \(à droite\)](#)

C'est en prenant en considération ces contraintes et en adoptant les architectures les plus efficaces que le gain apporté par une cellule double jonction est estimé entre 40 et 50 % de rendement, pouvant monter jusqu'à 75 % pour une cellule triple jonction comme reporté dans le [Tableau n° I-2](#) [53].

Nombre de jonctions	Lumière non concentrée	
	Efficacité (%)	Gain par rapport à une simple jonction
1	10	-
2	15	+50 %
3	17,5	+75 %

[Tableau n° I-2 : Performances théoriques attendues pour une multijonction organique à base de matériaux à domaines d'absorption complémentaire](#)

Actuellement, quelques dispositifs à triple jonction ont été fabriqués [54]–[57]. Ces dispositifs affichent pour certains des rendements supérieurs à 13 % mais leur fabrication est rendue nettement plus complexe de par le dépôt de près d'une quinzaine de couches dans certains cas [56]. A noter également que les rendements ne sont généralement pas aussi élevés que les 13 % cités. Ces dispositifs ont surtout vocation à être utilisés pour l'électrolyse de l'eau, car ils affichent des tensions à circuit ouvert proches des 2,7V, idéales pour cette application. Fort de ce constat, une cellule

solaire organique tandem, composée par définition de deux sous-cellules, reste jusqu'à présent le meilleur compromis entre augmentation des performances et facilité de fabrication.

I-F.1 Couche de recombinaison

Comme nous allons le voir plus bas, l'une des principales difficultés dans la conception de cellules photovoltaïques tandem provient de l'élaboration d'une couche dite de recombinaison. Il existe deux façons de connecter des cellules, soit en série soit en parallèle. Pour cela, il est possible de les connecter suivant trois configurations comme illustré en Figure n° I-14. Le terminal 2-fils reste de loin le système le plus simple. Les cellules sont empilées l'une sur l'autre et connectées en série à l'aide d'une couche de recombinaison constituée d'une bicouche ETL/HTL dont nous verrons le rôle précis ci-après. Le terminal 3-fils est plus complexe car l'électrode centrale doit extraire les charges tout en conservant une haute transmittance. Et enfin, le terminal 4-fils est techniquement plus difficile à mettre en place mais permet plus de liberté concernant la connexion des cellules et l'étude des différentes sous-cellules.

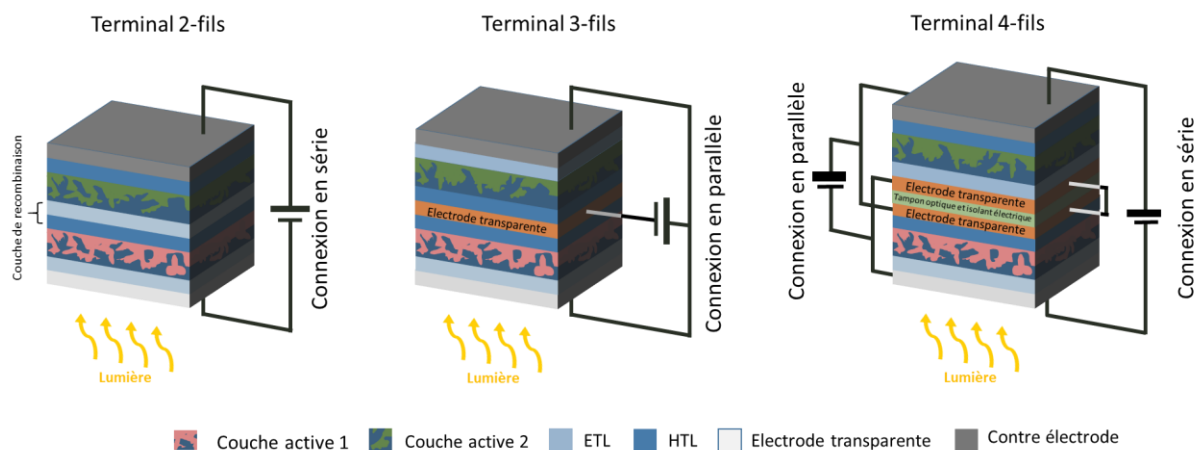


Figure n° I-14 : Différentes possibilités d'interconnexions de sous-cellules dans une cellule tandem

C'est pour cette relative facilité de fabrication que le terminal 2 fils est le plus employé. Les sous-cellules sont donc connectées en série à l'aide de la couche de recombinaison. Cette dernière a pour rôle d'assurer l'alignement des quasi-niveaux de Fermi du matériau donneur d'une sous-cellule avec le matériau accepteur de l'autre sous-cellule afin de recombinaison les charges, de signes opposés, générées par chacune des deux sous-cellules (illustration Figure n° I-15).

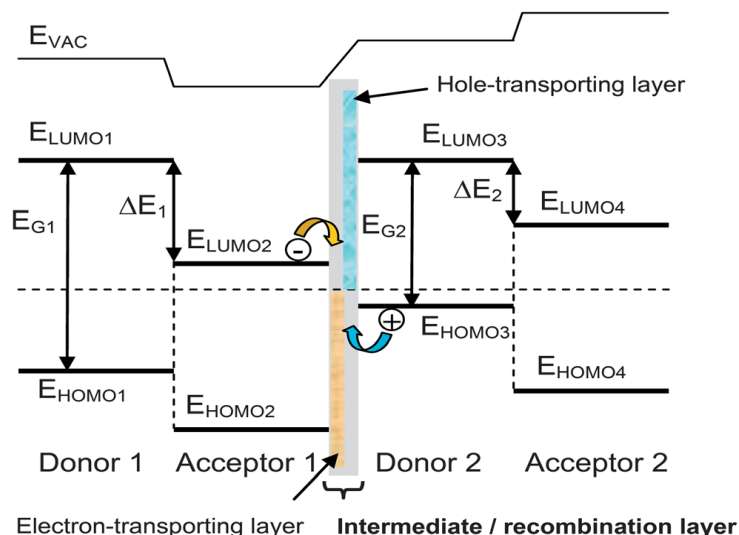


Figure n° I-15 : Schéma simplifié du diagramme de bande dans une cellule organique connectée en série [53]

La nature de cette couche de recombinaison varie en fonction des matériaux, des technologies disponibles et des matériaux actifs utilisés. Cependant, les critères de sélection d'une bonne couche de recombinaison ont été définis comme suit.

La couche de recombinaison doit :

- Présenter un comportement ohmique
- Afficher la plus grande transmittance possible
- Etre robuste et protéger les couches inférieures lors du dépôt des couches supérieures
- Présenter une recombinaison des charges équilibrée afin de maximiser le courant
- Etre stable dans le temps
- Jouer le rôle de tampon optique afin d'optimiser le comportement optique dans la cellule
- Etre compatible avec un procédé de fabrication industrielle

Pour appuyer à nouveau le choix de connecter les cellules en série, il est aisé de comprendre qu'il est relativement difficile de trouver des matériaux répondant à tous ces critères. Dans le cas d'une connexion de nos cellules en parallèle suivant un terminal 3-fils ou 4-fils, il faudrait rajouter en plus de ceux précités, d'autres critères comme par exemple une haute conductivité afin d'extraire par le centre de la cellule les charges sans dégrader la transmittance de la cellule.

I-F.2 Comportement électrique

La tension à circuit ouvert, le courant de court-circuit et le facteur de forme d'une cellule tandem changent en fonction du type de connexion des deux sous-cellules et répondent à la loi de Kirchhoff. Lors de ce travail, l'architecture 2-fils dans laquelle les deux sous-cellules sont branchées en série sera employée. Nous discuterons donc ici uniquement de ce cas.

a) Tension à circuit-ouvert

Dans la configuration où les deux sous-cellules sont connectées en série, la tension à circuit ouvert de la cellule complète est, en accord avec la loi de Kirchhoff, égale à la somme des tensions à circuit ouvert des sous-cellules, soit :

$$V_{co}^{tandem} = \sum V_{co}^{sous-cellules} \quad (I-5)$$

b) Courant de court-circuit et le facteur de forme

Concernant le comportement du courant de court-circuit, J_{cc}^{tandem} , il est plus difficile à déterminer car le facteur de forme est un paramètre à prendre également en considération. Les courants de court-circuit de chaque sous-cellule peuvent être calculés simplement à l'aide des équations suivantes :

$$J_{cc}^{ss \text{ cellule 1 (bottom)}}(E_{g,1}) = e \int_{E_{g,1}}^{\infty} I_{ph}(E) \times EQE_1(E) \times (1 - pertes) \times dE \quad (I-6)$$

$$J_{cc}^{ss \text{ cellule 2 (top)}}(E_{g,2}) = e \int_{E_{g,2}}^{\infty} I_{ph}(E) \times EQE_2(E) \times \left[1 - \frac{EQE_1(E)}{IQE_1(E)} \times (1 - pertes) \right] \times dE \quad (I-7)$$

Avec IQE correspondant à l'efficacité quantique interne

I_{ph} correspondant au flux de photons d'une émission AM1.5G 1000 W/m²

$Pertes$ correspondant à la quantité de photons absorbés par la sous cellule inférieure

Hadipour *et al.* [58] proposent différents cas de figure dans lesquels le facteur de forme et le courant de court-circuit interagissent fortement. Ameri *et al.* [53] mettent en avant le comportement de cellules non optimisées, vis-à-vis du facteur de forme, par des schémas simplifiés (Figure n° I-16).

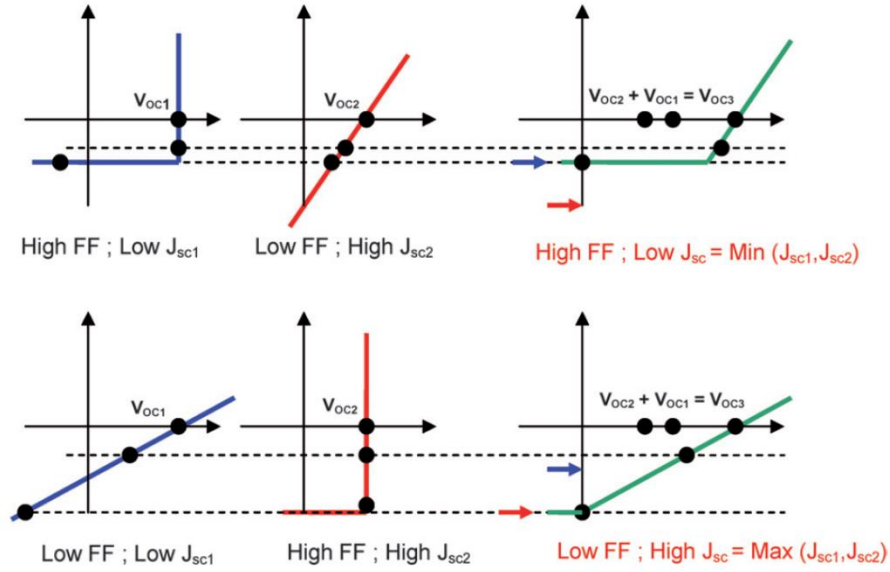


Figure n° I-16: Résumé du comportement d'une cellule tandem en fonction du comportement des cellules simples [53]

Nous pouvons voir qu'il n'est pas si aisé de s'appuyer sur le comportement d'une sous-cellule plutôt que de l'autre pour prédire le courant qui sera généré par la cellule tandem. C'est pourquoi, et notamment afin de simplifier les calculs dans les outils de simulation optique, il est admis par la communauté scientifique que le courant généré par la cellule tandem correspond au courant le plus faible des deux sous-cellules, soit :

$$J_{cc}^{tandem} = \min(J_{cc}^{sous\ cellule1} ; J_{cc}^{sous\ cellule\ 2}) \quad (I-8)$$

I-F.3 Homo-tandem

Initialement, les architectures tandem étaient surtout utilisées pour résoudre les problèmes liés à la faible longueur de diffusion des excitons. La première cellule tandem organique fut fabriquée par Hiramoto *et al.* en 1990 [59]. Pour rappel, nous nous situons après la publication de la première bicouche planaire et avant celle de l'hétérojonction en volume. Cette cellule était donc constituée de deux sous-cellules identiques, à savoir deux bicouches planaires de phtalocyanine et d'un dérivé de pérylène tétracarboxylique. Ces deux sous-cellules étaient connectées en série à l'aide de nano-clusters d'or, d'un diamètre de 3 nm, servant de centre de recombinaison. La V_{co}^{tandem} obtenue était de 0,78V, soit environ deux fois la $V_{co}^{sous-cellule}$ qui était égale à 0,44V; ceci fut la démonstration qu'une nano-couche d'or permettait de connecter efficacement deux sous-cellules entre elles et donc que la fabrication de cellules tandem était possible.

Malheureusement, ce résultat eut peu d'échos car il fallut attendre 2002, soit plus de dix ans plus tard, pour que Forrest et Yakimov [60] s'approprient cette architecture et étudient les limites

expérimentales de la superposition de cellules. Leurs cellules étaient, quant à elles, constituées de phtalocyanine de cuivre (CuPc) et de pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique (PTCBI), toujours en bicouches planaires et connectées entre elles, cette fois-ci, à l'aide d'une couche de nano-clusters d'argent. Ils démontrèrent qu'au-delà de deux jonctions, le gain apporté était minime, voire contre-productif au-delà de quatre jonctions, voir [Tableau n° I-3](#), malgré des phénomènes de résonance plasmonique provenant des nano-clusters d'argent augmentant d'environ 40 % le courant par rapport aux prévisions [61].

Nombre de jonctions	Performance (%)
1	1,1
2	2,5
3	2,3
5	1,0

[Tableau n° I-3 : Performances des cellules multijonctions de Yakimov et Forrest \[62\]](#)

Cette limitation fut attribuée à la diminution du nombre de photons disponibles dans les dernières jonctions. L'utilisation de matériaux à spectres d'absorption complémentaires, abordé plus en détails dans le paragraphe suivant, permettra de contourner ce problème. C'est ce que Xue *et al.* [63] commencèrent à pressentir en 2004 en fabriquant une cellule tandem à base de CuPc et de fullerène C₆₀. Les deux matériaux étaient mélangés dans une seule et même couche, laquelle était prise en sandwich entre deux couches de ces mêmes matériaux purs afin d'extraire sélectivement les charges. Dans ce cas, la couche de recombinaison était également constituée de nano-clusters d'argent mais intégrés à une matrice de 4,4',4"-tris(3-methylphenyl-phenyl-amino)triphenylamine (m-MTDATA) dopée-p limitant la diffusion du métal dans la cellule et jouant le rôle de tampon optique. Les deux sous-cellules sont ici encore identiques mais Xue fit varier le ratio C₆₀:CuPc dans chaque sous-cellule. Sachant que le C₆₀ absorbe principalement entre 400 et 600 nm et que le CuPc absorbe entre 550 et 750 nm, il réussit à faire en sorte que chaque sous-cellule absorbe un maximum de photons. Cette astuce lui permit de concevoir une cellule tandem affichant des rendements de 5,7 %. Ce résultat fut l'un des derniers significatifs sur les homo-tandem.

C'est seulement depuis cinq ans environ que les homo-tandem sont à nouveau utilisées avec des matériaux actifs dont la faible longueur de diffusion des porteurs de charges limite l'épaisseur de la couche active, tels que le thieno[3,4-b]thiophene/benzodithiophene (ou PTB7) et ses dérivés [57], [64], [65]. Les gains sont en moyenne compris entre 10 et 20 % par rapport à une cellule simple. Il est intéressant également de garder en tête le nombre d'étapes supplémentaires qu'implique la fabrication de ces tandem au regard du gain de performance apporté. C'est pourquoi Kang *et al.* [65] eurent l'idée de simplifier la fabrication de ces dispositifs en proposant une couche de recombinaison auto-organisée en mélangeant du poly-éthylènimine (PEI), jouant le rôle de couche de transports d'électrons, directement dans la solution de polymère donneur:molécule acceptrice. Ce composé,

par hydrophilie, va naturellement former un film entre la couche inférieure à la couche active et la couche active. Cette idée permet de diminuer le nombre de couches à déposer de six à quatre tout en apportant 20 % de gain d'efficacité supplémentaire.

I-F.4 Hétéro-tandem

Nous avons vu précédemment que l'utilisation d'une homo-tandem permettait de résoudre des problèmes liés à la faible longueur de diffusion des excitons voire à la migration des porteurs de charges plutôt qu'à la thermalisation elle-même. De plus, la faible disponibilité du nombre de photons dans la (les) sous-cellule(s) supérieure(s) a été définie comme étant l'une des principales limitations de ces architectures. C'est en 2006 que Dennler *et al.* [66] proposa la toute première cellule tandem organique, dont la structure est schématisée en Figure n° I-17, avec une gamme d'absorption élargie. Il superposa une sous-cellule de ZnPc:C₆₀ déposée par évaporation sur une cellule de P3HT:PC₆₁BM déposée par voie liquide. Ce dispositif fut également la première cellule « hybride » intégrant une cellule déposée par voie liquide. Afin d'optimiser la V_{co}^{tandem} , Dennler déposa également une couche de C₆₀ pure au-dessus de chaque sous-cellule et une couche de ZnPc pure sous la couche de ZnPc:C₆₀. Ces deux sous-cellules étaient connectées entre elles à l'aide d'une fine couche d'or de 1 nm d'épaisseur.

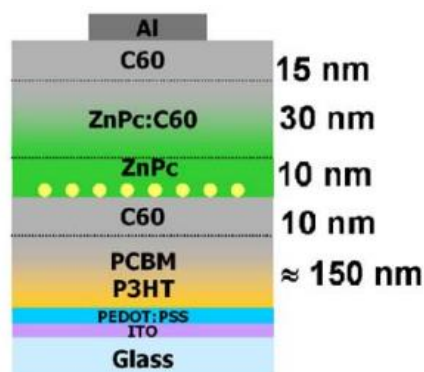


Figure n° I-17 : Schéma de la structure de la cellule tandem réalisée par Dennler et al [66].

La cellule tandem affichait une V_{co}^{tandem} égale à 1,02V correspondant exactement à la somme des $V_{co}^{sous-cellules}$ égales, respectivement, à 0,55V et 0,47V pour les sous-cellules à base de P3HT et de ZnPc. Le rendement de conversion, quant à lui, n'excédait pas les 2,3 % alors que les cellules simples affichaient des efficacités comprises entre 2,2 % et 2,6 % chacune. Ce faible gain était principalement dû à un manque d'optimisation de l'épaisseur des couches actives. Cependant, cela démontra qu'il était possible d'élargir la gamme d'absorption d'une cellule à l'aide de ce type d'architecture car l'étude montre une réponse spectrale supplémentaire entre 650 et 850 nm par rapport aux cellules simples. Cette démonstration fut également faite par Colmann *et al.* [67] la

même année, n'affichant pas non plus un gain au niveau du rendement mais principalement au niveau de la gamme d'absorption.

C'est à partir de cette même année que les grandes évolutions apparaissent tant au niveau des performances que des architectures et des procédés de fabrication. En 2006, Hadipour *et al.* [68] fabriqua la première cellule tandem constituée de deux couches actives déposées par voie liquide. Il déposa par évaporation, comme couche de recombinaison, une bicouche de fluorure de lithium (LiF) et une fine couche d'aluminium (Al) sur lesquelles il déposa un film d'or recouvert lui-même d'un film de PEDOT:PSS. L'or jouait ici le rôle de protection pour les couches inférieures lors du dépôt des couches supérieures, de centre de recombinaison et de cavité optique. En 2007, Janssen *et al.* [69] proposent un nouveau matériau déposable par voie liquide pour constituer la couche de recombinaison. Il utilisa de l'oxyde de tungstène (WO_3), déposé sur une fine couche de fluorure de lithium (LiF) de 0,5 nm et une fine couche d'aluminium (Al) de 1 nm. Sa cellule tandem afficha un gain de presque 50 % de rendement par rapport au rendement des cellules simples constituées de CuPc:C₆₀ (1,5 %) et de P3HT:PCBM (1,6 %), soit 3 % de rendement sous une illumination de 160 mW.cm⁻². Cette couche pouvait cependant être encore améliorée car le rendement de cette même cellule pouvait atteindre les 4,6 % sous une illumination de 16mW.cm⁻². Cette variation proviendrait d'une diminution des pertes électriques dans la couche de recombinaison due à une plus faible quantité de courant généré.

En 2007, Gilot *et al.* [70] marquent la principale évolution concernant la couche de recombinaison. Il identifia des matériaux solubles en solution affichant de bonnes propriétés électroniques. Il utilisa une bicouche d'oxyde de zinc et de PEDOT. Grâce à cela, il fut le premier à fabriquer une cellule tandem dont l'empilement entre les deux électrodes fut déposé entièrement par voie liquide. Cette prouesse permit d'imaginer des perspectives de fabrication par enduction pour les cellules tandem.

Sur la même lancée, Kim *et al.* [71] en 2007 conçoivent une cellule tandem par voie liquide d'une efficacité de 6,5 %. Ils utilisèrent deux matériaux actifs, à savoir en première cellule constitué du poly [2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b0]dithiophene)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)] (PCPDTBT) couplé avec du PCBM sur laquelle est déposé du P3HT couplé avec du PC₇₀BM. La couche de recombinaison était, quant à elle, constituée d'une bicouche de TiO_x formée par voie sol-gel, et de PEDOT:PSS. Le gain de cette cellule était de 38 % au regard des 4,7 % de la cellule à base de P3HT et des 3 % de la sous-cellule à base de PCPDTBT.

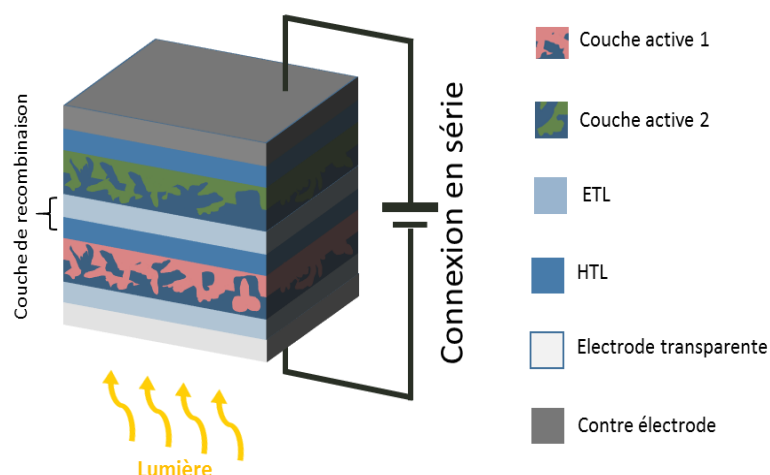


Figure n° I-18: Architecture classique d'une cellule photovoltaïque organique tandem 2-fils

Depuis, l'architecture de ces dispositifs a peu évolué. Elle consiste le plus souvent en la superposition de deux sous-cellules connectées en série à l'aide d'une bicouche de matériaux de type n et de type p, comme décrit en

Figure n° I-18. Les augmentations de rendement proviennent, quant à elles, du développement de nouveaux matériaux donneurs à faible bande interdite, plus performants et facilement déposables. Il s'agit principalement du Poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl]], ou PTB7, et ses dérivés tel que le Poly[4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl-alt-(4-(2-ethylhexyl)-3-fluorothieno[3,4-b]thiophene-)-2-carboxylate-2-6-diyl]] ou PTB7-Th [72]–[75] dont les structures sont reportées en Figure n° I-19. Ces matériaux à faible bande interdite sont associés, pour les configurations les plus performantes, à des matériaux à haute bande interdite tel que du poly(3-hexylthiophène-2,5-diyl) ou P3HT dont la structure est également disponible en Figure n° I-19.

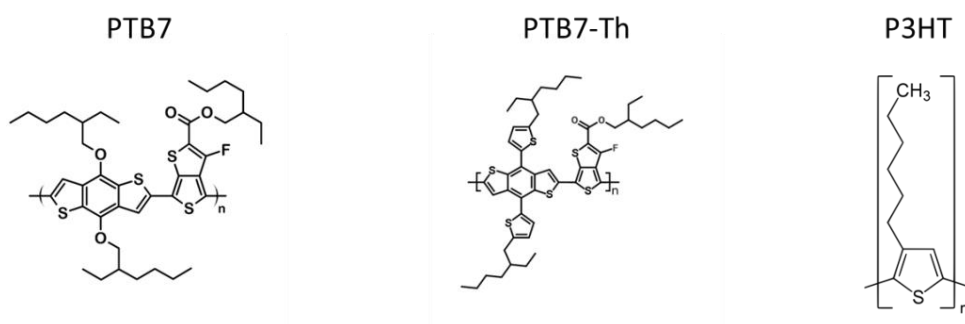


Figure n° I-19: Représentation des structures chimique du PTB7, du PTB7-Th et du P3HT

Les rendements atteints aujourd'hui sont de l'ordre des 11 % pour les cellules tandem fabriquées par voie liquide.

Structure de la cellule tandem	V_{co} (V)	J_{cc} (mA/cm ²)	FF (%)	Eff. (%)	Ref
ITO/ZnO/P3HT:IC ₆₀ BA/PEDOT:PSS/ZnO/LBG:PC ₇₁ BM/WO ₃ /Al	1,42	11,30	66	10,7	[56]
N.C.	1,50	8,75	N.C.	10,6	[76]
ITO/ZnO/P3HT:IC ₆₀ BA/PEDOT:PSS/ZnO/PTB:PC ₇₁ BM/WO ₃ /Al	1,53	9,50	67	9,8	[56]
ITO/ZnO/PTB:PC ₇₁ BM /PEDOT:PSS/ZnO/LBG:PC ₇₁ BM/WO ₃ /Al	1,58	8,81	68	9,6	[56]
ITO/ZnO/P3HT:IC ₆₀ BA/PEDOT:PSS/ZnO/PBDTT-DPP:PC ₇₁ BM/MoO ₃ /Ag	1,56	8,26	67	8,6	[77]
ITO/Ag/P3HT:IC ₆₀ BA/TiO ₂ /m-PEDOT/PSBTBT:PC ₇₁ BM/V ₂ O ₅ /Al	1,47	7,60	63	7,0	[78]
ITO/PEDOT:PSS/PCDTBT:PC ₇₁ BM/ZnO/PEDOT:PSS/PDPP5T:PC ₆₁ BM/Al	1,44	9,00	54	7,0	[79]

Figure n° I-20 : Structure et paramètres des meilleures cellules tandem organiques

I-G. Simulation optique

Un outil de simulation optique s'est rapidement avéré indispensable pour le développement de l'OPV, et ce autant pour les dispositifs simple jonction que pour les multijonctions. Les raisons sont multiples. La première est en lien avec les épaisseurs des couches déposées, comprises entre quelques dizaines et plusieurs centaines de nanomètres, inférieures à la longueur de cohérence de la lumière visible environ égale à 500 nm [80], [81]. Il en résulte des interférences au sein de la cellule affichant des variations d'intensité lumineuse parfois importantes. La seconde, concernant principalement les structures multijonctions, réside dans le fait que les matériaux organiques n'affichent pas de continuum et de complémentarité dans leurs réponses spectrales, contrairement aux matériaux inorganiques, complexifiant la détermination du courant attendu. Une gestion des ondes électromagnétiques devient alors nécessaire afin d'exploiter au maximum les performances de chaque sous-cellule et d'équilibrer le courant produit par chacune d'entre elles dans une cellule tandem.

La modélisation du comportement électromagnétique est déjà utilisée dans de nombreux domaines. C'est principalement Petersson *et al.* [82] qui adaptèrent les calculs pour les appliquer à

l'OPV. Ces travaux portèrent aussi bien sur le comportement optique qu'électronique. Cependant, ce dernier aspect est difficile à simuler car il demande, le plus souvent, d'intégrer des données semi-empiriques voire empiriques fluctuantes suivant les matériaux, les architectures, les épaisseurs, etc. C'est pourquoi le développement d'outils de simulation uniquement basés sur le comportement optique s'est plus facilement démocratisé.

Il existe différentes méthodes de calcul dont les plus utilisées sont la « Rigorous Coupled Wave Analysis » (ou RCWA) basée sur le théorème de Floquet [83] ou encore la « Transfert Matrix Formalism » [84] (ou TMF). Le nombre de photons disponibles dans chaque couche active est calculé en considérant les phénomènes de transmittance, de réflectance, d'absorbance et de distribution du champ électrique dans une structure périodique. Un dispositif OPV peut être traité comme étant un système simplifié à une dimension dans lequel chaque vecteur du champ électromagnétique sera déterminé pour toutes les couches. Ces calculs s'appuient sur les indices optiques n et k , respectivement l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction, de toutes les couches, préalablement mesurés par Ellispométrie Spectroscopique. Une fois le nombre de photons disponibles déterminé, l'Efficacité Quantique Interne, ou IQE, permet de connaître le courant attendu.

Dennler *et al.* démontrèrent la cohérence entre simulation et résultats expérimentaux. Ils utilisèrent un système tandem composé du couple P3HT:PC₆₁BM et du couple poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b'])dithiophene)-*alt*-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)] ou PCPDTBT avec du PC₇₁BM. Les deux sous-cellules étaient connectées en série à l'aide d'une bicouche de TiO_x de 8 nm d'épaisseur et de PEDOT:PSS de 25 nm. Comme dans de nombreuses simulations, les IQE utilisés sont fixés à 100 %. Ainsi, pour la configuration la plus prometteuse, Dennler reporta une densité de courant de court-circuit simulée égale à 11,7 mA/cm² alors que le courant expérimental était de 7,8 mA/cm². Cette différence provenait d'un IQE égal à 67 % pour la sous-cellule à base de PCPDTBT, identifiée alors comme la cellule limitante du système, mettant en avant la limite physique de ces simulations.

I-H. Stabilité

En quelques dizaines d'années, les rendements des technologies photovoltaïques organiques se sont nettement améliorés passant de 3 % en 2001 à plus de 11 % de nos jours. Cette progression rapide est une démonstration du potentiel de cette technologie dans le domaine du solaire photovoltaïque. Même si la valeur symbolique des 10 % de rendement a été atteinte, d'autres critères restent cependant encore à maîtriser avant d'assister à une commercialisation. La durée de

vie, au même titre que le passage à une fabrication à grande échelle, est en effet un paramètre d'importance.

Une cellule solaire organique est un dispositif complexe présentant de nombreux matériaux et de multiples interfaces. L'irradiation lumineuse, la métastabilité des couches actives, la sensibilité à l'oxygène et à l'eau présents dans l'air, la résistance thermique, etc. sont autant de facteurs impactant la durée de vie des cellules.

I-H.1 Photo-dégradation

Les cellules solaires organiques sont sensibles à la lumière. Rand *et al.* [ref] ont étudié la photo-dégradation des systèmes P3HT:PC₆₁BM et poly-(N-9'-hepta-dcanyl-2,7-carbazole-*alt*-5-5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)) ou PCDTBT:PC₇₁BM. Après 500h d'illumination continue, les deux systèmes affichèrent une faible stabilité. Les cellules à base de P3HT passèrent de 3,4 % à 1,9 % alors que les performances des cellules à base de PCDTBT ont diminué de 5,7 % à 3,8 %.

La principale cause de cette instabilité réside dans plusieurs mécanismes se traduisant par des dégradations photochimiques ou photo-physiques de la couche active, des couches d'interfaces ou encore des interfaces elles-mêmes.

Les matériaux donneurs [85] et accepteurs [86] sont susceptibles de subir des réactions de photo-oxydation. Ces réactions ont été décrites par Grisorio *et al.* pour trois polymères donneurs, le MDMO-PPV [87], le P3HT [88] et un polyfluorène [89], résumées en Figure n° I-21. Leurs principaux impacts se focalisent sur la morphologie. Elles peuvent également créer des niveaux énergétiques intermédiaires dans le polymère, favorisant la recombinaison électrons-trous et diminuant la mobilité des trous. Enfin, si la photo-oxydation du matériau donneur et accepteur n'est pas équilibrée, ceci peut conduire à un décalage des niveaux énergétiques [90] induisant des pertes au niveau de la tension à circuit ouvert ou encore du courant de court-circuit en défavorisant la dissociation des excitons.

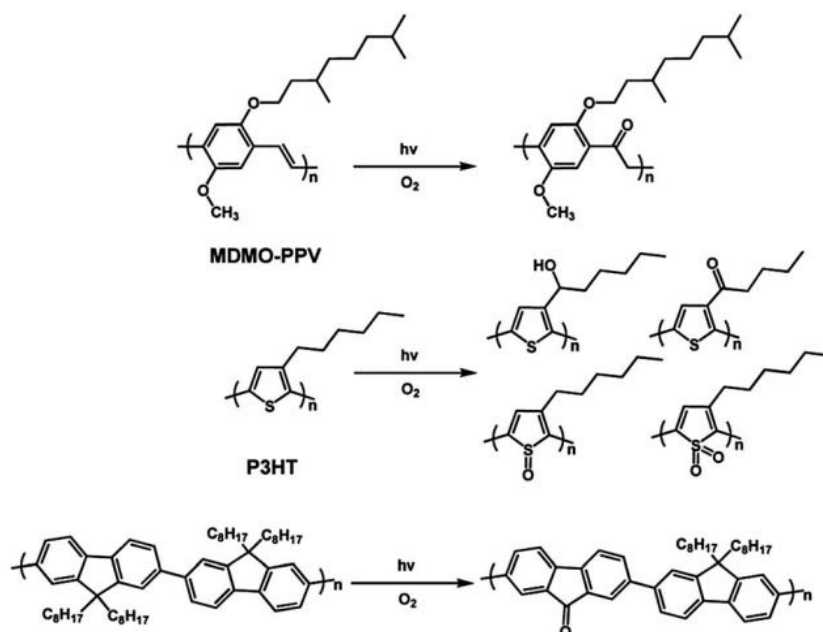


Figure n° I-21 : Réaction de photo-oxydation de MDMO-PPV, de P3HT et d'un polyfluorène [87]–[89]

En addition à ces réactions photochimiques, Distler *et al.* identifièrent une réaction de photo-dimérisation du PC₆₁BM ayant pour impact une modification de la morphologie, une réduction de la mobilité et donc une diminution du courant de court-circuit et du facteur de forme.

I-H.2 Métastabilité de la couche active

La couche active, élément clef d'une cellule solaire organique, est, comme expliqué au chapitre I-C.c), constituée de deux matériaux et présente trois phases : la première est composée principalement du matériau donneur, la deuxième d'un mélange donneur:accepteur et la troisième du matériau accepteur. Cette deuxième phase est par définition dans un état métastable dû à la grande mobilité des matériaux organiques. Cette métastabilité, où seule la cinétique permet à cette configuration d'exister dans le temps, a été démontrée sur un système P3HT:PC₆₁BM par Müller-Buschaum *et al.* [91] par diffraction de rayons X aux faibles angles micro-focalisés ou *micro-focused grazing incidence small angle X-ray scattering* (μ GISAXS) pour un système polymère:fullerène, dont l'évolution est reportée en Figure n° I-22.

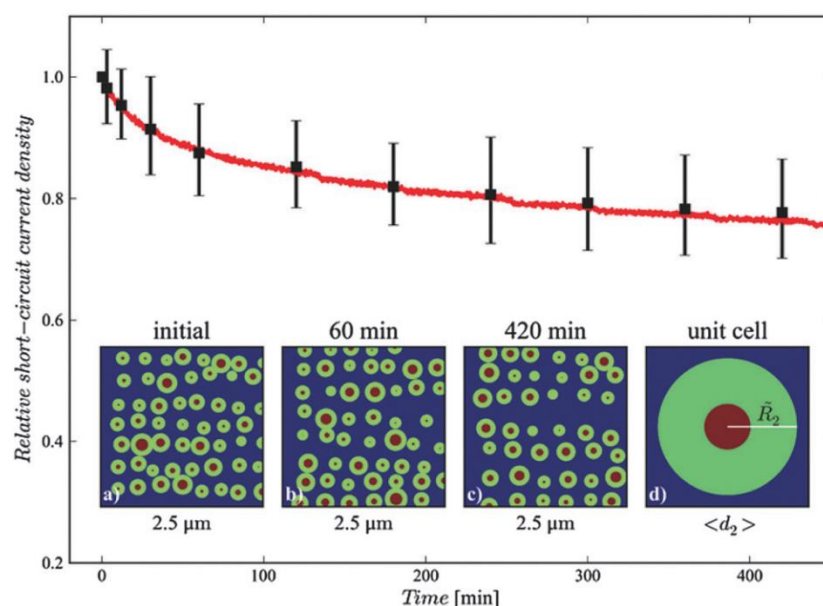


Figure n° I-22 : Evolution du courant de court-circuit en fonction des domaines de phases dans une couche active [91]

L'ajout de l'ordre de 3 % en volume d'additifs à haut point d'ébullition, tel que le 1,8-diiodooctane ($T_{eb} = 332^{\circ}\text{C}$) ou DIO, dans la solution de couche active avant dépôt a pour effet d'augmenter les performances en favorisant la création de nano-domaines de phase donneur:accepteur. Cette technique a beaucoup été utilisée ces dernières années pour améliorer les rendements [92]–[94]. Cependant, Kim *et al.* [95] démontrèrent que cette stratégie avait un impact néfaste sur la stabilité du dispositif. Ils fabriquèrent deux types de cellule à base de PTB7:PC₇₁BM, avec et sans DIO. Ils firent vieillir les dispositifs durant 300h et relevèrent une diminution des performances de 61 % et de 39 % pour les cellules respectivement avec et sans DIO. L'utilisation de composés à longues chaînes polymériques permettrait ainsi de figer la morphologie de la couche active [96].

I-H.3 Oxygène et eau

Les dispositifs OPV sont également sensibles à l'oxygène et l'eau présents dans l'air.

Concernant l'oxygène, son action est multiple. Premièrement, les électrodes métalliques à faibles travaux de sortie, tels que le calcium Ca ou l'aluminium Al, peuvent être oxydés, créant ainsi des composés électriquement isolants [97]. Deuxièmement, la pénétration de l'oxygène au sein de la couche active conduit à des phénomènes de photo-oxydation des matériaux donneurs [85] et accepteurs [86]. Ces modifications ont des impacts sur les propriétés optiques des matériaux, les niveaux d'énergies et la mobilité des charges. Et enfin, troisièmement, le dopage à l'oxygène de la couche active conduit à une augmentation de la concentration en trous induisant une augmentation de pièges impactant le facteur de forme et la tension à circuit ouvert.

L'eau, quant à elle, peut diffuser à travers le PEDOT:PSS et les électrodes métalliques. Son effet sera identique à celui de l'oxygène sur les électrodes métalliques à faibles travaux de sortie [98]. L'eau favorise également l'agrégation du PC₆₁BM au sein de la couche active, diminuant ainsi le courant de court-circuit.

I-H.4 Architectures de la cellule

Nous avons vu que l'eau et l'oxygène avaient des effets néfastes sur les électrodes métalliques à faibles travaux de sortie favorisant la formation de composés électriquement isolants. Les premières cellules OPV étaient constituées de ces métaux, calcium Ca ou aluminium Al, en guise de cathode située en face supérieure, donc facilement accessible à l'eau et l'oxygène comme schématisé en Figure n° I-23.a. Cette accessibilité était responsable de la faible durée de vie de ces dispositifs.

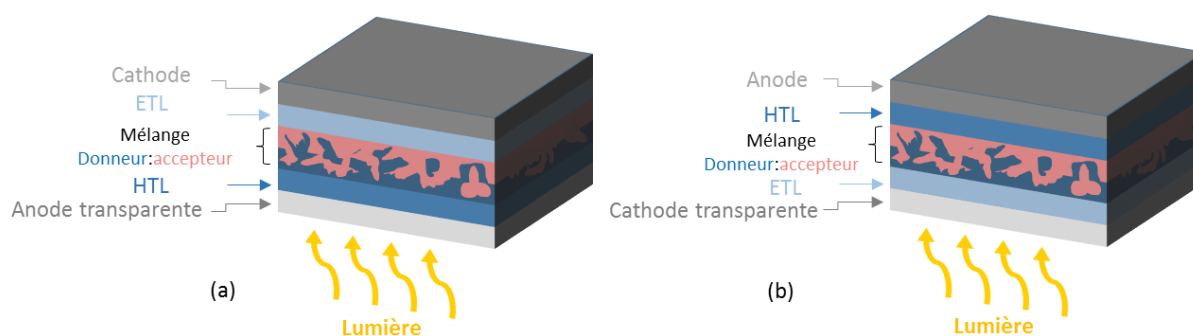


Figure n° I-23: Schéma d'une cellule en configuration PIN (a) et NIP (b)

L'emploi d'une configuration dite NIP ou également « inverse », où la cathode et l'anode sont inversées par rapport à une structure PIN dite « standard », permet d'utiliser des métaux à haut travaux de sortie moins sensibles à l'eau et à l'oxygène tel que l'argent. Drakonakis *et al.* [99] fabriquèrent des cellules suivant la structure NIP, ITO/ZnO/P3HT:PC₆₁BM/PEDOT:PSS/Ag. En comparaison à une structure PIN, ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₆₁BM/ZnO/Al, ils observèrent des performances égales à 95 % des performances initiales après 1h de stockage à l'air, alors qu'une structure classique était à seulement 20 %. De plus, l'acidité du PEDOT:PSS (pH = 1-2) détériore l'ITO sur lequel il est déposé en augmentant la mobilité de l'indium. En structure « inverse », le PEDOT:PSS se retrouve alors entre la couche active et la contre électrode métallique où son impact est moindre (Figure n°I-24).

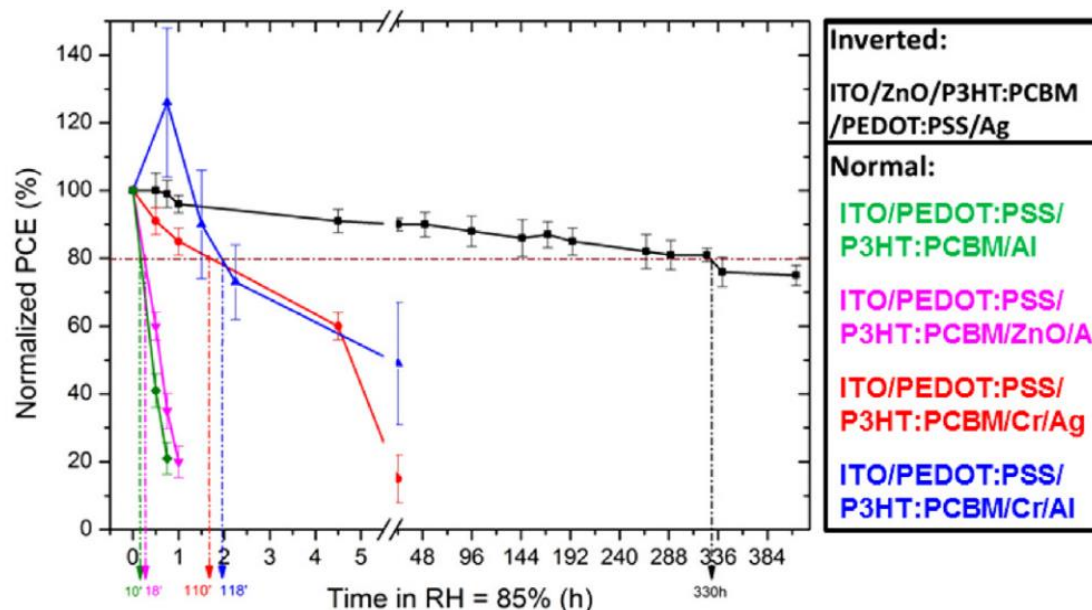


Figure n° I-24 : Différence de stabilité entre une structure NIP dite « inverse » et PIN dite « standard » en humidité relative 85 % [99]

Cependant, le passage d’une architecture « standard » à une « inverse » s’accompagne le plus souvent de pertes de performances provenant d’une modification de la morphologie de la couche active ou encore d’une diminution de la tension à circuit ouvert nécessitant une optimisation supplémentaire.

I-H.5 Stabilité des cellules tandem

Peu d’études ont été faites sur le vieillissement des dispositifs tandem, celles-ci se focalisant principalement sur la couche de recombinaison ou sur le procédé de fabrication. Dans le premier cas, Lee *et al.* [100] mirent en avant l’acidité du PEDOT:PSS (pH = 2) de la couche de recombinaison, faisant perdre jusqu’à plus de 70 % de la performance initiale après seulement 40 heures de vieillissement sous illumination. La solution proposée fut l’utilisation d’un matériau polymère auto-dopé de type p dont l’acidité est faible. L’utilisation de ce matériau permit de passer à environ 35 % de pertes par rapport aux performances initiales après 140 heures dans les mêmes conditions de vieillissement (Figure n°I-25). Dans le second cas, Adams *et al.* [101] mirent l’accent sur la nécessité d’utiliser des matériaux compatibles à un procédé de fabrication à l’air, représentatif d’une production à l’échelle industrielle, à l’utilisation d’une architecture dite « inverse » ou NIP et sur la substitution du PEDOT:PSS par de l’oxyde de molybdène (MoO_3) beaucoup plus stable et non acide.

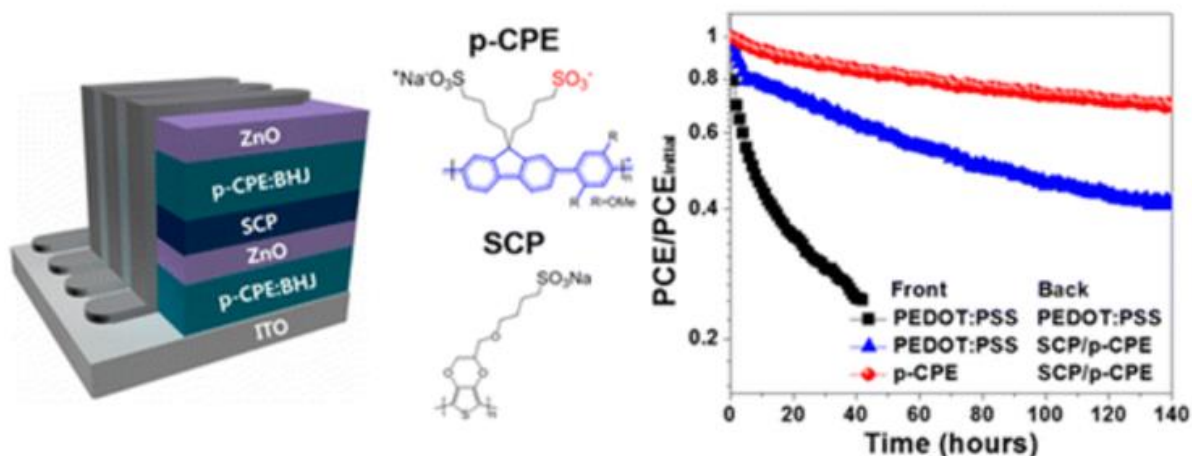


Figure n° I-25 : Résultats sur la stabilité d'une cellule tandem obtenus par Lee et al. [100]

Les mécanismes de dégradation spécifiques aux cellules tandem n'ont donc encore jamais été reportés dans la littérature. Pourtant, une cellule à double jonction présente un fonctionnement particulier en comparaison à une cellule à simple jonction. La tension à circuit ouvert d'une cellule tandem est égale à la somme des tensions à circuit ouvert des deux sous-cellules et le courant de court-circuit est limité par la sous-cellule produisant le courant le plus faible. Nous pouvons donc aisément comprendre qu'une interdépendance des deux sous-systèmes est mise en jeu. Une meilleure compréhension de l'influence mutuelle de chaque sous-cellule pourrait éventuellement permettre d'établir des stratégies, améliorant, en plus des performances, la durée de vie de ces dispositifs.

Ce travail de thèse se propose donc d'étudier plus spécifiquement l'influence de chaque sous-cellule dans le processus de dégradation d'une cellule tandem. Pour cela, nous allons dans un premier temps, et après une présentation des méthodes expérimentales, aborder la phase de fabrication des cellules tandem. Une fois que les conditions de fabrication seront correctement définies, nous suivrons l'évolution des propriétés optiques, optoélectroniques et électroniques des matériaux seuls et des cellules simples et tandem sous une illumination continue AM1.5G $1000\text{W}/\text{m}^2$, sous atmosphère inerte, à température ambiante et à humidité ambiante.

II. METHODES EXPERIMENTALES

Dans ce chapitre seront définies les conditions expérimentales employées pendant ce travail de thèse, allant de la fabrication des dispositifs aux techniques de caractérisation pour l'amélioration des dispositifs ou encore lors de leur vieillissement.

II-A. Conception des cellules solaires organiques

II-A.1 Préparation des substrats

Les substrats de verre recouverts entièrement d'ITO utilisés pour la fabrication des cellules solaires, qu'elles soient en structure simple ou tandem, sont fabriqués par SOLEMS, entreprise implantée à Palaiseau en France, et affichent des résistances carrées de $10\Omega/\text{sq}$.

Afin d'utiliser ces substrats en cellule, nous sommes dans l'obligation de les graver pour moitié, afin de retirer l'ITO, suivant un protocole précis :

- Dépôt d'un scotch protecteur pour définir la partie sur laquelle l'ITO sera conservé
- Gravure dans un bain d'acide (mélange d'acide chlorhydrique à 37 % et d'acide nitrique à 66 %, provenant de chez Merck KGaA, Darmstadt, Allemagne, avec un ratio de 5:1) pendant 30 min à température ambiante
- Lavage des substrats dans un bain à ultrasons suivant l'ordre : 2 x 5 min dans de l'acétone, 2 x 5 min dans de l'isopropanol et enfin 3 x 5 min dans de l'eau déionisée à $\rho = 18,2 \text{ M}\Omega.\text{cm}$
- Séchage des substrats sous azote comprimé puis séchage à l'étuve à 180°C et à humidité ambiante pendant deux heures minimum.

Les reprises de contacts, successivement 10 nm de chrome et 40 nm d'or, sont ensuite déposées suivant la technique d'évaporation sous vide (voir paragraphe II-A.3) dans un bâti RIBER.

Et enfin, un traitement UV-ozone de 30 min est appliqué au substrat afin d'en améliorer la mouillabilité de la première couche de la cellule.

II-A.2 Préparation des solutions

Le laboratoire s'est spécialisé dans la fabrication de dispositifs OPV par voie liquide. Pour cela, les matériaux donneurs et accepteurs ainsi que les matériaux d'interfaces sont dissous dans des solvants. La liste et la provenance des différents matériaux et des solvants sont données ci-dessous, suivies de leurs préparations et formulations en solution.

a) Origine des matériaux

Ci-dessous (Tableau n°II-0) sont regroupées les origines et descriptions des matériaux et solvants utilisés au cours de ce travail de thèse et mentionnés dans les sections suivantes.

SOLVANTS

Nom	Fabricant	Pureté
Ortho-dichlorobenzène anhydre	Sigma-Aldrich	>99 %
Chloroforme	Sigma-Aldrich	>99 %
Ethanol absolu	Sigma-Aldrich	≥99,8 %
Acétate de propyle	Sigma-Aldrich	≥98 %

POLYMERES DONNEURS D'ELECTRONS

Nom	Aspect	Mn moyen	Ip	Fabricant	Pureté
HBG1	Poudre, solide	60 000 - 80 000	N/C	Merck	N/C
HBG2	Fibreux, solide	54 000 - 75 000	N/C	Merck	99,9 %
LBG1	Poudre, solide	N/C	N/C	Merck	N/C
LBG2	Poudre, solide	N/C	N/C	BASF	N/C

MOLECULES ACCEPTRICES D'ELECTRONS

Nom complet	Abréviation	Fabricant	Pureté
[6,6]-phényl-C ₆₁ -butanoate de méthyle	PC ₆₁ BM	Merck	99,8 %
[6,6]-phényl-C ₇₁ -butanoate de méthyle	PC ₇₁ BM	Merck	99,9 %
indene-C ₆₀ bi-substitué	IC ₆₀ BA	Merck	99,5 %
indene-C ₇₀ bi-substitué	IC ₇₀ BA	Merck	99 %

MATERIAUX D'INTERFACES

Nom complet	Abréviation	%massique	Solvant	Fabricant	Caractéristiques
Oxyde de zinc	ZnO	40 %	Ethanol	Sigma-Aldrich	Nanoparticules Taille : 30-40 nm
Oxyde de zinc	ZnO	40 %	Acétate de butyle	Sigma-Aldrich	Nanoparticules Taille : 30-40 nm
Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)	PEDOT:PSS	N/C	Eau	Heraeus	Polymère

Tableau n°II-0 : Liste des matériaux et solvants utilisés dans ce travail

b) Couches actives

Quatre polymères donneurs ont été utilisés lors de ce travail, deux matériaux à basse bande interdite ou *Low Band Gap* (LBG), et deux à haute bande interdite ou *High Band Gap* (HBG).

Le HBG1 est un matériau développé par un partenaire industriel. Ce polymère est reçu sous sa forme solide et est mélangé avec la molécule acceptrice PC₆₁BM avec un ratio massique de 1:1,5 par rapport au polymère donneur. L'ensemble est par la suite dissous dans de l'ortho-dichlorobenzène anhydre avec une concentration de 15g/L en polymère donneur.

Le HBG2 est quant à lui mélangé avec de l'IC₆₀BA, avec un ratio massique de 1:1. Le tout est dissous également dans de l'ortho-dichlorobenzène anhydre à concentration égale à 20 g/L en matériau donneur.

Le LBG1 est un matériau en cours de développement. Dans la première phase de ce travail, la concentration, le ratio donneur:accepteur, le solvant, etc., ont été modifiés. Après détermination des paramètres optimaux, les conditions de préparation de la solution à base de LBG1 sont les suivantes : une concentration de 7,5 g/L dans de l'ortho-dichlorobenzène anhydre avec du PC₇₁BM en ratio massique de 1:1,5, toujours en polymère donneur. Au cours de cette thèse, des changements de lots de matériau ont eu lieu. Afin de vérifier la cohérence et la similitude des matériaux, des comparatifs au niveau des performances ont été réalisés. Quelques légères déviations ont été observées, d'environ 0,5 % de rendement, mais le comportement reste toutefois similaire face au vieillissement.

Le LBG2 est formulé en association avec le PC₇₁BM, avec un ratio massique de 1:2 et une concentration de 6,5g/L en LBG2. Le tout est solubilisé dans un mélange d'ortho-dichlorobenzène et de chloroforme dans une proportion en volume de 80:20.

c) Couche de transport d'électrons ETL

Le matériau utilisé pour l'extraction sélective des électrons générés par la couche active est de l'oxyde de zinc sous forme nano-particulaire sphérique avoisinant les 30 – 40 nm de diamètre. Cette solution est diluée à 2 % en masse dans de l'éthanol absolu à partir de la solution mère citée en section II-A.2a). Cette solution est utilisée dans la première couche de type n dans les cellules simples et tandem et sera appelée ZnO A.

Pour des raisons de compatibilité lors du dépôt des différentes couches pour la fabrication des cellules double jonction, une solution de nanoparticules d'oxyde de zinc, de même diamètre et de même forme, est utilisée dans la conception de la couche de recombinaison des cellules tandem. Cette solution est formulée à partir de la solution de ZnO dans de l'acétate de butyle, renseignée en

Partie II.A-2.a), et diluée à 2 % en masse avec de l'acétate de propyle. Par la suite, cette formulation sera appelée ZnO B.

Un dernier matériau a été utilisé à des fins de test, possédant les mêmes propriétés optiques et électroniques que les ZnO A et B, que nous appellerons ETL A, qui diffère par sa nature chimique, la taille de ses particules (environ 10 nm) et par sa formulation.

d) Couche de transport de trous HTL

La couche sélective de transport de trous utilisée au cours de cette thèse est une solution commerciale à base de PEDOT:PSS portant le nom de HTL A et formulée dans un solvant aqueux. Aucune modification n'a été apportée à cette solution. Deux autres formulations d'HTL ont été utilisées à des fins de tests au cours de ce travail, qui porteront les noms de HTL B et HTL C, où la concentration en PEDOT:PSS varie ainsi que la formulation exacte du solvant par rapport au HTL A. Ces matériaux étant commercialement disponibles, il est difficile de connaître leur composition exacte.

II-A.3 Techniques de dépôts

Plusieurs techniques de dépôts ont été utilisées lors de cette thèse, en fonction de la nature des matériaux ou de leurs disponibilités. La plupart des matériaux liquides est déposée par enduction centrifuge ou par Doctor Blade. L'électrode d'argent a été déposée par évaporation sous-vide.

a) Dépôt par enduction centrifuge

Le dépôt par enduction centrifuge est une technique utilisée au départ pour déposer des résines photosensibles en microélectronique. Cette technique de dépôt par voie liquide s'est rapidement imposée dans le domaine de l'OPV, principalement à l'échelle du laboratoire, car elle permet de déposer des couches de faible épaisseur en jouant sur la dépendance épaisseur/paramètres de rotation (accélération, vitesse de rotation, temps de rotation). Elle permet également de contrôler la rugosité d'une couche et sa morphologie dans le cas d'un mélange de plusieurs matériaux.

Le principe de fonctionnement de l'enduction centrifuge est le suivant (Figure n° II-1) : on dépose des gouttes de solution sur un substrat préalablement fixé par aspiration sur une tournette. Par force centrifuge, une majeure partie de la solution va être évacuée, suivi par l'évaporation du solvant qui permettra l'accroche d'une couche très fine et de faible rugosité sur le substrat.

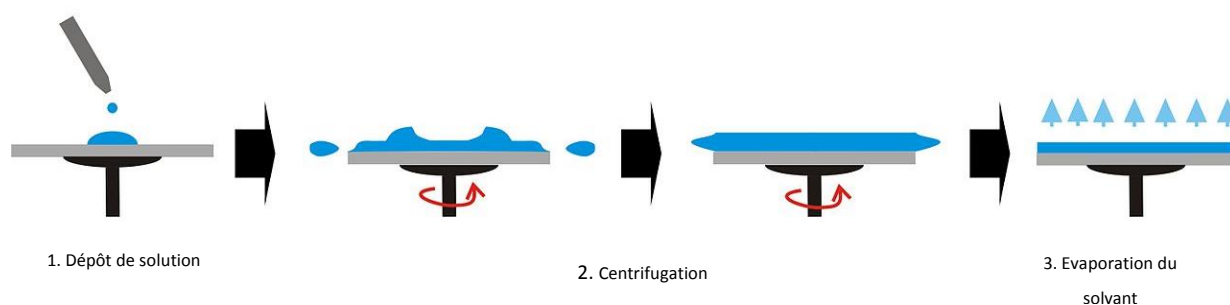


Figure n° II-1 : Principe de fonctionnement d'un dépôt par enduction centrifuge

Lors de ce travail de thèse, cette technique a été utilisée pour le dépôt des couches d'ETL, d'HTL et des couches actives HBG2:accepteur et LBG1:accepteur, ces dernières se faisant exclusivement en boîte à gants sous azote pour des raisons de sensibilité à l'oxygène et à l'eau présents dans l'air. Les paramètres de dépôt des différentes couches sont reportés dans le Tableau n° II-1.

Couche	Etape	Vitesse (tours/min)	Accélération (tours/min/s)	Durée (s)	Recuit (T, t, atm.)	Ep. Déposée (nm)
ZnO A	1	1 000	500	60	140°C, 5', Air	50
	2	2 000	500	30		
ZnO B	1	1 000	500	60	120°C, 2', Air	50
	2	2 000	500	30		
ETL A	1	1 000	500	60	140°C, 5', Air	50
	2	2 000	500	30		
HBG2:IC ₆₀ BA	1	600	150	60	150°C, 10', N ₂	200
LBG1:PC ₇₁ BM	1	500	150	60	Aucun	90
HTL A/HBG1:PC ₆₁ BM	1	2 500	500	23	120°C, 2', N ₂	50
	2	3 500	300	25		
HTL A/HBG2 :IC ₆₀ BA	1	2 500	500	23	150°C, 30', N ₂	50
	2	3 500	300	25		
HTL A/LBG1 ou 2:PC ₇₁ BM	1	2 500	500	23	Aucun	50
	2	3 500	300	25		

Tableau n° II-1 : Paramètres de dépôt par enduction centrifuge des différentes couches

b) Doctor blade

Des dépôts de la couche active par Doctor Blade, schématisés en Figure n° II-2, ont également été effectués afin de se rapprocher le plus fidèlement possible d'une fabrication au rideau, économiquement plus viable que l'enduction centrifuge à l'échelle industrielle. Elle a également l'avantage d'être plus économe en produit.

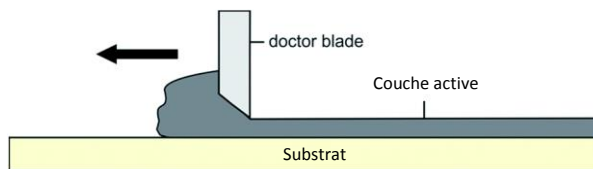


Figure n° II-2: Illustration d'un dépôt par Doctor blade

Cependant, cette technique demande une plus grande maîtrise lors du dépôt des films et est encore peu reproductible lors de l'utilisation de binaires de solvants à températures d'ébullition différentes.

Seules les couches actives HBG1:PC₆₁BM et LBG2:PC₇₁BM ont été déposées par cette technique grâce à un travail sur les paramètres de dépôts fait en amont de cette thèse (Tableau n° II-2).

Couche	Temp. (°C)	Hauteur de lame (μm)	Vitesse (mm/sec)	Recuit (T, t, atm.)	Epaisseur sèche déposée (nm)
HBG1:PC ₆₁ BM	70	200	70	100°C, 2', N ₂	200
LBG2:PC ₇₁ BM	70	250	60	Aucun	180

Tableau n° II-2 : Paramètres de dépôts de la couche HBI1:PC₆₁BM par Doctor Blade

Le même travail a été engagé avec le LBG1 mais les résultats n'ont pas été suffisamment reproductibles pour établir un protocole standard de dépôt, notamment avec une formulation de solvants non-halogénés.

c) Evaporation sous vide

Le dépôt de l'électrode métallique, de l'argent dans notre cas, est effectué par la technique dite d'évaporation thermique sous vide dans un bâti RIBER placé en atmosphère inerte et sous une pression avoisinant les 1×10^{-5} bar lors des dépôts.

II-B. Performances photovoltaïques

La mesure des réponses courant-tension, ou mesures J(V), sous illumination et dans l'obscurité, des cellules photovoltaïques simples et tandem ont été faites à l'aide d'un Keithley SMU 2400. Un simulateur solaire Oriel Newport SP94043A, équipé d'une lampe au Xénon de 450W, dont le spectre est présenté en section II-B.1, a été utilisé comme source d'éclairement de $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$.

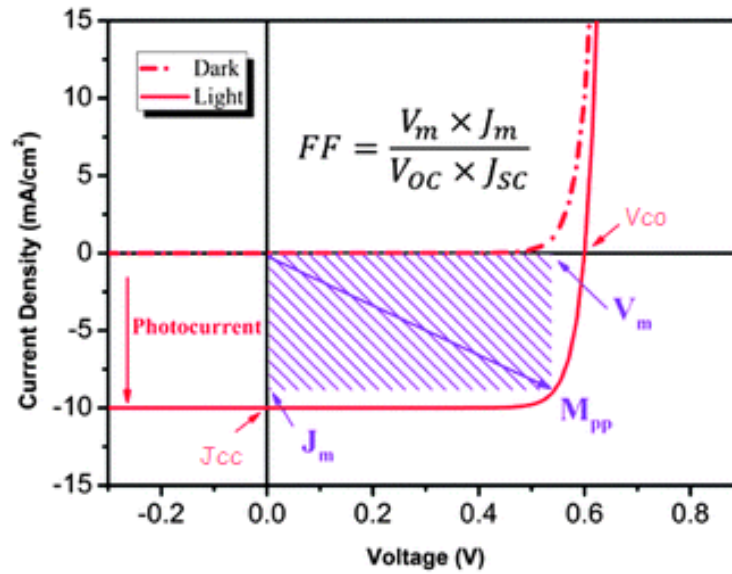


Figure n° II-3: Exemple de mesure courant-tension d'une cellule solaire dans l'obscurité (dark) et sous illumination (light)

De ces mesures sont extraits les paramètres de la cellule utilisés pour le calcul du rendement et d'un certain nombre de paramètres caractéristiques de la structure électronique de la cellule.

Parmi les données importantes, nous pouvons noter :

- **La tension à circuit ouvert, ou V_{co}** , qui correspond à la tension mesurée lorsqu'aucun courant ne circule dans la couche active
- **La densité de courant en court-circuit, ou J_{cc}** , qui correspond au courant fourni par la cellule à tension nulle
- **Le facteur de forme, ou FF** , qui correspond à l'écart avec l'idéalité, dont le calcul correspond à :

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{co} \times J_{cc}} = \frac{V_m \times J_m}{V_{co} \times J_{cc}} \quad (II-1)$$

Avec **P_{max}** La puissance maximale délivrée par la cellule

Le rendement de conversion photovoltaïque est ensuite calculé comme suit :

$$\eta = \frac{FF \times V_{co} \times J_{cc}}{P_i} = \frac{P_{max}}{P_i} \quad (II-2)$$

Où P_i correspond à la puissance incidente.

II-B.1 Simulateur solaire

Comme indiqué précédemment, une lampe Xénon de 450W a été utilisée afin de simuler le rayonnement du soleil et d'extraire les paramètres photovoltaïques caractéristiques de la cellule sous illumination. Comme nous pouvons le voir (Figure n° II-4), le spectre de la lampe est proche du

standard AM1.5G 1000 W/m² et permet de répondre aux critères nécessaires à l'obtention d'une classification de rang A.

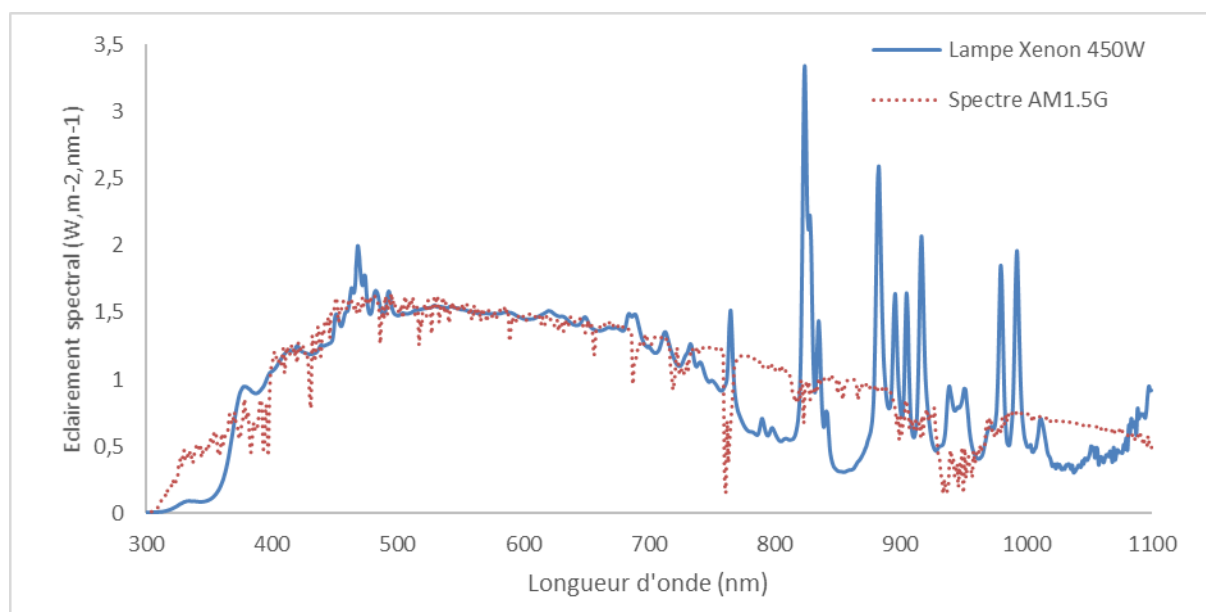


Figure n° II-4 : Spectre d'émission de la lampe Xénon de 450W utilisé pour la mesure des courbes JV sous illumination en comparaison avec un spectre standard AM1.5G 1000 W/m².

Cependant, si l'on regarde plus précisément les écarts par gamme de longueur d'onde (Tableau n° II-3), nous pouvons observer que les gammes de 700 nm à 900 nm diffèrent du standard AM1.5G 1000 W/m² en défaveur de la lampe.

Gamme de longueur d'onde	Ecart avec le standard AM1.5G 1000 W/m ²	Classe de la lampe
400 - 500 nm	0,80 %	A
500 - 600 nm	-0,40 %	A
600 - 700 nm	3,30 %	A
700 - 800 nm	-12,10 %	A
800 - 900 nm	-2,90 %	A
900 - 1100 nm	9,30 %	A

Tableau n° II-3 : Ecart entre le spectre d'une lampe Xe 450W et le standard AM1.5G 1000 W/m²

Cette différence doit être prise en considération dans l'objectif de haute performance pour les cellules hétéro-tandem où le LBG est placé en second dans le sens de propagation de la lumière. Actuellement, les matériaux exploitant les hautes longueurs d'ondes absorbent jusqu'à 900 nm et la lumière est filtrée de 300 nm à 650 - 700 nm par le matériau à haute bande interdite. Dans ces conditions, la sous-cellule LBG se trouve être la cellule limitante de la cellule tandem. Si la quantité de photons dans son domaine d'absorption directe est restreinte, le courant généré par la cellule tandem sera légèrement sous-estimé par rapport à une stricte illumination AM1.5G 1000 W/m².

Ceci étant dit, l'objectif de cette thèse n'est pas la recherche de la performance optimale à proprement parler mais la mise en place d'un protocole d'optimisation des performances et un suivi du vieillissement.

Afin d'atteindre ces objectifs, un suivi mensuel de la Lampe Xe 450W est effectué à l'aide d'un spectrophotomètre AECUSOFT Flashpec, et une vérification quotidienne de la puissance fournie est effectuée à l'aide d'une cellule solaire en silicium monocristallin calibrée au Fraunhofer Institut (Freiburg, Allemagne).

II-B.2 Conditions de vieillissement

Le vieillissement des matériaux seuls ou des dispositifs complets s'est effectué en enceinte climatique de marque SECASI à température ambiante et sous atmosphère inerte. Pour répondre à cette dernière condition, les échantillons sont placés en sachet thermoscellable, transparent dans la gamme spectrale étudiée (Figure n° II-5) et à haute propriété barrière : Water Vapor Transmission Rate (WVTR) de 10^{-3} g/m²/jour en face avant et un feuillet aluminé avec getter en face arrière. La lampe utilisée pour le vieillissement est une lampe HMI de 4000W de classe C (Figure n° II-5 et Tableau n° II-4).

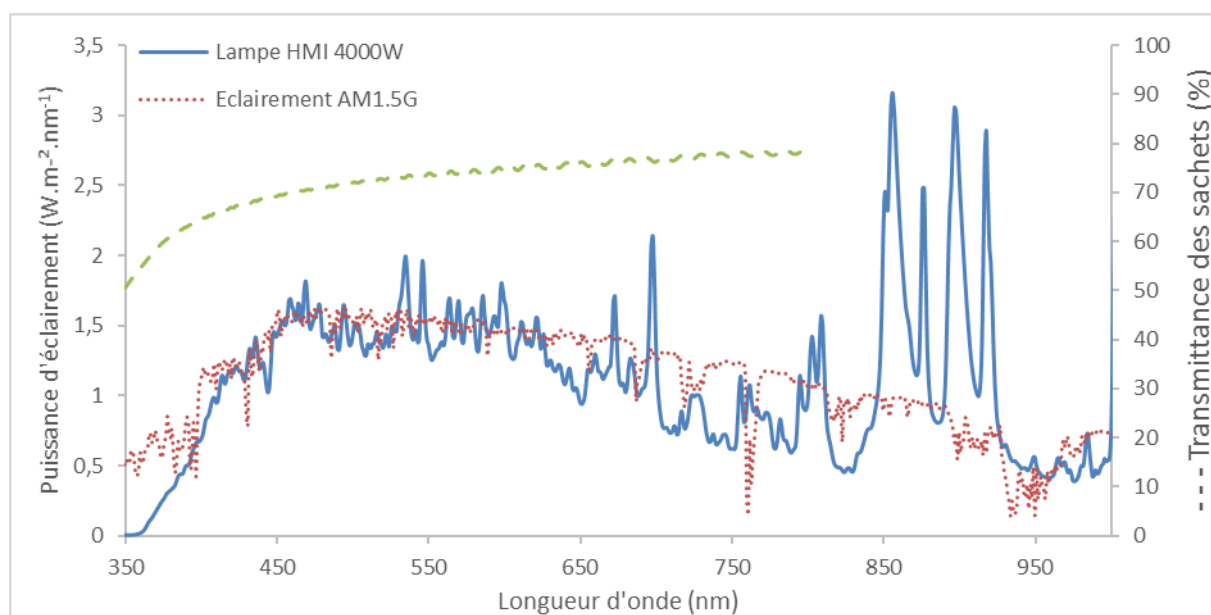


Figure n° II-5 : Spectre d'émission de la lampe HMI de 4000W utilisée pour les vieillissements en comparaison avec un spectre standard AM1.5G 1000 W/m².

Les dispositifs ont été sortis de l'enceinte de vieillissement puis sortis de leur sachet de protection en boîte à gants, mesurés puis remis à vieillir afin d'obtenir les données pour les temps à 0h, 24h, 50h, 100h et 250h.

Gamme de longueur d'onde	Ecart avec le standard AM1.5G 1000 W/m ²	Classe de la lampe
400 - 500 nm	-24,40 %	A
500 - 600 nm	-14,50 %	A
600 - 700 nm	-11,20 %	A
700 - 800 nm	-27,90 %	B
800 - 900 nm	56,90 %	C
900 - 1100 nm	41,40 %	C

Tableau n° II-4: Ecart entre le spectre d'une lampe HMI 4000W et le standard AM1.5G 1000 W/m²

II-C. Profilomètre

Afin d'accéder à l'épaisseur des couches déposées, nous avons utilisé un profilomètre de marque KLA-Tencor Alpha Step IQ. La couche est déposée sur un substrat de verre pré-traité UV-Ozone pendant 30 min à l'air puis rayée afin d'obtenir une différence de niveau sous forme de marche. Un stylet vient ensuite parcourir la zone et mesurer la différence entre les deux marches. La précision de la mesure est de 1 nm.

II-D. Ellipsométrie

L'Ellipsométrie est une technique optique d'analyse basée sur la mesure de la modification de la polarisation et de l'intensité de la lumière suite à une réflexion de celle-ci sur un échantillon. De ces mesures peuvent être extraits l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction des matériaux, respectivement les indices n et k , qui seront par la suite utilisés dans le programme de simulation optique pour l'optimisation des cellules tandem.

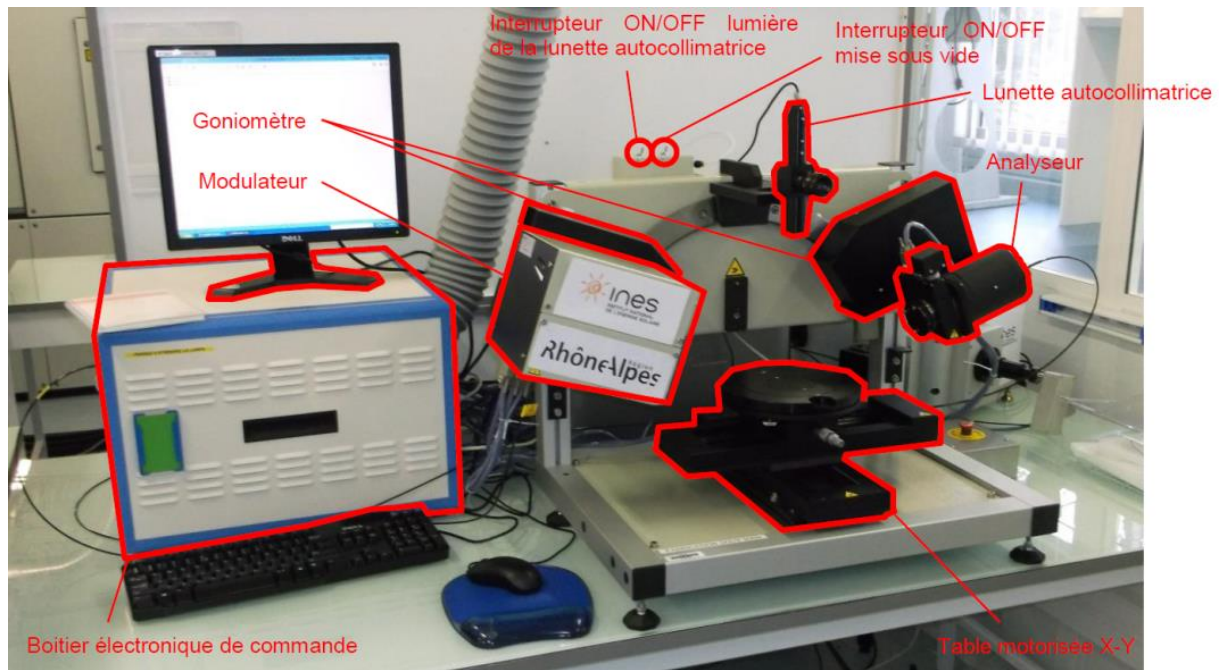


Figure n° II-6 : Appareil d'ellipsométrie utilisé pour la mesure des indices n et k

Ces mesures ont été faites sur un ellipsomètre UVISEL du fabricant HORIBA Yvon Jobin présent sur la plateforme RESTAURE de l'INES. Le montage de ce modèle se fait dans l'ordre Lampe Xe / Monochromateur / Polarisateur / Echantillon / Modulateur photoélastique / Analyseur / Détecteur.

La puissance de la lampe est réglée de telle sorte à obtenir un signal de retour de 70 mV en moyenne pour chaque longueur d'onde. La gamme d'irradiation employée va de 300 à 1100 nm avec un pas de 5 nm. L'angle d'incidence est fixé à 70°. Les échantillons sont préparés sur des substrats de silicium monocristallin polis et lavés.

L'extraction des indices n et k a été réalisée à l'aide du logiciel DeltaPsi 2 en utilisant le modèle mathématique Tauc-Lorentz.

II-E. Travaux de sortie

Les travaux de sortie ont été mesurés à l'aide d'une sonde Kelvin macroscopique. L'appareil utilisé est un Scanning Kelvin Probe (SKP, KP-Technology, Royaume-Uni). Les matériaux sont déposés sur des substrats de verre lavés et ayant subi un traitement UV-Ozone, puis les mesures ont été effectuées à l'air et moyennées sur 150 itérations. L'appareil est capable de mesurer des variations de l'ordre de 1 à 3 mV, cependant une erreur d'au moins 50 mV est observée lors de la conversion en données WF. Cette variation est due à l'inhomogénéité de la surface de l'échantillon qui peut faire varier le travail de sortie entre 50 mV et 100 mV. La valeur de référence fut celle d'une plaque d'or ($W_{\text{au}} = -5,1$ eV) de 100 nm d'épaisseur déposée sur un substrat de verre.

II-F. UV-visible

Les spectres d'absorption ont été relevés à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu UV-2600 équipé d'une sphère d'intégration pouvant couvrir la gamme spectrale de 300 à 1200 nm. Les matériaux ont été déposés sur des substrats de verres pré-traités par UV-Ozone.

II-G. Simulation optique

Un outil de simulation optique a été nécessaire afin d'optimiser le courant généré par la cellule tandem en jouant sur l'épaisseur des deux couches actives. Ce programme a été développé dans un premier temps par le Laboratoire du PhotoVoltaire à Concentration puis adapté aux architectures tandem organiques par Balthazar Lechêne lors de son travail de thèse au LMPO [102].

Cet outil de simulation est un programme de calcul matriciel développé sous MatLab. Les détails de son fonctionnement sont disponibles dans le travail de Balthazar Lechêne [102], je n'aborderai ici alors que le fonctionnement général du programme.

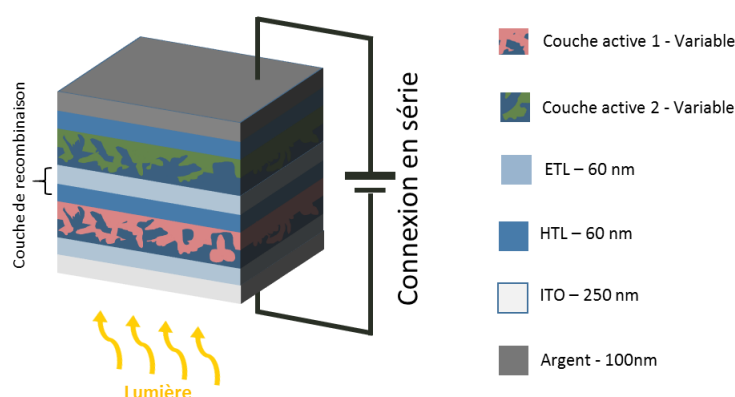


Figure n° II-7: Structure définie pour l'outil de simulation optique

En se basant sur la structure définie en Figure n° II-7, le programme calcule, pour chaque épaisseur allant de 50 nm à 500 nm de couche active 1 et 2, la quantité de photons réfléchis, transmis et absorbés à chaque interface et dans chaque matériau pour toute la cellule. Ce calcul se fait à chaque longueur d'onde sur une gamme allant de 300 nm à 900 nm, dont les intensités correspondent à un spectre d'émission AM1.5G 1000 W/m². Ce calcul se fait en s'appuyant sur les indices optiques n et k des matériaux qui ont été précédemment relevés par ellipsométrie spectroscopie. Le résultat de cette opération nous donne accès à la quantité de photons disponibles dans chaque couche active pour des épaisseurs variées.

De cette donnée sont extraits les courants générés par chaque couche active en multipliant simplement cette quantité de photons disponibles par l'efficacité quantique interne (IQE) de la

couche active. L'IQE de la couche active 1 a été définie comme étant linéaire entre 300 nm et 650 nm et d'une valeur de 100 %. Quant à la couche active 2, son IQE a été définie comme étant linéaire entre 300 nm et 850 nm avec une valeur égale à 90 %.

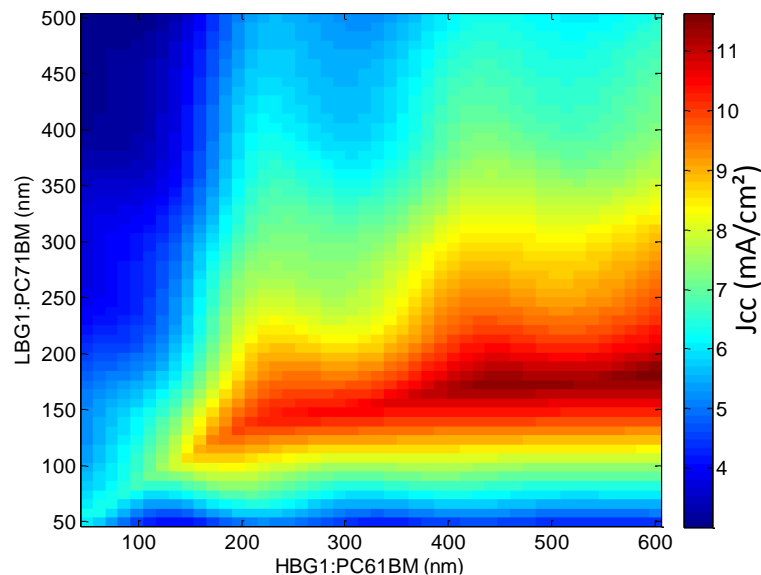


Figure n° II-8: Exemple d'un résultat de simulation optique avec en abscisse l'épaisseur de la couche active à haute bande interdite et en ordonnée l'épaisseur de la couche active à faible bande interdite

Le programme sélectionne ensuite la valeur de courant la plus faible, afin de répondre à la loi de Kirchhoff, et recommence l'opération afin d'obtenir une cartographie, dont un exemple est présenté en Figure n° II-8, du courant attendu pour une combinaison d'épaisseur.

II-H. Longueur de diffusion des porteurs de charge minoritaire

Les mesures de la longueur de diffusion des porteurs de charge minoritaires dans les couches actives par quadrillage optique, ou Steady-State Photocarrier Grating technique, ont été faites sur un SSPG-230 conçu par l'entreprise TFSC Instrument (Palaiseau, France). Il s'agit d'un équipement miniaturisé du montage optique employé pour la mesure de ces grandeurs électroniques (Figure n° II-9).

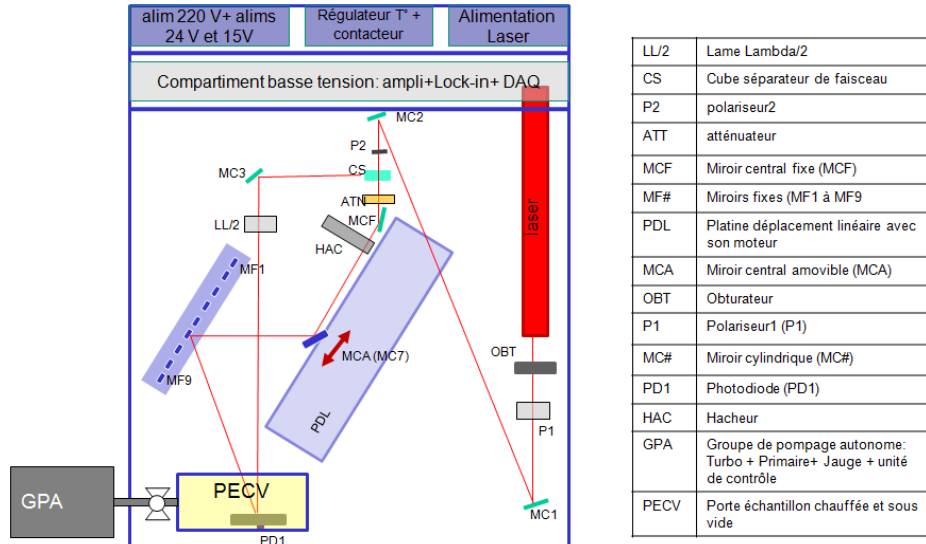


Figure n° II-9 : Schéma de l'appareil de caractérisation SSPG-230 de TFSC Instrument

Pour le fonctionnement, cet appareil s'appuie sur les phénomènes d'interférences présents lors du recouvrement de deux faisceaux laser cohérents créant ainsi un réseau optique dans l'échantillon (Figure n° II-10). Ces interférences induisent, sur ce dernier, une charge d'espace pouvant être plus ou moins effacée selon l'ordre de grandeur de la longueur de diffusion.

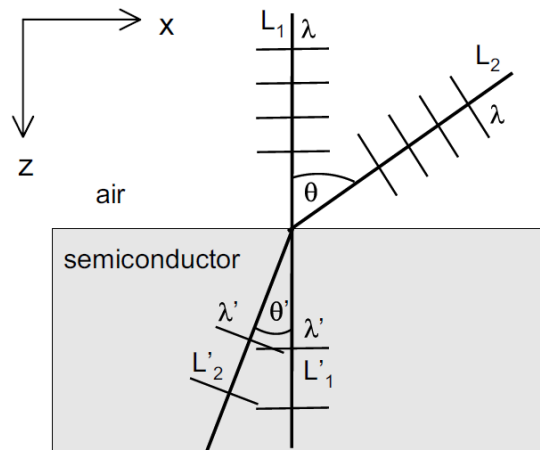


Figure n° II-10 : Schéma d'une expérience d'interférences avec deux faisceau laser L1 et L2

La mesure de cette longueur de diffusion des porteurs de charge minoritaires provient donc de la mesure de la densité de courant sous deux conditions, avec interférences et sans interférences, résumée par l'équation II-4.

$$\beta(\Lambda) = \frac{j_{coh}(\Lambda, L_1 + L_2) - j_1(\Lambda, L_1)}{j_{inc}(\Lambda, L_1 + L_2) - j_1(\Lambda, L_1)} \quad (II-3)$$

Avec :

- j_{coh} correspondant à la densité de courant en condition cohérente (avec interférences)
- j_{inc} correspondant à la densité de courant en condition incohérente (sans interférences)

Si l'on développe cette formule en y faisant apparaître le terme correspondant à la longueur de diffusion ambipolaire L, l'équation II-4 devient :

$$\beta(\Lambda) = 1 - \frac{2Z}{\left[1 + \left(\frac{2\pi L}{\Lambda}\right)^2\right]} \quad (II-4)$$

Comme le montre le schéma de l'appareil en Figure n° II-9, l'angle d'incidence du second faisceau laser varie. Ces variations ont pour conséquences une modification de la taille des franges lumineuses et des franges d'ombres dans le réseau optique présent au sein de l'échantillon.

A partir de la mesure de β à différents angles Λ , une modélisation de la courbe va être opérée afin d'extraire les paramètres L et Z qui sont respectivement la longueur de diffusion et le paramètre de fit, compris entre 0,5 et 1, relatant la qualité du réseau optique, la dépendance à l'intensité de la photoconductivité et le ratio entre le courant d'obscurité et sous illumination.

Le pas du réseau est défini par la formule :

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2 \times \sin \frac{\theta}{2}} \quad (II-5)$$

Où λ est la longueur d'onde de la lumière (633 nm) et θ est l'angle entre les deux faisceaux laser.

L'équation II-5 peut alors s'écrire sous la forme :

$$(1 - \beta)^{-\frac{1}{2}} = \left[(2Z)^{-\frac{1}{2}} \times \left(\frac{1}{L}\right)^2 \right] \times \left(\frac{2\pi}{\Lambda}\right)^2 + (2Z)^{-\frac{1}{2}} \quad (II-6)$$

D'où l'extraction des paramètres Z et L qui se calculent en utilisant les équations :

$$Z = \left[2 \times \left((2Z)^{-\frac{1}{2}} \right)^2 \right]^{-1} \quad L = \left(\frac{(2Z)^{-\frac{1}{2}} \times \left(\frac{1}{L}\right)^2}{(2Z)^{-\frac{1}{2}}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (II-7)$$

Une autre forme mathématique peut également être utilisée afin de lire les paramètres sous forme de droite linéaire, plus facile à manipuler :

$$\frac{1}{\Lambda^2} = \left[\frac{Z^{-\frac{1}{2}}}{(2\pi L)^2} \right] \times \left[\frac{2}{(1-\beta)} \right]^{\frac{1}{2}} - (2\pi L)^{-2} \quad (\text{II-8})$$

Les paramètres L et Z sont dans ce cas calculés à partir des formules :

$$Z = \frac{\left[\frac{Z^{-\frac{1}{2}}}{(2\pi L)^2} \right]^2}{[-(2\pi L)^{-2}]^2} \quad L = \left(\frac{1}{-4\pi^2 - (2\pi L)^{-2}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II-9})$$

L'appareil a été conçu pour mesurer des longueurs de diffusion allant d'une dizaine de nanomètres à quelques microns. La source lumineuse est ici un laser He-Ne rouge à 633 nm d'une puissance maximale de 5mW. Les mesures sont faites dans des conditions de vide secondaire et à une température fixée à 30°C.

Les échantillons sont préparés sur des substrats de verre lavés et ayant subi un traitement UV-Ozone de 30 min afin d'améliorer la mouillabilité des couches actives. Et enfin, deux électrodes d'argent, d'une épaisseur de 200 nm, sont déposées sur la couche active, par évaporation, espacées l'une de l'autre d'un millimètre de distance.

II-I. Réponses spectrales

La mesure des réponses spectrales, ou Efficacités Quantiques Externes (EQE), a été effectuée au sein du Laboratoire du PhotoVoltaïque à Concentration à l'Institut National de l'Energie Solaire. Cette mesure permet de définir l'efficacité de conversion d'une cellule à une longueur d'onde spécifique. L'intégration du signal d'EQE, basé sur le spectre d'émission de la source lumineuse utilisée pour la mesure des performances, permet de retrouver la valeur de courant de court-circuit de la cellule.

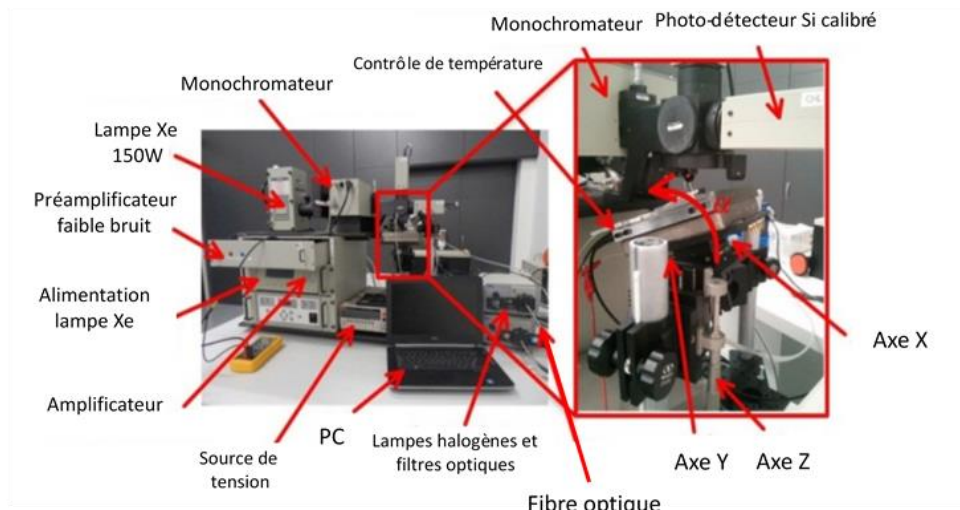


Figure n° II-11 : Dispositif de mesure de la réponse spectrale du Laboratoire du PhotoVoltaire à Concentration

L'appareil de mesure « fait maison », illustré en Figure n° II-11, est équipé d'une lampe au Xénon de 150W. Un monochromateur Cornerstone 130 motorisé 1/8m de chez Oriel Instruments, modèle 74000, va sélectionner la longueur d'onde voulue. Ce faisceau lumineux est ensuite filtré afin de limiter la présence d'harmoniques, et sera modulé à l'aide d'un hacheur. Le faisceau est par la suite séparé en deux par un prisme dont le ratio de séparation est défini pour chaque longueur d'onde. Un des deux faisceaux va alors illuminer la cellule photovoltaïque à mesurer. Le second faisceau va, quant à lui, illuminer un photo-détecteur calibré permettant de quantifier indirectement le nombre de photons illuminant la cellule mesurée. Les signaux électriques provenant du photo-détecteur et de la cellule solaire sont alors multiplexés et envoyés à un préamplificateur. Celui-ci va alors à son tour envoyer un signal au lock-in permettant la lecture en tension du nombre de charges collectées et du nombre de photons incidents par la cellule.

Pour la mesure des cellules tandem, une source lumineuse continue supplémentaire a été nécessaire afin de saturer une des deux sous-cellules. Cette lumière supplémentaire provient d'une lampe halogène, à puissance variable, et est filtrée à l'aide d'un filtre passe-haut à 630 nm, afin de mesurer la réponse spectrale du matériau à haute bande interdite, ou d'un filtre passe-bas à 650 nm, afin de mesurer la réponse spectrale du matériau à faible bande interdite. Dans ces conditions, il est nécessaire d'appliquer une tension de signe opposé à la tension affichée par la sous-cellule saturée. Pour cela, un Keithley Serie 2600B branché en série a été employé.

Les mesures ont été faites entre 300 nm et 1000 nm avec un pas de 10 nm et une vitesse d'acquisition de 100 ms.

II-J. Spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance est une technique d'analyse électronique utilisée dans de nombreux domaines. Elle mesure la réponse électrique d'un dispositif, et plus précisément le déphasage ϕ , à une perturbation de tension périodique et alternative (ex : sinusoïdale, carrée, ...) en tension comme schématisé en Figure n° II-12. Ce déphasage est déterminé par l'étude du décalage temporel τ du signal suivant la relation $\phi = 2\pi\tau/T$ où T correspond à la période du signal.

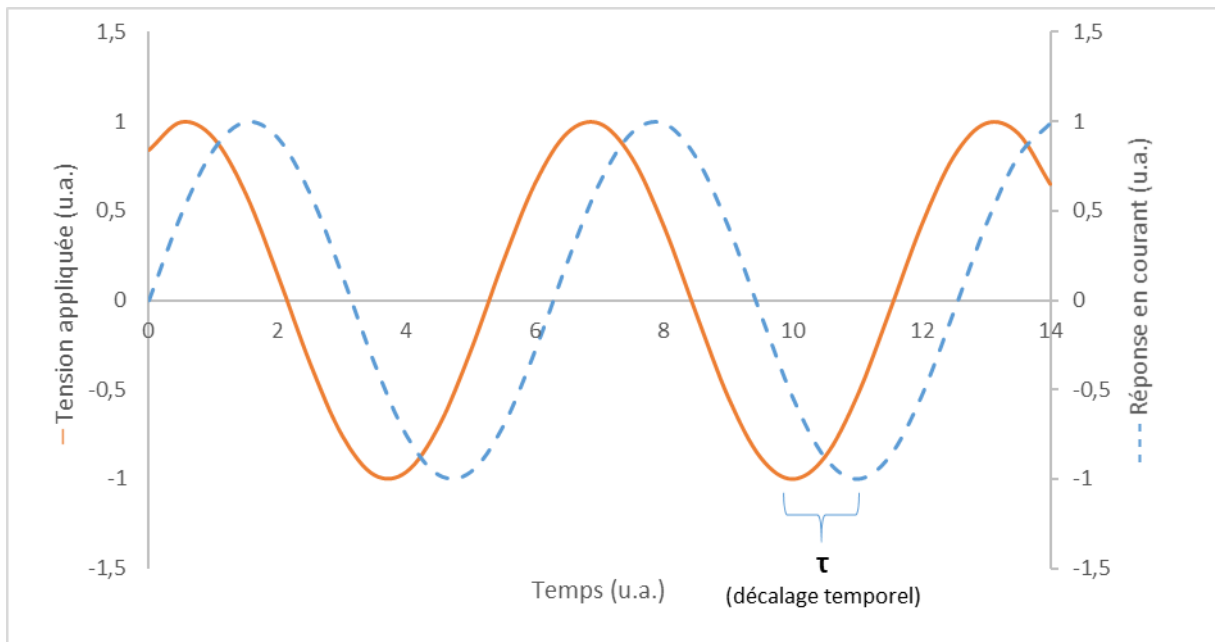


Figure n° II-12: Schéma de fonctionnement de la spectroscopie d'impédance : décalage entre la tension appliquée et la réponse en courant

Afin de suivre l'évolution des paramètres électroniques des cellules simples et tandem, des mesures de spectroscopie d'impédance ont été faites en collaboration avec l'Université Rey Juan Carlos à Madrid, Espagne.

Les dispositifs ont été vieillis au sein de l'Institut National de l'Energie Solaire, suivant les conditions décrites en section II-B.2, puis encapsulés sous verre à l'aide d'une colle époxy et enfin mesurés en Espagne.

L'appareil utilisé fut un Solartron 1260A Impédance. Les mesures ont été effectuées dans l'obscurité et dans une boîte métallique afin de limiter les interférences électromagnétiques par effet de cage de Faraday. Le programme utilisé pour contrôler le spectromètre d'impédance fut le logiciel ZPlot développé par l'entreprise Scribner Associates Inc.

Les potentiels appliqués aux cellules ont été les suivants :

- 1) Deux tensions négatives : -1 V et -0,5 V
- 2) Plusieurs tensions positives : de 0 V à 0,9 V pour les cellules simples et jusqu'à 1,5 V pour les architectures tandem avec un pas de 0,1 V pour les deux architectures.

Une perturbation sinusoïdale de 50 mV a été soumise aux cellules avec une augmentation de la fréquence allant de 1 Hz à 10^6 Hz avec un incrément de 5 points par décade.

II-J.1 Mesures directes

Les mesures d'impédance permettent une mesure directe de plusieurs paramètres électroniques. Le premier d'entre eux est la capacitance générale, prise à 10 kHz, du dispositif. En appliquant la relation de Mott-Schottky :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(V_{bi} - V)}{A^2 e \epsilon \epsilon_0 N_a} \quad (\text{II-10})$$

Avec :

- C la capacitance géométrique à 10 kHz
- V_{bi} le potentiel de diffusion
- V la tension appliquée
- A la surface active
- e la charge élémentaire
- ϵ la permittivité relative constante du milieu
- ϵ_0 la permittivité du vide
- N_a la concentration en impuretés

Celle-ci nous permet la détermination du potentiel de diffusion V_{bi} , comme illustré en Figure n° II-13, et la concentration en impuretés, ϵ étant mesuré dans le noir à haute fréquence (1 MHz), proche des conditions statiques.

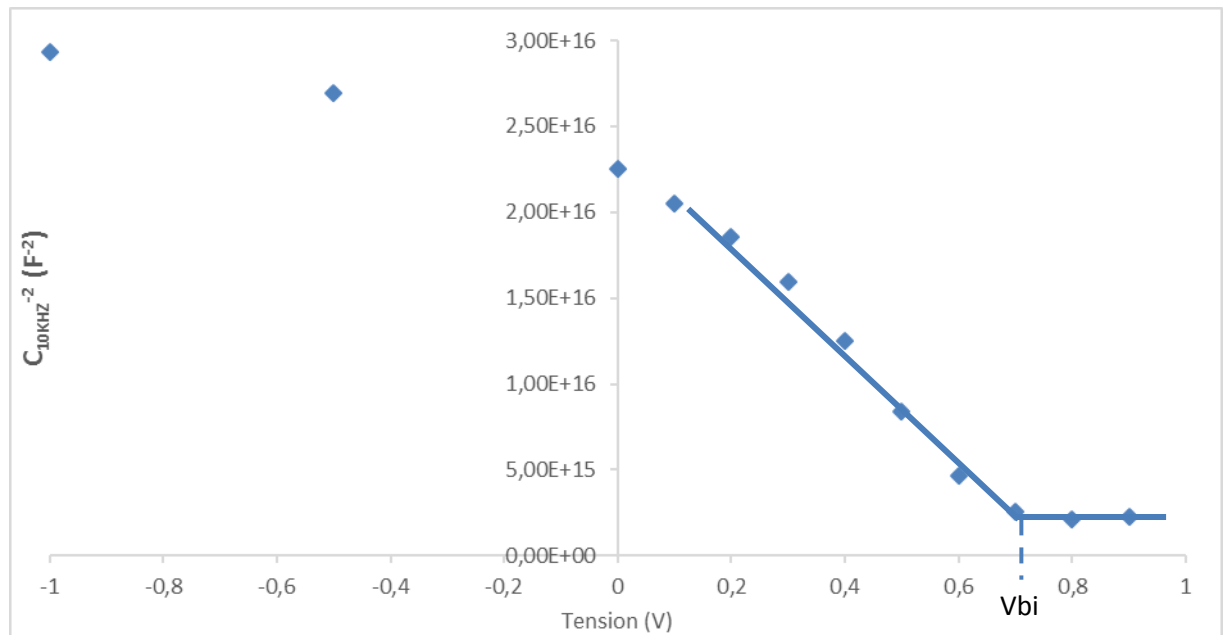


Figure n° II-13 : Détermination du V_{bi} d'un dispositif OPV par le calcul de $1/C^2$ à 10KHz

II-J.2 Mesures simulées

L'extraction des paramètres électroniques, à savoir la mobilité μ_n et le temps de recombinaison τ_{rec} , a été faite sur ZView2 (Scribner Associates Inc.) en s'appuyant sur la modélisation de circuits électroniques équivalents.

Un couple résistance (R) – capacitance (C) en parallèle (Figure n° II-14) est identifié sur le diagramme de Nyquist par un demi-cercle parfait et par un maximum sur le diagramme de Bode où θ est tracé en fonction de la fréquence.

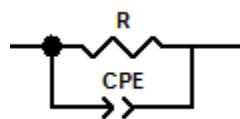


Figure n° II-14 : Schéma d'un circuit électrique équivalent RCPE

L'utilisation de deux de ces couples dans nos modèles (Figure n°II-16) est justifiée par la présence de deux demi-cercles et deux maxima (Figure n° II-15). L'aspect aplati des demi-cercles indique également que la capacitance du dispositif n'est pas parfaite.

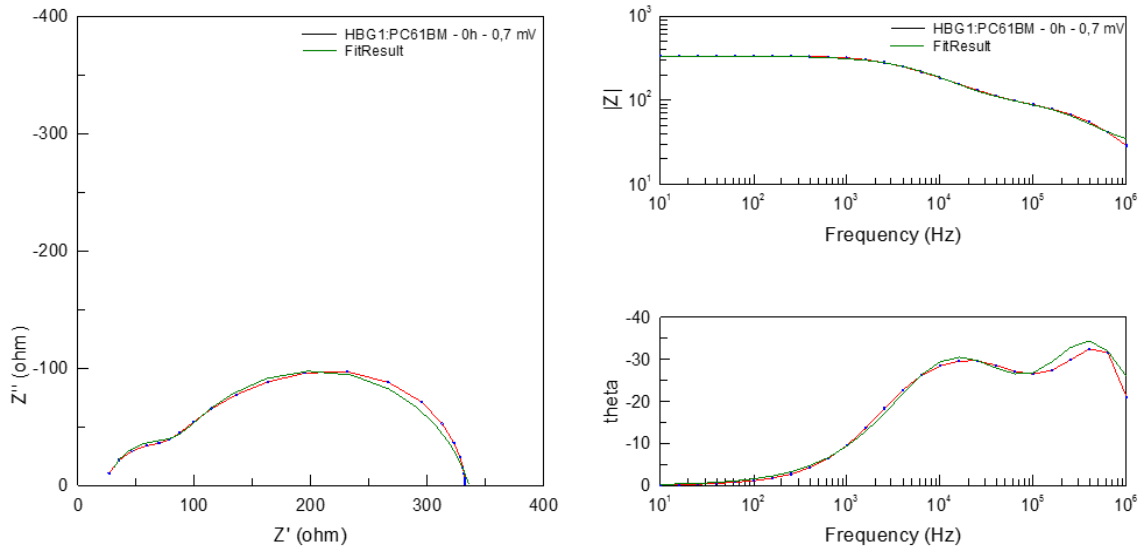


Figure n° II-15 : Exemple d'une mesure de spectroscopie d'impédance

Pour cela, nous devons utiliser un élément appelé « Constant Element Phase » qui intègre un facteur d'idéalité, P , de la capacitance suivant :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{CPE(i\omega)^P} \quad (II-11)$$

Dans le cas où la capacitance serait alors idéale, le facteur P sera alors égal à 1 et la capacitance sera calculée suivant la formule classique :

$$Z_c = \frac{1}{i\omega C} \quad (II-12)$$

Après ces constatations, deux circuits électroniques équivalents se sont avérés être de possibles représentations du signal et des dispositifs étudiés. Le premier représente une cellule solaire suivant le modèle de Garcia-Belmonte [103] où le duo R_{rec} et CPE_μ représente les phénomènes de diffusion et le duo R_t et $C1$ les phénomènes de transport (Figure n° II-16.a). Le second est un modèle classique [104]–[106] composé de deux couples RCPE en série dont les composants d'indice 1 correspondent aux phénomènes de diffusion mesurés à haute fréquence et ceux d'indice 2 les phénomènes de transports mesurés à basse fréquence (Figure n° II-16.b). Dans les deux modèles, les éléments R_s représentent la résistance série traduisant la qualité des reprises de contacts, les fils, etc.

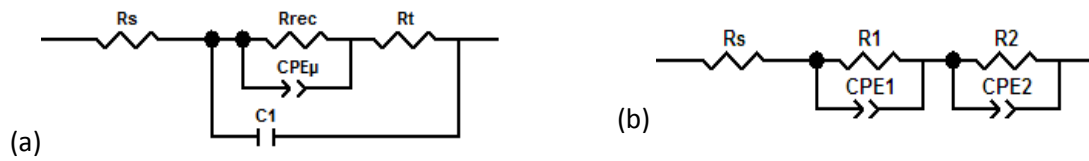


Figure n° II-16 : Circuits équivalents utilisés pour l'extraction des paramètres électroniques en spectroscopie d'impédance (modèle simplifié de Garcia-Belmonte sur la gauche et un modèle classique RC incluant des CPE à droite)

Les valeurs de résistances et de capacitances ont été définies par modélisation suivant les paramètres de calcul suivants :

- Mode : Run fitting
- Maximum iterations : 100
- Optimization iterations : 0
- Type of fitting : Complex
- Type of Weighting : Calc-Modulus

De ces valeurs ont été calculés les temps de diffusion, la mobilité générale et les temps de vie des porteurs de charges suivant les calculs ci-dessous (Tableau n° II-5) :

	Modèle GARCIA-BELMONTE (a)	Modèle 2RCPE (b)
Temps de diffusion τ_d	$\tau_d = R_t \times CPE_\mu$	$\tau_d = R_1 \times CPE_1$
* Mobilité μ	$\frac{eL^2}{k_b T \tau_d}$	$\frac{eL^2}{k_b T \tau_d}$
Temps de recombinaison τ_{rec}	$\tau_{rec} = R_{rec} \times CPE_\mu$	$\tau_{rec} = R_2 \times CPE_2$

Tableau n° II-5 : Calculs employés pour l'extraction des caractéristiques électroniques

*Avec e la charge élémentaire

L l'épaisseur de la couche active

k_b la constante de Boltzmann

T la température

Ces calculs ont été faits sur au moins une cellule pour chaque temps de vieillissement et pour toutes les tensions mesurées, soit au total plus de 360 mesures traitées avec chacune des deux méthodes. Seuls les paramètres des cellules représentatives de la dégradation observée ont été conservés. Parmi les modèles Garcia-Belmonte et 2RCPE, le dernier a été retenu pour sa plus grande cohérence avec le comportement de la cellule solaire et de plus faibles erreurs entre modélisation et résultats expérimentaux.

Les méthodes expérimentales étant maintenant définies, nous allons aborder et discuter des résultats obtenus au cours de cette thèse. Le travail portera dans un premier temps sur l'optimisation des cellules simples et tandem (nature et ratio de la molécule acceptrice, matériaux d'interfaces, etc.) puis sur la durée de vie de ces dispositifs dans les conditions de vieillissement précédemment décrites.

III. PERFORMANCES

Dans ce chapitre, nous allons aborder le processus de fabrication et d'optimisation des cellules tandem. Dans un premier temps, nous nous focaliserons sur les critères à prendre en considération pour le choix des matériaux polymères donneurs. Ensuite, nous procéderons à une optimisation de ceux-ci en cellule simple en jouant sur les différents paramètres influençant la performance comme la nature de la molécule acceptrice associée, le ratio polymère donneur:molécule acceptrice ou encore l'emploi de matériaux d'interfaces adéquats et d'étapes de recuit. Enfin, nous intégrerons ces systèmes au sein d'architectures tandem en s'appuyant sur un outil de simulation optique permettant de prédire les conditions expérimentales requises à l'obtention de hautes performances.

III-A. Sélection des matériaux

La sélection des matériaux actifs optiquement complémentaires est la première étape de la conception de cellules photovoltaïques organiques tandem performantes. Parmi les matériaux accessibles au début de ce travail de thèse, nous avons sélectionné deux HBG et deux LBG pour leurs caractéristiques optiques, leurs performances et leur disponibilité. L'observation des spectres d'absorption de ces quatre matériaux affiche effectivement une complémentarité entre eux (Figure n° III-1). Le HBG1 couvre la gamme allant de 500 nm à 700 nm alors que le spectre du HBG2 est plus décalé vers les faibles longueurs d'ondes, couvrant la zone de 400 nm à 650 nm. Les deux matériaux LBG possèdent des spectres d'absorption proches et couvrent la gamme spectrale allant de 350 nm à 850 nm.

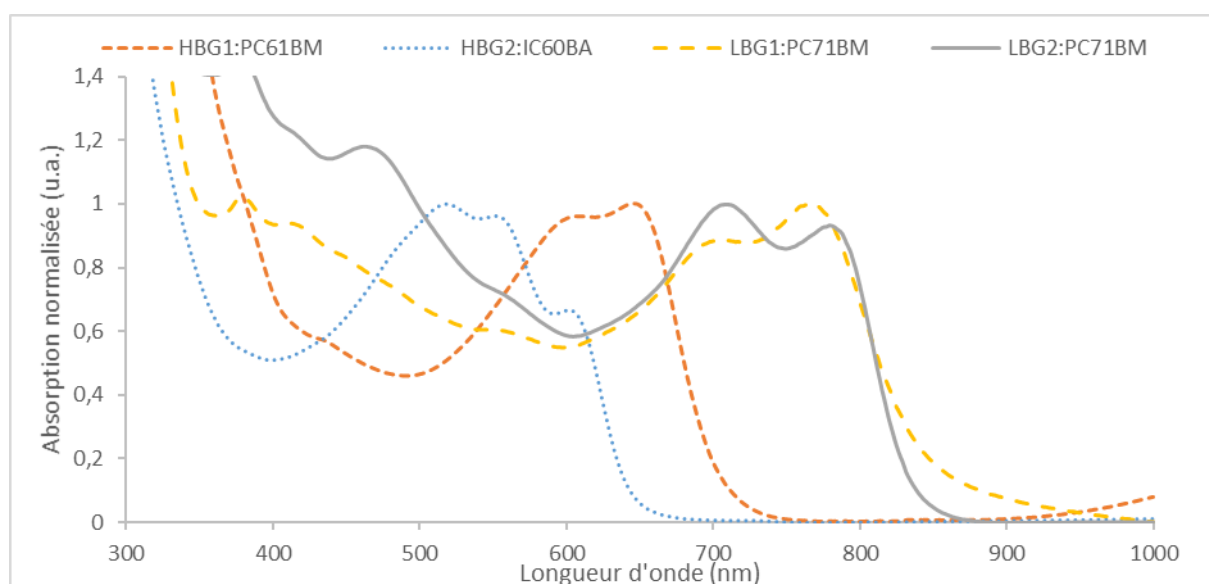


Figure n° III-1: Spectres d'absorption des couches actives sélectionnées

Parmi ces quatre matériaux, le HBG1 et le LBG2 ont auparavant été optimisés au sein du laboratoire et affichent des performances intéressantes qui seront explicitées par la suite. Le HBG2 et

le LBG1 feront l'objet d'une optimisation à travers la variation des paramètres impactant les performances, à savoir le choix de la molécule acceptrice associée, le ratio entre matériau donneur et molécule acceptrice, les traitements thermiques, etc.

Une fois les paramètres de fabrication des cellules simples définis, nous intégrerons ces dispositifs en cellules tandem. Afin d'obtenir les meilleurs résultats, nous utiliserons un outil de simulation optique basé sur les indices optiques n et k , respectivement l'indice du milieu et le coefficient d'extinction, des différents matériaux constitutifs de la cellule solaire tandem afin de définir les épaisseurs idéales des différentes couches. Nous verrons enfin les limites de ces simulations et les rendements obtenus avec les différentes combinaisons de matériaux.

III-B. Optimisation des cellules simples

L'optimisation de cellules simples est un travail complexe tant le nombre de paramètres modifiables est élevé. La sélection des bons matériaux d'interfaces, de la molécule acceptrice, du ratio entre les matériaux donneur et accepteur, des traitements thermiques, des épaisseurs déposées, du ou des solvant(s) utilisés, etc. sont autant de voies d'améliorations possibles. Dans cette première partie, nous détaillerons donc le processus de sélection des différents critères cités ci-dessus, et ce principalement pour les matériaux HBG2 et LBG1, les autres ayant été optimisés avant même ce travail de thèse.

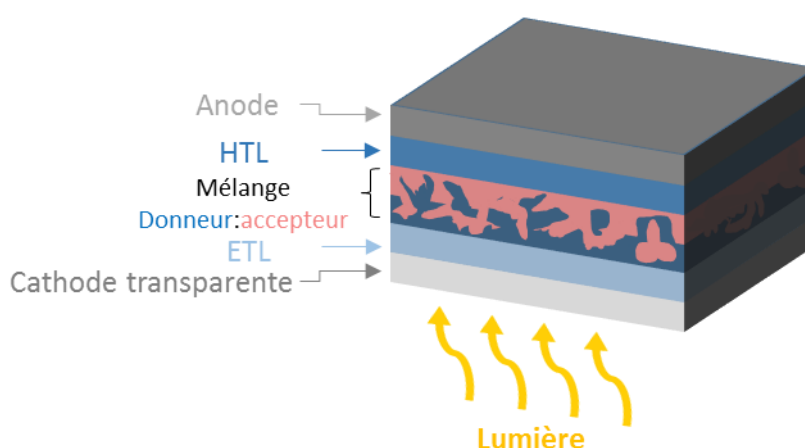


Figure n° III-2: Architecture d'une cellule photovoltaïque simple jonction PIN

III-B.1 Cellules simples à base de HBG1

La première étape d'optimisation d'une cellule solaire organique est la sélection du matériau accepteur à associer au polymère donneur. Plusieurs molécules acceptrices font figure de candidates pour ce rôle, parmi lesquelles les PC₆₁BM, PC₇₁BM, IC₆₀BA et IC₇₀BA sont les plus utilisées. La nature du matériau accepteur impacte fortement les performances de la cellule. L'une des fonctions de ce

matériau est de favoriser la dissociation des excitons en affichant une différence énergétique d'au moins 0,3 eV [37] entre la LUMO du matériau donneur et celle du matériau accepteur (Figure n° III-3).

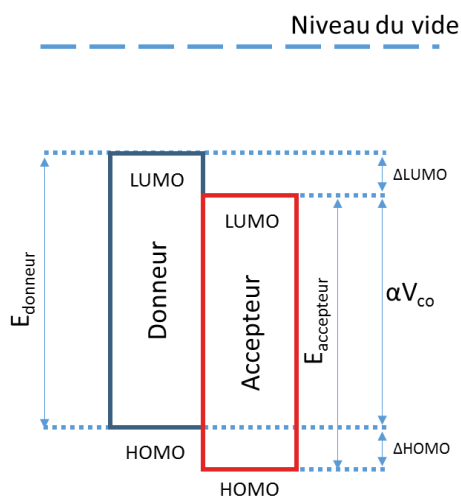


Figure n° III-3 : Représentation des niveaux énergétiques HOMO et LUMO des matériaux donneur et accepteur

Cependant, une différence supérieure à ces 0,3 eV aura un impact néfaste sur la V_{co} , proportionnelle à la différence entre la HOMO du matériau donneur et la LUMO du matériau accepteur. *A contrario*, une différence inférieure à 0,3 eV aura un impact négatif sur le courant généré de par la diminution du nombre d'excitons dissociés [90]. Le premier critère à prendre en considération est donc le positionnement de la LUMO de la molécule acceptrice par rapport à celle du polymère donneur.

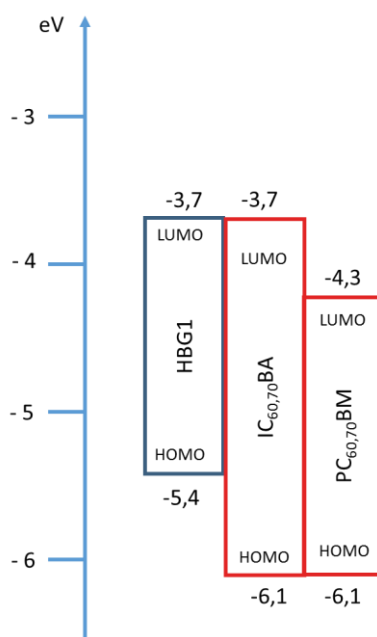


Figure n° III-4: Positionnement des niveaux HOMO et LUMO des matériaux $PC_{61-71}BM$ et $IC_{60-70}BM$ par rapport au HBG1

Le niveau LUMO du polymère a été défini par le fabricant comme étant égal à -3,7 eV. Le niveau des LUMO des molécules IC₆₀BA et IC₇₀BA se situant également à -3,7 eV, leur utilisation ne serait pas adaptée car elle ne respecterait pas la différence des 0,3 eV (Figure n° III-4). Les niveaux LUMO des molécules de PC₆₁BM et de PC₇₁BM, tous deux égaux à -4,3 eV, sont en revanche mieux positionnés. Parmi ces deux matériaux, le PC₆₁BM a été choisi car il affiche de meilleures performances dues *a priori* à la morphologie plus adaptée que son utilisation induit. De plus, le PC₇₁BM, de par la rupture de la symétrie de sa molécule de fullerène C₇₀, absorbe entre 350 nm et 650 nm. Cette propriété serait appréciée en cellule simple car elle participerait à la génération du courant électrique. Cependant, en cellule tandem, la première sous-cellule exposée à la lumière, en l'occurrence ici le HBG, se doit de filtrer le moins de lumière possible afin que la seconde sous-cellule, le plus souvent limitante en courant, génère un maximum de charges.

Le ratio donneur:accepteur optimal a été défini comme étant de 1:1,5, en référence au matériau donneur, afin d'obtenir une morphologie adaptée à une bonne extraction des charges. Différentes phases de recuit ont été identifiées pendant la fabrication des dispositifs comme améliorant les performances. Les performances moyennes atteintes sur 24 cellules avec cette configuration et la meilleure d'entre elles sont données au Tableau n° III-1. Les courbes J(V), ainsi que l'EQE et le spectre d'absorption sont donnés en Figure n° III-5.

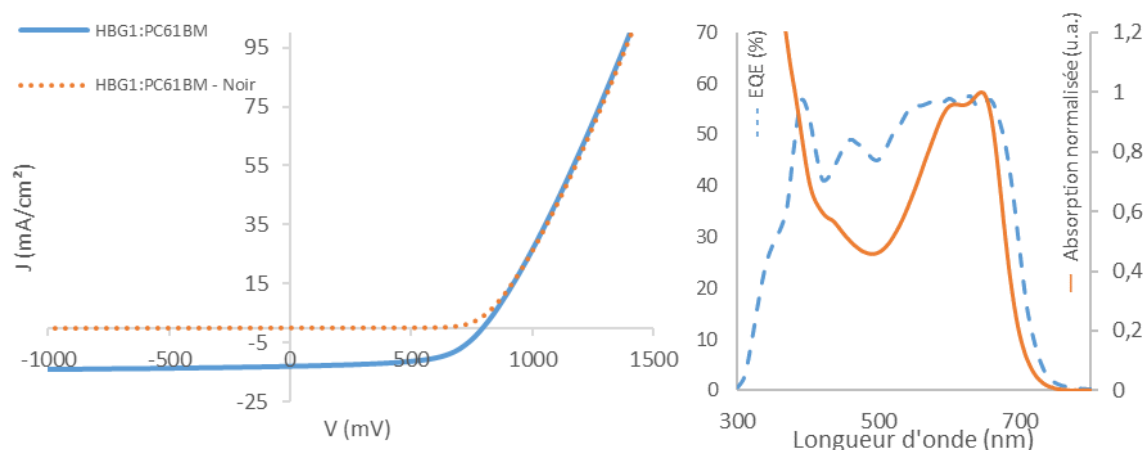


Figure n° III-5: Mesures J(V) dans le noir et sous illumination (à gauche) et EQE et spectre d'absorption (à droite) d'une cellule HBG1:PC₆₁BM

	V _{co} (mV)	J _{cc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	R _s (ohm.cm ²)	R _{sh} (ohm.cm ²)
Moyenne	764 ± 14	12,6 ± 0,4	56 ± 3	5,4 ± 0,4	5,3 ± 0,8	1090 ± 532
Meilleure	790	12,7	59	6,0	5,2	1 324

Tableau n° III-1: Caractéristiques de cellules simples HBG1:PC₆₁BM

Avec le procédé de fabrication ainsi défini, les performances atteintes avec ce matériau sont intéressantes. Des rendements moyens à 5,4 % et un EQE égal à 55 % sur l'ensemble de la gamme de 300 nm à 700 nm constituent une bonne base pour la fabrication d'une cellule hétéro-tandem. De plus, la V_{co} est relativement élevée ce qui est un gain direct en cellule tandem grâce à l'additivité des tensions lorsque les deux sous-cellules sont connectées en série.

III-B.2 Cellules simples à base de HBG2

Les cellules simples à base de HBG2 ont suivi un processus d'optimisation lors de ce travail de thèse. Le HBG2 est un matériau semi-cristallin possédant une valeur de bande interdite égale à 1,9 eV.

Ce système ayant été largement étudié par la communauté scientifique, nous avons pu présélectionner certaines conditions de fabrication dans la littérature. Parmi celles-ci, nous pouvons citer :

- Un ratio entre le matériau donneur et accepteur (dont le choix est expliqué ci-dessous) fixé à 1:1
- L'épaisseur de la couche active, qui sera de 200 nm
- L'utilisation d'un séchage de la couche active en atmosphère saturée en solvant et différents recuits dont les effets seront explicités ci-après

a) Sélection du matériau accepteur

Comme pour le matériau précédent, la première étape de l'optimisation des cellules simples est la sélection d'une molécule acceptrice adaptée. Pour cela, l'observation des niveaux d'énergies du polymère donneur et des molécules acceptrices permet de définir l'adéquation électronique des matériaux. Les niveaux HOMO et LUMO du HBG2 proviennent de la littérature et se situent respectivement à $-4,8$ eV et $-2,7$ eV (Figure n° III-6).

L'emploi de molécules d'IC₆₀BA ou d'IC₇₀BA, en comparaison à celles de PC₆₁BM et PC₇₁BM, permettrait une augmentation significative de la V_{co} pouvant aller jusqu'à 250 - 300 mV [107] tout en respectant une différence entre les LUMO suffisante pour une dissociation efficace des excitons.

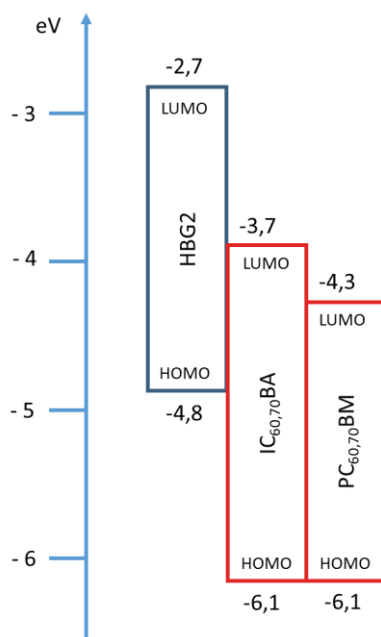


Figure n° III-6: Positionnement des niveaux HOMO et LUMO des PC₆₁₋₇₁BM et IC₆₀₋₇₀BA par rapport au HBG2

Nous allons dans un premier temps étudier l'influence de ces deux accepteurs sur les rendements au travers de la fabrication de dispositifs complets.

b) « Solvent annealing » et traitements thermiques

Les traitements thermiques apportent majoritairement des modifications sur la morphologie de la couche active. Pour atteindre les meilleures performances, différentes étapes ont été identifiées comme augmentant les rendements des cellules à base de HBG2 et seront utilisées lors de la fabrication de ces cellules. Afin de mieux comprendre les améliorations apportées, nous avons suivi le spectre d'absorption de la couche active HBG2 couplée à de l'IC₆₀BA ainsi que la longueur de diffusion des porteurs de charges minoritaires L_d et la mobilité μ_t de ceux-ci par SSPG (Figure n° III-8). Les résultats obtenus sont totalement indépendants du choix des matériaux d'interfaces sélectionnés.

La première étape d'amélioration (Figure n° III-7) a lieu directement après le dépôt de la couche active. Une fois celle-ci déposée, la cellule est placée rapidement sous atmosphère saturée en solvant, étape que l'on nommera « solvent annealing ».



Figure n° III-7: Procédé de fabrication d'une cellule simple à base de HBG2 depuis le dépôt de la couche active

Cette étape a pour effet de ralentir le séchage de la couche et d'améliorer la cristallisation du polymère donneur si celui-ci présente un caractère semi-cristallin comme c'est le cas pour ce matériau. Cette cristallisation peut se lire sur les spectres d'absorption (Figure n° III-8). Lorsque le HBG2 s'ordonne, son spectre se décale vers les fortes longueurs d'ondes, comportement qui est spécifique aux matériaux semi-cristallins. L'impact sur la mobilité est faible mais la longueur de diffusion semble légèrement augmenter, probablement dû à une augmentation de l'ordre dans la couche qui pourrait être vérifiée par exemple avec une mesure de photo-CELIV. Suite à cela, un recuit de 10 min à 150°C est appliqué à la cellule, augmentant la L_d et la mobilité. Le spectre d'absorption quant à lui ne se décale plus. Nous observons cependant une diminution des pics à 560 nm et 610 nm représentatifs des états vibrationnels des chaînes inter-polymériques laissant supposer l'intercalation de molécules acceptrices entre les feuillets de polymères [108]. Enfin, la dernière étape consiste en un recuit de 30 min à 150°C après le dépôt de l'HTL. Peu d'évolutions sont à noter sur le spectre d'absorption mais la L_d et la mobilité augmentent de pair provenant sans doute d'une nouvelle migration des espèces dans la couche et d'une meilleure organisation.

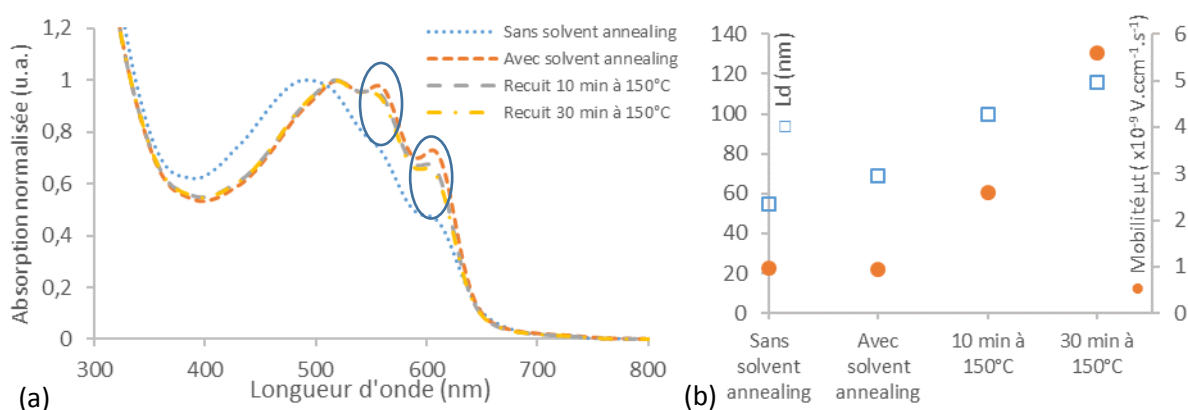


Figure n° III-8: Spectre d'absorption (a) et mesures de L_d et de μ_t (b) de la couche active HBG2:IC₆₀BA à différentes étapes de la fabrication

c) IC₆₀BA ou IC₇₀BA ?

Afin de définir la molécule acceptrice à utiliser, nous avons fabriqué des cellules constituées d'une couche de ZnO A standard de 50 nm et de HTL B de 50 nm également, ce dernier étant reconnu pour sa compatibilité avec le HBG2. Les résultats moyennés sur 24 cellules et les performances de la meilleure cellule sont donnés en Tableau n° III-2. Les courbes J(V) sont celles de cellules représentant la tendance observée sur les 24 cellules pour les deux conditions et sont reportées en Figure n° III-9.

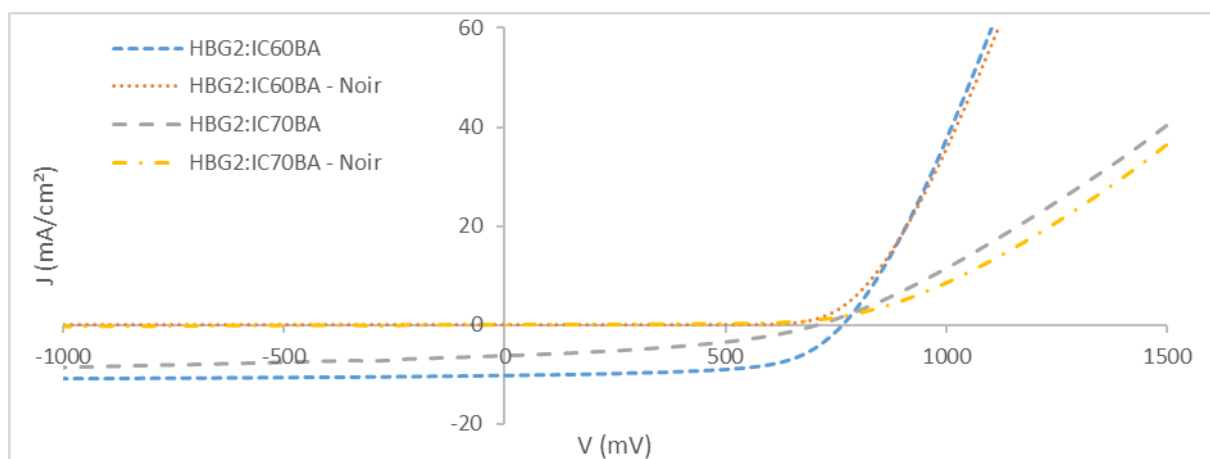


Figure n° III-9 : Mesures $J(V)$ sous illumination AM1.5G 1000 W/m² et dans l'obscurité d'une cellule simple HBG2:IC₆₀BA et IC₇₀BA

Accepteur	V_{co} (mV)	J_{cc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	R_s (ohm.cm ²)	R_{sh} (ohm.cm ²)
IC ₆₀ BA	756 ± 2	10,7 ± 0,5	58 ± 1	4,7 ± 0,1	4,9 ± 0,4	1332 ± 284
Meilleure	756	11,4	56	4,8	5	1298
IC ₇₀ BA	713 ± 14	5 ± 2	40 ± 3	1,5 ± 0,7	41 ± 24	909 ± 223
Meilleure	737	8,0	45	2,6	12	1119

Tableau n° III-2 : Récapitulatif des paramètres des cellules simples HBG2:IC₆₀BA et HBG2:IC₇₀BA

Les performances obtenues avec ces deux accepteurs sont sensiblement différentes. Les cellules à base d'IC₆₀BA affichent un plus haut rendement dû principalement à une génération de courant et un facteur de forme plus élevés. Pour les cellules à base d'IC₇₀BA, la différence de pente entre la courbe $J(V)$ sous illumination et dans le noir aux tensions négatives indique une mauvaise extraction des charges dont l'origine peut être une morphologie de la couche active non optimisée. De nombreux essais avec cette dernière molécule ont été effectués en vue d'augmenter ses performances mais les résultats restent médiocres. La viabilité de la molécule a été mise en cause et nous avons donc décidé de continuer le travail d'optimisation uniquement avec la molécule acceptrice à base de fullerène C₆₀.

d) Matériaux d'interface

Le rôle des matériaux d'interface est d'extraire sélectivement les charges générées par la couche active. Cela a pour effet d'augmenter le nombre de charges collectées en diminuant les recombinaisons au sein de la cellule. En plus du positionnement de la bande de conduction, les énergies de surface, la rugosité, la mouillabilité, etc. sont des facteurs à prendre en considération pour comprendre les possibles améliorations ou détériorations des performances.

1. Couches de transport d'électrons ETL

Nous étions précédemment sur une structure ZnO A et HTL B avec l'IC₆₀BA comme accepteur. L'influence de l'ETL est multiple de par sa présence avant le dépôt de la couche active, pouvant orienter la morphologie de celle-ci. En conservant le HTL B et l'accepteur, nous avons fabriqué des cellules avec l'ETL A qui possède des caractéristiques électroniques proches du ZnO A, dont une bande interdite égale à 3,2 eV et une bande de conduction située à - 4,6 eV. Les deux types de cellules sont fabriqués suivant le même protocole que précédemment.

Les paramètres (Figure n° III-10 et Tableau n° III-3) indiquent une dégradation des performances par rapport au ZnO A. Nous pouvons observer que le J_{cc} est, en prenant en considération l'écart type, quasi équivalent pour les deux conditions. La V_{co} affiche une différence en défaveur de l'ETL A tout comme le FF pour lequel l'écart est plus important. La différence entre les deux matériaux réside uniquement dans la taille des particules, la nature chimique de celles-ci et dans leur formulation. Le travail de sortie est identique dans les deux cas. L'origine de cette différence de performance doit résider dans au moins un des paramètres précédemment cités induisant une modification de la morphologie ou encore de l'utilisation d'un solvant non compatible impactant la qualité des interfaces. Aucune étude supplémentaire n'a été effectuée afin de déterminer l'origine de ce moins bon résultat. Nous avons donc conservé le ZnO A pour la suite de l'optimisation.

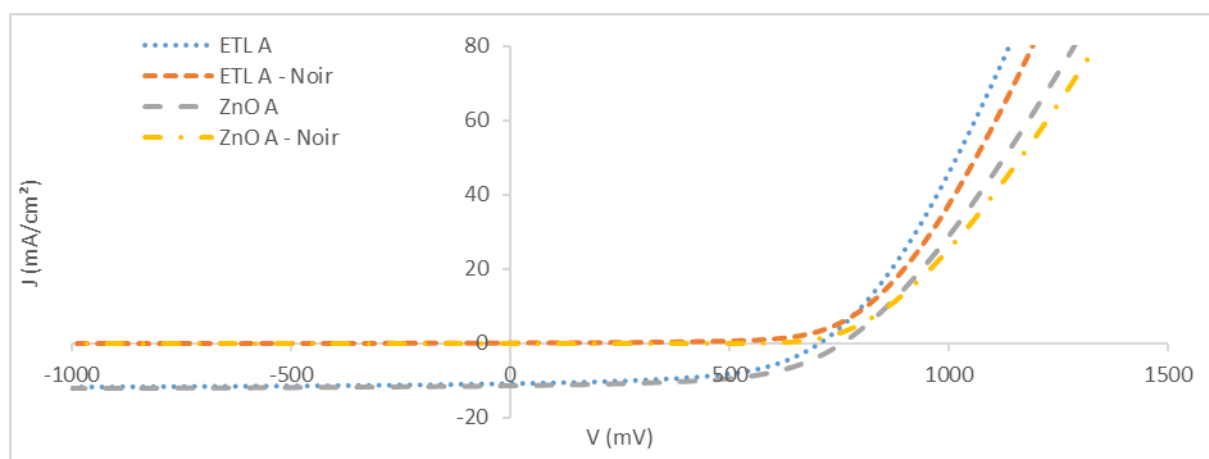


Figure n° III-10 : Mesures J(V) de cellules simples HBG2:IC60BA avec l'ETL A et ZnO A

	V_{co} (mV)	J_{cc} (mA/cm²)	FF (%)	PCE (%)	R_s (ohm.cm²)	R_{sh} (ohm.cm²)
ETL A	478 ± 236	9 ± 3	40 ± 10	2 ± 2	7 ± 4	486 ± 475
Meilleure	705	10,9	54	4,1	3,5	1068
ZnO A	756 ± 2	10,7 ± 0,5	58 ± 1	4,7 ± 0,1	4,9 ± 0,4	1332 ± 284
Meilleure	756	11,4	56	4,8	5,1	1298

Tableau n° III-3 : Récapitulatif des paramètres de cellules simples HBG2:IC₆₀BA avec l'ETL A et le ZnO A

2. Couches de transport de trous HTL

La couche de transport de trous, déposée après la couche active et subissant un recuit de 30 min à 150°C sous atmosphère inerte, influe également sur la densité de courant généré. Généralement, elle favorise la migration des espèces organiques dans la couche active suivant leur affinité lors d'un recuit. Les molécules acceptrices sont attirées vers l'ETL et le polymère donneur vers l'HTL. Ceci a pour effet de créer un gradient de concentration en espèce, limitant la recombinaison des charges. Toujours dans le même souci d'optimisation, de nombreux HTL ont été testés en jugeant visuellement, dans un premier temps, de la qualité du film déposé sur la couche active. Suite à cette étude, seul le HTL A forme un film homogène sur la couche active HBG2:IC₆₀BA. Nous avons donc comparé cet HTL à l'HTL B précédemment utilisé.

L'emploi de l'HTL A permet une extraction de courant plus importante (Figure n° III-11 et Tableau n° III-4). Le rendement augmente alors de 1 % malgré la faible diminution de la V_{co} en comparaison aux cellules à base d'HTL B.

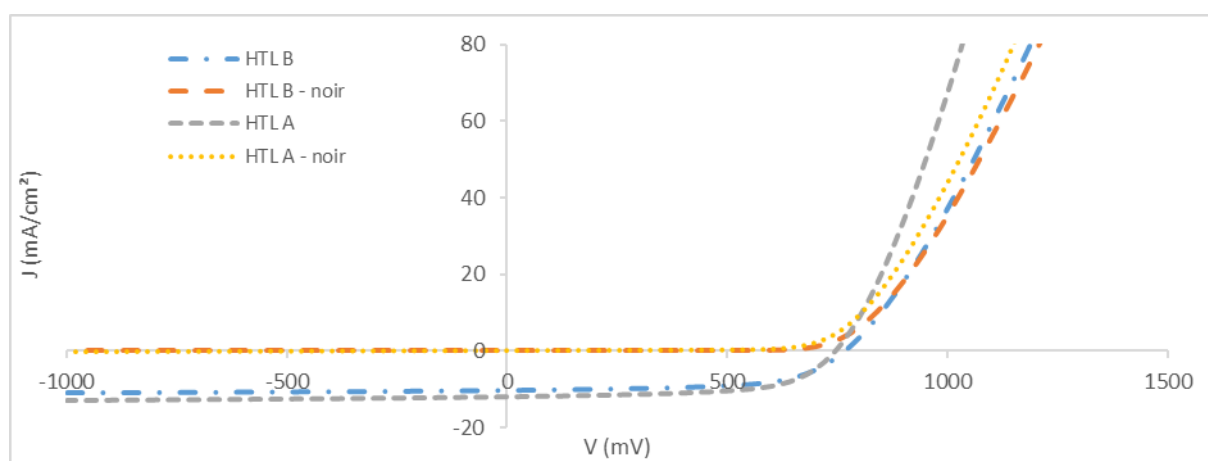


Figure n° III-11 : Mesures J(V) de cellules simples HBG2:IC₆₀BA avec l'HTL A et l'HTL B

	<i>V_{co}</i> (mV)	<i>J_{cc}</i> (mA/cm ²)	<i>FF</i> (%)	<i>PCE</i> (%)	<i>R_s</i> (ohm.cm ²)	<i>R_{sh}</i> (ohm.cm ²)
HTL A	744 ± 6	12 ± 0,4	61,2 ± 0,7	5,5 ± 0,2	2,5 ± 0,9	2077 ± 2125
Meilleure	745	12,1	62	5,6	2,2	819
HTL B	769 ± 3	9,9 ± 0,2	61 ± 1	4,6 ± 0,1	4,3 ± 0,3	6508 ± 1211
Meilleure	764	10,2	62	4,8	4,0	9429

Tableau n° III-4 : Récapitulatif des paramètres de cellules simples HBG2:IC60BA avec l'HTL A et l'HTL B

L'étude des travaux de sortie des deux matériaux ne permet pas d'expliquer ce phénomène (Figure n° III-12) car d'après cette analyse, la tendance devrait être inversée. Le travail de sortie de l'HTL A se situe plus bas que la HOMO du HBG2 et que celui du HTL B. Ceci devrait avoir comme conséquence une diminution du courant car le gain énergétique que subissent les trous est alors défavorable. Une étude plus approfondie, notamment des EQEs, permettrait de comprendre l'origine de cette amélioration. Malgré cela, l'HTL A constituera la couche de transports de trous pour les prochaines études.

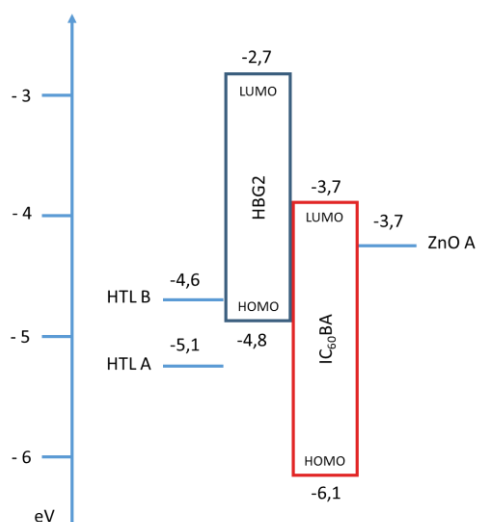


Figure n° III-12 : Alignement des HTL A et B par rapport au niveau HOMO et LUMO du HBG2 et de l'IC₆₀BA

e) Conclusion

Le processus d'optimisation peut être long et de nombreux matériaux pourraient encore être étudiés. Les performances atteintes ici (Figure n° III-13 et Tableau n° III-5) sont, en comparaison avec la littérature, suffisamment intéressantes pour une intégration en cellule tandem.

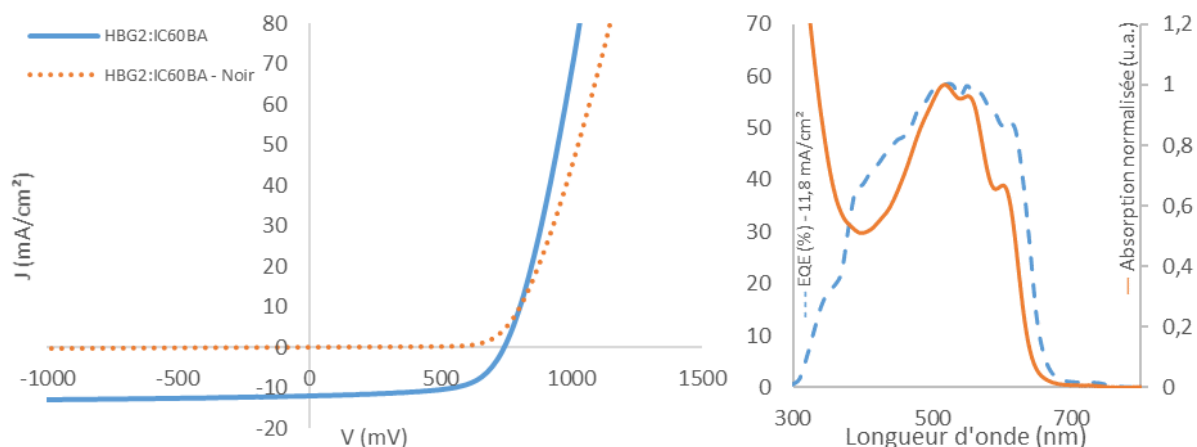


Figure n° III-13 : Mesures J(V) dans le noir et sous illumination (à gauche) et EQE et spectre d'absorption (à droite) d'une cellule HBG2:IC₆₀BA

	V_{co} (mV)	J_{cc} (mA/cm²)	FF (%)	PCE (%)	R_s (ohm.cm²)	R_{sh} (ohm.cm²)
HBG2 :IC₆₀BA	744 ± 6	12 ± 0,4	61,2 ± 0,7	5,5 ± 0,2	2,5 ± 0,9	2077 ± 2125
Meilleure	745	12,1	62	5,6	2,2	819

Tableau n° III-5 : Performances moyennes et maximales obtenues pour une cellule simple HBG2:IC₆₀BA

Des améliorations pourraient cependant encore être opérées et notamment sur la V_{co} qui peut atteindre les 840 mV avec des architectures semblables, suivant de nombreux articles scientifiques. Ce travail devrait se focaliser sur l'étude des matériaux d'interfaces influençant ce paramètre. Le rendement pourrait alors passer de 5,5 % à 6,25 % avec un bénéfice direct sur les performances des tandem grâce à l'additivité des tensions.

III-B.3 Cellules simples à base de LBG1

Le polymère donneur LBG1 est synthétisé par un partenaire industriel. C'est un matériau en cours de développement et dont peu d'optimisations ont été apportées lors de l'intégration en cellule. Cependant, quelques données nous ont été transmises par le fabricant suite à une rapide étude d'optimisation au sein de leur laboratoire. Le LBG1 a également été conçu pour être soluble dans des solvants non halogénés afin de répondre à des problématiques environnementales. Nous allons donc démarrer notre optimisation avec peu d'informations qui sont : l'épaisseur optimale de la couche active, définie expérimentalement entre 90 et 110 nm car au-delà de ces valeurs une forte résistance série apparaît ; aucun recuit de la couche active n'est appliqué au dispositif car ceci détériore le matériau.

a) Choix de la molécule acceptrice

Les niveaux HOMO (-5,1 eV) et LUMO (-3,7 eV) du LBG1 nous ont également été fournis par le fabricant. Le positionnement de la LUMO par rapport à celles des matériaux accepteurs nous oriente vers l'utilisation des PC₆₁BM et PC₇₁BM (Figure n° III-14).

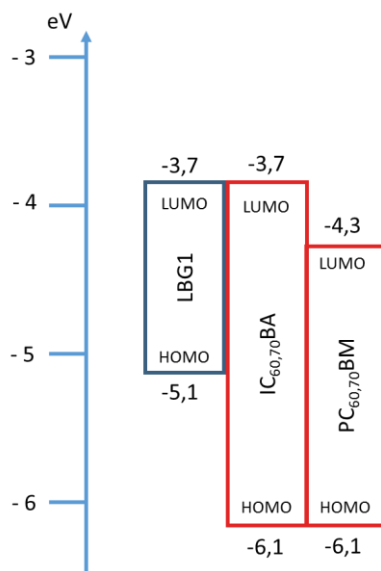


Figure n° III-14 : Positionnement des HOMO et LUMO du LBG1 et des PC₆₁₋₇₁BM et IC₆₀₋₇₀BA

Nous optimiserons donc les cellules avec les deux matériaux PC₆₁BM et PC₇₁BM afin de comparer leurs performances et ainsi conserver le meilleur d'entre eux.

b) Matériaux d'interface

L'influence de différents matériaux d'interfaces peut être considérée comme équivalente suivant l'utilisation du PC₆₁BM ou du PC₇₁BM grâce à leur nature chimique proche. Nous allons donc, dans un premier temps, concevoir des cellules avec différentes couches d'interface. La formulation de la couche active sera composée, suivant les informations données par le fabricant, d'un solvant binaire non halogéné A:B, que nous appellerons BNH1, avec un ratio de 80:20 et un ratio donneur:accepteur de 1:1,5 par rapport au polymère donneur.

1. Sélection du matériau de transport de trous HTL

Des études préliminaires basées sur l'observation visuelle de la qualité de la couche déposée de plusieurs HTL sur la couche active ont été effectuées. Deux matériaux transporteurs de trous présentent des dépôts homogènes, le HTL A et le HTL C. Nous avons donc fabriqué des dispositifs avec ces deux matériaux et du ZnO B comme ETL afin d'anticiper une intégration en cellule tandem, ce dernier étant utilisé dans la couche de recombinaison.

L'HTL A affiche des meilleurs J_{cc} et FF (Tableau n° III-6). Ces deux améliorations relatent une meilleure extraction des charges dont l'origine peut être diverse, allant d'un travail de sortie plus adapté à une interface de meilleure qualité, etc. Nous conserverons le HTL A pour la suite de l'étude.

	V_{co} (mV)	J_{cc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
HTL A	569 ± 6	14 ± 1	45 ± 2	3,6 ± 0,5
Meilleure	568	16,2	45	4,1
HTL C	575 ± 6	12 ± 1	36 ± 2	2,7 ± 0,3
Meilleure	582	15,0	37	3,2

Tableau n° III-6 : Performances maximales obtenues pour une cellule simple HBG2:IC₆₀BA avec l'HTL A ou l'HTL C

2. Sélection du matériau de transport d'électrons ETL

La sélection du matériau de transports d'électrons suit une voie différente. Cette couche étant déposée avant la couche active, il est indispensable de fabriquer des cellules complètes avec les différents ETL afin d'en voir les effets. Deux matériaux disponibles au laboratoire s'avèrent être de possibles candidats, le ZnO B et l'ETL A. Nous avons donc fabriqué des dispositifs avec la même formulation de couche active que précédemment, l'HTL A et les deux ETL. L'ETL A et le ZnO B possèdent les mêmes travaux de sortie ainsi que la même valeur de bande interdite, c'est-à-dire 3,2 eV. Seules la taille des particules, la nature chimique de celles-ci et la formulation diffèrent.

L'ETL A affiche principalement une augmentation du J_{cc} et du FF . L'augmentation du courant est observable sur l'ensemble du spectre d'EQE (Figure n° III-15 et Tableau n° III-7).

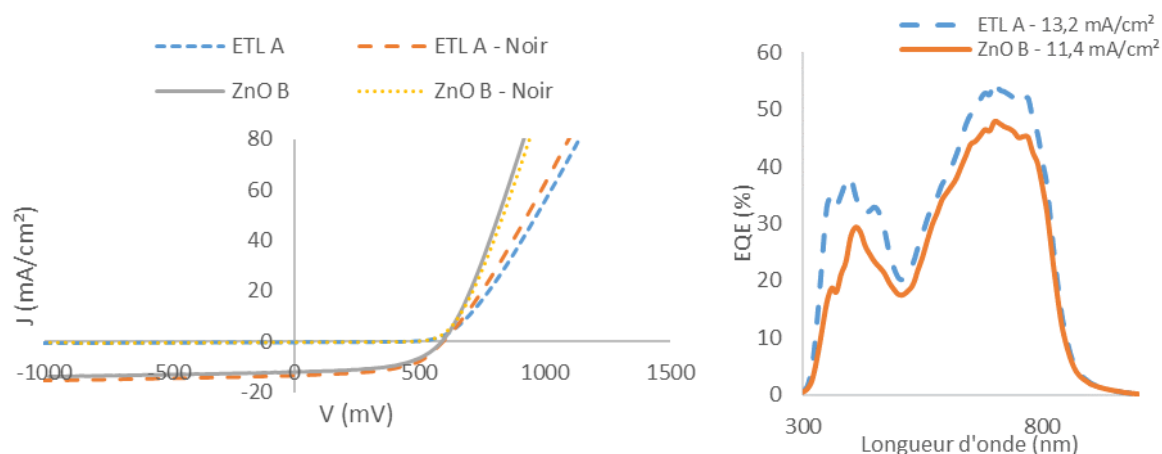


Figure n° III-15 : Mesures $J(V)$ dans le noir et sous illumination (a) et EQE et spectre d'absorption (b) d'une cellule LBG1:PC71BM avec l'ETL A et le ZnO B.

	V_{co} (mV)	J_{cc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	R_s (ohm.cm ²)	R_{sh} (ohm.cm ²)
ETL A	586 ± 10	12,9 ± 0,9	53 ± 2	4 ± 0,4	3 ± 1	308 ± 240
Meilleure	584	13,87	55	4,4	3	282
ZnO B	564 ± 18	11,5 ± 0,2	48 ± 4	3,2 ± 0,4	3,3 ± 0,3	294 ± 296
Meilleure	586	11,79	54	3,7	3	730

Tableau n° III-7 : Caractéristiques de cellules simples LBG1:PC₇₁BM avec l'ETL A et le ZnO B

Ces observations peuvent traduire une meilleure extraction des charges générées par la couche active. Cependant, de nombreuses cellules se sont montrées instables lors de la mesure des performances. De plus, l'utilisation d'un scotch de protection délimitant les zones à ne pas recouvrir de ce matériau a été nécessaire afin de faire face à des problèmes de nettoyage. L'emploi de cette méthode n'est pas compatible avec un procédé de fabrication de cellules tandem. Malgré l'augmentation intéressante des performances, ce matériau ne sera pas utilisé par la suite et le ZnO B sera donc conservé.

c) Utilisation du PC₆₁BM

Maintenant que les matériaux d'interfaces sont définis, nous allons nous intéresser à l'optimisation de la couche active à travers la modification du ratio donneur:accepteur et la nature du ou des solvant(s) en association avec la molécule acceptrice PC₆₁BM.

1. Ratio LBG1:PC₆₁BM

La variation du ratio donneur:accepteur a un impact direct sur la création et la répartition de domaines de phase de taille nanométrique dans la couche active favorisant, ou non, l'extraction des

charges. Nous avons donc fabriqué des cellules simples où le ratio est fixé à 1:1, 1:1,5 et 1:2 afin d'identifier les proportions optimales. Les matériaux d'interfaces utilisés sont le ZnO B et l'HTL A.

Les performances moyennées sur 8 cellules pour chaque condition ainsi que la meilleure cellule pour chacune d'elles sont reportées au Tableau n° III-8. Le ratio 1:1,5 affiche de meilleurs rendements, induits par un *FF* et une *V_{co}* plus élevés. Les résultats obtenus avec les ratios 1:1 et 1:2 ne sont toutefois pas trop éloignés indiquant que l'influence du ratio est dans ce cas peu élevée, offrant une plage d'utilisation plus aisée pour la préparation de la solution active. Nous utiliserons donc le ratio 1:1,5 pour la prochaine étude.

Ratio Donn.:Accep.	<i>V_{co}</i> (mV)	<i>J_{cc}</i> (mA/cm²)	<i>FF</i> (%)	PCE (%)
1:1	554 ± 9	12,9 ± 0,3	46 ± 2	3,3 ± 0,3
Meilleure	558	13,2	48	3,51
1:1,5	590 ± 6	12 ± 1	55 ± 2	3,9 ± 0,4
Meilleure	582	13,8	56	4,47
1:2	528 ± 4	13,2 ± 0,8	44 ± 1	3 ± 0,2
Meilleure	535	13,9	44	3,27

Tableau n° III-8 : Caractéristiques de cellules simples LBG1:PC61BM à différents ratio donneur:accepteur

2. Solvants

Le LBG1 a été conçu pour être utilisable avec des solvants non halogénés. L'utilisation d'un binaire de solvants avec des températures d'ébullition différentes et des affinités de solubilité sélectives permet de mieux contrôler l'organisation de la couche lors du séchage. La concentration en espèce étant différente dans chaque phase, la variation du ratio A:B peut orienter l'arrangement de la couche. Le solvant A possède une température d'ébullition de 114°C et le solvant B de 207°C [41]. Nous avons donc fabriqué des cellules solaires simples avec du ZnO B et de l'HTL A et avec une variation du ratio du binaire de solvants allant de 0 à 100 % avec un pas de 20 %. Les performances sont reportées en Tableau n° III-9. Les spectres d'absorption des couches actives des différentes formulations sont reportés en Figure n° III-16. Nous nous sommes également intéressés à une formulation avec un solvant unique halogéné, en l'occurrence de l'oDCB afin de comparer les conditions.

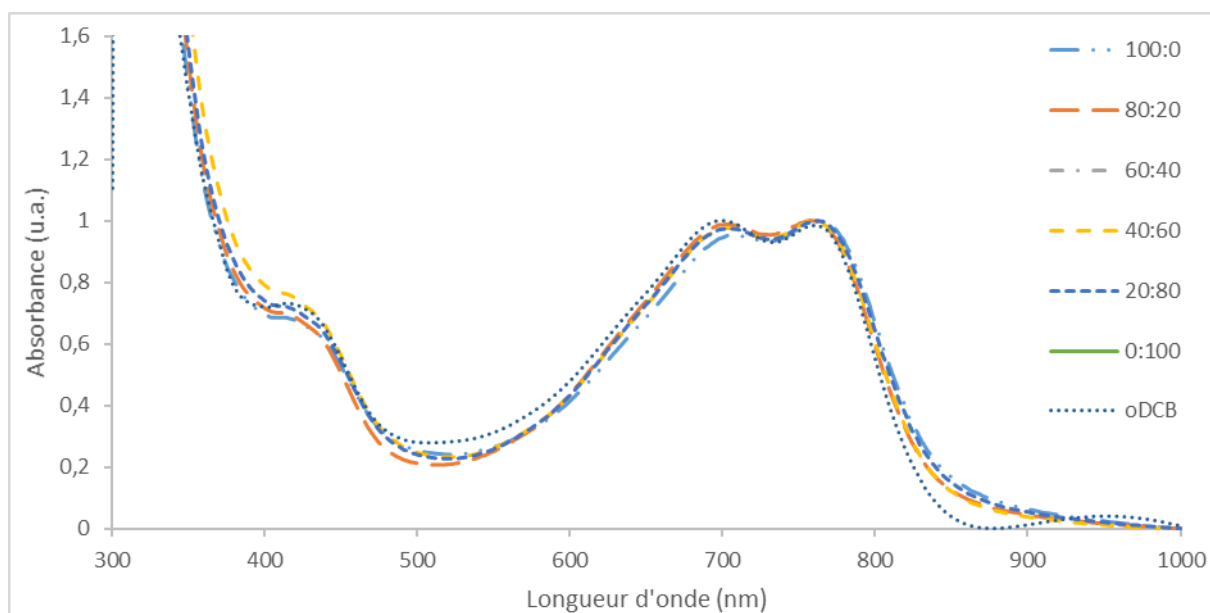


Figure n° III-16 : Spectres d'absorptions de la couche active LBG1:PC61BM en fonction du ratio du solvant binaire non halogéné A:B et de l'oDCB

		V _{co} (mV)	J _{cc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
Solvant BNH1 A:B	100:0	596 ± 8	9,6 ± 0,2	50 ± 4	2,9 ± 0,3
	Meilleure	600	10,0	53	3,20
	80:20	597 ± 4	11,1 ± 0,4	50 ± 3	3,3 ± 0,5
	Meilleure	604	11,5	55	3,83
	60:40	593 ± 5	10,5 ± 0,6	50 ± 1	3,1 ± 0,5
	Meilleure	594	11,1	55	3,64
	40:60	602 ± 4	10,6 ± 0,3	50 ± 5	3,2 ± 0,4
	Meilleure	602	11,0	55	3,66
	20:80	593 ± 3	10,3 ± 0,2	50 ± 3	3,2 ± 0,1
	Meilleure	590	10,5	53	3,30
	0:100	543 ± 11	10,8 ± 0,3	50 ± 3	2,9 ± 0,3
	Meilleure	556	10,6	53	3,14
oDCB		564 ± 18	11,5 ± 0,2	48 ± 4	3,2 ± 0,4
Meilleure		586	11,8	54	3,72

Tableau n° III-9 : Caractéristiques de cellules simples LBG1:PC₆₁BM en fonction de la formulation du solvant

Les résultats obtenus pour les formulations non halogénées varient peu sur la gamme de ratios étudiée, tout comme les spectres d'absorption. Les performances varient de 2,9 % à 3,3 % pour le ratio à 80:20. En comparaison avec la formulation halogénée, les rendements obtenus sont sensiblement identiques. Dans la perspective d'intégration de ces cellules en tandem et à la vue de la

similitude des performances entre formulation halogénée et non halogénée, nous avons décidé de conserver le solvant oDCB car la couche de recombinaison fut optimisée pour résister à ce solvant lors du dépôt de la seconde sous-cellule. Nous pouvons donc noter qu'aucune amélioration n'est apportée suite à l'emploi d'un binaire de solvants non halogéné.

d) Utilisation du PC₇₁BM

La molécule acceptrice PC₇₁BM est reconnue pour améliorer les performances à travers une augmentation de la génération de courant. Effectivement, le fullerène C₇₀ voit sa symétrie brisée ce qui a pour effet d'absorber la lumière entre 400 nm et 650 nm. Cependant, sa taille plus imposante modifie la morphologie de la couche active par rapport au PC₆₁BM. C'est pourquoi nous allons étudier les paramètres impactant la morphologie, c'est-à-dire le ratio donneur:accepteur et la nature du solvant.

1. Ratio LBG1:PC₇₁BM

Comme pour la molécule PC₆₁BM, le ratio donneur:accepteur influence la morphologie de la couche active. Nous allons donc effectuer le même travail ici en fabriquant des cellules complètes constituées de ZnO B et d'HTL A et de la couche active formulée dans de l'oDCB. Les courbes J(V) des différentes conditions sont reportées en Figure n° III-17. L'EQE des différentes cellules ainsi que les spectres d'absorption des différentes couches actives sont donnés en Figure n° III-18. Enfin, les paramètres caractéristiques des dispositifs sont référencés en Tableau n° III-10.

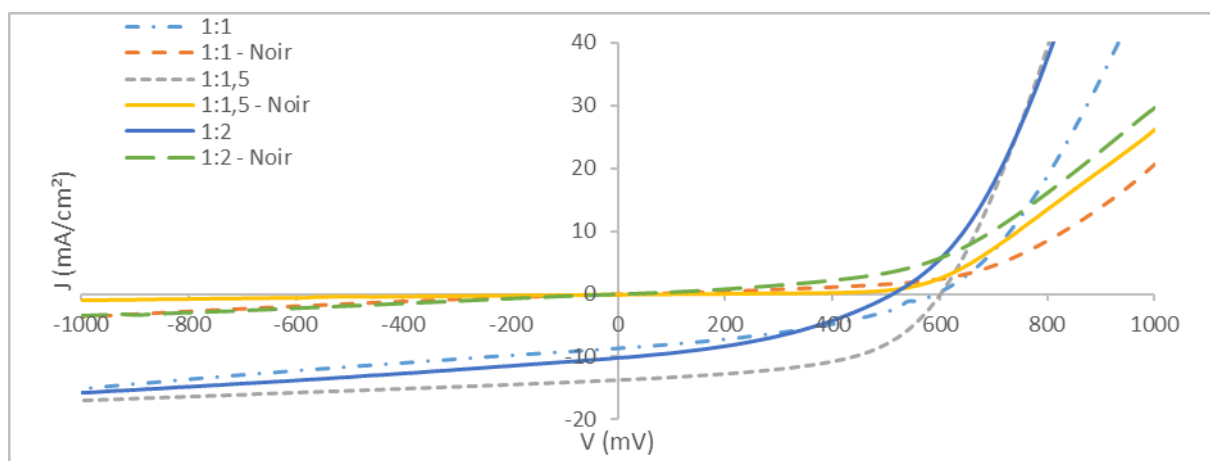


Figure n° III-17 : Mesures J(V) de cellules simples LBG1:PC₇₁BM au ratio D:A de 1:1, 1:1,5 et 1:2

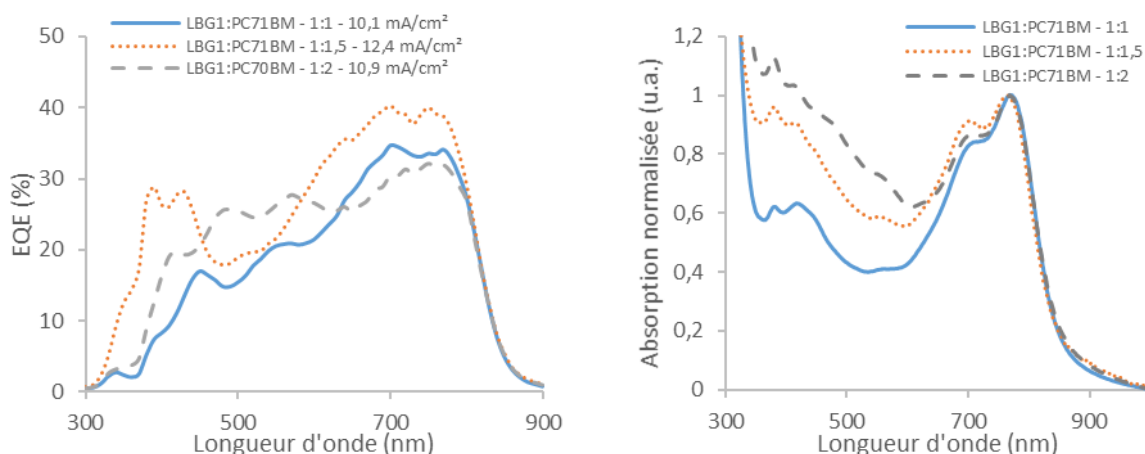


Figure n° III-18 : Mesures EQE (à gauche) et spectre UV-Visible du couple LBG1:PC₇₁BM à différents ratio D:A

Ratio Don.:Accept.	V _{co} (mV)	J _{cc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
1:1	537 ± 45	7,6 ± 0,7	35 ± 2	1,4 ± 0,3
Meilleure	591	8,6	38	1,9
1:1,5	580 ± 28	12,8 ± 0,6	49 ± 7	3,6 ± 0,6
Meilleure	600	13,6	53	4,4
1:2	441 ± 120	9,2 ± 0,6	35 ± 7	1,5 ± 0,8
Meilleure	600	9,7	47	2,7

Tableau n° III-10 : Caractéristiques de cellules simples LBG1:PC₇₁BM à différents ratio D:A

Contrairement au PC₆₁BM, la variation du ratio donneur:accepteur a un plus fort impact avec le PC₇₁BM. Une valeur maximale de 3,6 % de rendement est atteinte avec le ratio de 1:1,5, principalement due à une plus grande quantité de courant généré. Les spectres d'absorption montrent une augmentation de la quantité de PC₇₁BM à travers l'augmentation du spectre entre 350 nm et 650 nm. Malgré cette absorption accrue, l'EQE des cellules à 1:2 n'affichent pas un rendement quantique plus important ce qui laisserait effectivement penser à une modification de la morphologie, non optimale pour l'extraction et la collecte des charges.

2. Solvants

Nous avons précédemment étudié l'influence d'un binaire de solvants non halogénés sur le mélange LBG1:PC₆₁BM. Dans la même optique, nous allons étudier, en association avec la molécule PC₇₁BM, un binaire de solvants C:D, cette fois-ci halogéné, mais connu comme améliorant les performances des cellules à base de cette molécule acceptrice par une meilleure solubilité sélective des différents matériaux [109]. Nous appellerons ce binaire de solvant BH1, où le solvant C est de l'oDCB. La température d'ébullition de l'oDCB est de 180,5°C et celle du solvant D est de 61,2 °C. Les

performances moyennes sur 12 cellules et les meilleures d'entre elles à chaque condition sont reportées en Tableau n° III-11. Les spectres d'absorption des couches actives sont disponibles en Figure n° III-19.

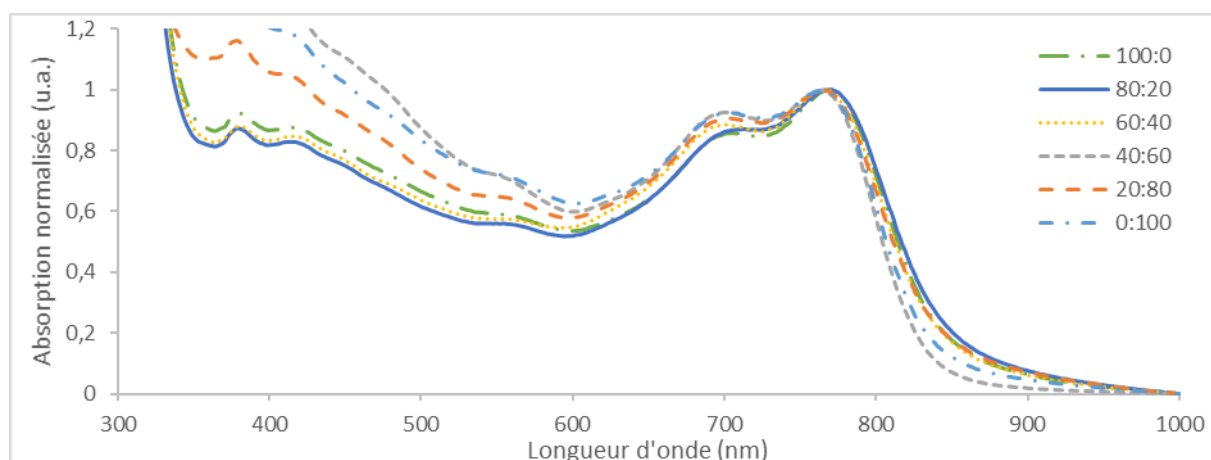


Figure n° III-19 : Spectres UV-Vis d'une couche active de LBG1:PC71BM avec différents ratio du solvant binaire C:D

Ratio C:D	V_{co} (mV)	J_{cc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	R_s (ohm.cm ²)	R_{sh} (ohm.cm ²)
100:0	593 ± 6	13,7 ± 0,2	51 ± 3	4,2 ± 0,3	10 ± 14	276 ± 342
Meilleure	599	13,9	53	4,4	3	374
80:20	550 ± 44	13,9 ± 0,6	45 ± 13	4 ± 1	44 ± 62	323 ± 451
Meilleure	581	14,4	54	4,5	4	642
60:40	576 ± 5	13,86 ± 0,03	49 ± 2	3,9 ± 0,2	21 ± 55	444 ± 10
Meilleure	580	13,8	51	4,0	4	451
40:60	514 ± 47	11,9 ± 0,6	38 ± 8	2,4 ± 0,8	4,4 ± 0,4	117 ± 130
Meilleure	585	12,7	53	3,9	6	312
20:80	564 ± 11	11,9 ± 0,6	48 ± 4	3,2 ± 0,4	3,5 ± 0,2	203 ± 65
Meilleure	579	12,4	50	3,6	4	240
0:100	480 ± 59	8,3 ± 0,3	37 ± 6	1,5 ± 0,4	6,1 ± 0,7	210 ± 184
Meilleure	533	8,6	45	2,1	5	391

Tableau n° III-11 : Caractéristiques de cellules simples LBG1:PC71BM à différents ratio du solvant binaire C:D

L'effet bénéfique attendu à travers l'utilisation de ce binaire n'est pas au rendez-vous. Nous pouvons même observer une dégradation de la V_{co} , du J_{cc} et du FF lorsque le ratio en solvant D augmente. Dans le cas où le ratio donneur:accepteur est identique dans les différentes formulations, l'augmentation de l'absorption dans la gamme allant de 350 nm à 650 nm peut indiquer une agrégation plus importante des molécules acceptrices et donc un film présentant des domaines de

phase plus larges, contraire à une morphologie adéquate à l'extraction efficace des charges. Nous resterons donc avec le solvant oDCB pur pour la suite de ce travail.

e) PC₆₁BM ou PC₇₁BM ?

Après avoir fait varier les différents paramètres pouvant améliorer les performances des cellules avec d'une part le PC₆₁BM et d'autre part le PC₇₁BM comme accepteur, nous pouvons maintenant identifier le système le plus performant des deux. Les résultats sont résumés en Tableau n° III-12.

Les performances obtenues avec le PC₇₁BM sont nettement supérieures à celles obtenues avec le PC₆₁BM. Comme nous pouvions nous y attendre, le fullerène C₇₁ contribue activement à la génération de courant, améliorant le J_{cc} de plus de 3 mA/cm² en moyenne. Une légère amélioration de la V_{co} et du FF est également à noter dont l'origine est inconnue d'après ces seuls renseignements. Le choix se portera donc sur la molécule PC₇₁BM pour la suite de ce travail qui consistera à l'intégration de cette cellule dans une architecture tandem.

Accepteur	V_{co} (mV)	J_{cc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
PC ₇₁ BM	596 ± 6	14,8 ± 0,2	53 ± 1	4,72 ± 0,1
Meilleure	604	14,9	56	5,1
PC ₆₁ BM	564 ± 18	11,5 ± 0,2	48 ± 4	3,2 ± 0,4
Meilleure	586	11,79	54	3,7

Tableau n° III-12 : Caractéristiques de cellules simples à base de LBG1 avec du PC₆₁BM ou du PC₇₁BM à ratio D:A de 1:1,5

f) Conclusion

Le LBG1 est un matériau toujours en cours de développement et dont les preuves de sa limite d'efficacité restent encore à faire. Avant la réception de ce polymère, le fabricant avait obtenu des rendements moyens de 2,7 %. Suite à ce travail d'optimisation où la molécule acceptrice a été changée, les matériaux d'interface dûment sélectionnés et des tentatives d'amélioration de la morphologie de la couche active à travers l'utilisation de binaires de solvant effectuées, les performances atteignent maintenant les 4,7 % de rendement en moyenne avec un record à 5,1 % soit une amélioration de près de 190 % (Tableau n° III-13).

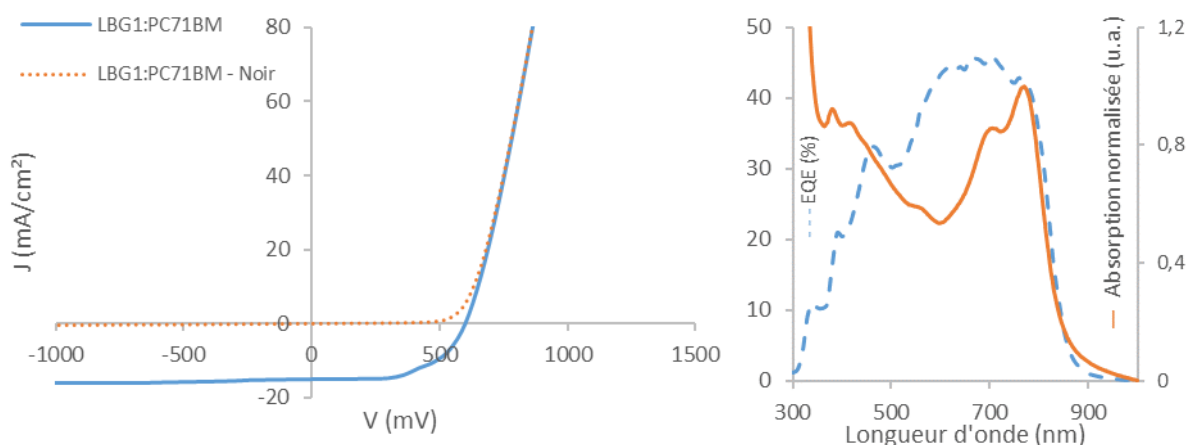


Figure n° III-20 : Mesures $J(V)$ dans le noir et sous illumination (a) et EQE et spectre d'absorption (b) d'une cellule LBG1:PC₇₁BM.

	V_{co} (mV)	J_{cc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	R_s (ohm.cm ²)	R_{sh} (ohm.cm ²)
Moyenne	596 ± 6	14,8 ± 0,2	53 ± 1	4,72 ± 0,1	2,5 ± 0,2	413 ± 231
Meilleure	604	14,9	56	5,1	2,4	917

Tableau n° III-13 : Caractéristiques de cellules simples LBG1:PC₇₁BM

Toutefois, des rendements encore plus élevés pourraient être atteints. Effectivement, nous avons vu que l'utilisation de l'ETL A avec la molécule de PC₆₁BM permet d'atteindre des rendements équivalents à ceux obtenus à la fin de ce travail avec le PC₇₁BM. La combinaison de cet ETL avec la molécule acceptrice PC₇₁BM permettrait d'envisager des rendements encore meilleurs. Cependant, une reformulation de l'ETL, ne nécessitant pas l'usage de scotch pour le dépôt, devra être effectuée afin d'intégrer cette couche dans un dispositif tandem sans risquer la détérioration du dispositif.

III-B.4 Cellules simples à base de LBG2

Le LBG2 a, à l'instar du HBG1, été optimisé avant ce travail de thèse. Le choix de la molécule acceptrice s'est déroulé suivant le même procédé. L'analyse des niveaux d'énergies LUMO oriente vers le choix d'une des molécules PC₆₁BM ou PC₇₁BM (Figure n° III-21).

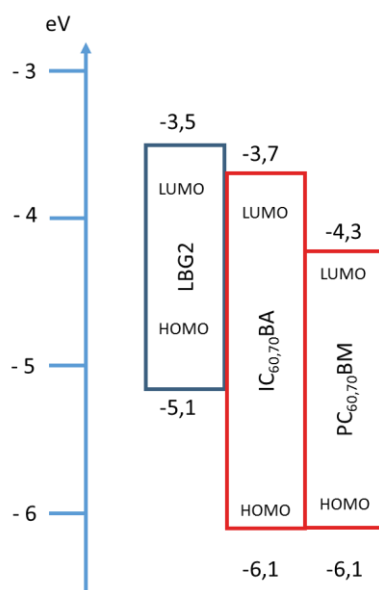


Figure n° III-21 : Positionnement des niveaux HOMO et LUMO des PC₆₁₋₇₁BM et IC₆₀₋₇₀BA par rapport au LBG2

Comme nous l'avons démontré précédemment, le PC₇₁BM apporte une contribution supplémentaire à la génération d'un courant électrique. C'est pour cette raison que le LBG2 a été associé au PC₇₁BM avec un ratio de 1:2 vis-à-vis du polymère donneur. Le solvant utilisé est un binaire halogéné C:D de ratio 80 :20. L'ETL reste le ZnO B, affichant de meilleures performances et compatible à une intégration en cellules tandem. L'HTL A est également présent dans cette architecture.

La V_{co} et le J_{cc} sont acceptables (Figure n° III-22 et Tableau n° III-14). Cependant, la valeur du FF peut être considéré comme faible en comparaison aux cellules à base de LBG1 qui affichent des FF de l'ordre des 50 %. Un travail d'amélioration de ce seul paramètre jusqu'à l'obtention d'un FF également égal à 50 % permettrait d'obtenir des rendements plus intéressants proches des 4 %. Toutefois, le courant est bon et le domaine de fonctionnement de la cellule s'étend de 350 nm à 850 nm assurant une bonne complémentarité avec les matériaux HBG sélectionnés en vue d'une intégration en cellule tandem.

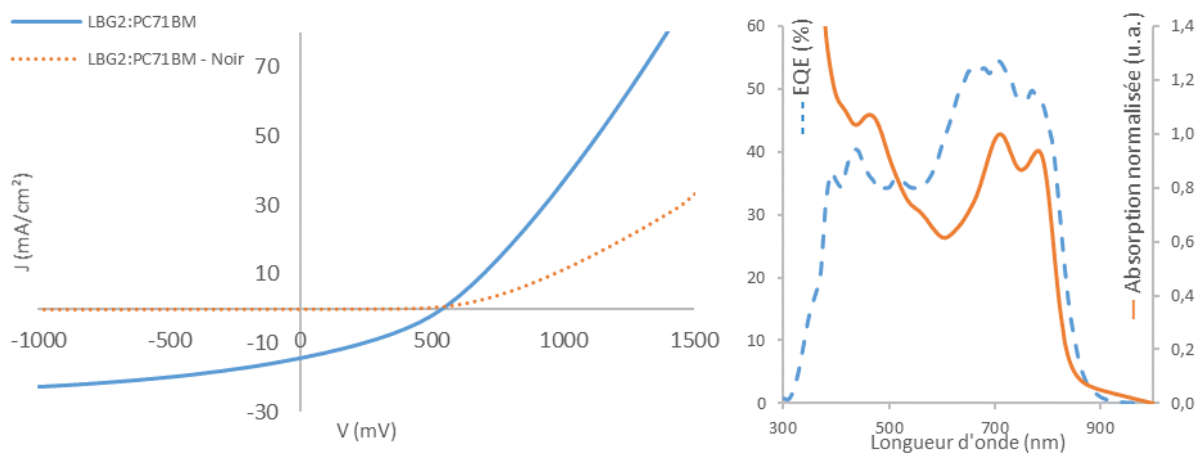


Figure n° III-22 : Mesures J(V) dans le noir et sous illumination (à gauche) et EQE et spectre d'absorption (à droite) d'une cellule LBG2:PC₇₁BM.

	<i>V_{co}</i> (mV)	<i>J_{cc}</i> (mA/cm ²)	<i>FF</i> (%)	<i>PCE</i> (%)	<i>R_s</i> (ohm.cm ²)	<i>R_{sh}</i> (ohm.cm ²)
Moyenne	539 ± 5	14,3 ± 0,3	39 ± 1	2,82 ± 0,5	3,2 ± 0,5	647 ± 172
Meilleure	543	14,5	38	3,0	3	768

Tableau n° III-14 : Caractéristiques de cellules simples LBG2:PC₇₁BM

III-B.5 Conclusion

Le nombre important de paramètres pouvant être modifiés indépendamment les uns des autres rend le travail d'optimisation long et complexe. Cette caractéristique fait toutefois la richesse de cette technologie de par le nombre important de possibilités envisageables. Les performances obtenues (Tableau n° III-15) avec les quatre matériaux sélectionnés sont toutefois intéressantes, exception faite pour le matériau LBG2 qui mériterait un travail supplémentaire d'optimisation, notamment en vue d'une amélioration du facteur de forme.

	V_{co} (mV)	J_{cc} (mA/cm²)	FF (%)	PCE (%)	R_s (ohm.cm²)	R_{sh} (ohm.cm²)
HBG1:PC₆₁BM	764 ± 14	12,6 ± 0,4	56 ± 3	5,4 ± 0,4	5,3 ± 0,8	1090 ± 532
Meilleure	790	12,7	59	6,0	5,2	1 324
HBG2:IC₆₀BA	744 ± 6	12 ± 0,4	61,2 ± 0,7	5,5 ± 0,2	2,5 ± 0,9	2077 ± 2125
Meilleure	745	12,1	62	5,6	2,2	819
LBG1:PC₇₁BM	596 ± 6	14,8 ± 0,2	53 ± 1	4,72 ± 0,1	2,5 ± 0,2	413 ± 231
Meilleure	604	14,9	56	5,1	2,4	917
LBG2:PC₇₁BM	539 ± 5	14,3 ± 0,3	39 ± 1	2,82 ± 0,5	3,2 ± 0,5	647 ± 172
Meilleure	543	14,5	38	3,0	3	768

Tableau n° III-15 : Caractéristiques des différentes cellules simples optimisées

Nous avons également favorisé dans certains cas le procédé de fabrication au détriment des performances afin de rester compatible avec une intégration en architecture tandem, comme par exemple avec l'ETL A qui malgré de meilleures performances atteintes avec LBG1:PC₆₁BM nécessite l'utilisation de scotch pouvant détériorer la cellule. Ce travail d'optimisation s'arrête donc là et nous pouvons maintenant nous appuyer sur les conditions de fabrication déterminées lors de ce travail pour s'intéresser à la fabrication d'architectures double jonction.

III-C. Intégration en cellules tandem

Maintenant que les dispositifs en simple jonction sont optimisés et que les conditions de fabrication sont définies, nous pouvons entamer la fabrication de cellules tandem. Pour rappel, une cellule tandem est constituée de deux sous cellules, un HBG et un LBG, dont les domaines de fonctionnement sont complémentaires. Les deux sous-cellules sont connectées en série à l'aide d'une couche de recombinaison (Figure n° III-23). La sous-cellule HBG est positionnée en premier dans la trajectoire de la lumière.

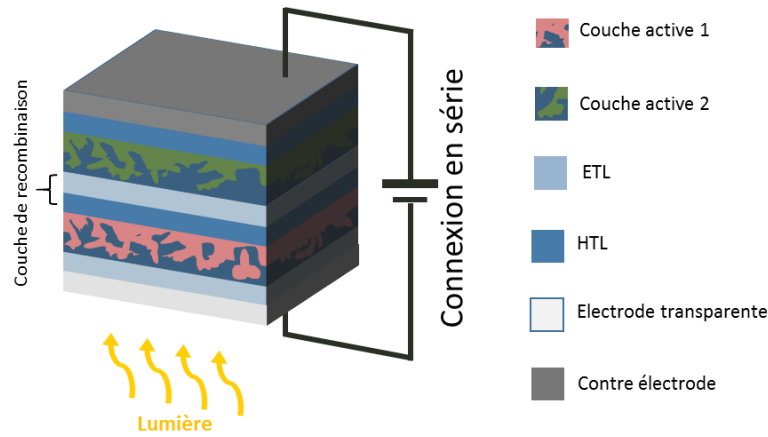


Figure n° III-23 : Illustration d'une cellule photovoltaïque organique tandem 2-fils

La combinaison de deux sous-cellules en série complexifie la fabrication des cellules tant au niveau du procédé de fabrication que dans la détermination des paramètres d'épaisseurs optimaux. Pour cause, dans cette configuration, la V_{co} de la tandem correspond à la somme des V_{co} des deux sous-cellules (Equation n°III-1).

$$V_{co}^{tandem} = \sum V_{co}^{sous-cellules} \quad (III-1)$$

Le courant généré par la cellule tandem correspond quant à lui au courant le plus faible généré des deux sous-cellules (Equation n°III-2).

$$j_{cc}^{tandem} = \min(j_{cc}^{sous\ cellule\ 1}; j_{cc}^{sous\ cellule\ 2}) \quad (III-2)$$

Cette interdépendance au niveau du courant nécessite l'usage d'un outil de simulation afin de prédire les performances atteignables. Ces simulations sont basées sur les propriétés optiques et optoélectroniques, à travers l'efficacité quantique interne, des matériaux.

III-C.1 Simulation optique

Les épaisseurs des couches déposées, allant de 50 nm à environ 200 nm, sont inférieures à la longueur de cohérence de la lumière visible égale à environ 500 nm. Pour cette raison, des interférences sont observées au sein de la cellule, dues à des phénomènes de transmittance et de réflectance à chaque interface comme illustré sur la [Figure n° III-24](#) pour une seule interface. Le recouvrement des spectres d'absorption entre HBG et LBG impose également de définir les épaisseurs des couches actives afin d'équilibrer le courant généré par chaque sous-cellule ([Figure n° III-24](#)).

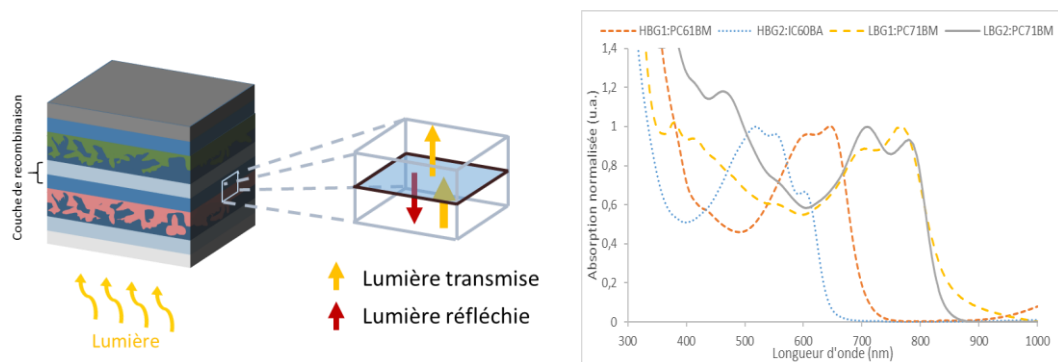


Figure n° III-24: Illustration des phénomènes de réflectance et transmittance (à gauche) et spectre d'absorption des différentes couches actives (à droite)

La prédiction du comportement électromagnétique dans la cellule peut se faire par la méthode de calcul de « Transfert Matrix Formalism » ou TMF. Celle-ci s'appuie sur les indices optiques n et k , respectivement l'indice du milieu et le coefficient d'extinction, des matériaux. La structure de la cellule tandem est alors traitée comme étant un système simplifié à une dimension dans lequel chaque vecteur du champ électromagnétique sera déterminé dans chaque couche. Les épaisseurs des couches d'interface et de la couche de recombinaison seront définies initialement et les épaisseurs des couches actives sont variables et comprises entre 50 nm et 500 nm ; mais avant cela, la détermination des indices optiques est primordiale.

a) Indices optiques n et k

Les indices optiques n et k des matériaux ont été mesurés par ellipsométrie spectroscopique chez un laboratoire partenaire, le LHET. Les matériaux sont déposés sur des substrats polis de silicium monocristallin dont le comportement optique est connu et donc plus facilement soustrayable au signal obtenu. Nous faisons l'hypothèse que la morphologie de la couche active est la même sur ce substrat qu'en cellule. Nous considérons également la couche active comme un méta-matériau, c'est-à-dire que malgré le mélange qui la compose, celle-ci se comporte comme un matériau homogène. Cette simplification reste valide tant que l'étude se situe à une échelle macroscopique.

L'indice n , également appelé indice de réfraction, varie en fonction de la longueur d'onde comme nous pouvons le voir sur les spectres (Figure n° III-25). Les matériaux LBG1 et LBG2 ont un comportement très proche.

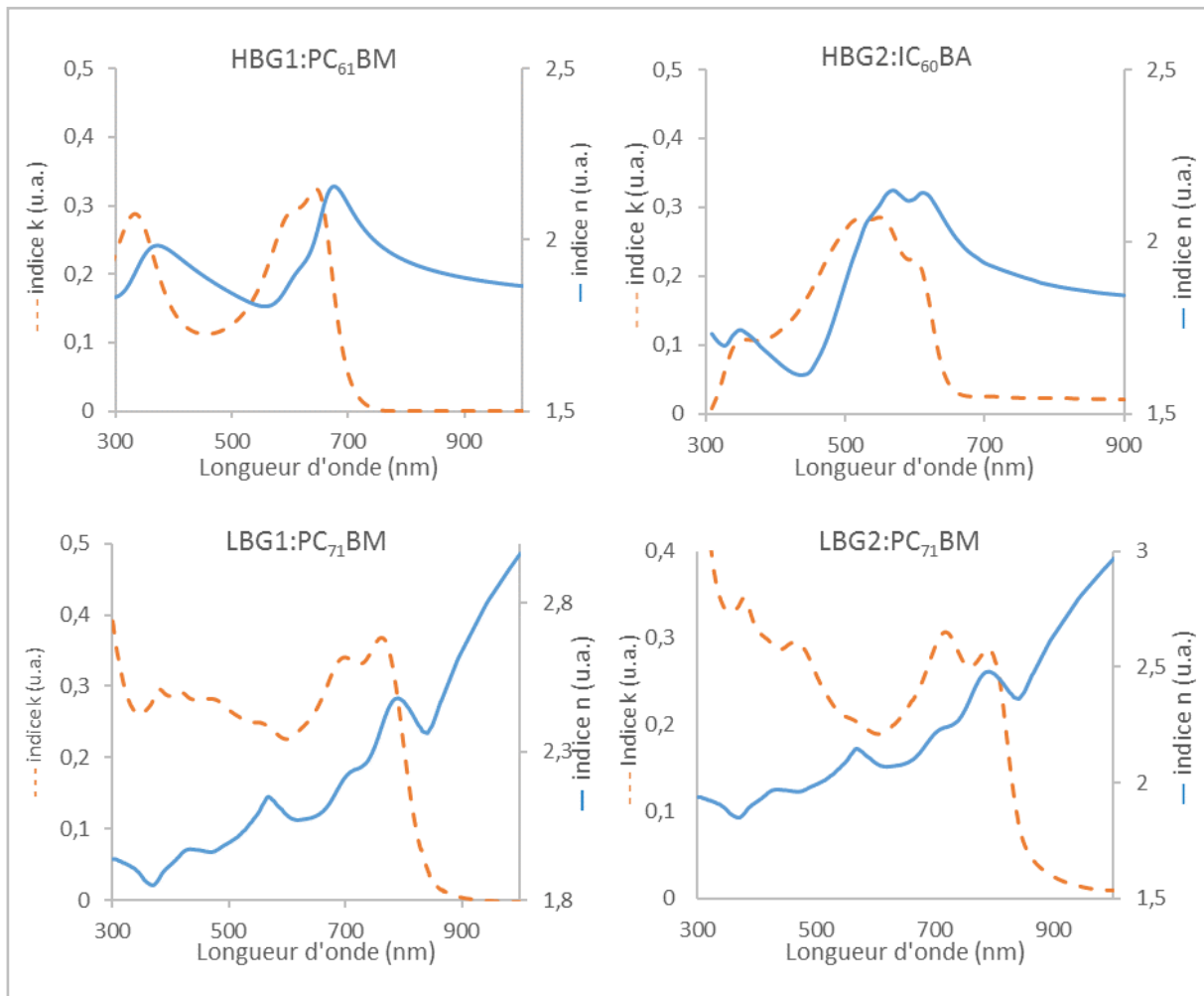


Figure n° III-25 : Indices n et k des différentes couches actives étudiées

L'indice k , appelé coefficient d'extinction ou d'atténuation, représente la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe comme exprimé par l'équation III-3 :

$$n = n' + in'' \quad (\text{III-3})$$

Avec n'' représentant k .

Il prend en considération, en plus de l'absorption du matériau, les effets de diffusion et de luminescence. Il est donc normal de retrouver le spectre d'absorption des matériaux (Figure n° III-25).

Les indices optiques des autres matériaux (ITO, argent, matériaux d'interfaces) ont été tirés d'un catalogue interne existant au sein du laboratoire et sont disponibles en annexe.

b) Résultats de simulation

L'architecture tandem définie dans l'outil de simulation est illustrée en Figure n° III-26. Les épaisseurs entrées dans le programme de simulation sont semblables à celles utilisées expérimentalement. L'épaisseur de l'ITO est donc fixée à 250 nm et celles des matériaux d'interfaces à 60 nm chacune. Les paramètres variables sont les épaisseurs des deux couches actives avec le HBG en dessous du LBG dans la trajectoire de la lumière.

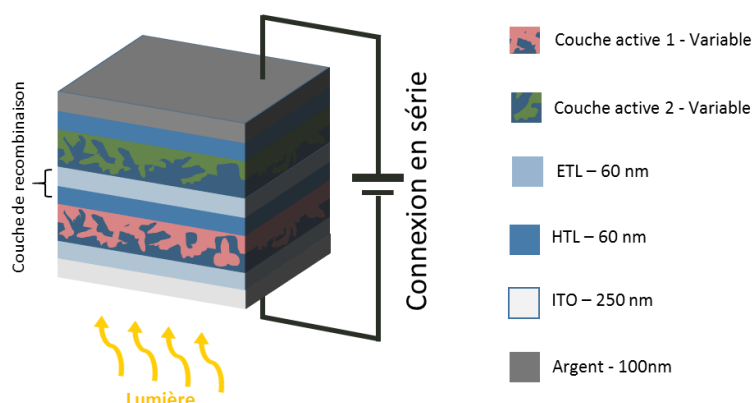


Figure n° III-26 : Architecture tandem définie pour la simulation optique

Grâce à la définition de ces paramètres, les indices optiques précédemment mesurés et le spectre d'une illumination AM1.5G 1000 W/m², le programme de simulation calcule le nombre de photons disponibles dans chaque couche active. A partir de cette donnée, une estimation du courant généré par chaque sous cellule sera obtenue en multipliant le nombre de photons disponibles par l'efficacité quantique interne (IQE) de la sous-cellule correspondante. Puis, des deux valeurs de courant généré par chaque sous-cellule, la plus faible sera sélectionnée comme étant celle correspondant au courant généré par le dispositif complet pour chaque épaisseur de couche active.

1. Tandem à base de HBG1

Les simulations de courant des cellules tandem à base de HBG1 sont données en Figure n° III-27. L'épaisseur de la couche active HBG1:PC₆₁BM est en abscisse et celles des LBG:accepteur sont en ordonnée.

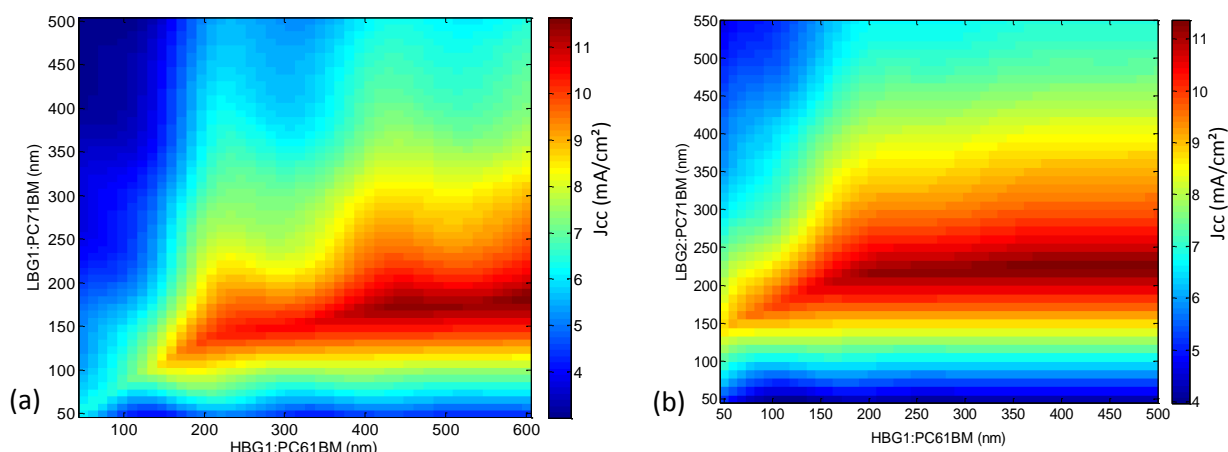


Figure n° III-27: Simulation optique d'une architecture tandem HG1:PC₆₁BM avec le LBG1:PC₇₁BM (a) et LBG2:PC₇₁BM (b)

Les rendements théoriques maximaux sont reportés en Tableau n° III-16. Ceux-ci ont été calculés à partir du courant maximal obtenu par les simulations, la V_{co} correspond à la somme des V_{co} des sous-cellules obtenues précédemment expérimentalement et un facteur de forme est fixé à 65 %.

	V_{co} (mV)	$J_{cc \max}$ (mA/cm^2)	FF (%)	PCE (%)
HBG1:PC₆₀BM/LBG1:PC₇₁BM	1 390	11,2	65	10,1
HBG1:PC₆₁BM/LBG2:PC₇₁BM	1 350	11,1	65	9,7

Tableau n° III-16 : Performances maximales théoriquement atteignables pour les architectures tandem à base de HBG2

La première observation que nous pouvons faire est la faible dépendance du courant face à l'épaisseur du HBG. Une ligne horizontale de courant supérieur à 10 mA/cm^2 apparaît à partir de 100-150 nm de HBG1:PC₆₁BM jusqu'à 500 ou 600 nm. Cette tendance est possible seulement d'un point de vue optique. En réalité, une composante électrique, se faisant ressentir aux fortes épaisseurs, est à prendre en considération, impactant le facteur de forme et le courant généré. Nous allons donc rester dans une gamme de faibles épaisseurs, idéalement inférieures à 300 nm, afin de limiter toutes pertes électriques. Les 10 % prédits pour le couple HBG1/LBG1 ne seront donc pas atteignable. Deuxième observation, la zone de fonctionnement maximale en fonction des LBG est confortable, avec une gamme d'environ 100 nm à partir d'une épaisseur de 150 – 200 nm d'épaisseur de HBG. Ainsi, la combinaison du HBG1 avec l'un des LBG semble prometteuse.

2. Tandem à base de HBG2

Les simulations de courant des cellules tandem à base de HBG2 sont données en [Figure n° III-28](#). L'épaisseur de la couche active HBG2:IC₆₀BA est en abscisse et celles des LBG sont en ordonnée.

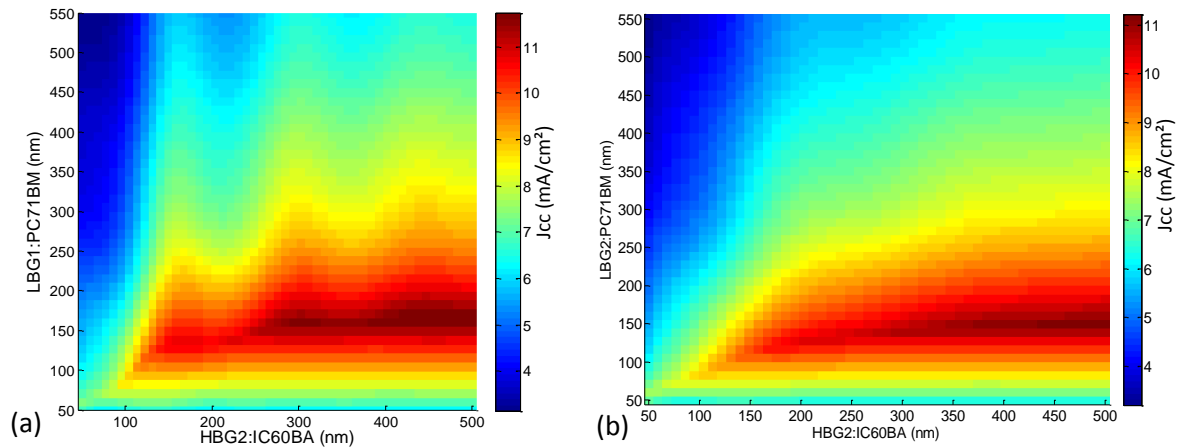


Figure n° III-28 : Simulation optique d'une architecture tandem HBG2:IC₆₀BA avec le LBG1:PC₇₁BM (a) et LBG2:PC₇₁BM (b)

Comme précédemment, les rendements théoriques maximaux sont calculés à l'aide des V_{co} de chaque sous-cellule obtenues expérimentalement. Le facteur de forme est fixé à 65 % et le courant correspond au courant maximum atteint par la simulation.

	V_{co} (mV)	$J_{cc \max}$ (mA/cm²)	FF (%)	PCE (%)
HBG2:IC ₆₀ BA/LBG1:PC ₇₁ BM	1 340	11,5	65	10,0
HBG2:IC ₆₀ BA/LBG2:PC ₇₁ BM	1 290	11,1	65	9,3

Tableau n° III-17 : Performances maximales théoriquement atteignables pour les architectures tandem à base de HBG2

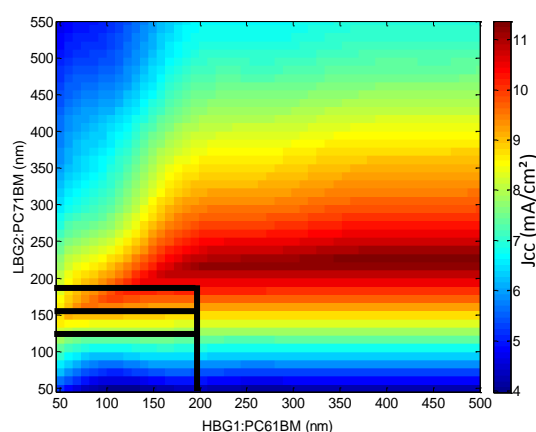
Les mêmes observations sont faites ici avec le HBG2 en base. L'épaisseur de ce dernier influence peu le courant généré. La gamme d'épaisseur déposable des LBG est encore plus confortable, atteignant les 200 nm.

3. Conclusion

Les simulations, basées uniquement sur le comportement optique de la lumière, sont prometteuses quant aux rendements atteignables. Cependant, une composante électrique est à prendre en compte pour les fortes épaisseurs. Pour cette raison, nous ne chercherons donc pas à atteindre des épaisseurs supérieures à 300 nm, ce qui ne permettra pas de nous situer dans les gammes d'épaisseurs permettant d'obtenir les plus hauts J_{cc} et donc les rendements maximums calculés précédemment.

c) Cohérence entre résultats de simulation et d'expérimentation

Le développement de cet outil de simulation au sein du laboratoire a été établi lors de la thèse de Balthazar Lechêne [102] dans laquelle il a été démontré la cohérence entre simulation et résultats expérimentaux. Suite à des contraintes de temps, cette comparaison n'a pu être faite de manière intensive lors de ce travail. Seul le système HBG1/LBG2, où l'épaisseur du HBG1 a été fixée à 200 nm et l'épaisseur du LBG2 varie à 130 nm, 160 nm et 190 nm, a permis de se rendre compte d'une cohérence sur plusieurs points expérimentaux (Figure n° III-29).



Epaisseur du LBG2:PC ₇₁ BM (nm)	$J_{cc \text{ exp.}}$ (mA/cm ²)	Simulation (mA/cm ²)
130	8,6 ± 0,2	8
Meilleure	8,7	-
160	8,7 ± 0,7	8,7
Meilleure	9,5	-
190	9 ± 0,2	9,5
Meilleure	9,3	-

Figure n° III-29 : Cohérence entre les courants obtenus expérimentalement et par le calcul de simulation sur des cellules tandem HBG1:PC₆₁BM/LBG2:PC₇₁BM à différentes épaisseurs de LBG2:PC₇₁BM

III-C.2 Fabrication des architectures tandem

Malgré le développement des simulations, des cellules tandem ont été fabriquées en conservant les conditions de fabrication et les épaisseurs des cellules simples précédemment étudiées, ce par manque de temps. Cependant, les performances obtenues permettront de se positionner sur la cartographie des courants obtenues par calcul et de supposer des possibles augmentations du courant et donc des performances.

1. HBG1:PC₆₁BM-LBG1:PC₇₁BM

La première combinaison de couche active étudiée est le couple HBG1-LBG1. L'épaisseur de la couche active de HBG1:PC₆₁BM est de 200 nm et celle de la couche de LBG1:PC₇₁BM de 90 nm. En parallèle de la fabrication des cellules tandem, des cellules simples constituées de chacun des matériaux ont été fabriquées. Afin de se rapprocher des conditions en tandem, la cellule simple à base de LBG1 a également été mesurée avec et sans filtre de HBG1:PC₆₁BM.

Un gain de performance de près de 1 % est à noter par rapport au rendement de la meilleure cellule simple (Figure n° III-30 et Tableau n° III-18). La V_{co} de la cellule tandem correspond effectivement à la somme des V_{co} des deux sous-cellules, gage d'une couche de recombinaison efficace. Le courant généré par la cellule simple LBG1:PC₇₁BM filtrée, inférieur à celui généré par la cellule HBG1:PC₆₁BM, indique qu'elle est limitante dans le dispositif. Avec les paramètres d'épaisseurs définis, le courant obtenu corrèle avec celui prévu par la simulation. Une amélioration est envisageable en augmentant l'épaisseur de la sous-cellule à base de LBG1 d'au moins 40 nm pour permettre d'atteindre des courants d'environ 10,5 mA/cm² et donc une efficacité, dans l'hypothèse où le FF reste identique, de 7,2 %.

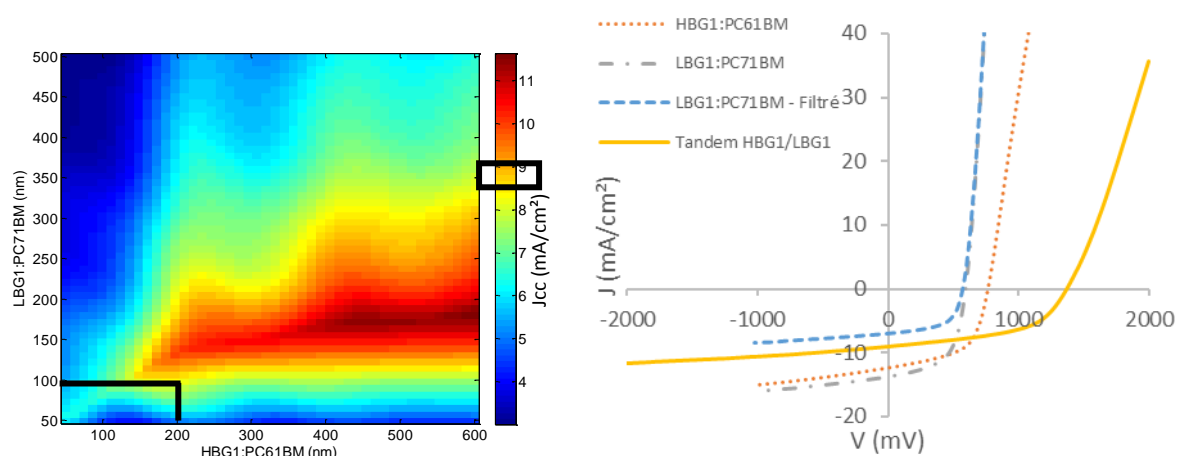


Figure n° III-30 : Simulation optique (à gauche) et courbes $J(V)$ de cellule tandem HBG1/LBG1 et des cellules simples.

	V_{co} (mV)	J_{cc} (mA/cm)	FF (%)	PCE (%)	R_s (ohm.cm ²)	R_{sh} (ohm.cm ²)
HBG1:PC₆₁BM	768	12,1	57	5,3	10	432
LBG1:PC₇₁BM	590	13,7	58	4,7	2	521
LBG1:PC₇₁BM (Filtré)	554	7,0	61	2,4	2	970
Tandem	1345 ± 14	9,1 ± 0,2	49 ± 3	6,1 ± 0,4	16 ± 3	715 ± 167
Meilleure	1 372	9,1	52	6,5	15	821

Tableau n° III-18 : Caractéristiques de cellules tandem HBG1 :PC₆₁BM/LBG1 :PC₇₁BM et les cellules simples.

2. HBG1:PC₆₁BM-LBG2:PC₇₁BM

Toujours avec le HBG1:PC₆₁BM, nous allons maintenant étudier le système couplé avec le LBG2:PC₇₁BM. Cette fois-ci, le HBG1:PC₆₁BM conserve une épaisseur de 200 nm et le LBG2:PC₇₁BM possède une épaisseur de couche active de 160 nm. Comme précédemment, des cellules simples ont été fabriquées en parallèle et la cellule simple LBG2:PC₇₁BM a été mesurée avec et sans filtre HBG1:PC₆₁BM.

En moyenne, aucun gain n'est observé avec l'architecture tandem (Figure n° III-31 et Tableau n° III-19). Seule la meilleure cellule gagne 1 % de rendement en plus par rapport à la cellule simple la plus performante. L'additivité des V_{co} des cellules est également observée ici, confortant l'efficacité de la couche de recombinaison. La sous-cellule limitante est à nouveau celle à base de LBG2 et le courant obtenu est cohérent avec la simulation. Une augmentation de 50 nm de l'épaisseur de cette dernière permettrait une augmentation significative du courant pouvant aller jusqu'aux environs de 10,5 – 11 mA/cm². Si dans ces conditions le facteur de forme reste équivalent, le rendement atteignable pourrait être de l'ordre des 7,4 %.

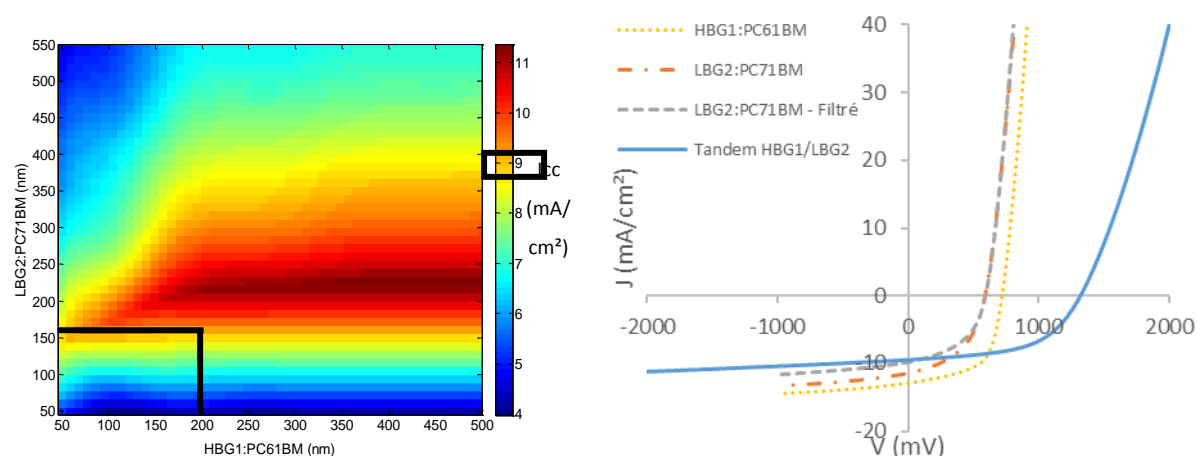


Figure n° III-31 : Simulation optique (à gauche) et courbes J(V) de cellule tandem HBG1/LBG2 et des cellules simples correspondantes

	V_{co} (mV)	J_{cc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	R_s (ohm.cm ²)	R_{sh} (ohm.cm ²)
HBG1:PC ₆₁ BM	738	13,2	61	5,9	7	541
LBG2:PC ₇₁ BM	554	14,2	51	4,0	2	528
LBG2:PC ₇₁ BM (Filtré)	561	10,2	47	2,7	2	672
Tandem	1 324 ± 41	8,7 ± 0,7	52,1 ± 0,1	5,9 ± 0,5	8 ± 2	874 ± 102
Meilleure	1 322	9,5	54	6,8	10	877

Tableau n° III-19 : Caractéristiques de cellules tandem HBG1:PC₆₁BM/LBG2:PC₇₁BM et les cellules simples correspondantes.

3. HBG2:IC60BA-LBG1:PC71BM

Les cellules tandem HBG2:IC₆₀BA/LBG1:PC₇₁BM ont été fabriquées avec une épaisseur de couche active à base de HBG2 de 200 nm et de LBG1 de 90 nm. Les performances des cellules simples correspondantes et des tandem sont données en Figure n° III-32 et Tableau n° III-20.

Un gain de plus de 1 % est observable également pour ce couple de matériau par rapport au meilleur rendement d'une cellule simple. L'additivité de V_{co} est toujours constatée et la sous-cellule limitante est à nouveau la LBG. Le courant obtenu correspond à celui prédit par la simulation et une augmentation d'une quarantaine de nanomètres pour la couche active à base de LBG1 permettrait d'atteindre les 10,2 mA/cm² de courant et donc les 7,2 % de rendement.

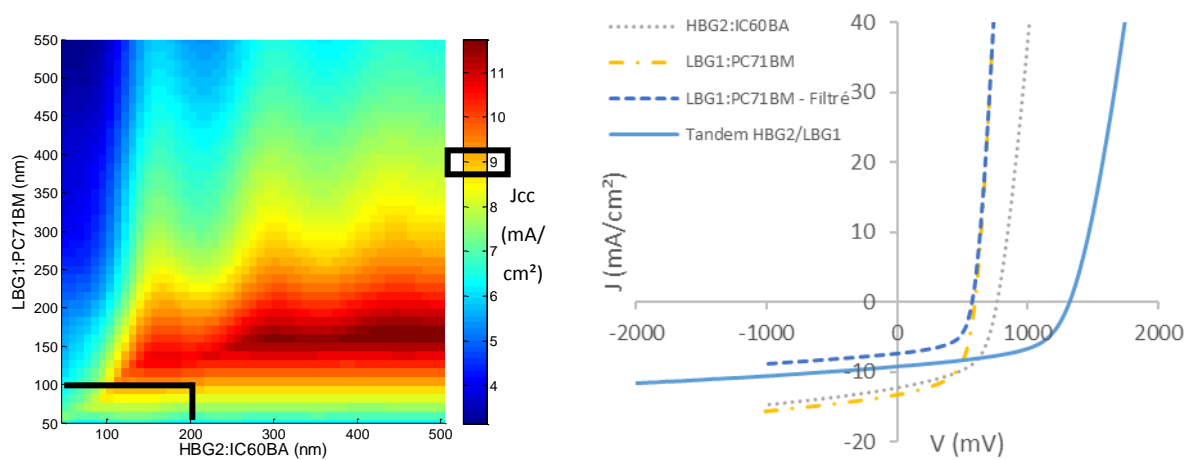


Figure n° III-32 : Simulation optique (à gauche) et courbes J(V) de cellule tandem HBG2/LBG1 et des cellules simples correspondantes

	V_{co} (mV)	J_{cc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	R_s (ohm.cm ²)	R_{sh} (ohm.cm ²)
HBG2:IC ₆₀ BA	761	12,3	55	5,1	4	529
LBG1:PC ₇₁ BM	595	13,3	58	4,6	2	532
LBG1:PC ₇₁ BM (Filtré)	559	7,3	61	2,5	2	783
Tandem	1309 ± 17	8,9 ± 0,2	54 ± 1	6,4 ± 0,2	7 ± 1	829 ± 80
Meilleure	1 320	9,1	55	6,6	7	828

Tableau n° III-20 : Caractéristiques de cellules tandem HBG2:IC₆₀BA/LBG1:PC71BM et les cellules simples correspondantes.

4. HBG2:IC₆₀BA-LBG2:PC₇₁BM

Les cellules tandem de HBG1:IC₆₀BA-LBG2:PC₇₁BM ont été fabriquées avec une épaisseur de couche active à base de HBG2 de 200 nm et de LBG2 de 160 nm. Les performances des cellules simples correspondantes et des tandem sont données en Figure n° III-32 et Tableau n° III-20.

La cellule simple HBG2:IC₆₀BA affiche un courant et un rendement plus faibles que la normale. Cette différence est due à un séchage plus rapide de la couche active, induisant une moins bonne cristallisation du matériau. Cette différence se ressent sur les performances de la cellule tandem à travers le courant obtenu, ce dernier étant largement inférieur à celui attendu par la simulation. Toutefois, si nous arrivions à atteindre les courants de 9,8 – 10 mA/cm² prédit, la V_{co} plus faible d'au moins 100 mV par rapport aux autres systèmes permettrait d'atteindre les 6,1 %, encore en dessous des performances atteintes avec les autres combinaisons de matériaux.

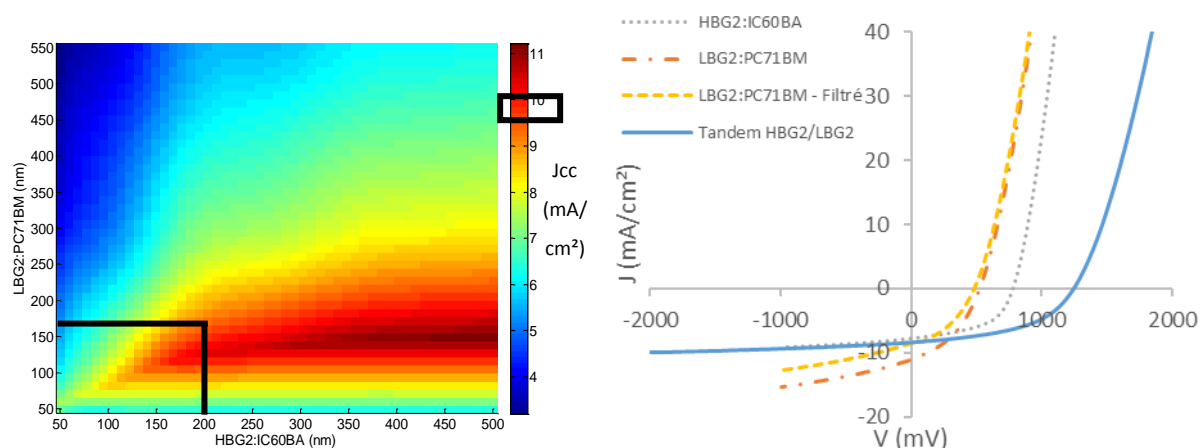


Figure n° III-33 : Simulation optique (à gauche) et courbes J(V) de cellule tandem HBG2/LBG2 et des cellules simples correspondantes

	V_{co} (mV)	J_{cc} (mA/cm²)	FF (%)	PCE (%)	Rs (ohm.cm²)	Rsh (ohm.cm²)
HBG2:IC₆₀BA	776	7,81	52	3,1	5	1104
LBG2:PC₇₁BM	520	10,97	40	2,3	7	362
LBG2:PC₇₁BM (Filtré)	497	8,63	45	1,9	6	688
Tandem	1247 ± 8	7,9 ± 0,4	47 ± 2	4,6 ± 0,4	13 ± 2	1517 ± 471
Meilleure	1246	8,31	48	5,0	12	1222

Tableau n° III-21 : Caractéristiques de cellules tandem HBG2:IC₆₀BA/LBG2:PC₇₁BM et les cellules simples correspondantes.

a) Conclusion

L'emploi d'architectures photovoltaïques organiques tandem a permis une amélioration des rendements pour les quatre combinaisons de matériaux actifs (Tableau n° III-22). Cette augmentation est en moyenne de 1 % par rapport au rendement de la meilleure des deux sous-cellules en simple jonction. Des améliorations sont également envisageables d'après les simulations en positionnant l'épaisseur du LBG dans une condition plus favorable pour la génération de courant.

	V_{co} (mV)	J_{cc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	R_s (ohm.cm ²)	R_{sh} (ohm.cm ²)
HBG1 :PC₆₁BM- LBG1 :PC₇₁BM	1345 ± 14	9,1 ± 0,2	49 ± 3	6,1 ± 0,4	16 ± 3	715 ± 167
Meilleure	1 372	9,1	52	6,5	15	821
HBG1 :PC₆₁BM- LBG2 :PC₇₁BM	1 324 ± 41	8,7 ± 0,7	52,1 ± 0,1	5,9 ± 0,5	8 ± 2	874 ± 102
Meilleure	1 322	9,5	54	6,8	10	877
HBG2 :IC₆₀BA- LBG1 :PC₇₁BM	1309 ± 17	8,9 ± 0,2	54 ± 1	6,4 ± 0,2	7 ± 1	829 ± 80
Meilleure	1 320	9,1	55	6,6	7	828
HBG2 :IC₆₀BA- LBG2 :PC₇₁BM	1247 ± 8	7,9 ± 0,4	47 ± 2	4,6 ± 0,4	13 ± 2	1517 ± 471
Meilleure	1246	8,31	48	5,0	12	1222

Tableau n° III-22 : Récapitulatif des paramètres caractéristiques des différentes cellules tandem étudiées

Les rendements obtenus suite à ce premier travail sont intéressants. Certes, d'autres laboratoires atteignent des rendements supérieurs à 10 %, mais ceux-ci synthétisent eux-mêmes leurs matériaux actifs, et ce en faible quantité, parfois quelques dizaines de milligrammes, en raison du nombre important d'étapes de synthèse à faible rendement. Dans notre cas, les matériaux utilisés ont atteint une plus grande maturité dans la synthèse car ceux-ci sont produits en grande quantité, pouvant aller jusqu'à la dizaine de grammes avec une reproductibilité satisfaisante. Cette différence nous rapproche un peu plus de l'application finale et des rendements que pourra atteindre cette technologie une fois commercialisée.

III-D. Conclusion

Contrairement au silicium, la force du photovoltaïque organique réside dans la possibilité de modifier indépendamment un ou plusieurs matériau(x) constitutif(s) de la cellule. Cette caractéristique combinée à la diversité des matériaux existants permet d'envisager une évolution certaine de cette technologie. Cependant, ceci complexifie également la tâche tant le nombre de combinaisons possibles est grand. C'est pourquoi la compréhension des mécanismes de fonctionnement de la cellule est nécessaire afin de sélectionner les critères importants et d'identifier les matériaux intéressants. Nous avons vu que la fabrication de cellules solaires organiques tandem passait inexorablement par une première étape d'optimisation des dispositifs en cellule simple. Une fois cette première étape finalisée, l'utilisation d'un outil de simulation optique est d'une grande aide afin d'orienter la fabrication des cellules notamment dans la détermination des épaisseurs des couches actives. Cet outil peut également être utilisé pour faire varier l'épaisseur d'autres couches pouvant servir de tampon optique et donc améliorer encore le système. La fabrication de cellules tandem, dans notre cas, a permis une augmentation de 1 % en moyenne du rendement par rapport à la cellule simple la plus performante, avec des améliorations possibles pouvant aller jusqu'à 2 % d'après les simulations. Actuellement, et avec les polymères LBG disponibles, les valeurs atteintes n'affichent pas un réel gain par rapport à des cellules simples et cela complexifie d'autant plus leur fabrication. Cependant, le développement de matériaux actifs plus efficaces et dont le recouvrement spectral serait moindre permettra de justifier pleinement la conception de cellules tandem en vue d'une commercialisation et d'un développement de cette technologie.

Mais avant d'envisager une commercialisation, le paramètre de la durée de vie doit être pris en compte. C'est pourquoi après avoir défini les conditions de fabrication permettant d'obtenir des cellules fonctionnelles et affichant dans certains cas un gain de rendement, nous allons étudier la stabilité de ces dispositifs sous illumination continue AM1.5G 1000 W/m², atmosphère inerte et température ambiante. Pour ce faire, nous allons étudier le vieillissement des matériaux seuls puis intégrés en cellules simples et tandem suivant trois composantes : les comportements optique, optoélectronique et électronique.

IV. VIEILLISSEMENT ET STABILITE

Les paramètres d'optimisation étant maintenant définis, nous allons nous intéresser à la stabilité de ces dispositifs. Peu d'études ont été faites sur les architectures tandem concernant leur durée de vie. Une cellule simple est un système déjà complexe à étudier, les analyses faites ici auront donc pour principal but de diagnostiquer l'influence bénéfique, inexistante ou néfaste de chaque sous-cellule sur la durée de vie des dispositifs tandem. Nous avons pris le parti de ne sélectionner qu'un seul matériau LBG pour ces études afin d'étudier principalement l'influence du HBG, l'idée étant d'identifier une possible amélioration de la durée de vie des dispositifs à travers l'utilisation de matériaux spécifiques et ainsi combiner une augmentation de la performance et de la stabilité en même temps. Pour ce faire, nous allons étudier dans un premier temps la stabilité des matériaux d'interface à travers le suivi de leurs travaux de sortie (SKP) et de leurs propriétés optiques (UV-Visible). Nous nous focaliserons ensuite sur la stabilité des dispositifs à simple jonction à travers le suivi des performances (mesures $J(V)$), l'analyse de l'efficacité quantique externe (EQE), l'évolution du spectre d'absorption (UV-visible) et des propriétés électroniques (spectroscopie d'impédance). Enfin, la même investigation sera réalisée sur les cellules tandem afin d'identifier des différences de vieillissement avec les cellules simples.

IV-A. Problématique du vieillissement des cellules tandem

Afin d'étudier les mécanismes de dégradation des deux cellules tandem HBG1:PC₆₁BM/LBG1:PC₇₁BM et HBG2:IC₆₀BA/LBG1:PC₇₁BM, celles-ci ont été mises à vieillir sous illumination continue AM1.5G 1000 W/m², sous atmosphère inerte et à température ambiante comme détaillé au paragraphe n°II-B.2. Nous pouvons voir sur la Figure n° IV-1 que les deux configurations affichent des profils de dégradation différents. Les performances initiales des deux cellules sont respectivement de 6,1 % et 6,4 %. Le rendement des cellules tandem à base de HBG1 diminue plus rapidement que pour celles à base de HBG2 entre 0h et 24h. Puis la baisse des rendements ralentit pour les deux systèmes jusqu'à 100h où ils se stabilisent.

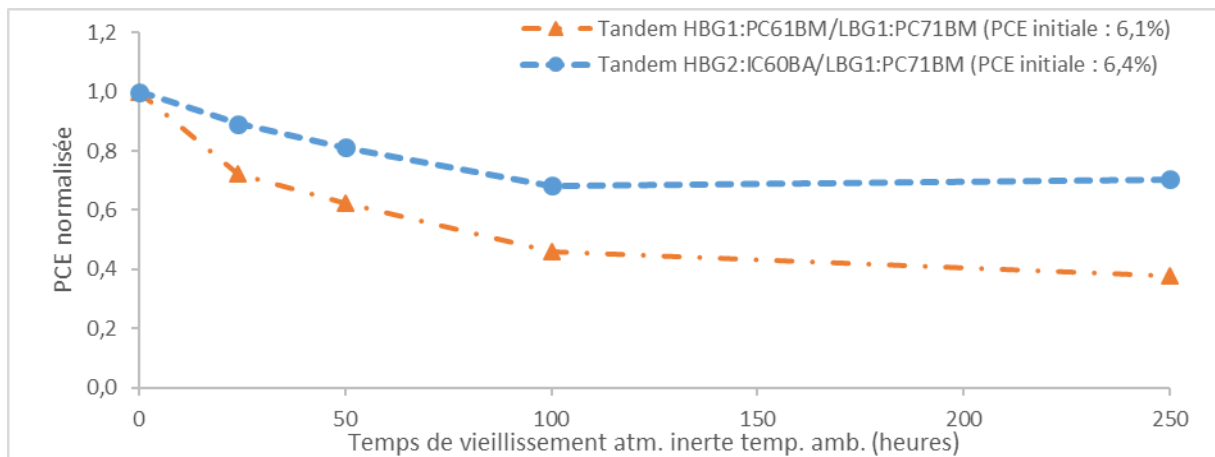


Figure n° IV-1: Evolution des performances des deux sous-cellules sous illumination continue AM1.5G 1000 W/m², température ambiante et atmosphère inerte

Si nous regardons l'évolution des performances des trois cellules simples, dont les valeurs sont reportées en Figure n° IV-2 , nous pouvons observer plusieurs choses :

- La sous-cellule de HBG1:PC₆₁BM perd rapidement 30 % de sa performance initiale entre 0h et 100h puis semble se stabiliser jusqu'à 250 heures
- La sous-cellule de HBG2:IC₆₀BA perd progressivement 15 % de rendement jusqu'à 250h
- La sous-cellule de HBG1:PC₆₁BM affiche 10 % de rendement en moins par rapport à sa performance initiale que la cellule à base de HBG2:IC₆₀BA à 250h
- La sous-cellule LBG1:PC₇₁BM est fortement instable et se retrouve non fonctionnelle après seulement 100h de vieillissement

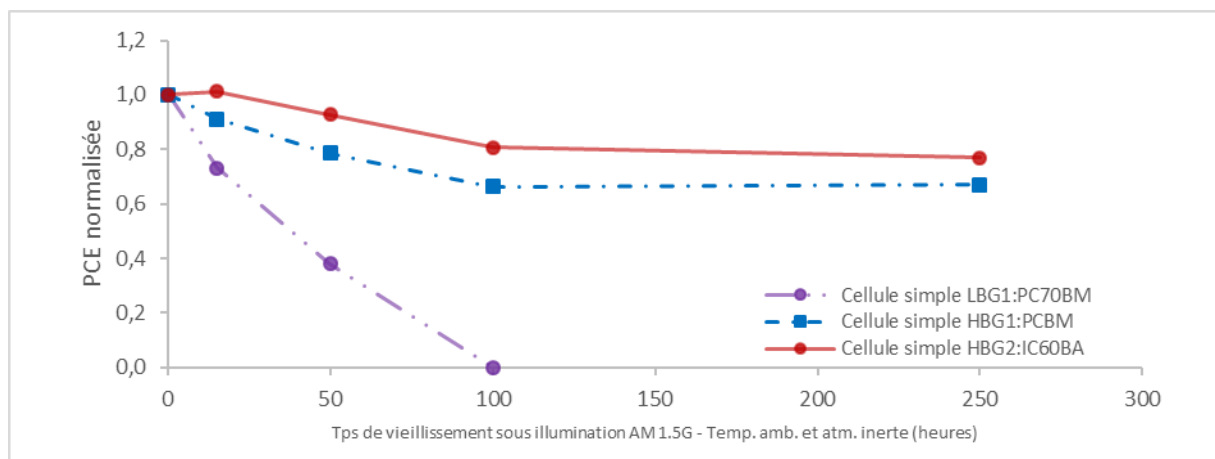


Figure n° IV-2 : Evolution relative des performances des différentes cellules simples

Se posent alors plusieurs questions :

- Quelles sont les origines de ces différents profils de dégradation ?
- Comment et pourquoi la durée de vie des sous-cellules à base de LBG1 semble s'améliorer en architecture tandem ?

C'est à ces questions que nous allons essayer de répondre dans la suite de ce chapitre.

IV-B. Suivi des propriétés électroniques et optiques des matériaux d'interface

Comme vu précédemment, l'évolution des performances sous illumination AM1.5G 1000 W/m² varie en fonction des matériaux actifs utilisés. Nous pouvons donc poser comme première hypothèse que les matériaux d'interfaces sont stables car ceux-ci sont communs à toutes les cellules et si dégradation il y a, elle proviendrait d'une interaction entre les matériaux eux-mêmes ou/et avec leurs solvants.

Afin de valider cette hypothèse, nous avons suivi l'évolution du travail de sortie des couches d'interface et de recombinaison puis l'évolution de leur spectre d'absorption.

IV-B.1 Suivi des travaux de sortie

Le travail de sortie, W_f , représente l'énergie minimum, en électronvolts, nécessaire pour emmener un électron à la surface du matériau. Cette valeur correspond dans la majorité des cas au niveau de Fermi du matériau. Son suivi nous informe sur l'évolution de l'alignement des niveaux d'énergie des matériaux d'interface par rapport aux niveaux HOMO et LUMO de la couche active. Les valeurs sont reportées en Figure n° IV-3.

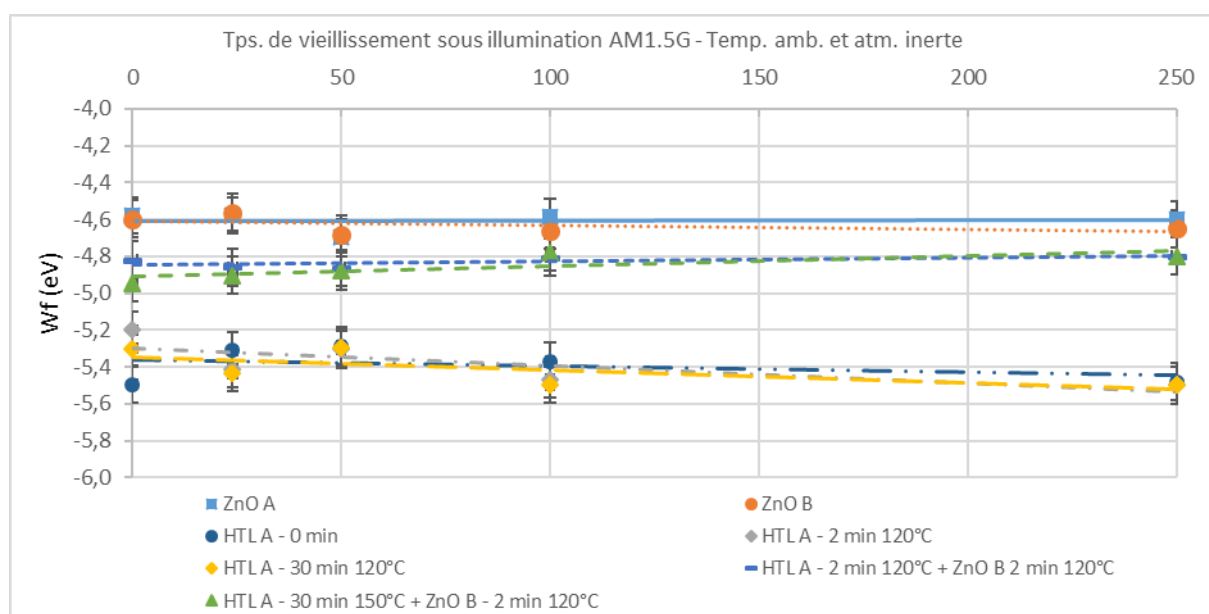


Figure n° IV-3 : Evolution du travail de sortie des matériaux d'interfaces sous illumination continue AM1.5G 1000 W/m²

Les niveaux mesurés pour les deux formulations de ZnO A et B sont ici proches de ce que l'on trouve dans la littérature, à savoir -4,6 eV [110]. Cependant, nous pouvons observer une valeur plus faible de 0,3 eV pour le ZnO B déposé sur les HTLs A ayant subi un recuit soit de 30 minutes à 150°C

soit de 2 minutes à 120°C sous atmosphère inerte, représentatifs de l'empilement des couches de recombinaison utilisées dans les cellules tandem. Cette variation serait probablement due à la présence de l'HTL déposé en dessous qui, en contact avec le ZnO, induit la formation d'un contact ohmique dont le niveau de Fermi moyen se situerait plus bas en énergie. Nous pouvons donc considérer que sur l'intervalle de temps étudié, les travaux de sortie des matériaux ZnO A et B sont stables.

Concernant les HTLs, leurs travaux de sortie mesurés sont compris entre -5,2 eV et -5,5 eV quand la littérature affiche des valeurs comprises entre -5,0 eV et -5,4 eV [110]. Pour les trois conditions de recuit, les valeurs varient à t_0 , possiblement dû à la présence de solvant résiduel. Puis les valeurs se recourent et affichent une faible diminution comprise dans l'écart type.

A la vue de ces résultats, nous pouvons considérer que, d'un point de vue électronique et dans ces conditions, à savoir sans influence de la couche active ou de solvants, ces matériaux sont stables.

IV-B.2 Suivi des spectres d'absorption UV Visible

La modification des propriétés optiques des couches d'interfaces peut également influencer les performances des cellules et notamment dans la distribution du champ électromagnétique [53]. Un suivi des propriétés optiques, tels que les indices n et k précédemment mesurés par spectroscopie ellipsométrique pour la simulation optique, aurait mis ces phénomènes en lumière. Cependant, et pour une première approximation, un suivi des spectres d'absorption par spectroscopie UV-Visible apporte suffisamment d'informations pour juger de la stabilité de ces matériaux. Comme les couches étudiées ont des épaisseurs avoisinant les 50 nm, semblables à celles employées en cellules, et que leur coefficient d'absorption est faible dans la gamme du visible, leurs spectres présentent de faibles signaux. C'est pourquoi ces matériaux sont étudiés seuls, c'est-à-dire sans la couche active, car nous ne pourrions suffisamment distinguer les pics d'absorptions.

a) Les couches de ZnO

Afin de se rapprocher au maximum des conditions en cellule, les matériaux ont suivi le même procédé de fabrication. Le ZnO A a été déposé sur un substrat de verre recouvert d'ITO, préalablement traité par UV-Ozone pendant 30 min, puis recuit 5 minutes à 140°C à l'air. Le ZnO B a été déposé sur un substrat de verre simple, ayant subi également le même traitement UV-Ozone, recuit 2 minutes à 120°C à l'air. Ces échantillons ont été mis à vieillir en sachet et sous illumination continue AM1.5G 1000 W/m² puis les spectres d'absorption (Figure n° IV-4) ont été relevés à différents temps afin d'identifier une possible modification des propriétés optiques.

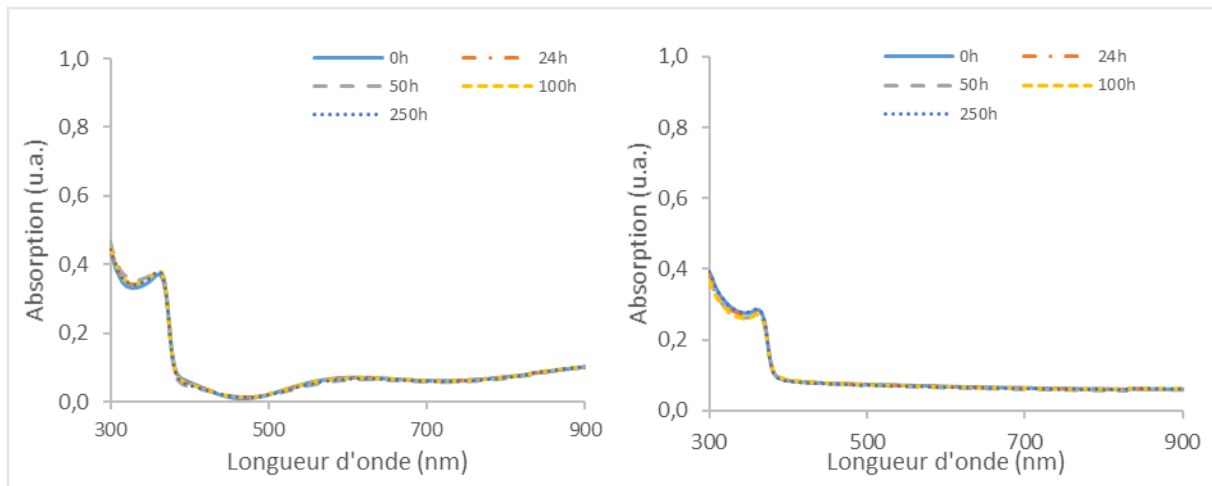


Figure n° IV-4 : Spectres d'absorptions des matériaux ZnO A et B mis à vieillir

Comme nous pouvons le constater, il y a peu d'évolution à noter dans les spectres des deux ZnO A et B, ceux-ci pouvant alors être considérés comme optiquement stables.

b) Les couches de HTL A

De même que pour le ZnO B, le HTL A a été déposé sur un substrat de verre simple ayant préalablement subi un traitement UV-Ozone de 30 min. Au cours de la fabrication des cellules simples ou tandem, ce matériau subit trois traitements thermiques différents. C'est pourquoi nous avons suivi l'évolution optique du HTL A (Figure n° IV-5) sans recuit (a), avec un recuit sous atmosphère inerte de 2 min à 120°C (b) et de 30 min à 150°C (c). Les échantillons ont également été vieillis en sachet sous illumination continue AM1.5G 1000 W/m².

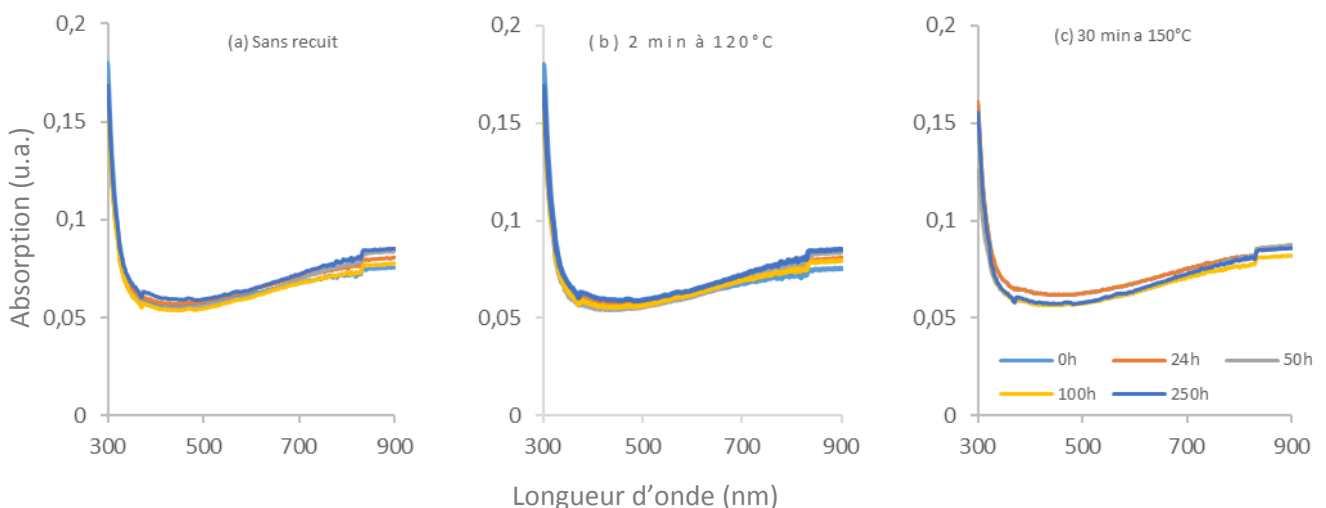


Figure n° IV-5 : Spectres d'absorption de l'HTL sans recuit (a), avec un recuit de 2 min à 120°C (b) et un recuit de 30 min à 150°C (c) sous atmosphère inerte

Les spectres d'absorption des HTL n'affichent pas de différences significatives dans le temps. Nous pouvons noter que les recuits ne semblent pas avoir d'impact majeur sur les propriétés optiques du matériau à t_0 et sur la stabilité de ceux-ci.

c) Les couches de recombinaison

L'influence optique de la couche de recombinaison est importante dans les cellules tandem, jouant également le rôle de tampon optique. Les conditions de recuit du HTL ont été prises en considération, l'une étant de 30 min à 150°C et l'autre de 2 min à 120°C en atmosphère inerte. Le ZnO B déposé par-dessus subi quant à lui un recuit de 2 min à 120°C à l'air. Les spectres d'absorption sont reportés en Figure n° IV-6.

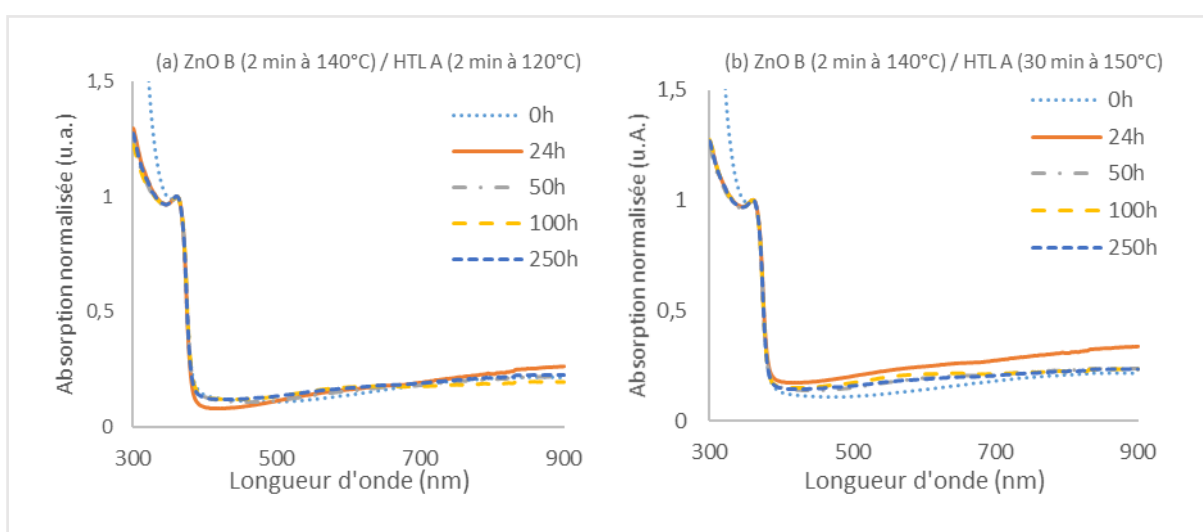


Figure n° IV-6 : Evolution du spectre d'absorption des deux types de couche de recombinaison utilisées

L'augmentation de l'absorption dans la gamme comprise entre 300 et 360 nm pour les valeurs à 0 heure est due à l'utilisation d'un substrat de référence différent des autres mesures, suite à un changement de lot dont la composition chimique diffère. Outre ce point, les variations visibles entre 400 nm et 900 nm sont dues à une inhomogénéité du ratio d'épaisseur HTL:ZnO. Les graphiques étant normalisés au pic d'absorption du ZnO à 370 nm et les couches ne mesurant que 50 nanomètres chacune, il n'est pas surprenant d'observer ce phénomène qui ne traduit pas nécessairement une évolution des propriétés optiques de la couche de recombinaison.

d) Conclusion

Ces premières analyses ont permis de mettre en avant la stabilité intrinsèque des matériaux d'interface, c'est-à-dire sans influence d'une couche active ou de solvant, validant ainsi notre hypothèse de départ.

IV-C. Etude du vieillissement des cellules simple jonction

Après avoir mis en avant la stabilité intrinsèque des matériaux d'interfaces, communs à toutes les cellules simples et tandem, intéressons-nous maintenant à la stabilité des cellules complètes.

Dans un premier temps, nous nous concentrerons sur les architectures à simple jonction afin de comprendre et d'identifier les dégradations présentes dans ces dispositifs. Nous pourrions ainsi plus facilement discerner les phénomènes spécifiques à chaque sous-cellule et ceux spécifiques à l'architecture tandem. Ces études mettent donc en avant les interactions de la couche active avec les matériaux d'interfaces ou encore les phénomènes de vieillissement de la couche active.

IV-C.1 Cellules simples HBG1:PC₆₁BM

Les cellules simples HBG1:PC₆₁BM ont démontré une moins bonne stabilité en comparaison à celles à base de HBG2 (Figure n° IV-2). Nous allons donc essayer de diagnostiquer l'origine de ces dégradations. Pour cela, nous allons étudier l'évolution des paramètres de la cellule à l'aide des mesures $J(V)$, des variations de l'EQE et du spectre d'absorption (optique ou/et de l'optoélectronique) et nous allons nous intéresser aux propriétés électroniques de la cellule à l'aide de mesures d'impédance.

a) Mesures $J(V)$

La mesure des paramètres caractéristiques de la cellule aux différents temps de vieillissement nous apporte des indices sur l'origine possible de la dégradation. La Figure n° IV-7 représente les courbes $J(V)$ d'une cellule représentative de la tendance observée sur 24 cellules et dont les caractéristiques sont reportées au Tableau n° IV-1.

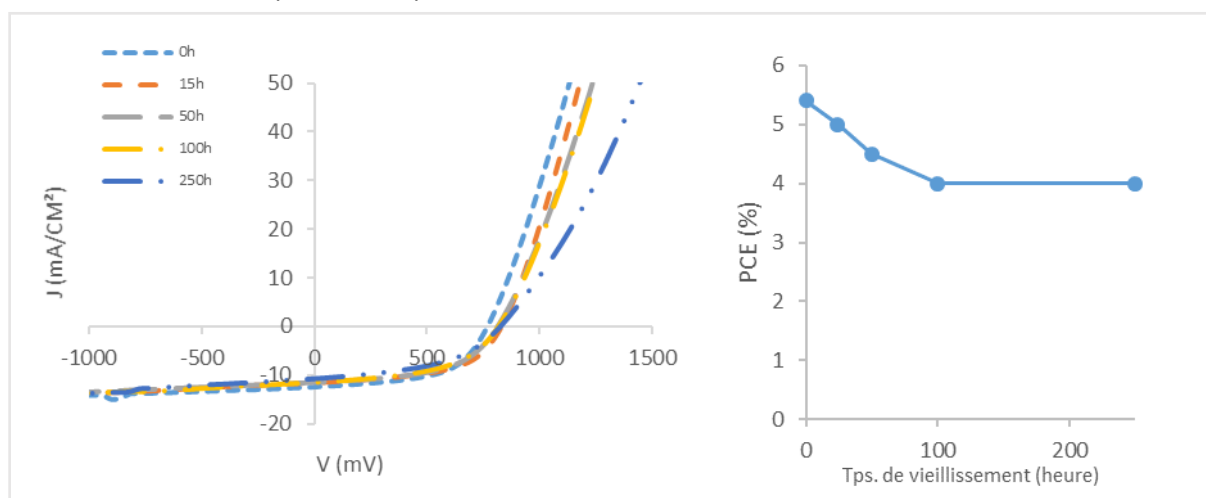


Figure n° IV-7 : Mesures $J(V)$ sous illumination AM1.5G 1000 W/m² (à gauche) et évolution du PCE (à droite) de cellules simples HBG1:PC₆₁BM

Tps. (heures)	V _{co} (mV)	J _{cc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	R _s (ohm.cm ²)	R _{sh} (ohm.cm ²)	Pertes relatives de la PCE
0	764 ± 14	12,6 ± 0,4	56 ± 3	5,4 ± 0,4	5,3 ± 0,8	1090 ± 532	-
Meilleure	790	12,8	59	5,6	5,2	1 324	-
24	767 ± 192	11 ± 2	49 ± 10	5 ± 1	4,8 ± 0,6	661 ± 1021	- 8 %
Meilleure	830	11,8	57	5,6	5,8	850	-
50	790 ± 54	11,5 ± 0,2	50 ± 8	4,5 ± 1	6,3 ± 0,6	550 ± 349	- 17 %
Meilleure	821	11,6	55	5,2	6,7	488	-
100	787 ± 59	11,5 ± 0,2	48 ± 10	4 ± 1	6,3 ± 0,5	463 ± 324	- 25 %
Meilleure	819	11,6	55	5,2	5,6	689	-
250	741 ± 132	11,1 ± 0,2	48 ± 2	4 ± 1	10,6 ± 0,5	452 ± 351	- 25 %
Meilleure	829	11,3	51	4,7	10,7	835	-

Tableau n° IV-1 : Récapitulatif des paramètres caractéristiques des cellules simples HBG1:PC₆₁BM dans le temps

Une perte de 25 % de performance est constatée après 100h de vieillissement, suivie d'une stabilisation jusqu'à 250h. Cette diminution est due à une chute du *J_{cc}* et du *FF*, principalement entre 0h et 50h. Il est intéressant de noter que la *V_{co}* augmente pour les meilleurs dispositifs, passant de 790 mV à 830 mV. Identifier la ou les origines de la dégradation de ce système d'après la seule lecture de ces paramètres est difficile tant elles peuvent être multiples. Afin de mieux comprendre l'évolution du *J_{cc}* dans le temps, un suivi de l'EQE des cellules sera effectué ainsi que le suivi du spectre d'absorption de la couche active. Pour le *FF*, des mesures par spectroscopie d'impédance nous permettront d'accéder à l'analyse des phénomènes électroniques dans la cellule.

b) Mesures de l'efficacité quantique externe (EQE)

L'EQE des cellules apporte des informations sur le fonctionnement et l'efficacité de génération de courant en fonction de la longueur d'onde. De ces EQEs peut être extraite la densité de courant généré à court-circuit (*J_{cc}*) par une cellule en intégrant celui-ci sur l'ensemble du spectre AM1.5G 1000 W/m². Une diminution générale de l'EQE serait causée par une dégradation générale de la cellule (problème aux interfaces, etc.). La diminution d'une ou plusieurs zone(s) relaterait une dégradation de la couche active : évolution des propriétés optiques, modification de la morphologie, etc. La Figure n° IV-8.a représente les spectres d'EQE d'une cellule simple de HBG1:PC₆₁BM aux différents temps de vieillissement. L'évolution de la densité de courant à court-circuit (*J_{cc}*) calculée à l'aide de l'EQE et mesurée sur la courbe *J(V)* est reportée en Figure n° IV-8.b.

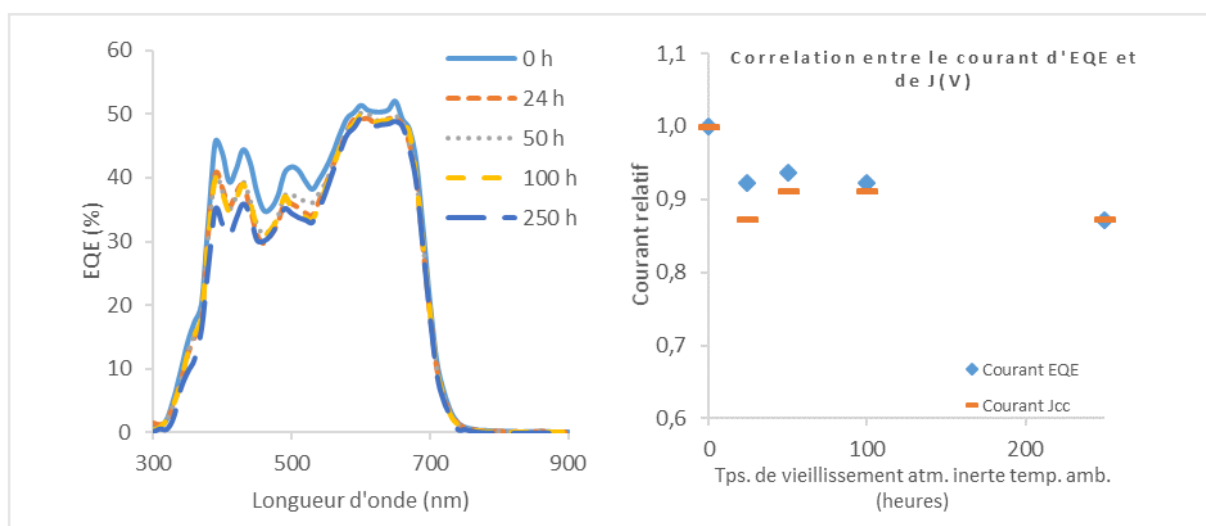


Figure n° IV-8 : Mesures EQE (à gauche) et comparatif de l'évolution des courants générés mesurés par EQE et par mesures J(V) (à droite) d'une cellule simple HBG1:PC₆₁BM

L'évolution du courant extrait des EQEs corrèle avec celui-ci mesuré par J(V). La diminution du J_{cc} provient d'une diminution de l'efficacité quantique externe comprise entre 350 nm et 540 nm. Cette gamme spectrale correspond à la zone d'absorption de la molécule acceptrice PC₆₁BM. Cette modification du spectre pourrait être causée par une modification des propriétés optiques du PC₆₁BM ou également par une modification de la morphologie de la couche active rendant moins efficient le processus de création et de collecte des charges. Le suivi du spectre d'absorption de la couche active nous apportera plus d'informations afin de valider l'une ou l'autre des hypothèses.

c) Suivi UV-Visible

Le suivi du spectre d'absorption apporte des informations sur l'évolution des propriétés optiques de la couche active (dégradation du ou des matériau(x), modification de la morphologie, etc.). Plusieurs études montrent une influence des couches d'interfaces dans la dégradation de cette couche [96]. Afin d'étudier le potentiel impact de ces couches sur la couche active, les mesures d'UV-Visible ont été effectuées sur différentes architectures, décrites en [Figure n° IV-9](#), celles-ci suivant scrupuleusement le même protocole de fabrication que les cellules simples.

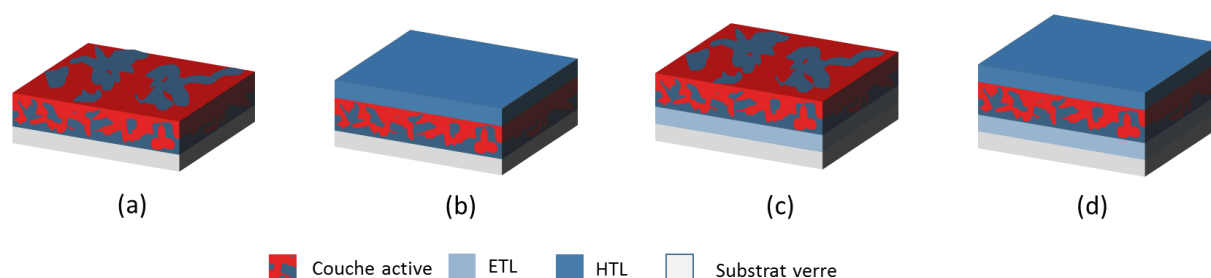


Figure n° IV-9: Architectures étudiées pour le suivi du spectre d'absorption de la couche active HBG1:PC₆₁BM

Avec l'ensemble de ces configurations, nous pourrions donc isoler l'influence des couches d'interface sur la couche active. Les spectres résultants sont donnés en Figure n° IV-10.

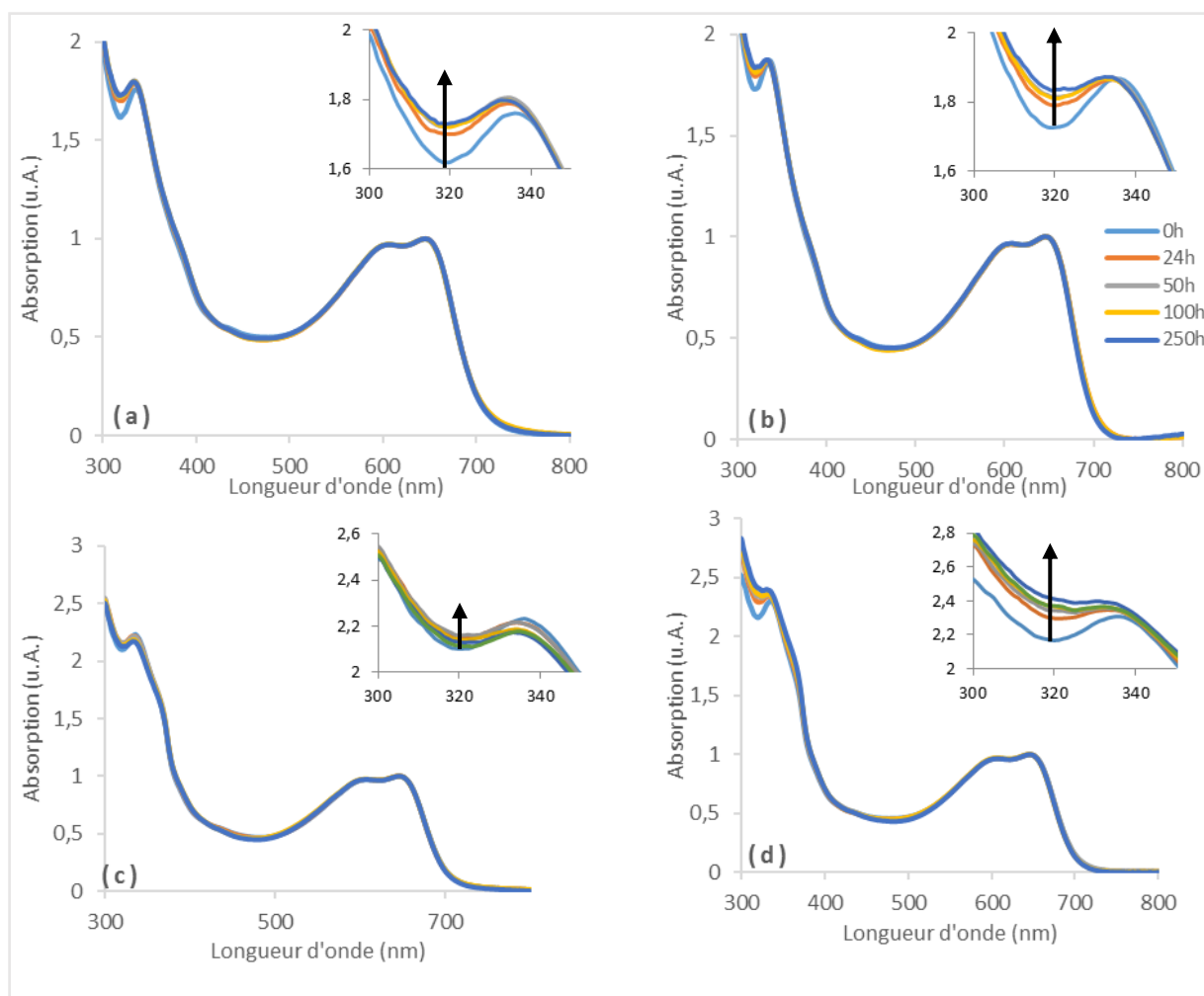


Figure n° IV-10 : Spectres UV-Visible du HBG1:PC₆₁BM dans les différentes configurations définies en Figure n° IV-9 à différents temps de vieillissement.

Les spectres d'absorption présentent peu d'évolution dans le temps. L'ensemble du spectre est constant dans le temps excepté pour un pic à 320 nm, qui augmente grandement entre 0h et 24h puis modérément jusqu'à 250h. La structure (c) adopte un comportement légèrement différent entre 0h et 24h. La tendance reste modeste sur l'ensemble de l'étude comme si l'évolution observée sur les autres spectres à 24h avait eu lieu avant la première mesure. Aucune explication à cette particularité n'a été trouvée.

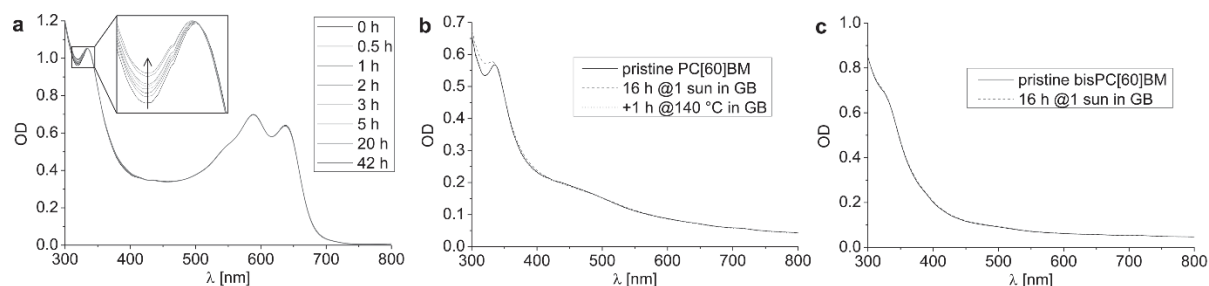


Figure n° IV-11 : Evolutions du spectre d'absorption d'un film de PDTSTzTz:PC₆₁BM (a), d'un film de PC₆₁BM seul (b) et d'un film de bis-PC₆₁BM (c) [94]

Ce phénomène de modification du pic à 320 nm a déjà constaté par Distler *et al.*. Leur étude portait sur le polymère donneur poly[4,4'-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole)-2,6-diyl-alt-[2,5-bis(3-tetradecylthiophen-2-yl)thiazole[5,4-d]thiazole)-1,8-diyl] (PDTSTzTz) couplé à du PC₆₁BM dans des conditions semblables de vieillissement (Figure n° IV-11.a)

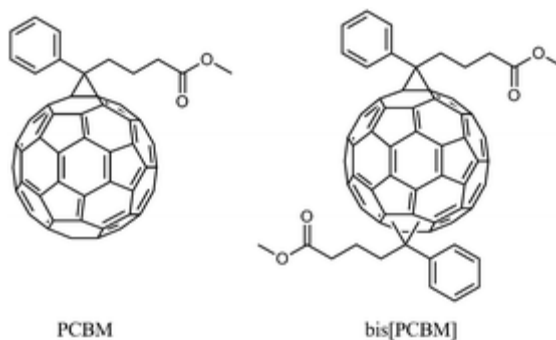


Figure n° IV-12 : Structure chimique du PC₆₁BM (à gauche) et du bis-PC₆₁BM (à droite).

Ils supposèrent que cette modification était due à une dimérisation de la molécule acceptrice PC₆₁BM. Afin de valider cette hypothèse, ils suivirent le spectre d'absorption d'un film de PC₆₁BM et d'un film de bis-PC₆₁BM, molécule disubstituée empêchant une possible dimérisation (Figure n° IV-12). Une variation du pic à 320 nm ne fut observée que pour le film à base de molécule monosubstituée. Ils utilisèrent alors du bis-PC₆₁BM dans une cellule solaire et observèrent une meilleure stabilité du *J*_{cc} et du *FF* dans le temps, confirmant l'hypothèse de la dimérisation.

En comparaison avec les résultats obtenus, cette hypothèse pourrait donc être envisageable pour notre cas. De plus, l'augmentation de la V_{co} observée pour les meilleures cellules pourrait être attribuée à cette dimérisation. Le niveau LUMO du bis-PC₆₁BM étant plus haut en énergie que celui du PC₆₁BM, une augmentation de la V_{co} , allant jusqu'à 100 mV, a déjà été constatée dans des dispositifs complets [41].

d) Mesures d'impédance

Les informations apportées par cette technique de caractérisation portent sur les propriétés électroniques des dispositifs. Les cellules mesurées ont des caractéristiques représentatives des valeurs statistiques obtenues précédemment : Tableau n° IV-2.

Tps. (heures)	V_{co} (mV)	J_{cc} (mA/cm²)	FF (%)	PCE (%)	R_s (ohm.cm²)	R_{sh} (ohm.cm²)
0	771	13,2	56	5,7	5,3	1 326
24	837	11,4	55	5,3	5,4	727
50	825	11,3	55	5,1	6,9	849
100	827	11,6	52	5,0	6,3	490
250	825	10,8	47	4,2	9,9	565

Tableau n° IV-2 : Caractéristiques des cellules mesurées par spectroscopie d'impédance

Les mesures d'impédance à 0 V et aux différents temps de vieillissement sont reportées en Figure n° IV-13. Nous distinguons nettement la présence de deux maxima sur le diagramme de Bode qui représente le module imaginaire (M'') en fonction de la fréquence.

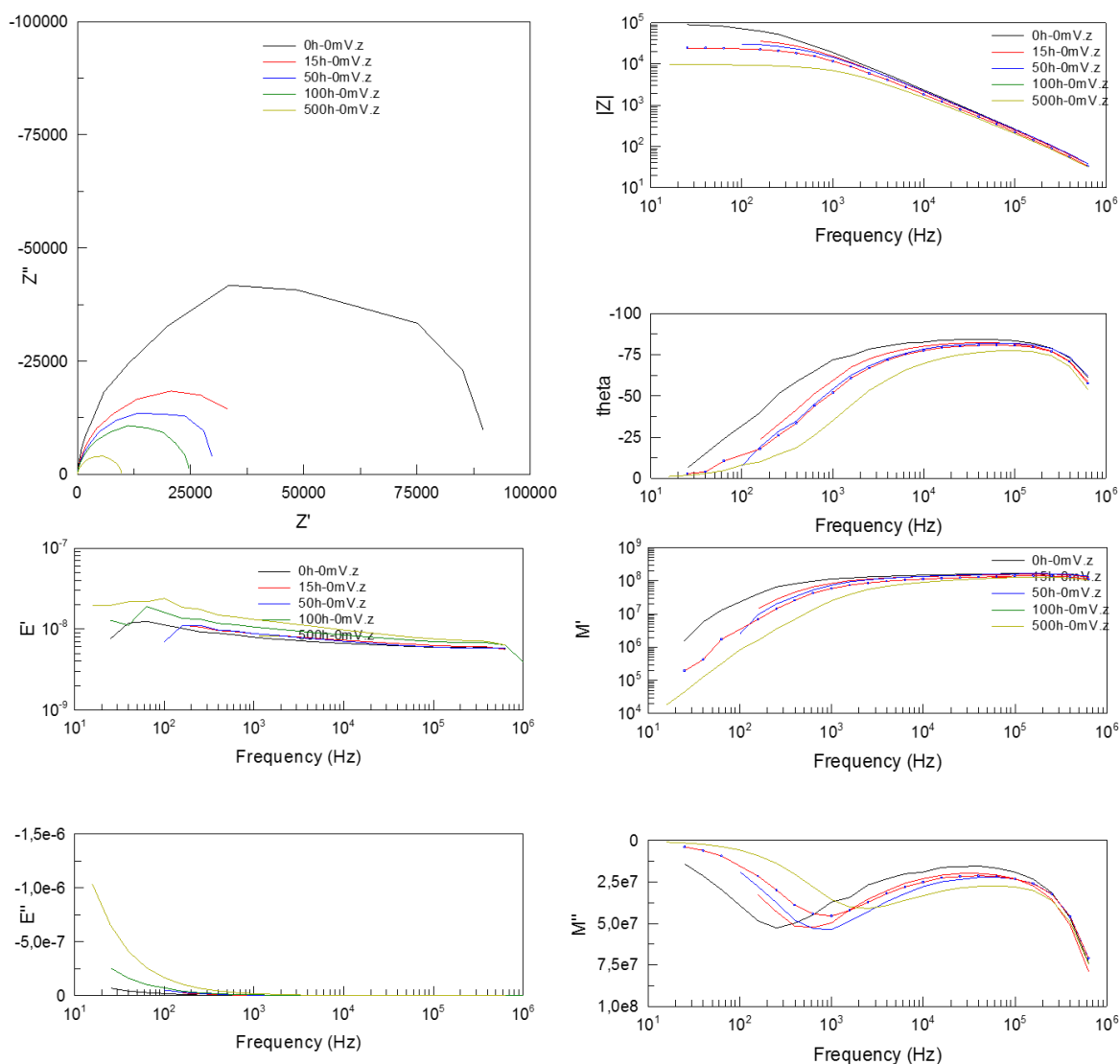


Figure n° IV-13 : Mesures d'impédance de cellules simples HBG1:PC₆₁BM aux différents temps de vieillissement

1. Paramètres expérimentaux

L'impédance totale de la cellule (Figure n° IV-14) diminue de plus de 60 % entre 0h et 24h puis de 25 % entre 24h et 250h, ce qui semble aller de pair avec l'évolution du FF et du J_{cc} relevée au cours de la dégradation.

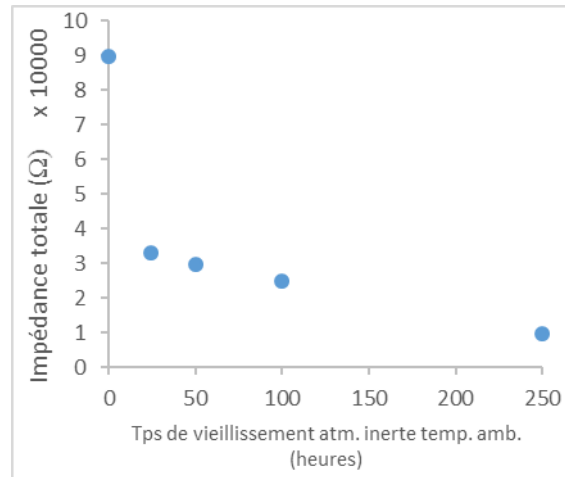


Figure n° IV-14: Evolution de l'impédance totale de cellules simples HBG1:PC₆₁BM dans le temps

Nous pouvons voir en Tableau n° IV-3 que la résistance série R_s , correspondant à la résistance électrique des contacts métalliques, des fils, etc., reste stable, ce qui est communément observé en spectroscopie d'impédance. La capacitance géométrique, C_g , affiche une augmentation peu significative, ce qui pourrait indiquer que la nature chimique de l'ensemble de la cellule n'est globalement pas altérée au cours du vieillissement.

Tps. (heures)	0	24	50	100	250
$R_{série} (\Omega)$	15	16	13,4	15,1	13,5
$C_g (nF)$	5,7	5,62	5,78	6,35	6,38
$V_{bi} (V)$	0,67	0,68	0,68	0,67	0,82
N_a ($\times 10^{16} cm^{-3}$)	1,15	1,42	1,30	1,66	2,71

Tableau n° IV-3 : Paramètres électriques des cellules simples HBG1:PC₆₁BM par lecture directe des mesures d'impédance

Le potentiel de diffusion V_{bi} , reste constant jusqu'à 100h pour atteindre ensuite la valeur de 0,82 V correspondant, comme vu précédemment, à la V_{co} de certains dispositifs. L'analyse de ce paramètre est délicate car le calcul du V_{bi} est encore soumis à discussion pour les technologies organiques. De nombreux articles considèrent que le V_{bi} correspond à la différence entre les travaux de sortie des matériaux d'interfaces [53]. Cependant, des phénomènes de courbure de bandes à ces mêmes interfaces complexifient sa définition [44]. Dans notre cas, le V_{bi} à 0,67 – 0,68 V correspond effectivement à la différence des travaux de sortie entre le ZnO A et le HTL A (voir Section IV-B.2a)). Son augmentation à 0,83 V pour le vieillissement de 250h reste difficilement explicable sur cette simple analyse.

Enfin la concentration en sites de recombinaison, ou N_{ar} , augmente de 235 % entre 0h et 250h, cette augmentation pouvant être responsable de la diminution du courant observé dans la cellule. Cependant, l'origine et la localisation de ces sites de recombinaison n'est pas accessible par la simple lecture de ce paramètre. Dimérisation de la molécule acceptrice, dégradation d'une interface ou de la couche active, etc., sont autant de raisons possibles à l'augmentation de cette valeur. De plus, même si l'augmentation semble conséquente, il est difficile d'estimer l'impact direct de cette augmentation sur le courant.

2. Paramètres extraits du modèle électrique équivalent

En s'appuyant sur l'utilisation d'un modèle de circuit électrique équivalent 2RCPE, les paramètres électroniques tels que la mobilité générale et le temps de recombinaison sont accessibles. Les valeurs données au Tableau n° IV-4 sont mesurées à tension nulle conformément à la littérature.

Tps. (heures)	0	24	50	100	250
R1 (Ω)	5979	1183	2060	1870	391
CPE1 (nF)	38	81,1	50	52	52
$\mu_n (\times 10^{-3} \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	0,07	0,16	0,15	0,16	0,77
R2 (Ω)	85138	37317	29183	22643	9245
CPE2 (nF)	15	15	17	21	32
τ_{rec} (ms)	1,29	0,55	0,48	0,49	0,30
$\mu_n \tau_{\text{rec}}$ ($\times 10^{-8} \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1}$)	9,03	8,8	7,2	7,84	23,1

Tableau n° IV-4 : Valeurs électroniques des cellules simples HBG1:PC₆₁BM dans le temps obtenus par modélisation

L'analyse du comportement électrique de la cellule à haute fréquence, dont les paramètres caractéristiques sont R1 et CPE1, nous donne accès à la mobilité générale μ_n . L'étude aux basses fréquences nous informe sur le temps de recombinaison τ_{rec} des porteurs de charges calculé grâce aux paramètres R2 et CPE2.

La mobilité générale affiche une légère hausse entre 0h et 24h alors que le temps de recombinaison diminue dans le même temps. Par la suite, les valeurs se stabilisent, excepté à 250h.

Le produit des deux valeurs μ_n et τ_{rec} permet, du moins pour les technologies inorganiques, de juger de la qualité électronique de la couche active. Ici, ce produit est peu variable dans le temps,

excepté à nouveau pour la valeur à 250h. L'étude de ce produit met en avant la compétition qui existe entre la collecte des charges aux bornes de la cellule et les phénomènes de recombinaison dans la couche active caractérisés également par le FF . Nous pouvons voir clairement que les variations de $\mu_n\tau_{rec}$ et du FF sont similaires.

Un autre phénomène intéressant également serait cette inversion de prédominance entre la mobilité et le temps de recombinaison. Effectivement, la première valeur double lorsque la seconde diminue de moitié après 24h de vieillissement. Peut-être est-ce la cause de cette diminution de courant observé à court terme ?

Aucune information n'est actuellement disponible dans la littérature concernant la mobilité du PC₆₁BM et du bis-PC₆₁BM pour des conditions comparables.

e) Conclusion

Le système HBG1:PC₆₁BM est un système relativement stable en comparaison aux nombreuses études disponibles dans la littérature. Une perte de seulement 25 % est constatée après 250h de vieillissement. D'après les spectres d'absorption, le matériau donneur semble ne pas se dégrader dans le temps. La perte de rendement pourrait provenir de la dimérisation des molécules acceptrices PC₆₁BM présentes dans la couche active ; phénomène ayant déjà été observé par d'autres équipes de recherche. Plusieurs indices nous mènent également vers cette piste :

- Evolution du pic d'absorption à 320 nm
- Diminution de l'EQE entre 350 et 540 nm
- Augmentation de 50 mV de la V_{co} pour les meilleurs dispositifs

Les analyses effectuées par spectrométrie d'impédance confirment l'évolution générale des caractéristiques électriques des cellules au cours du vieillissement. Cependant, comme ces études ont été effectuées tardivement après la fabrication des cellules, les informations qui en ressortent ne sont peut-être pas de nature très significative.

IV-C.2 Cellules simple HBG2:IC₆₀BA

Des trois dispositifs en simple jonction, celui à base de HBG2 est celui qui a démontré la meilleure stabilité. Les paramètres de la cellule à l'aide des mesures J(V), des variations de l'EQE et du spectre d'absorption ainsi que des propriétés électroniques de la cellule devraient donc peu varier.

a) Mesures JV

Le couple HBG2 :IC₆₀BA affiche une bonne stabilité (Figure n° IV-15 et Tableau n° IV-5) : seulement 10 % de pertes après 250h de vieillissement avec pour principale diminution celle du J_{cc}.

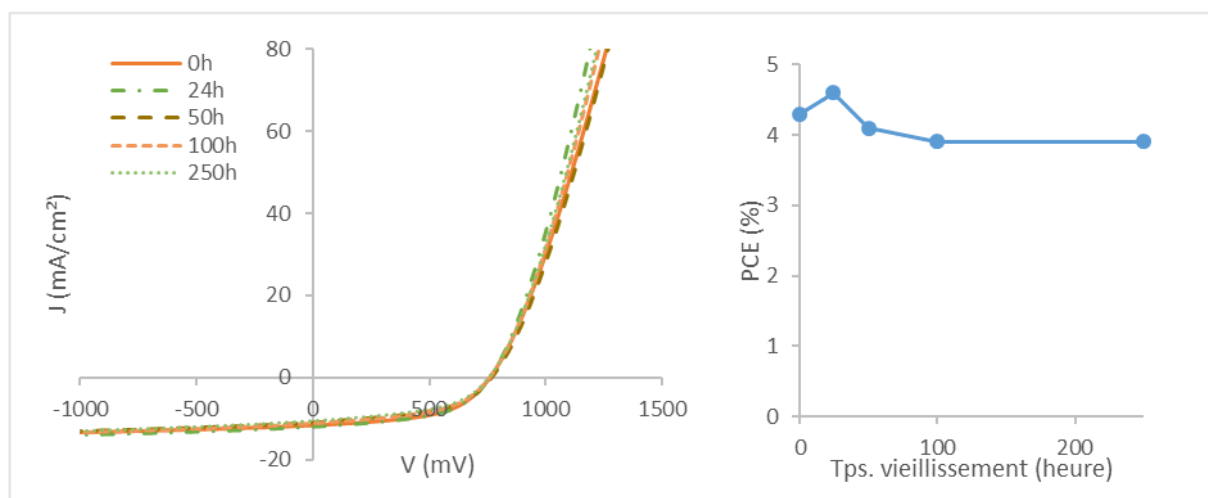


Figure n° IV-15: Mesures J(V) sous illumination AM1.5G 1000 W/m² (à gauche) et évolution du PCE (à droite) de cellules simples HBG2 :IC₆₀BA.

Tps. (heures)	V _{co} (mV)	J _{cc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	R _s (ohm.cm ²)	R _{sh} (ohm.cm ²)	Pertes relatives de la PCE
0	754 ± 13	11,1 ± 0,4	51 ± 3	4,3 ± 0,4	6 ± 1	598 ± 276	-
Meilleure	766	11,4	54	4,7	6,0	769	-
24	757 ± 2	11,8 ± 0,3	51 ± 2	4,6 ± 0,2	4 ± 0,4	699 ± 22	+7 %
Meilleure	765	11,0	55	4,6	4,1	705	-
50	766 ± 1	10,7 ± 0,3	50 ± 1	4,1 ± 0,2	4,8 ± 0,4	614 ± 42	-5 %
Meilleure	761	11,0	55	4,6	4,3	678	-
100	751 ± 2	10,8 ± 0,2	48 ± 2	3,9 ± 0,3	4,7 ± 0,6	485 ± 190	-9 %
Meilleure	761	11,1	55	4,6	4,1	681	-
250	753 ± 2	10,6 ± 0,2	49 ± 1	3,9 ± 0,1	4,3 ± 0,3	522 ± 2	-9 %
Meilleure	757	10,4	53	4,2	4,0	673	-

Tableau n° IV-5 :Récapitulatif des paramètres caractéristiques des cellules simples HBG2:IC₆₀BA dans le temps

La stabilité de ce système varie suivant les articles scientifiques mais reste bon dans l'ensemble [87].

b) Mesures de l'efficacité quantique externe (EQE)

Les spectres d'EQE, reportés en Figure n° IV-16, affiche peu de variations ce qui est cohérent avec la stabilité observée précédemment. Seule une légère diminution de l'ensemble du spectre est observée après 24h, ayant un faible impact sur le courant généré.

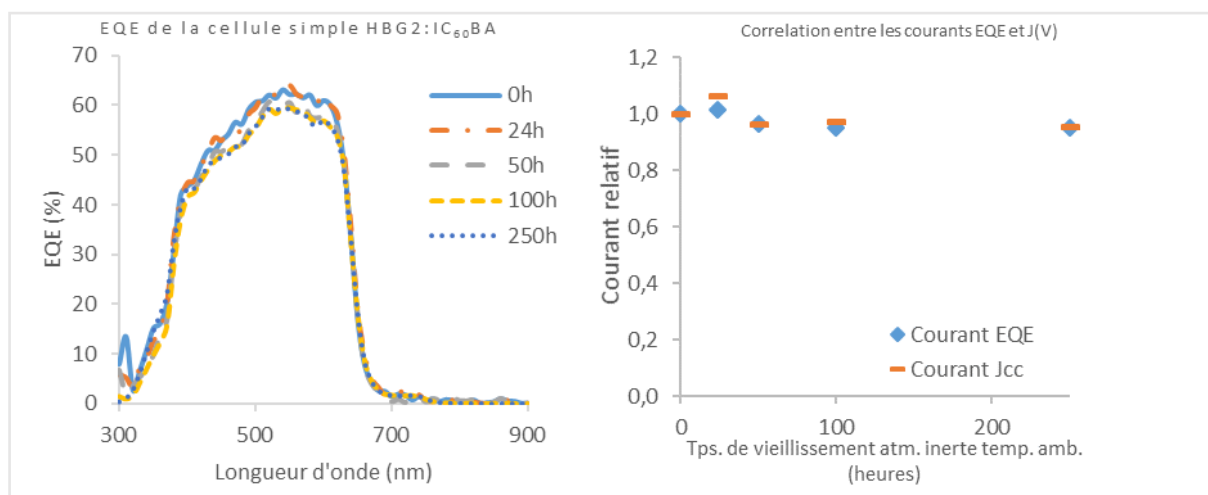


Figure n° IV-16 : Mesures EQE (à gauche) et comparatif de l'évolution des courants générés mesurés par EQE et par mesures J(V) (à droite) d'une cellule simple HBG2:IC₆₀BA

c) Suivi UV-visible

A la vue des précédents résultats, il n'est pas surprenant d'observer une telle stabilité des spectres d'absorption de la couche active ici mesurée sans matériaux d'interfaces (Figure n° IV-17).

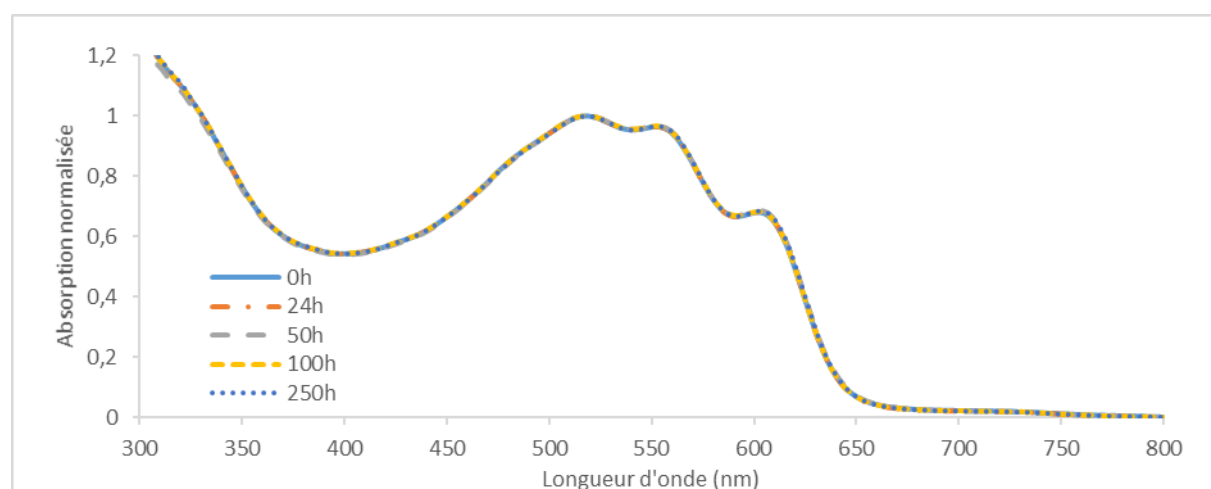


Figure n° IV-17: Spectre UV-Visible de la couche active HBG2:IC₆₀BA à différents temps de vieillissement

d) Mesures d'impédance

Des mesures d'impédance ont été effectuées afin de relever « l'empreinte » électronique de ces dispositifs en vue de l'analyse des architectures tandem.

Tps. (heures)	V_{co} (mV)	J_{cc} (mA/cm²)	FF (%)	PCE (%)	Rs (ohm.cm²)	Rsh (ohm.cm²)
0	765	9,3	56	4,0	5,4	1 010
24	758	10,7	55	4,4	4,2	737
50	749	9,9	50	3,7	3,8	281
100	759	9,8	56	4,1	3,7	3 245
250	757	10,4	53	4,1	4,0	673

Tableau n° IV-6 : Caractéristiques des cellules simples HBG2:IC₆₀BA mesurées par spectroscopie d'impédance

Les paramètres des cellules mesurées sont reportés en Tableau n° IV-6. Les cellules sélectionnées sont représentatives de la tendance de dégradation observée précédemment.

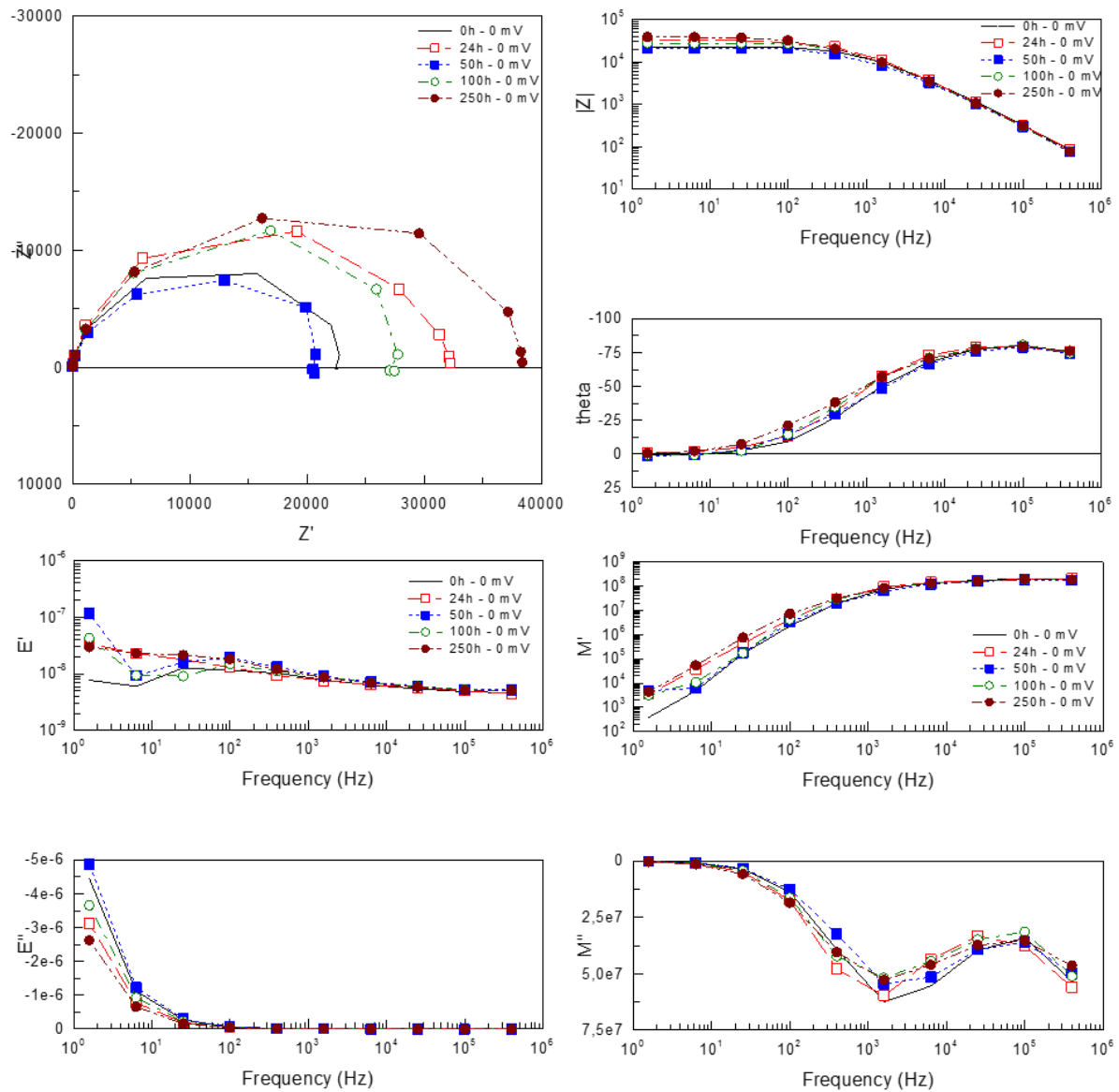


Figure n° IV-18 : Mesures d'impédance de cellules simples HBG2:IC60BA aux différents temps de vieillissement

L'analyse des diagrammes de Nyquist et de Bode conforte à nouveau notre choix d'un modèle électrique équivalent 2RCPE comme pour le système à base de HBG1.

1. Paramètres expérimentaux

L'impédance totale des cellules reste stable dans le temps comme nous pouvons l'observer en Figure n° IV-19.

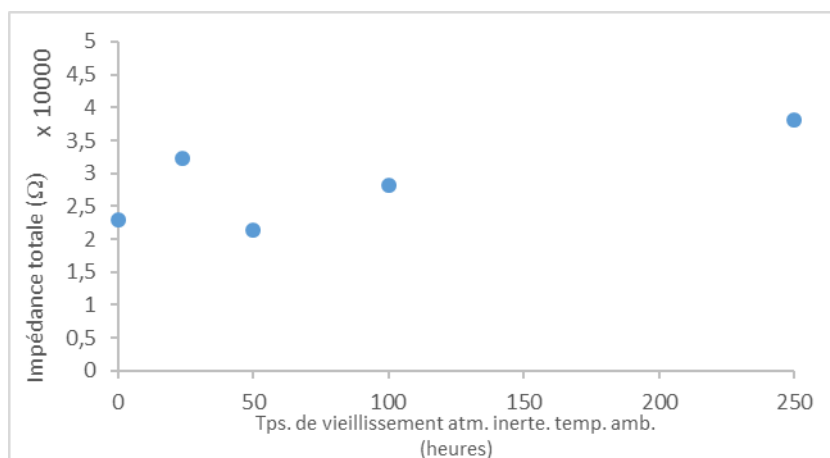


Figure n° IV-19 : Evolution de l'impédance totale de cellules simples HBG2:IC₆₀BA dans le temps

Les paramètres expérimentaux varient peu (Tableau n° IV-7). Une observation intéressante concerne la valeur du V_{bi} , proche de la valeur obtenue pour le système HBG1:PC₆₁BM. Effectivement, la V_{co} et les matériaux d'interface étant identiques dans les deux cas, il n'est pas surprenant d'obtenir également cette valeur. En revanche, aucune augmentation jusqu'à 0,82 V n'est observée ici.

Tps. (heures)	0	24	50	100	250
Z' total (Ω)	22868	32225	21382	28171	38205
Cg (nF)	5,6	5,9	6	6,16	5,9
Na (x10¹⁶ cm⁻³)	0,61	0,64	0,65	0,68	0,65
Rs (Ω)	9,25	8,46	11,33	12,84	8,23
V_{bi} (V)	0,67	0,67	0,67	0,68	0,67

Tableau n° IV-7 : Paramètres électriques des cellules simples HBG2:IC₆₀BA par lecture directe des mesures d'impédance

2. Paramètres extraits du modèle électrique équivalent

Intéressons-nous maintenant aux paramètres électroniques reportés en Tableau n° IV-8. Nous pourrions nous attendre ici aussi à une régularité des paramètres, équivalente à celle des données précédentes. Seulement, le produit $\mu_n \tau_{rec}$ augmente ici de manière significative au cours du temps, phénomène surprenant lorsque l'on sait que les performances n'évoluent pas en conséquence. La tendance est donc à la hausse comme si les propriétés électroniques de la couche s'amélioraient. Plusieurs explications sont possibles. La première, le produit $\mu_n \tau_{rec}$ n'est peut-être pas, dans ce cas précis, représentatif de la performance des cellules. L'influence des deux paramètres n'est peut-être pas équivalente. Si l'on observe le paramètre μ_n , celui varie peu à 0h et à 250h et des fluctuations sont constatées entre ces deux points. Le temps de recombinaison quant à lui augmente régulièrement sur la période étudiée. La variation de ce dernier peut ne pas altérer les performances de la cellule si d'autres mécanismes contrebalancent cette évolution.

Tps. (heures)	0	24	50	100	250
R1 (Ω)	8466	7386	6573	2648	9459
CPE1 (nF)	22,16	368,36	21,28	27,48	23,41
μ_n ($\times 10^{-3} \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	0,08	0,01	0,11	0,22	0,07
R2 (Ω)	14402	24839	14809	25523	28746
CPE2 (nF)	27,25	19,45	53,31	23,29	58,11
τ_{rec} (ms)	0,39	0,48	0,79	0,59	1,67
$\mu_n \tau_{rec}$ ($\times 10^{-8} \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1}$)	3,30	0,28	8,91	12,90	11,91

Tableau n° IV-8: Valeurs électroniques des cellules simples HBG2:IC₆₀BA dans le temps obtenus par modélisation

e) Conclusion

Cette architecture HBG2:IC₆₀BA démontre une stabilité remarquable sous illumination et également dans des conditions de vieillissement plus intenses. Les différentes caractérisations confirment cette stabilité. L'augmentation du produit $\mu_n \tau_{rec}$ semble indiquer une amélioration des propriétés électroniques de la couche active sans qu'aucune amélioration des performances ne soit notable. Il est donc supposé que les influences de la mobilité générale et du temps de recombinaison ne sont pas équivalentes sachant que le premier paramètre ne varie pas et que le deuxième

augmente. D'autres phénomènes sont peut-être à prendre en considération afin d'imaginer améliorer encore les performances de ce système.

IV-C.3 Cellules simples LBG1:PC₇₁BM

Le matériau LBG1 est le matériau actif commun aux deux dispositifs tandem. D'après les premiers résultats, sa stabilité en simple jonction s'avère être médiocre car les cellules se retrouvent non-fonctionnelles après seulement 100h de vieillissement. Afin d'obtenir des indices sur l'origine de cette dégradation rapide, il sera fait un suivi des paramètres du dispositif par mesure du $J(V)$, des EQE et du spectre d'absorption. Puis nous conduirons des expériences supplémentaires à travers différentes stratégies afin de formuler ou de valider des hypothèses.

a) Mesures JV

Les cellules LBG1:PC₇₁BM sont sans nul doute instables (Figure n° IV-20 et Tableau n° IV-9). La durée de vie de ces dispositifs est limitée à 100h, ce dont la chute de la V_{co} et du FF est la principale responsable.

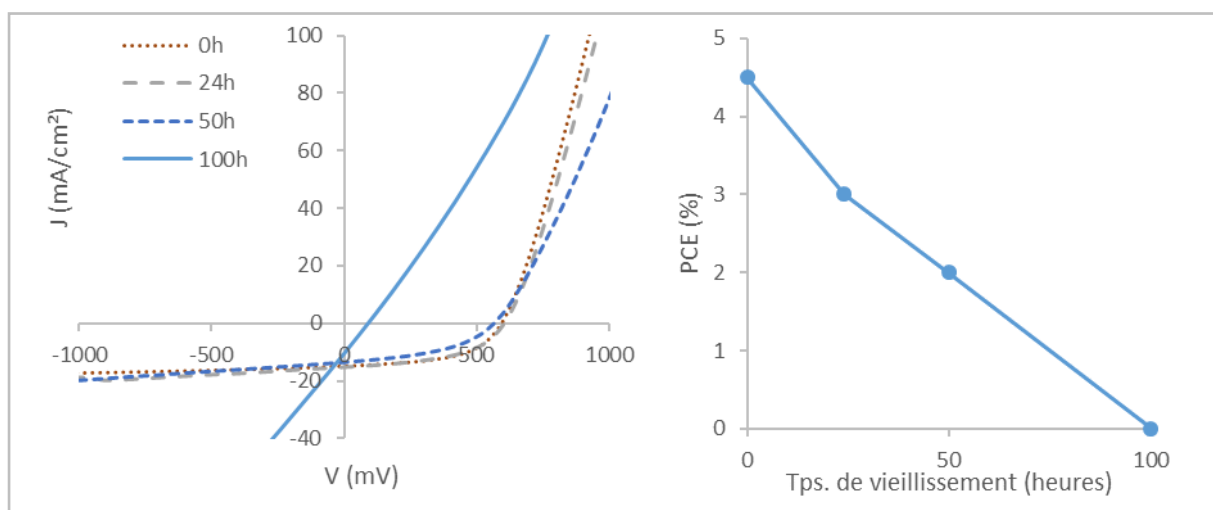


Figure n° IV-20 : Mesures $J(V)$ sous illumination AM1.5G 1000 W/m² (à gauche) et évolution du PCE (à droite) de cellules simples LBG1:PC₇₁BM

Tps. (heures)	V _{co} (mV)	J _{cc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	R _s (ohm.cm ²)	R _{sh} (ohm.cm ²)	Pertes relatives de la PCE
0	591 ± 4	14,5 ± 0,5	53 ± 1	4,5 ± 0,2	4 ± 2	487 ± 70	-
Meilleure	599	14,1	56	4,7	3,8	112	-
24	444 ± 218	14 ± 1	41 ± 13	3 ± 2	4 ± 2	229 ± 207	-33 %
Meilleure	585	13,2	50	3,9	5,3	244	-
50	268 ± 293	8 ± 6	35 ± 11	2 ± 2	22 ± 50	2631 ± 490	-56 %
Meilleure	579	13,8	45	3,6	4,7	208	-
100	196 ± 162	11 ± 4	27 ± 1	0,7 ± 0,7	4 ± 1	39 ± 64	-84 %
Meilleure	60	10,5	26	1,4	4	41	-

Tableau n° IV-9 : Récapitulatif des paramètres caractéristiques des cellules simples LBG1:PC₇₁BM dans le temps

Malgré un comportement semblable à un court-circuit, les cellules à 100h de vieillissement affichent tout de même un J_{cc} non nul, égal à 11 mA/cm² en moyenne (Figure n° IV-21).

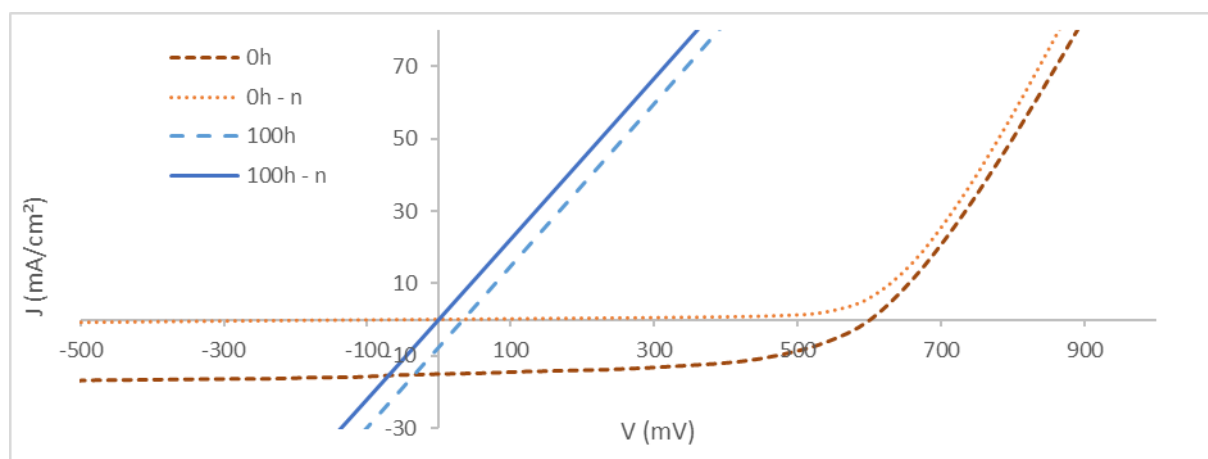


Figure n° IV-21 : Courbes courant-tension d'une cellule simple LBG1:PC₇₁BM à 0h et 100h de vieillissement

La différence de J_{cc} dans le noir et sous illumination laisse effectivement penser qu'un courant électrique est généré par la cellule. Une mesure d'EQE pourra confirmer cette génération de courant.

b) Mesures de l'efficacité quantique externe (EQE)

Les EQEs des cellules se dégradent après 100h de vieillissement avec une baisse d'intensité mais avec une conservation d'un profil identique à celui des mesures précédentes (Figure n° IV-22). L'adjonction d'une lumière biaisée supplémentaire lors de la mesure à 100h permet d'augmenter l'intensité du signal d'EQE sans à nouveau en modifier son profil. Ce phénomène n'est pas observé avec les autres temps de vieillissement.

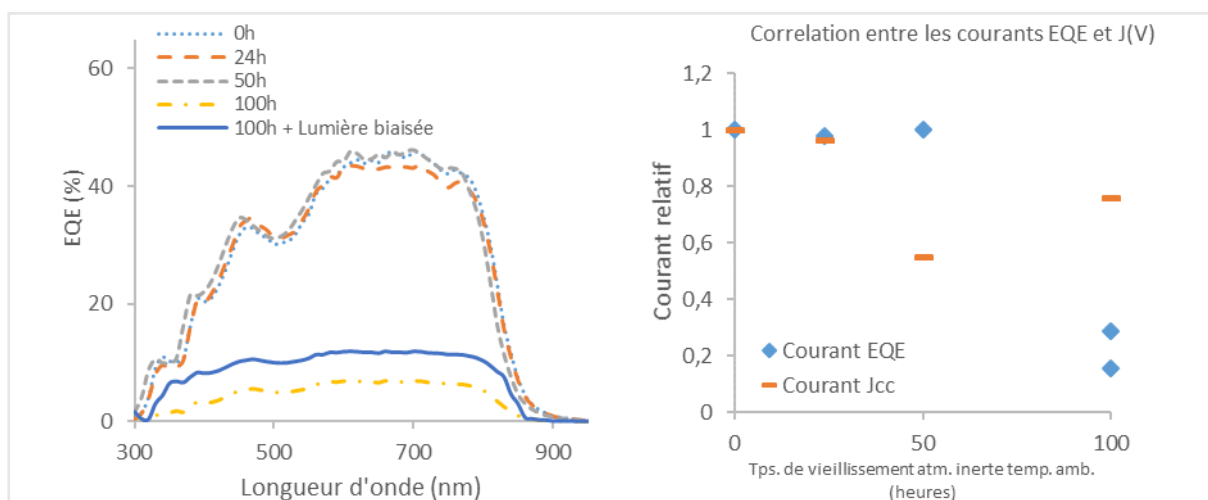


Figure n° IV-22 : Mesures EQE (à gauche) et comparatif de l'évolution des courants générés mesurés par EQE et par mesures J(V) (à droite) d'une cellule simple LBG1:PC₇₁BM

Ce phénomène a été observé auparavant dans des matériaux inorganiques, où l'ajout d'une lumière supplémentaire permet de saturer des niveaux énergétiques intermédiaires agissant comme des sites de recombinaison situés respectivement au-dessus et en dessous de la bande de valence et de la bande de conduction [111]. Dans notre cas, les pièges en question seraient localisés au niveau des interfaces. Effectivement, une V_{oc} et un FF diminuant aussi rapidement sont les effets d'une dégradation aux interfaces. La conservation du profil d'EQE pour la cellule à 100h démontre que la couche active reste toutefois fonctionnelle. L'ajout de lumière pourrait donc permettre la neutralisation de pièges localisés à l'une ou aux deux interfaces avec la couche active et donc permettre une plus grande extraction des charges.

c) Suivi UV-Visible

Afin d'appuyer l'hypothèse d'une dégradation des interfaces, l'étude du spectre d'absorption de la couche active nous renseignera sur la stabilité de la couche active. Les spectres d'absorption de la couche active seule (Figure n° IV-23) déposée sur un substrat de verre simple ne présentent pas de variations dans le temps. Ceci est cohérent avec la conservation du profil de l'EQE observé précédemment. L'hypothèse de la dégradation d'une ou des interfaces reste alors toujours plausible.

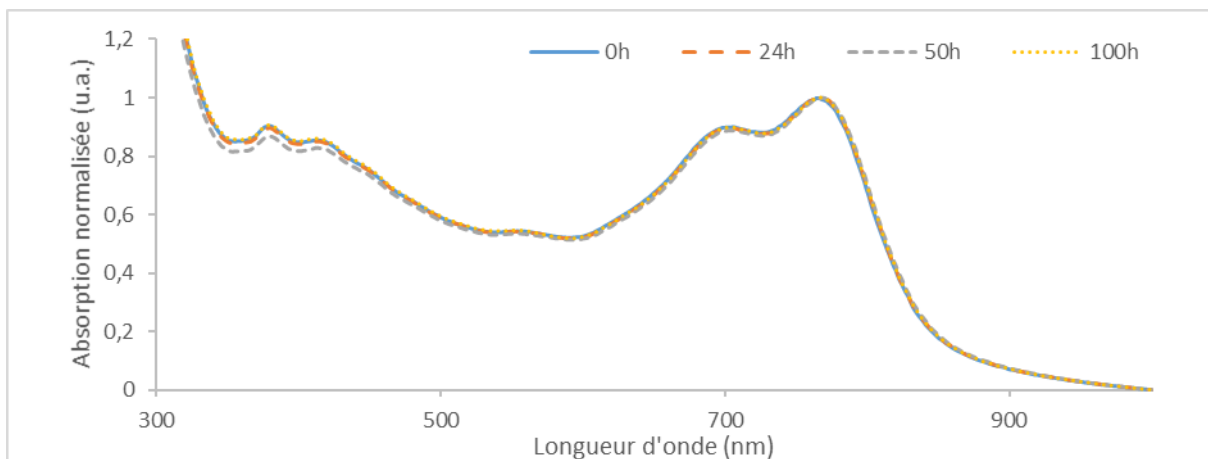


Figure n° IV-23: Spectre UV-Visible de la couche active LBG1:PC₇₁BM à différents temps de vieillissement

a) Vieillessement différé

Une manière d'identifier et de localiser la dégradation d'une interface est d'effectuer un vieillissement différé. Ce dernier consiste en la mise en vieillissement d'une cellule fabriquée partiellement puis terminée juste avant la mesure des performances. Dans notre cas, notre empilement s'arrêtera après le dépôt de la couche active puis cette cellule incomplète sera mise à vieillir et enfin finalisée avec le dépôt de l'HTL et de l'électrode d'argent manquants puis mesurée (voir Figure n° IV-24).

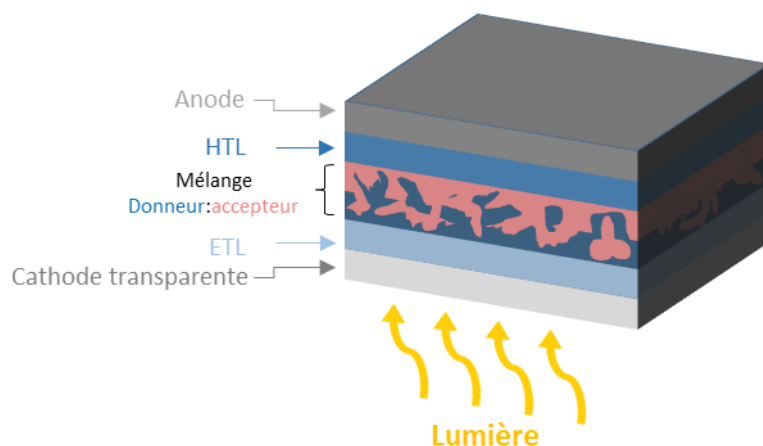


Figure n° IV-24 : Schéma d'une architecture complète d'un dispositif organique solaire à simple jonction

Nous avons pu précédemment observer que les deux autres systèmes à simple jonction, à base de HBG1 et HBG2, étaient stables. La structure de ces systèmes possède des interfaces semblables à celle étudiée ici, à savoir l'interface entre l'ITO et l'ETL et celle entre l'HTL et l'électrode d'argent. Sachant cela, si la cellule à base de LBG1 vieillie en différé affiche une stabilité équivalente à un vieillissement classique, l'interface défaillante pourrait être celle entre l'ETL et la couche active. Si son comportement s'améliore, il s'agira de l'interface entre la couche active et l'HTL. Enfin, s'il n'y

a aucune modification, c'est que le problème a une autre origine. Les résultats de ces mesures sont reportés en Figure n° IV-25 et Tableau n° IV-10.

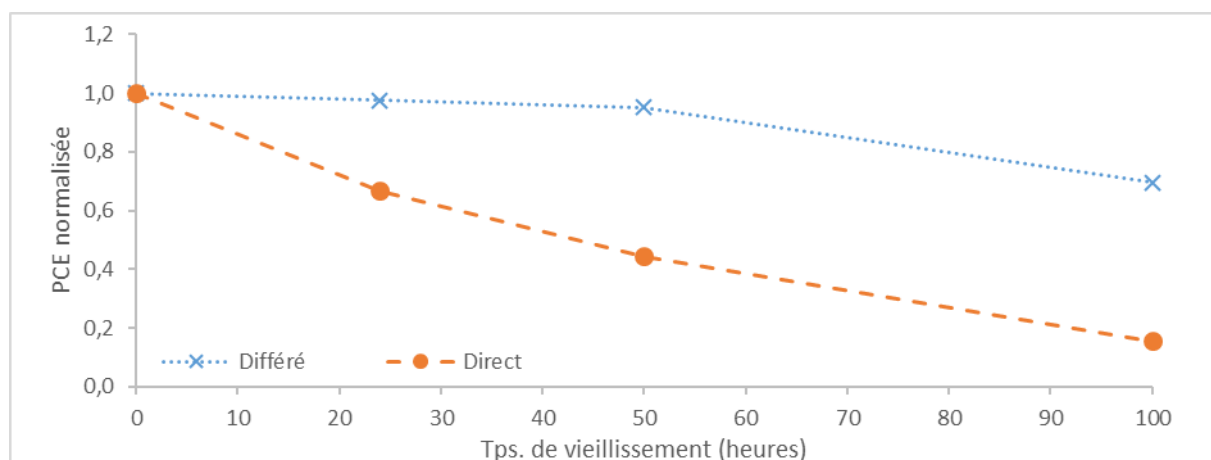


Figure n° IV-25 : Evolution des performances d'une cellule simple LBG1:PC₇₁BM en vieillissement direct et différé

Tps. (heures)	Condition	V _{co} (mV)	J _{cc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	R _s (ohm.cm ²)	R _{sh} (ohm.cm ²)
0	Diff.	571 ± 4	13,3 ± 0,07	55 ± 1	4,2 ± 0,09	2,2 ± 0,1	458 ± 68
	Direct	591 ± 4	14,5 ± 0,5	53 ± 1	4,5 ± 0,2	4 ± 2	487 ± 70
24	Diff.	575 ± 12	14,33 ± 0,09	49 ± 5	4,1 ± 0,5	3,8 ± 0,2	216 ± 118
	Direct	444 ± 218	14 ± 1	41 ± 13	3 ± 2	4 ± 2	229 ± 207
50	Diff.	574 ± 19	14,4 ± 0,5	48 ± 4	4 ± 0,6	4,9 ± 0,4	252 ± 140
	Direct	268 ± 293	8 ± 6	35 ± 11	2 ± 2	22 ± 50	2631 ± 490
100	Diff.	582 ± 7	12,82 ± 0,05	39,1 ± 0,7	2,92 ± 0,03	6,5 ± 0,5	320 ± 69
	Direct	196 ± 162	11 ± 4	27 ± 1	0,7 ± 0,7	4 ± 1	39 ± 64

Tableau n° IV-10 : Récapitulatif des paramètres caractéristiques des cellules simples LBG1:PC₇₁BM vieillis classiquement ou en différé

Les performances restent stables pour le vieillissement en différé jusqu'à 50h puis nous pouvons observer une faible diminution à 100h. Ceci est une nette amélioration de la stabilité par rapport à un vieillissement classique qui diminue de manière régulière. Ce résultat pourrait donc effectivement mettre en avant une dégradation de l'interface entre la couche active et l'HTL qui serait à l'origine de cette faible durée de vie.

b) Vieillessement avec filtres

Nous avons vu au début de ce chapitre que les cellules tandem avaient une durée de vie pouvant atteindre les 250h, laissant ainsi penser qu'une protection du LBG1:PC₇₁BM pouvait avoir

lieu grâce à la présence des HBG en amont dans la cellule. Comme nous avons pu le voir précédemment, l'origine de la dégradation proviendrait d'une défaillance de l'interface entre la couche active et l'HTL. Afin d'étudier l'influence des HBG sur la stabilité des dispositifs à base de LBG1, nous avons, cette fois-ci, fait vieillir les cellules en employant des filtres constitués d'une couche de HBG1:PC₆₁BM ou de HBG2:IC₆₀BA. Les résultats sont donnés en Tableau n° IV-11 et Figure n° IV-26.

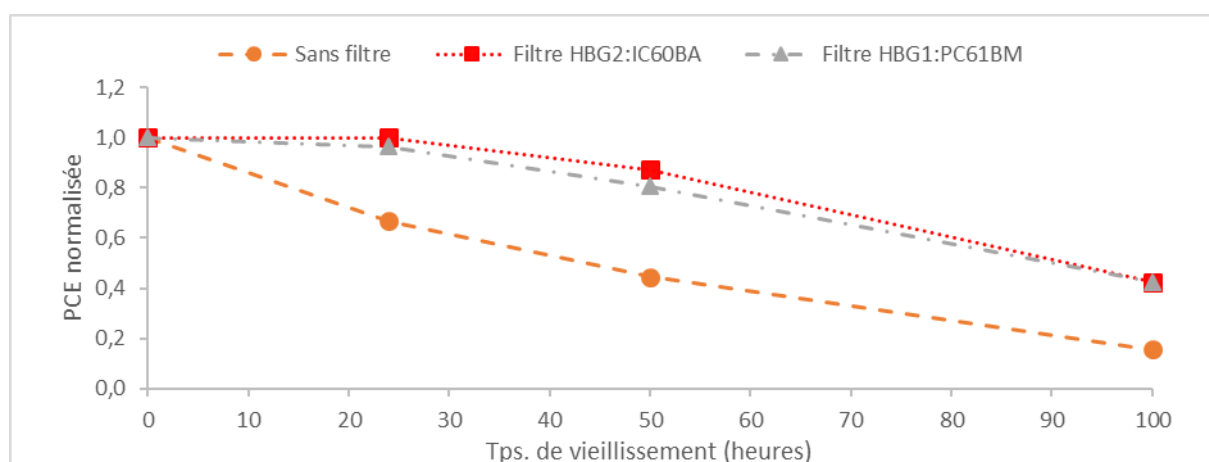


Figure n° IV-26 : Vieillessement d'une cellule simple LBG1:PC₇₁BM à travers des filtres de HBG1:PC₆₁BM ou HBG2:IC₆₀BA.

Tps. (heures)	Filtre	V _{co} (mV)	J _{cc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	R _s (ohm.cm ²)	R _{sh} (ohm.cm ²)
0	Aucun	591 ± 4	14,5 ± 0,5	53 ± 1	4,5 ± 0,2	4 ± 2	487 ± 70
	HBG1:PC ₆₁ BM	596 ± 6	14,8 ± 0,2	53 ± 1	4,72 ± 0,1	2,5 ± 0,2	413 ± 231
	HBG2:IC ₆₀ BA	596 ± 6	14,4 ± 0,7	55 ± 1	4,7 ± 0,3	2,36 ± 0,06	512 ± 296
24	Aucun	444 ± 218	14 ± 1	41 ± 13	3 ± 2	4 ± 2	229 ± 207
	HBG1:PC ₆₁ BM	596 ± 4	14,9 ± 0,2	51 ± 1	4,55 ± 0,08	2,7 ± 0,2	326 ± 80
	HBG2:IC ₆₀ BA	592 ± 4	15,1 ± 0,4	52 ± 2	4,7 ± 0,2	2,6 ± 0,1	388 ± 145
50	Aucun	268 ± 293	8 ± 6	35 ± 11	2 ± 2	225 ± 504	2630 ± 4901
	HBG1:PC ₆₁ BM	540 ± 93	15 ± 2	48 ± 3	3,8 ± 0,4	45 ± 100	207 ± 96
	HBG2:IC ₆₀ BA	575 ± 31	15,2 ± 0,5	46 ± 7	4,1 ± 0,9	3,1 ± 0,3	236 ± 169
100	Aucun	196 ± 162	11 ± 4	27 ± 1	0,7 ± 0,7	4 ± 1	39 ± 64
	HBG1:PC ₆₁ BM	335 ± 250	12 ± 3	34 ± 10	2 ± 2	4 ± 1	94 ± 94
	HBG2:IC ₆₀ BA	351 ± 249	12 ± 6	33 ± 9	2 ± 2	2,9 ± 0,8	3342 ± 6021

Tableau n° IV-11 : Récapitulatif des paramètres caractéristiques des cellules simples LBG1:PC₇₁BM sans filtre et avec un filtre de HBG1:PC₆₁BM ou HBG2:IC₆₀BA

Comme nous pouvons l'imaginer, l'utilisation de filtres ralentit le vieillissement des dispositifs en limitant la quantité de lumière leur parvenant. Cependant, les filtres utilisés n'absorbent qu'une partie de la lumière allant de 300 nm à 650 nm (Figure n° IV-27), correspondant

également au domaine d'absorption de la molécule acceptrice PC₇₁BM. L'utilisation de filtres limite donc principalement la quantité de photons parvenant à cette molécule acceptrice, ceci laissant soupçonner une contribution du PC₇₁BM sur la dégradation de l'interface observée précédemment.

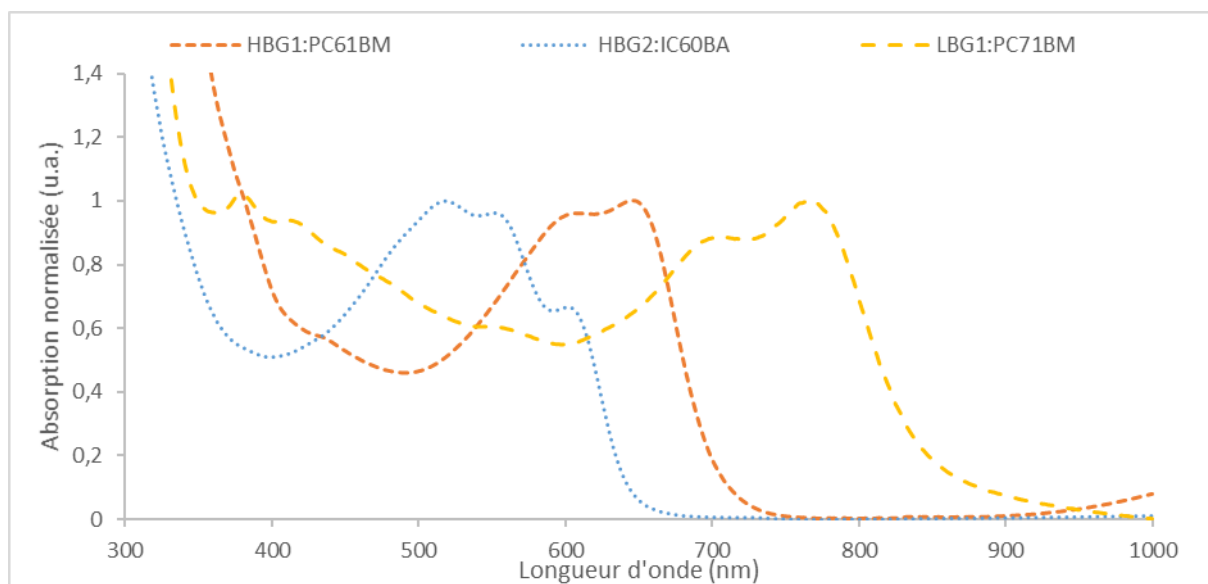


Figure n° IV-27 : Spectres d'absorption des couches actives sélectionnées

c) Substitution du PC₇₁BM

L'instabilité des dispositifs LBG1 :PC₇₁BM proviendrait, d'après les études précédentes, d'une dégradation de l'interface entre la couche active et l'HTL. Cette dégradation pourrait être provoquée par une illumination de la cellule principalement sur une gamme comprise entre 300 nm et 600 nm en déduction des effets bénéfiques des filtres à base des matériaux HBG:accepteur. Cette gamme spectrale correspondant également au domaine d'absorption de la molécule PC₇₁BM, nous pourrions nous interroger sur l'impact de cette dernière sur la durée de vie du dispositif. C'est pourquoi nous avons, sur une série de 24 cellules, substitué cette molécule par du PC₆₁BM dont l'absorption est quasi nulle dans la gamme du visible. Le ratio donneur:accepteur reste le même qu'avec son dérivé à base de C₇₁ et les paramètres caractéristiques des cellules sont donnés en Tableau n° IV-12.

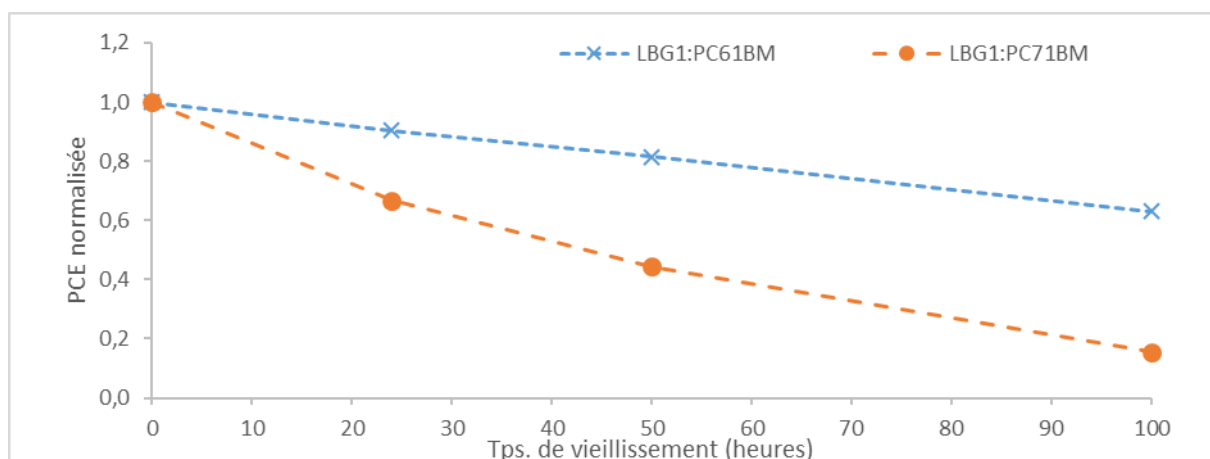


Figure n° IV-28 : Vieillessement de cellules simples LBG1:PC71BM et LBG1:PC61BM

Tps. (heures)	Acc.	Vco (mV)	Jcc (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	Rs (ohm.cm ²)	Rsh (ohm.cm ²)
0	PC ₆₁ BM	526 ± 19	11,9 ± 0,4	44 ± 3	2,7 ± 0,3	2,7 ± 0,1	438 ± 177
	PC ₇₁ BM	591 ± 4	14,5 ± 0,5	53 ± 1	4,5 ± 0,2	4 ± 2	487 ± 70
24	PC ₆₁ BM	474 ± 4	11,4 ± 0,2	45 ± 1	2,44 ± 0,06	2,8 ± 0,3	406 ± 160
	PC ₇₁ BM	444 ± 218	14 ± 1	41 ± 13	3 ± 2	4 ± 2	229 ± 207
50	PC ₆₁ BM	523 ± 16	11,3 ± 0,2	43 ± 3	2,5 ± 0,2	2,9 ± 0,2	225 ± 187
	PC ₇₁ BM	268 ± 293	8 ± 6	35 ± 11	2 ± 2	225 ± 504	2630 ± 490
100	PC ₆₁ BM	377 ± 182	10 ± 2	38 ± 8	1,7 ± 1	3 ± 0,4	175 ± 161
	PC ₇₁ BM	196 ± 162	11 ± 4	27 ± 1	0,7 ± 0,7	4 ± 1	39 ± 64

Tableau n° IV-12 : Récapitulatif des paramètres caractéristiques des cellules simples LBG1:PC71BM et LBG1:PC61BM

La substitution de la molécule acceptrice PC₇₁BM par du PC₆₁BM devrait améliorer la stabilité des dispositifs. Les résultats observés vont dans ce sens (Figure n° IV-28). Le rendement initial est effectivement plus faible de par la moindre contribution du PC₆₁BM au processus de création d'excitons et probablement également de par une morphologie de la couche active moins optimisée. Cependant, la vitesse de dégradation de ce couple est ralentie jusqu'à 100h de vieillissement, pouvant confirmer la participation du PC₇₁BM au processus de dégradation.

d) Mesures d'impédance

Des mesures d'impédance ont été effectuées sur des dispositifs à 0h et 15h. Cependant, leurs faibles stabilités n'ont pas permis d'obtenir des signaux exploitables et donc d'avoir accès aux caractéristiques électroniques. Des mesures sur des cellules directement après fabrication et ayant subi une dégradation plus faible (utilisation de filtres, diminution de la puissance d'illumination, etc.) permettrait possiblement l'obtention de mesures exploitables.

e) Conclusions

Les cellules simples LBG1:PC₇₁BM sont très instables avec une durée de vie limitée à 100h et une dégradation rapide dès les premières 24h. Les premières études laissent supposer que cette dégradation serait causée par une défaillance de l'interface entre la couche active et l'HTL à cause d'une illumination dans la gamme d'absorption de la molécule acceptrice PC₇₁BM. Un vieillissement sous une illumination dont le spectre d'émission serait limité à différentes gammes (domaine d'absorption de la molécule acceptrice, du polymère ...) permettrait de confirmer ou d'écarter un possible lien entre l'illumination et la molécule PC₇₁BM. Si cette hypothèse est validée, la substitution de la molécule acceptrice de PC₇₁BM ou de l'HTL pourrait être une voie d'amélioration pour ce dispositif.

IV-D. Etude du vieillissement des cellules double jonction

Après avoir étudié et identifié l'origine de quelques dégradations pour les dispositifs en simple jonction, nous allons nous concentrer sur les architectures tandem. Pour rappel, dans le cas d'une architecture tandem où les deux sous-cellules sont connectées en série, la V_{co} de la cellule tandem est égale à la somme des deux V_{co} de chaque sous-cellule peut s'écrire :

$$V_{co}^{tandem} = \sum V_{co}^{sous-cellules} \quad (IV-1)$$

Concernant le courant de la tandem J_{cc} , celui-ci est défini comme étant égal à la valeur du courant le plus faible des deux sous-cellules, c'est-à-dire :

$$J_{cc}^{tandem} = \min(J_{cc}^{sous\ cellule\ 1}; J_{cc}^{sous\ cellule\ 2}) \quad (IV-2)$$

L'évolution des performances des systèmes à double jonction (Figure n° IV-29) démontre une stabilité accrue de la sous-cellule à base de LBG1 jusqu'à 250h. De plus, le système à base du HBG2 semble plus stable.

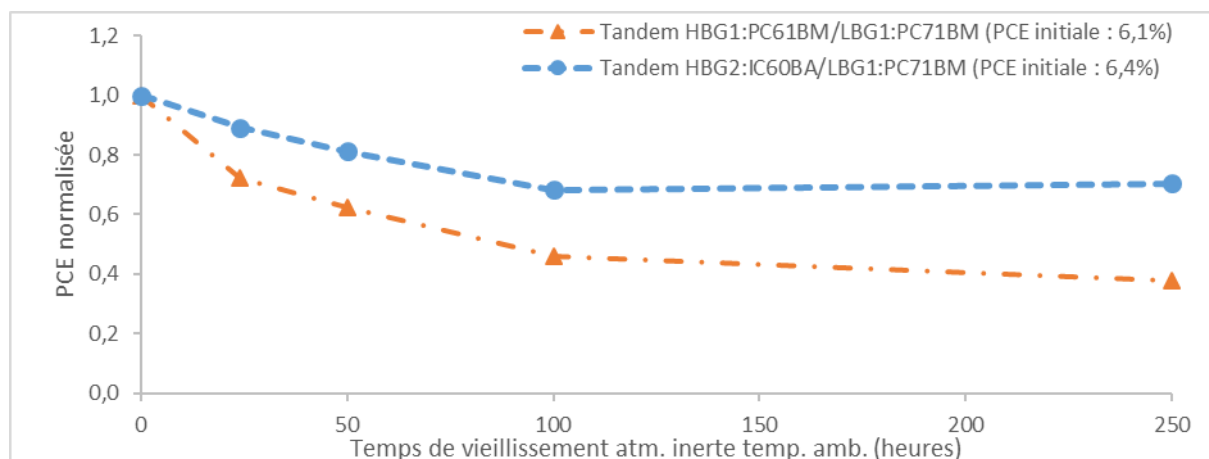


Figure n° IV-29 : Evolution des performances des deux sous-cellules sous illumination continue AM1.5G 1000 W/m², température ambiante et atmosphère inerte

Nous allons donc nous intéresser à la raison de cette différence de dégradation en étudiant dans un premier temps les deux systèmes puis en mettant en avant les divergences pouvant être à l'origine de ce contraste.

IV-D.1 Tandem HBG1:PC₆₁BM/LBG1:PC₇₁BM

Nous avons vu précédemment que les cellules simples à base de HBG1 étaient relativement stables mais affichaient une diminution des performances entre 0h et 50h causée par une diminution du courant, possiblement suite à la dimérisation du PC₆₁BM. Concernant les cellules à base de LBG1, leur durée de vie excède difficilement les 100h à cause, hypothèse encore à confirmer, d'une dégradation de l'interface couche active/HTL. Nous allons donc maintenant étudier l'évolution des deux systèmes lorsque ceux-ci sont intégrés dans une architecture tandem. Nous allons suivre la même démarche que précédemment, à savoir un suivi des performances grâce à des mesures de J(V), de l'EQE et enfin des propriétés électroniques à l'aide de la spectroscopie d'impédance.

a) Mesures JV

Une première lecture des paramètres caractéristiques obtenus par mesure J(V) (Figure n° IV-30 et Tableau n° IV-13) met en avant une diminution rapide de la V_{oc} entre 0h et 50h, passant de 1345 mV à 1025 mV, puis un ralentissement jusqu'à 250h avec une stabilisation aux environs de 950 mV à 920 mV. Le courant diminue également de manière linéaire de 35 % entre 0h et 250h. Enfin, le FF diminue dans une moindre mesure (15 %) entre le début et la fin de l'étude.

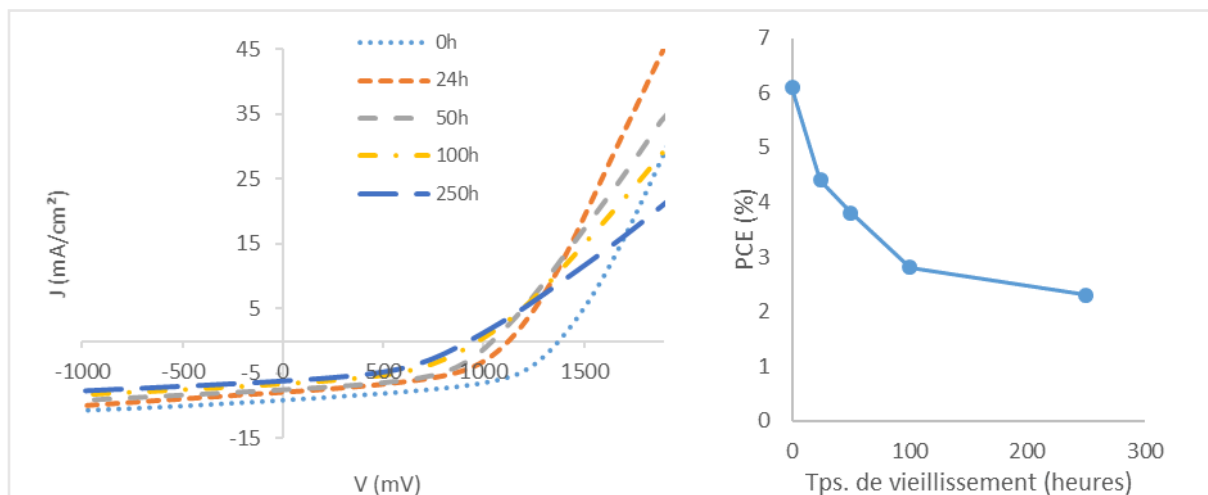


Figure n° IV-30 : Mesures $J(V)$ sous illumination AM1.5G 1000 W/m² (à gauche) et évolution du PCE (à droite) de cellules tandem HBG1:PC₆₁BM/LBG1:PC₇₁BM

Tps. (heures)	V_{co} (mV)	J_{cc} (mA/cm²)	FF (%)	PCE (%)	R_s (ohm.cm²)	R_{sh} (ohm.cm²)	Pertes relatives de la PCE
0	1345 ± 14	9,1 ± 0,2	49 ± 3	6,1 ± 0,4	16 ± 3	715 ± 167	-
Meilleure	1 372	9,1	52	6,5	15	821	-
24	1108 ± 33	7,84 ± 0,1	51 ± 4	4,4 ± 0,4	14 ± 3	809 ± 525	-30 %
Meilleure	1 158	7,8	54	4,9	14	1 059	-
50	1025 ± 28	7,44 ± 0,08	49 ± 4	3,8 ± 0,4	22 ± 4	646 ± 300	-37 %
Meilleure	1 069	7,4	53	4,2	24	954	-
100	944 ± 35	6,8 ± 0,2	45 ± 2	2,8 ± 0,2	32 ± 6	627 ± 186	-54 %
Meilleure	972	6,6	45	2,9	29	680	-
250	918 ± 10	6 ± 0,1	42 ± 2	2,3 ± 0,2	47 ± 3	698 ± 7	-62 %
Meilleure	925	6,1	44	2,5	45	691	-

Tableau n° IV-13 : Récapitulatif des paramètres caractéristiques des cellules tandem HBG1:PC₆₁BM/LBG1:PC₇₁BM dans le temps

L'une des premières hypothèses que nous pourrions formuler serait que la stabilité de la sous-cellule de LBG1:PC₇₁BM ne subirait aucune amélioration. Effectivement, nous avons vu précédemment que la V_{co} des dispositifs simples subissait un décrochage rapide pour atteindre une valeur proche des 100 mV après 100h de vieillissement. Si nous additionnons les V_{co} des cellules simples de LBG1:PC₇₁BM et de HBG1:PC₆₁BM aux différents temps de vieillissement (Tableau n° IV-14), nous pouvons observer que le résultat est proche de la V_{co} des cellules tandem mesurées. L'interface couche active/HTL serait donc également défaillante dans cette configuration.

V _{co} (mV)	0	24	50	100
LBG1:PC ₇₁ BM	591	444	268	196
HBG1:PC ₆₁ BM	764	767	790	787
Addition	1355	1211	1058	983
Tandem	1345 ± 14	1108 ± 33	1025 ± 28	944 ± 35

Tableau n° IV-14 : Evolution des V_{co} des cellules simples et cellules tandem calculées et mesurées

b) Mesures de l'efficacité quantique externe (EQE)

Afin de mesurer l'EQE de chaque sous-cellule et d'identifier l'origine de la diminution du courant, nous avons utilisé une lumière supplémentaire continue avec un filtre laissant passer uniquement un rayonnement de la gamme de fonctionnement de la cellule que l'on ne veut pas mesurer afin de saturer cette dernière en courant. Dans cette configuration, la cellule que nous voulons mesurer devient alors la cellule limitante et l'illumination de celle-ci avec une lumière hachée périodique permet d'isoler son comportement. Les mesures obtenues sont reportées en Figure n° IV-31. L'EQE de la sous-cellule LBG1:PC₇₁BM n'a pu être mesuré que jusqu'à 50h. Au-delà, il a été impossible d'obtenir un spectre sans doute à cause de la mise en court-circuit de celle-ci.

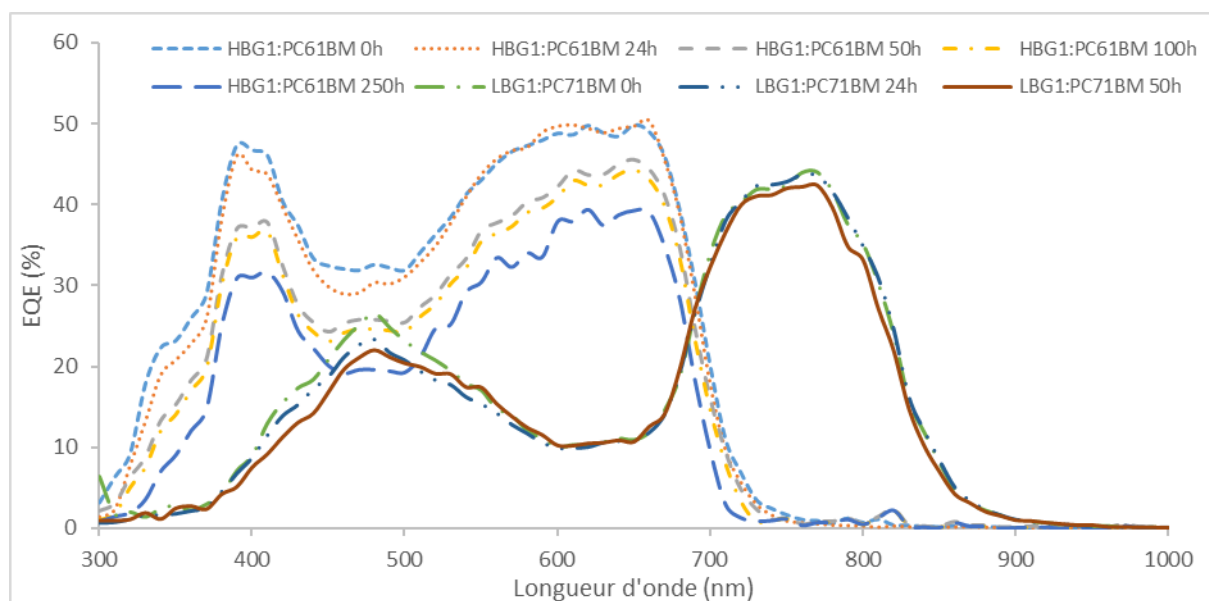


Figure n° IV-31 : EQE des sous-cellules HBG1:PC₆₁BM et LBG1:PC₇₁BM de la cellule tandem correspondante

Concernant la sous-cellule HBG1:PC₆₁BM, les mesures ont pu être faites sur l'ensemble de l'étude. Nous pouvons observer une conservation du profil d'EQE mais une diminution de l'ensemble du spectre provenant d'une dégradation de l'ensemble de la cellule (interface, seconde sous-cellule, ...).

Les courants extraits des EQE de chaque sous-cellule ainsi que celui de la cellule tandem mesuré par $J(V)$ sont donnés en [Figure n° IV-32](#). Entre 0h et 50h, il est clair que la sous-cellule de LBG1:PC₇₁BM régit le courant de la cellule tandem. A partir de 100h de vieillissement, la sous-cellule à base de HBG1 est la seule à générer du courant, d'après les mesures précédentes. Cependant, le courant généré par la cellule tandem semble continuer à suivre la tendance imposée par la sous-cellule de LBG1 lors des premières 50h comme si celle-ci générait encore un courant.

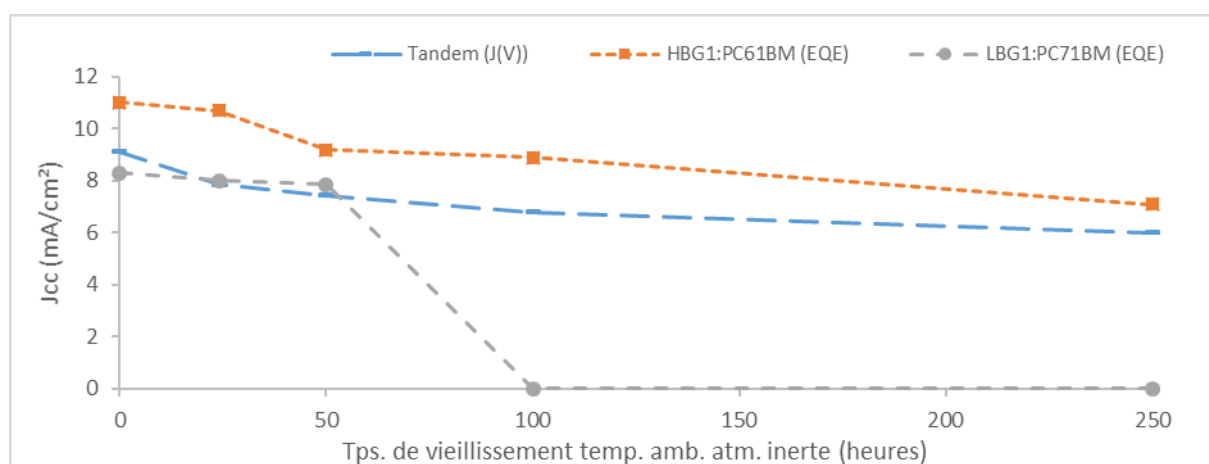


Figure n° IV-32 : Densités de courant de court-circuit calculés à l'aide des EQE en comparaison au J_{cc} de la cellule tandem obtenu par mesure $J(V)$

Comme expliqué précédemment, la mesure de l'EQE d'une sous-cellule se fait en saturant la seconde avec une lumière supplémentaire (plus de précisions sur le mode opératoire sont disponibles dans le chapitre II). La mesure se fait donc sur la cellule limitante en courant. Sans cette technique de saturation, l'EQE mesuré d'une cellule tandem serait alors quasiment plat de par l'effet bloquant de la cellule non active lors de la mesure. La [Figure n° IV-33](#) montre deux mesures, avec et sans lumière de saturation, d'une cellule tandem vieillie 100h et stockée en atmosphère inerte pendant plusieurs semaines. Le spectre obtenu correspond à la sous-cellule HBG1:PC₆₁BM. Nous voyons que dans les deux cas, le spectre est quasiment similaire. Cette similitude confirmerait la mise en court-circuit de la sous-cellule et son comportement ohmique.

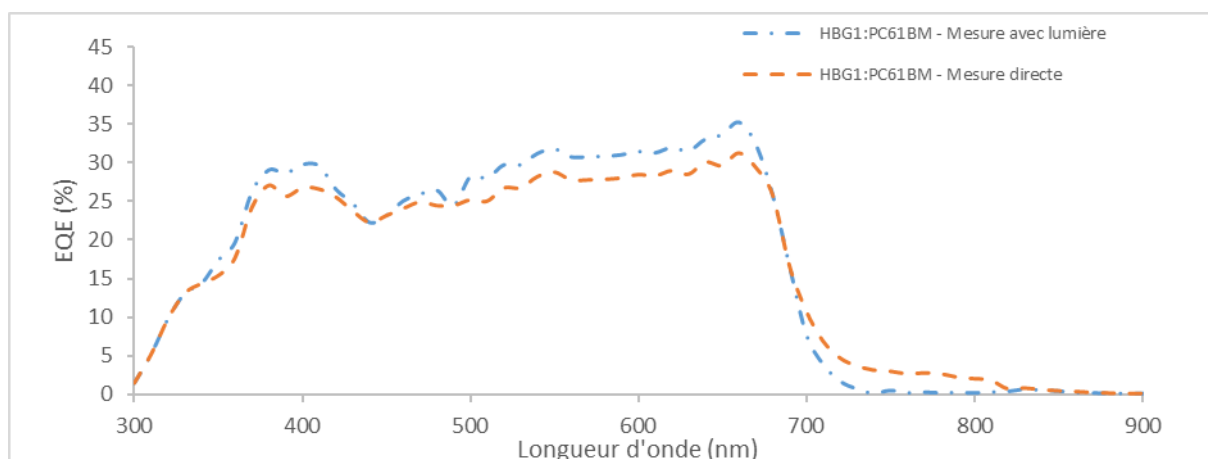


Figure n° IV-33 : EQE d'une cellule tandem HBG1:PC₆₁BM/LBG1:PC₇₁BM à 100h avec et sans technique de saturation d'une sous-cellule

L'impossibilité de mesurer l'EQE de la sous-cellule à base de LBG1 après 100h de vieillissement conforte un peu plus l'hypothèse de la dégradation de cette dernière. Cependant, le courant généré par la cellule tandem semble suivre la tendance imposée par cette même sous-cellule comme si celle-ci générât toujours un certain courant dans le temps.

c) Mesures d'impédance

L'utilisation de la spectroscopie d'impédance sur des cellules simples organiques est peu courante ; elle est quasiment inédite sur des architectures tandem. Les quelques publications portant sur le sujet n'étudient que la variation de l'impédance totale de la cellule dans le but d'une amélioration de la couche de recombinaison [112]. Actuellement, aucune publication ne traite de la stabilité de ces systèmes à travers l'utilisation de cette technique de caractérisation. Comme nous avons pu le voir avec les études précédentes, il est déjà complexe d'interpréter l'évolution des paramètres avec un système simple jonction. Dans une cellule tandem, il sera d'autant plus difficile d'attribuer un phénomène à l'une ou l'autre des sous-cellules ou encore précisément à une interface. Nous traiterons donc ici de l'évolution des paramètres d'un point de vue relatif, avec une étude plus spécifique de l'allure des courbes et les possibles interprétations de celles-ci.

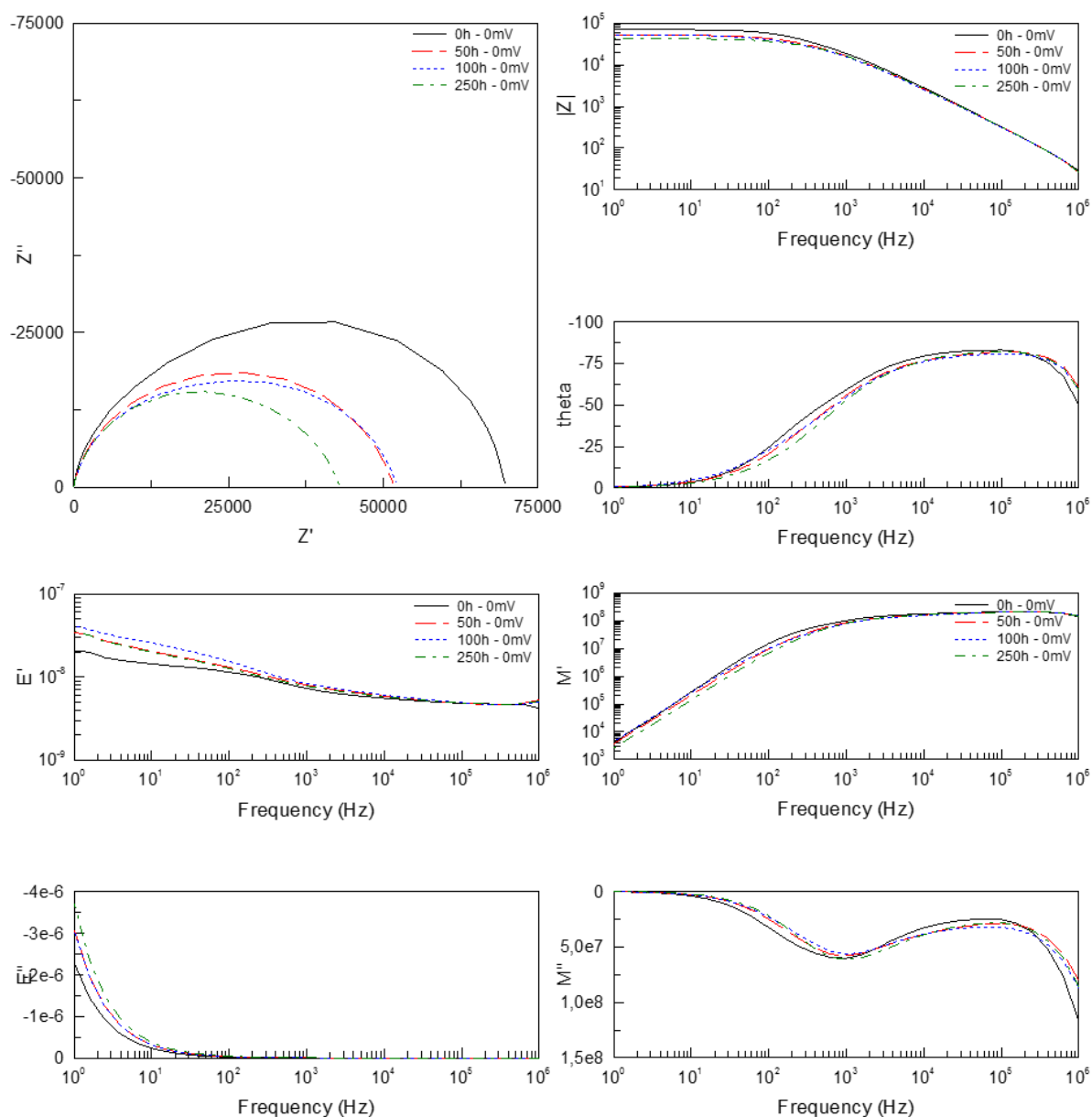


Figure n° IV-34 : Mesures d'impédance de cellules tandem HBG1:PC61BM/LBG1:PC71BM aux différents temps de vieillissement

1. Paramètres expérimentaux

Parmi les paramètres mesurés expérimentalement (Tableau n° IV-15), certains ne varient pas ou varient peu. Pour le système HBG1/LBG1, la résistance série varie entre 6,5 Ω et 14,3 Ω ce qui peut être facilement attribué aux variations de la connectique et des reprises de contacts. La concentration en impuretés reste en décroissance linéaire sur la gamme de tensions étudiées,

Tps. (heures)	0	24	50	100	250
Z' total (Ω)	69052	46970	50829	49764	47591
Cg (nF)	5,2	4,4	4,9	3,9	5,7
Rs (Ω)	14,3	9,5	6,5	7,6	9,3
N_A ($\times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$)	1,07	0,87	1,08	0,69	1,46

comportement semblable à celui de dispositifs simple jonction et disponible dans les annexes.

Tableau n° IV-15 : Evolution des paramètres électriques extraits par lecture directe des mesures d'impédance d'une cellule tandem HBG1:PC61BM/LBG1:PC71BM

Un paramètre, dont l'allure est intéressante à noter, est l'évolution de la courbe $\frac{1}{C^2}$ (Figure n° IV-35). Pour une cellule simple, cette courbe affiche une rupture de pente dont le point d'intersection des deux pentes indique la valeur du V_{bi} (cf. Chapitre II). Ici, la courbe à 0h affiche deux points d'intersection, le premier PI1, à environ 0,5 V et le second PI2 à 1,1 V. A partir de 15h de vieillissement, toutes les courbes représentent une droite. Comme expliqué auparavant, le V_{bi} est communément considéré comme étant la différence entre les travaux de sortie des matériaux d'interface. Pour le cas à 0h, il ne serait pas inenvisageable que ces deux points représentent le V_{bi} de chaque sous-cellule.

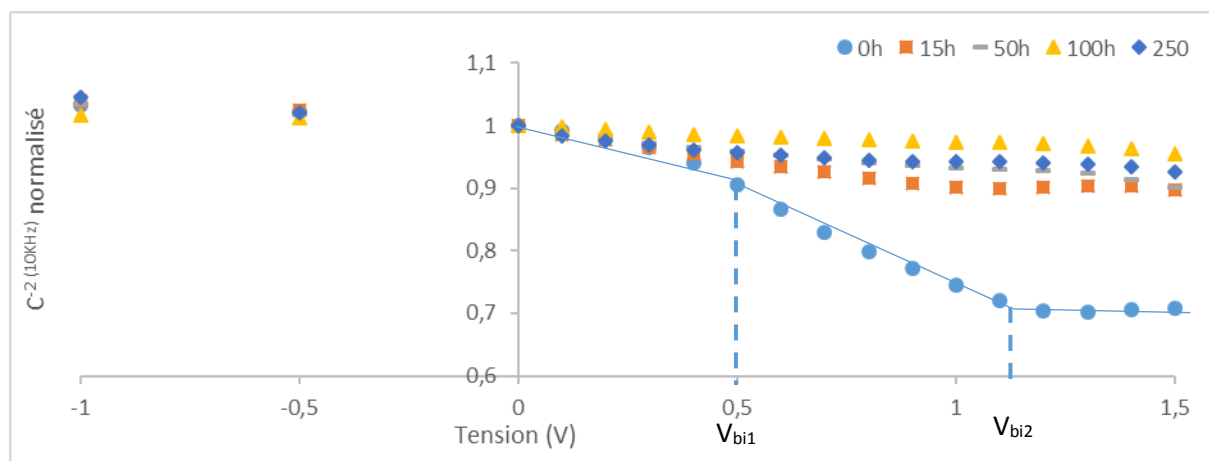
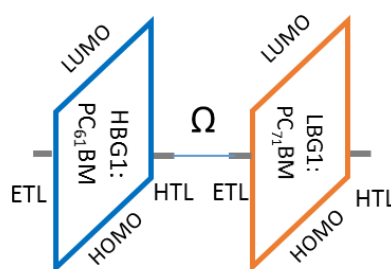


Figure n° IV-35 : Courbe $1/C^2$ des cellules tandem HBG1:PC61BM/LBG1:PC71BM à différents temps de vieillissement

Cette hypothèse pourrait se justifier par l'étude des niveaux d'énergie dans la cellule. Le schéma en [Figure n° IV-36](#) illustre de manière simplifiée une cellule solaire organique tandem. La valeur du V_{bi} d'une cellule simple est calculée comme étant la différence des travaux de sortie des matériaux d'interface, à savoir l'ETL et l'HTL. Dans le cas d'une cellule tandem, nous avons un enchaînement ETL1/couche active1/HTL1 puis ETL2/couche active 2/HTL2 avec au milieu un contact ohmique se comportant comme le fil doté d'une certaine résistance. Pour la cellule à 0h, les deux points d'intersection pourraient être interprétés comme étant le passage d'une sous-cellule à l'autre, ce qui correspondrait à la différence des travaux de sortie entre l'ETL1 et l'HTL1 puis entre celui de l'ETL2 et l'HTL2.



[Figure n° IV-36 : Représentation simplifiée d'une cellule solaire organique tandem](#)

Pour les plus longs temps de vieillissement, la dégradation de l'interface entre la couche active et le matériau HTL de la sous-cellule à base de LBG1 pourrait être à l'origine de la disparition de ces points d'intersection. En considérant que l'interface couche active LBG1:PC₇₁BM/HTL2 se dégrade jusqu'à former un court-circuit à partir de 24h, la sous-cellule HBG1:PC₆₁BM, seule sous-cellule affichant un comportement de diode, verrait à ses bornes deux fois le même matériau ETL suivant l'enchaînement ETL1/couche active 1/HTL1/ETL2. Si nous faisons la différence entre les deux matériaux d'interface aux bornes de la cellule, c'est-à-dire les deux ETL présentant les mêmes travaux de sortie, le résultat serait donc nul et la cellule ne ressentirait alors aucune différence de travail de sortie à ses bornes. La courbe n'afficherait alors aucun point d'intersection. Ceci n'est qu'une hypothèse qui pourrait éventuellement être vérifiée par l'étude de la cellule tandem à base de HBG2 qui ne semble pas subir de dégradation au niveau des interfaces comme nous le verrons plus en détail par la suite.

1. Paramètres extraits du modèle électrique équivalent

La mobilité affiche également deux points d'intersection sur la gamme de tension étudiée. Pour des questions de lisibilité, seules les courbes à 0h et 250h sont reportées sur la [Figure n° IV-37](#), l'ensemble des courbes intermédiaires est disponible en annexe. L'écart entre les deux points ne

semble pas varier et semble correspondre à la différence entre les deux V_{bi} observée sur la courbe $\frac{1}{C^2}$ à 0h. Cependant, leurs positions subissent une translation vers 0 V (Figure n° IV-38). Il serait envisageable d'attribuer cette translation à la diminution de la V_{co} , ou du V_{bi} global, de la cellule tandem. Une première interprétation serait qu'en fonction de la tension appliquée, la mobilité de l'une ou de l'autre sous-cellule serait mesurée. La seconde serait qu'au lieu d'afficher une évolution de la mobilité semblable à une courbe de diode comme il est commun de voir, c'est-à-dire plate sur une plage de tension puis affichant un décrochage, un phénomène d'accumulation des charges est présent dans la cellule, faisant varier les propriétés électroniques du dispositif en fonction de la tension appliquée. Cette hypothèse s'appuie sur la présence d'une dérivée négative (entourée sur la Figure n° IV-37) de la mobilité pouvant provenir d'une accumulation de charges suite à la présence d'une barrière de potentiel.

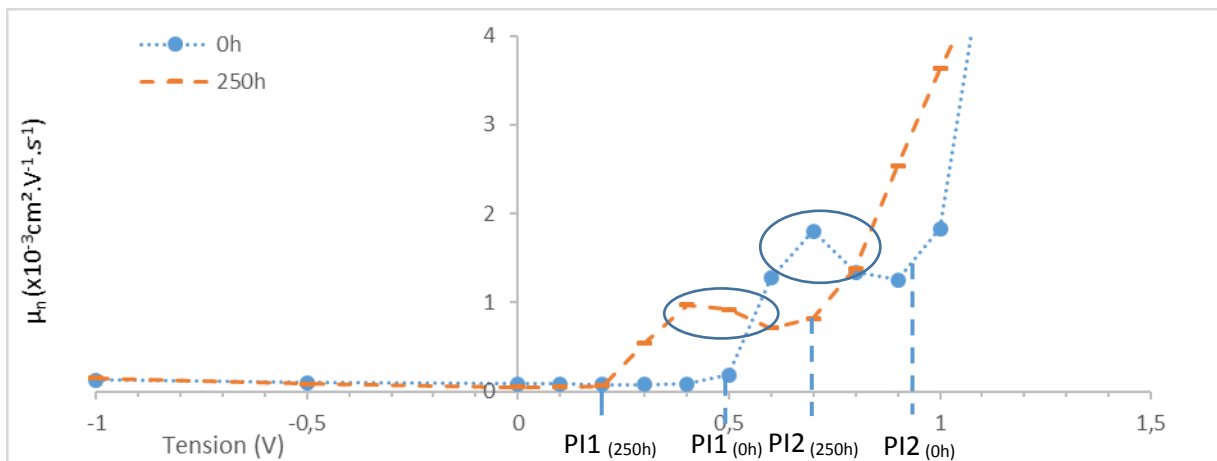
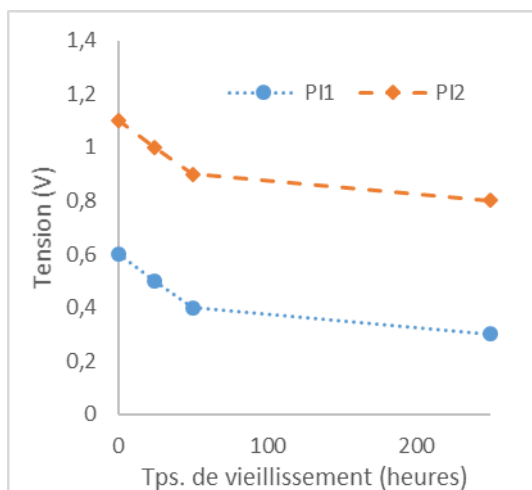


Figure n° IV-37 : Evolution de la mobilité d'une cellule tandem HBG1:PC61BM/LBG1:PC71BM en fonction de la tension à 0h et 250h de vieillissement



Tps. (heures)	PI1 (V)	PI2 (V)	ΔPI (PI2 – PI1)
0	0,6	1,1	0,5
24	0,5	1,0	0,5
50	0,4	0,9	0,5
250	0,3	0,8	0,5

Figure n° IV-38 : Evolution de la position des PI1 et PI2 sur la mobilité en fonction du temps de vieillissement

Le temps de recombinaison présente également deux sauts se translatant vers 0 V dans le temps (Figure n° IV-39). Les hypothèses proposées pour la mobilité sont également applicables pour ce paramètre.

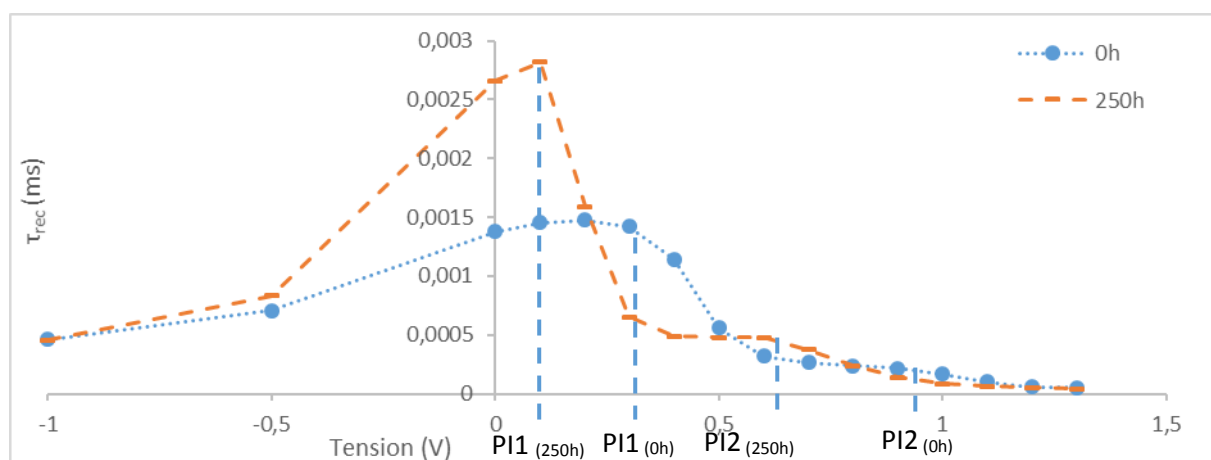


Figure n° IV-39 : Evolution du temps de recombinaison d'une cellule tandem HBG1:PC61BM/LBG1:PC71BM en fonction de la tension à 0h et 250h de vieillissement

Une autre manière de visualiser ces variations est l'étude du paramètre $\mu_n \tau_{rec}$ reporté en Figure n° IV-40, où les deux points sont facilement visibles et déterminables.

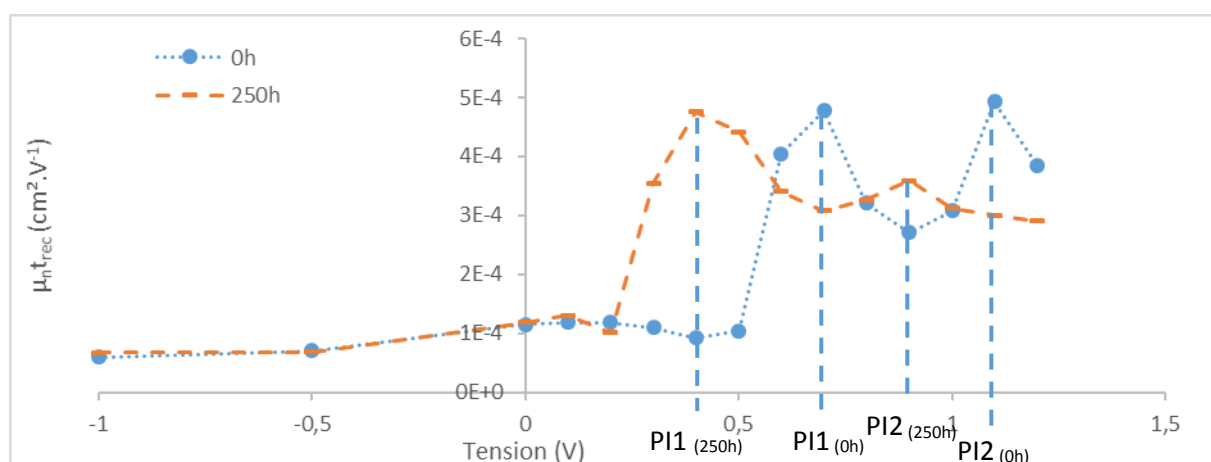


Figure n° IV-40 : Evolution du produit $\mu_n \tau_{rec}$ d'une cellule tandem HBG1:PC61BM/LBG1:PC71BM en fonction de la tension à 0h et 250h de vieillissement

d) Conclusion

La cellule tandem HBG1:PC₆₁BM/LBG1:PC₇₁BM perd jusqu'à 65 % de ses performances initiales après 250h de vieillissement. Il a été démontré, par l'étude de la V_{co} des dispositifs et de l'EQE, que la sous-cellule LBG1:PC₇₁BM se dégradait de manière similaire en cellules simples et se comportait comme un contact ohmique en cellule tandem une fois dégradée. La caractérisation d'impédance semble également aller dans ce sens à travers la disparition des points d'intersection sur les courbes $\frac{1}{C^2}$, représentant le V_{bi} , à des temps supérieurs à 0h de vieillissement. La

détermination des propriétés électroniques reste cependant complexe pour ce type de dispositif. Les mesures d'impédance employées pour l'analyse de la dégradation de cellules tandem sont inédites et encore mal comprises. Toutefois, plusieurs phénomènes sont intéressants comme la translation des points d'intersection pouvant être causée par la chute de la V_{oc} ou encore la dérivée négative de la mobilité en fonction de la tension appliquée. L'extraction des valeurs de mobilité et du temps de recombinaison pour chaque sous-cellule semble possible mais demande d'approfondir plus amplement l'analyse et les expérimentations pour cette technique.

IV-D.2 Tandem HBG2:IC₆₀BA/LBG1:PC₇₁BM

Considérons maintenant la cellule tandem HBG2:IC₆₀BA/LBG1:PC₇₁BM qui, en comparaison à la configuration double jonction précédente, affiche une meilleure durée de vie. La cellule simple à base de HBG2 a démontré également la meilleure stabilité pour les trois systèmes simple jonction. Nous allons donc suivre la même démarche que précédemment, à savoir un suivi des performances grâce à des mesures $J(V)$, de l'EQE et enfin des propriétés électroniques à l'aide de la spectroscopie d'impédance afin de pouvoir, dans un second temps, comparer les deux tandem et comprendre la différence qui subsiste entre les deux profils de dégradation observés entre les deux systèmes.

a) Mesures JV

Les courbes $J(V)$ et les paramètres caractéristiques des cellules (Figure n° IV-41 et Tableau n° IV-16) affichent une perte de rendement de seulement 30 % à partir de 100h, qui se stabilise jusqu'à 250h. La V_{co} reste stable et seuls le J_{cc} et le FF sont responsables de cette diminution de rendement. Une amélioration de la stabilité de la sous-cellule LBG1:PC₇₁BM est ici envisageable.

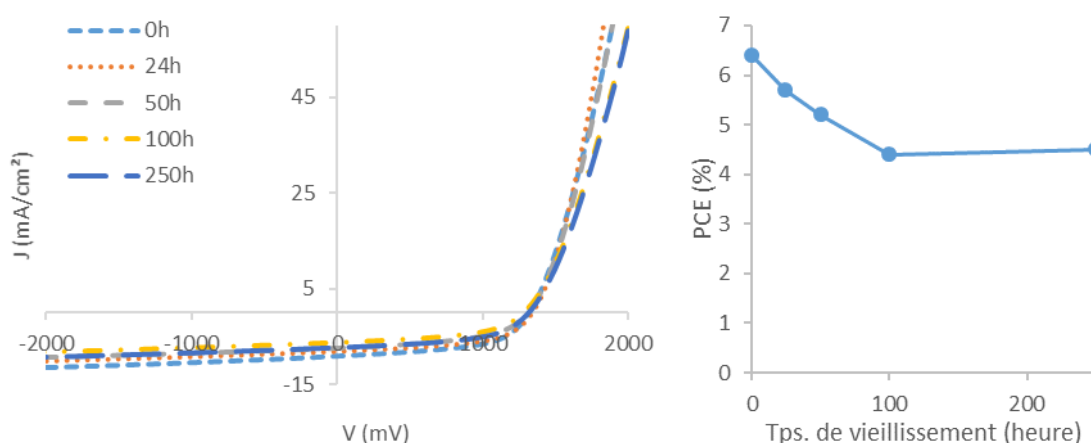


Figure n° IV-41 : Mesures $J(V)$ sous illumination AM1.5G 1000 W/m² (à gauche) et évolution du PCE (à droite) de cellules tandem HBG2:IC₆₀BA/LBG1:PC₇₁BM

Tps. (heures)	Vco (mV)	Jcc (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	Rs (ohm.cm ²)	Rsh (ohm.cm ²)	Pertes relatives de la PCE
0	1309 ± 17	8,9 ± 0,2	54 ± 1	6,4 ± 0,2	7 ± 1	829 ± 80	-
Meilleure	1 320	9,1	55	6,6	7,1	828	-
24	1315 ± 31	8,1 ± 0,2	53 ± 4	5,7 ± 0,5	5,3 ± 0,2	929 ± 101	-11 %
Meilleure	1 332	8,14	56	6,1	5,3	1 052	-
50	1318 ± 18	7,8 ± 0,5	51 ± 1	5,2 ± 0,4	7 ± 1	1014 ± 84	-18 %
Meilleure	1 311	7,8	52	5,3	6,2	905	-
100	1243 ± 12	7,23 ± 0,09	49 ± 7	4,4 ± 0,9	11 ± 2	910 ± 307	-30 %
Meilleure	1 328	7,2	52	4,9	9,2	1 142	-
250	1320 ± 16	7,0 ± 0,2	49,3 ± 0,8	4,5 ± 0,2	13 ± 1	1135 ± 41	-30 %
Meilleure	1 332	7,2	50	4,8	13,2	1 167	-

Tableau n° IV-16 : Récapitulatif des paramètres caractéristiques des cellules tandem HBG2:IC60BA/LBG1:PC71BM dans le temps

b) Mesures de l'efficacité quantique externe (EQE)

Les spectres EQE des deux sous-cellules ont pu être mesurés jusqu'à 250h, (Figure n° IV-42) y compris pour la sous-cellule LBG1:PC₇₁BM. Peu d'évolution dans l'ensemble est à noter excepté une légère baisse générale des EQE. Le courant est limité par la sous-cellule de LBG1:PC₇₁BM et sa diminution impacte la performance globale de la tandem. Cette analyse permet de confirmer que la durée de vie de la cellule à base de LBG1 est meilleure qu'en cellule simple ou que dans l'autre configuration tandem.

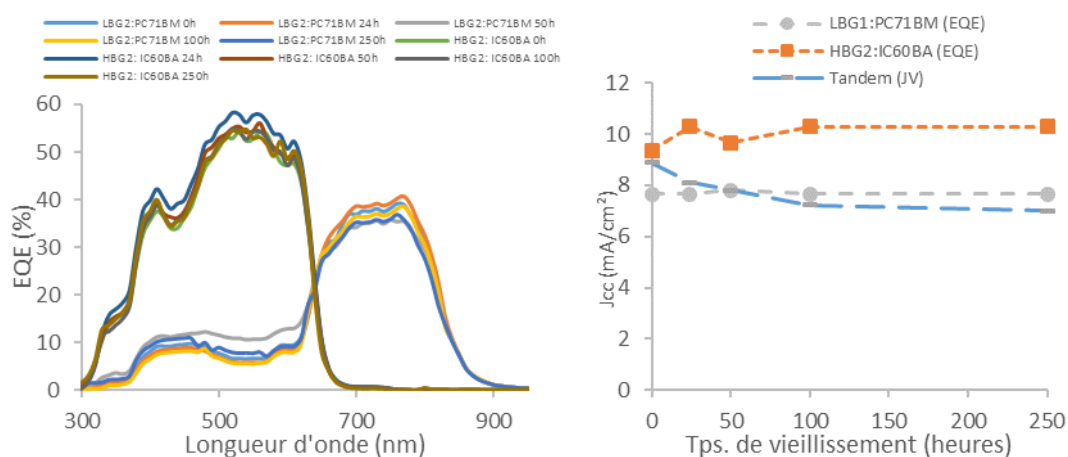


Figure n° IV-42 : Spectres d'EQE des deux sous-cellules de la cellule tandem HBG2:IC60BA et LBG1:PC71BM

c) Mesures d'impédance

Suivant le même protocole que précédemment, les cellules tandem HBG2:IC₆₀BA/LBG1:PC₇₁BM ont été mesurées par spectroscopie d'impédance. Nous avons à nouveau sélectionné des cellules dont les performances étaient représentatives du comportement moyenné sur 24 cellules. Seules les cellules ayant subi un vieillissement de 50h n'ont pas été jugées suffisamment représentatives pour être conservées. Ici à nouveau (Figure n° IV-43), nous remarquons les deux maxima sur le diagramme de Bode ($M''(f)$) qui justifie l'utilisation d'un circuit électrique équivalent 2RCPE.

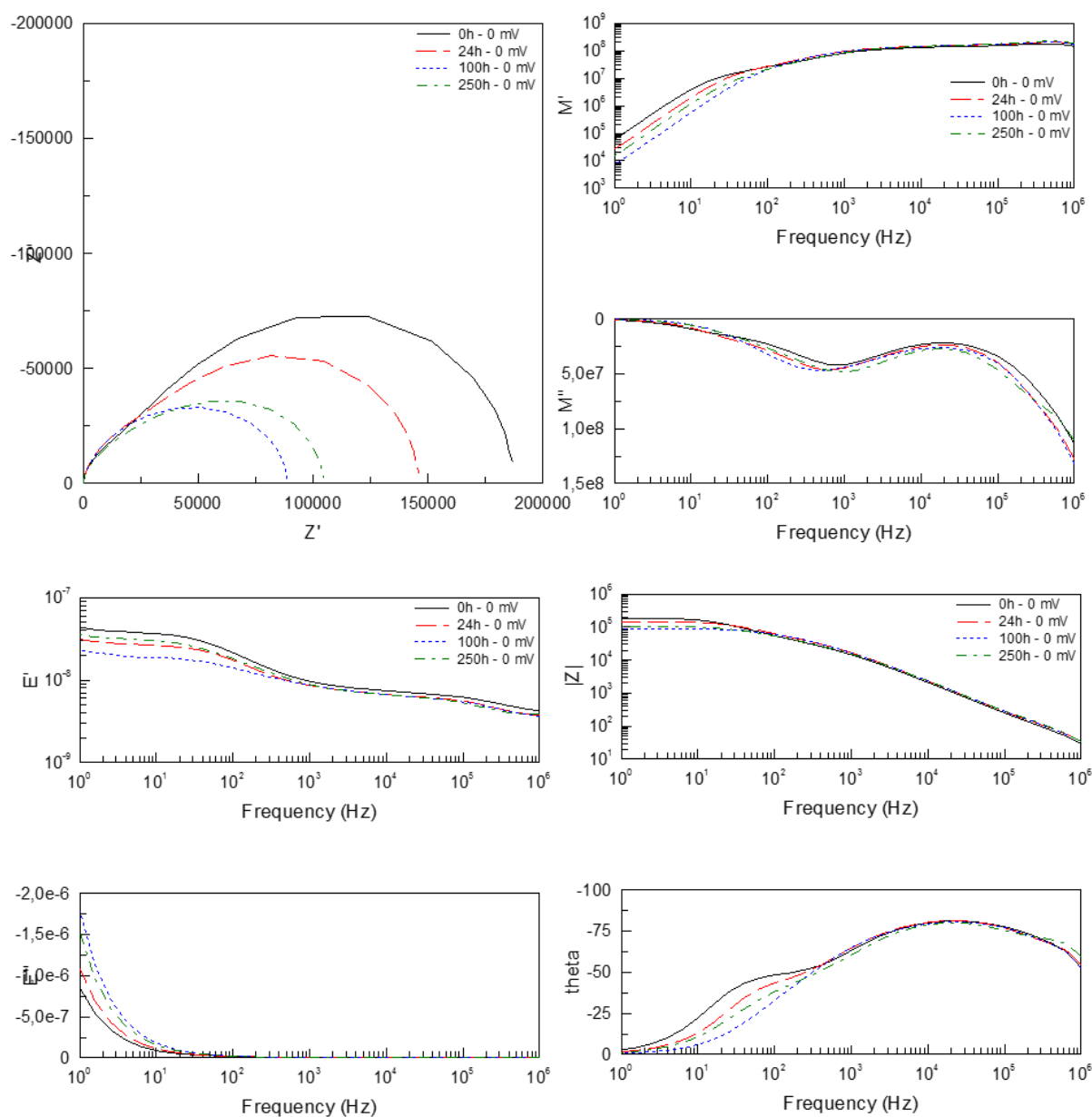


Figure n° IV-43 : Mesures d'impédance de cellules tandem HBG2:IC₆₀BA/LBG1:PC₇₁BM aux différents temps de vieillissement

1. Paramètres expérimentaux

L'impédance totale des cellules (Tableau n° IV-17) affiche une baisse importante entre 0h et 24h puis une stabilisation générale jusqu'à 250h. La capacitance géométrique est toujours stable tout comme la résistance série dont la variation n'est pas significative.

Tps. (heures)	0	24	100	250
Z' total (Ω)	190428	100493	89197	106340
Cg (nF)	6,05	6,03	5,45	5,29
Rs (Ω)	19,39	21,22	23,47	16,20

Tableau n° IV-17 : Evolution des paramètres électriques extraits par lecture directe des mesures d'impédance d'une cellule tandem HBG2:IC60BA/LBG1:PC71BM

Le calcul du $\frac{1}{C^2}$ en fonction de la tension affiche les deux points d'intersection (Figure n° IV-44) précédemment observés pour la cellule tandem HBG1/LBG1. Ces points restent cette fois-ci visibles sur l'ensemble des courbes, pouvant appuyer l'existence du lien existant entre la stabilité des matériaux d'interfaces et les V_{bi} étudiés précédemment. Le PI1 se trouve aux environs de 0,6 V et le PI2 aux environs de 1,2 V et ne varient pas dans le temps.

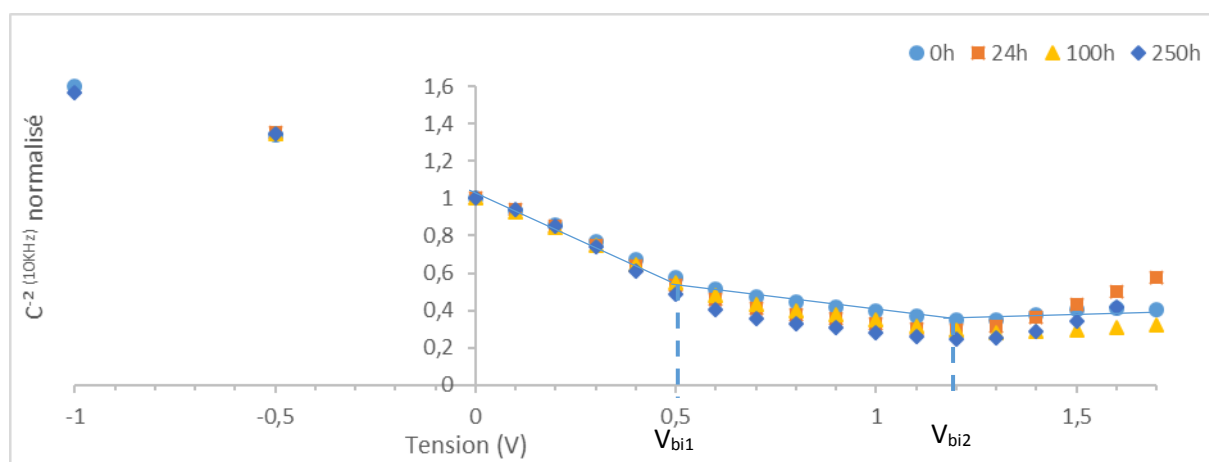


Figure n° IV-44 : Courbe $1/C^2$ des cellules tandem HBG1:PC61BM/LBG1:PC71BM à différents temps de vieillissement

Une subtilité dans le comportement de la concentration en impuretés pour cette architecture est à noter. La valeur de ce paramètre en fonction de la tension affiche habituellement, pour les cellules simples et pour la précédente tandem, une droite à coefficient directeur constant et négatif sur l'ensemble des tensions. Ici, comme reporté sur le Figure n° IV-45, le coefficient directeur de la courbe change à 0,5-0,6 V, valeur proche du V_{bi1} . Une explication possible à ce phénomène pourrait être le changement de la sous-cellule mesurée et une différence importante d'impuretés entre les deux.

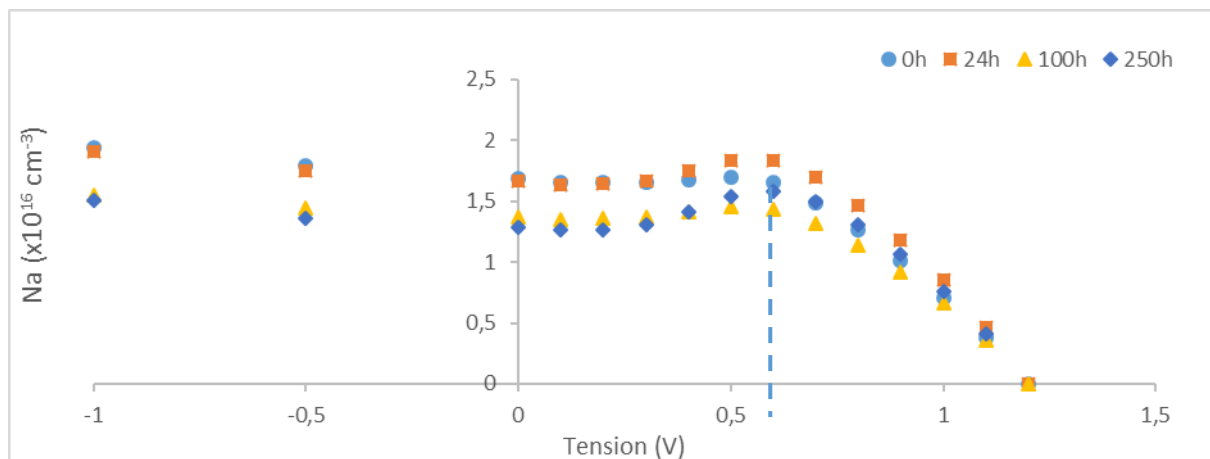


Figure n° IV-45 : Evolution de la concentration en impuretés Na en fonction de la tension et du vieillissement

2. Paramètres extraits du modèle électrique équivalent

Comme pour l'architecture tandem à base de HBG1, deux points d'intersection sont visibles sur les mesures de mobilité (Figure n° IV-46). Le PI1 varie de 0,5 V à 0,3 V indépendamment du PI2, ce dernier restant aux environs de 1 V. De plus, l'évolution des courbes diffère au-delà des 1 V ; à 0h la mobilité diminue alors qu'elle augmente à 250h, et les valeurs observées sont plus grandes d'un facteur 10 pour les cellules à 0h, comme si la mobilité du système se dégradait dans le temps.

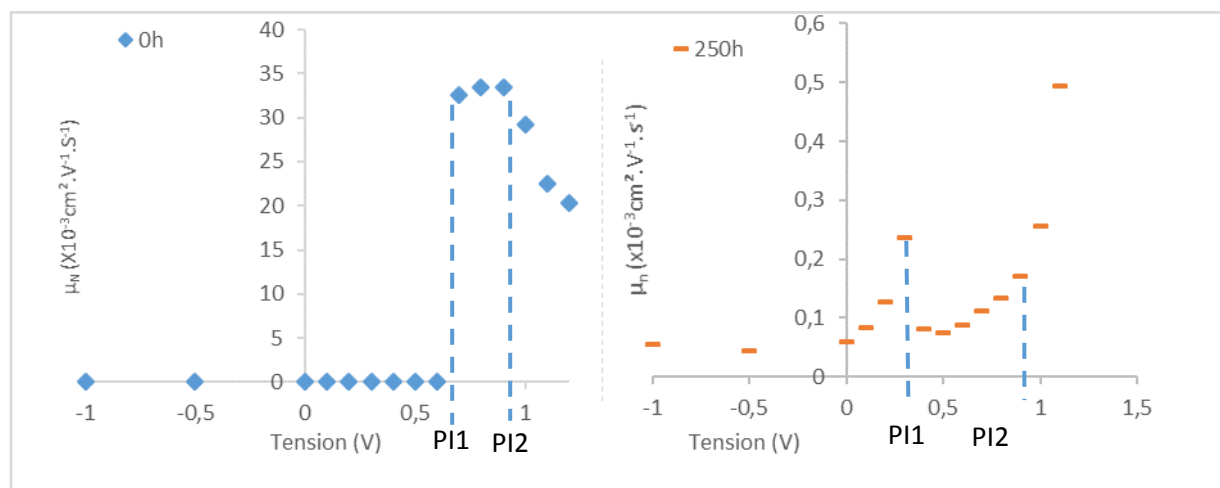


Figure n° IV-46 : Evolution de la mobilité d'une cellule tandem HBG2:IC60BA/LBG1:PC71BM en fonction de la tension à 0h et 250h de vieillissement

On note aussi la présence de ces deux PI sur les temps de recombinaison (Figure n° IV-47) où aucun décalage n'est observé dans le temps ; PI se situe à 0,5 V et PI2 à 1,1 V dans les deux cas. Les courbes présentent les mêmes allures et les valeurs sont maintenant plus grandes pour les cellules à 250h, toujours d'un facteur 10.

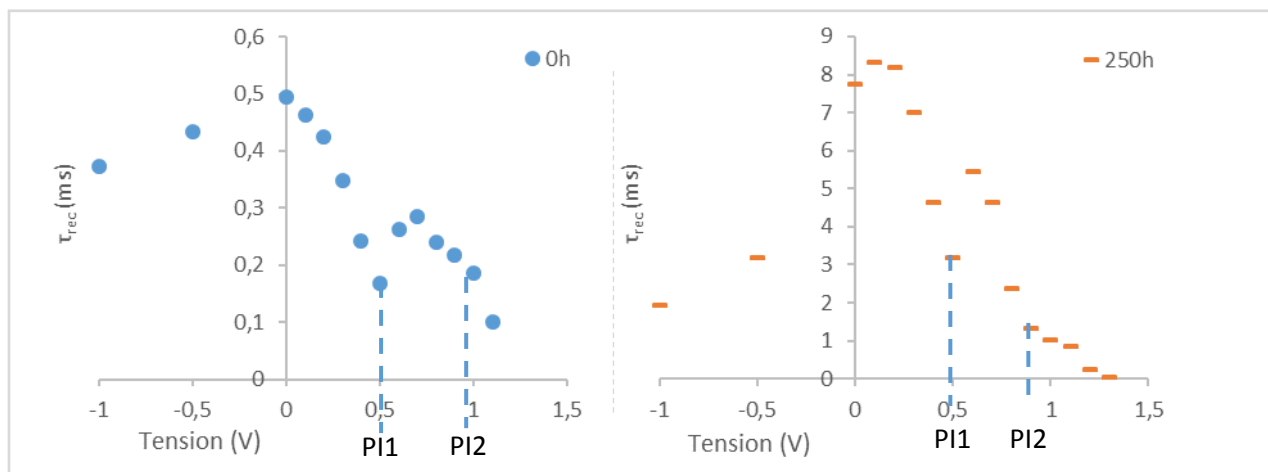


Figure n° IV-47 : Evolution du temps de recombinaison d'une cellule tandem HBG2:IC₆₀BA/LBG1:PC₇₁BM en fonction de la tension à 0h et 250h de vieillissement

Le produit $\mu_n \tau_{rec}$ affiche en toute logique ces deux points d'intersection (Figure n° IV-48) mais un troisième point semble apparaître à 0,3 V pour la cellule à 250h. Excepté ce point, dont l'origine n'a trouvé aucune explication pour le moment, les points d'intersection PI1 et PI2 se situent aux mêmes tensions. Les valeurs du produit $\mu_n \tau_{rec}$ sont ici proches aux deux temps étudiés. Il semblerait que la diminution de la mobilité des charges soit contrebalancée par une augmentation du temps de recombinaison des porteurs de charges. Ce phénomène expliquerait la stabilité relative du système.

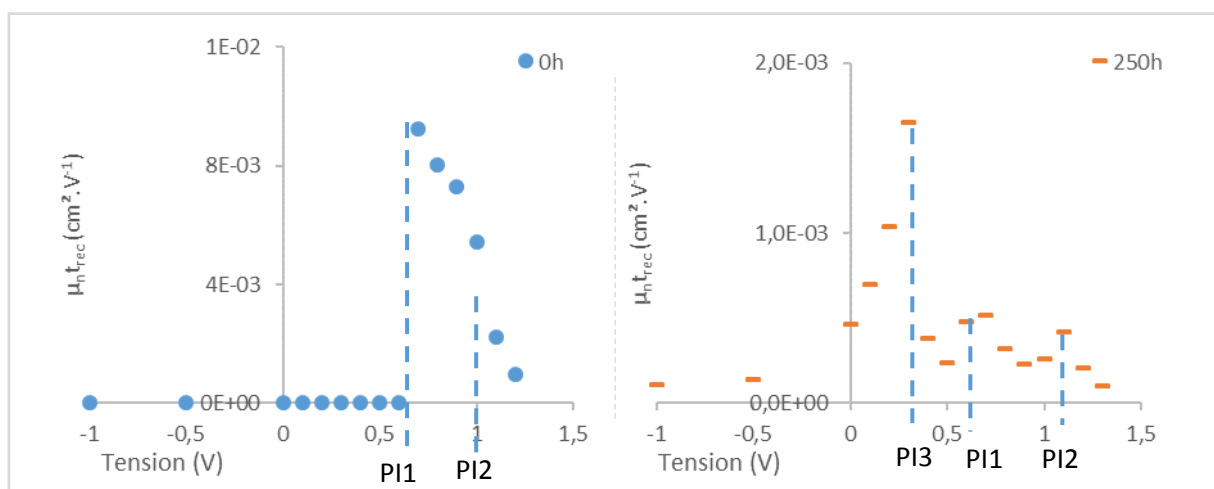


Figure n° IV-48 : Evolution du produit $\mu_n \tau_{rec}$ d'une cellule tandem HBG2:IC₆₀BA/LBG1:PC₇₁BM en fonction de la tension à 0h et 250h de vieillissement

d) Conclusion

Seulement 30 % de pertes de performance après 250h de vieillissement sont reportés pour ce duo de matériaux actifs. Ce système est donc plus stable que le précédent et semble augmenter la durée de vie de la sous-cellule LBG1:PC₇₁BM en la protégeant. La mesure de l'EQE de cette sous-cellule a été possible jusqu'aux 250h de vieillissement et la V_{co} reste stable sur l'ensemble de l'étude. Les mesures d'impédance présentent également les deux points d'intersection observés sur

l'architecture tandem précédente. Aucune translation n'est visible mais la position du premier point d'intersection semble se déplacer dans le temps sur la mesure de la mobilité. Même constat que précédemment, l'analyse par spectroscopie d'impédance semble très prometteuse pour suivre l'évolution des paramètres électroniques de chaque sous-cellule (mobilité, temps de recombinaison, concentration en impuretés, etc.). Cependant, une plus grande compréhension des phénomènes mise en jeu est indispensable pour pouvoir tirer des conclusions pertinentes.

IV-D.3 Comparatifs

Comme nous avons pu le voir, la tandem à base de HBG2:IC₆₀BA affiche une meilleure stabilité générale (Figure n° IV-49), permettant à la sous-cellule LBG1:PC₇₁BM de fonctionner plus longtemps que les 100h observées en cellule simple et en tandem couplée au HBG1.

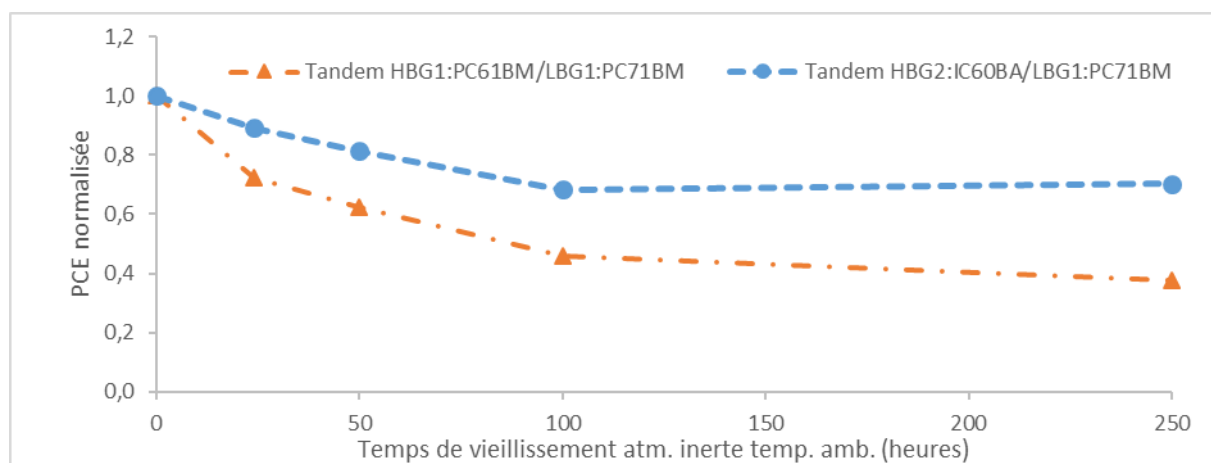


Figure n° IV-49 : Evolution des performances des deux sous-cellules sous illumination continue AM1.5G 1000 W/m², température ambiante et atmosphère inerte

La dégradation de la sous-cellule et de la cellule de LBG1:PC₇₁BM proviendrait de la dégradation de l'interface entre la couche active et la couche de HTL suite à une irradiation de la molécule acceptrice PC₇₁BM. Actuellement, la seule hypothèse plausible de cette augmentation de durée de vie en tandem serait la présence d'un meilleur recouvrement spectral par le HBG2 du PC₇₁BM. Effectivement, les EQEs des deux sous-cellules de LBG1 dans chacune des tandem (Figure n° IV-50) affichent une importante différence entre 400 nm et 600 nm. La sous-cellule couplée au HBG2 génère moins de courant que celle couplée au HBG1. Cette différence pourrait être induite par une plus faible quantité de photons irradiant la sous-cellule. Il pourrait être intéressant de faire vieillir ces dispositifs sous différentes gammes de lumière incluant ou non la zone d'absorption du PC₇₁BM.

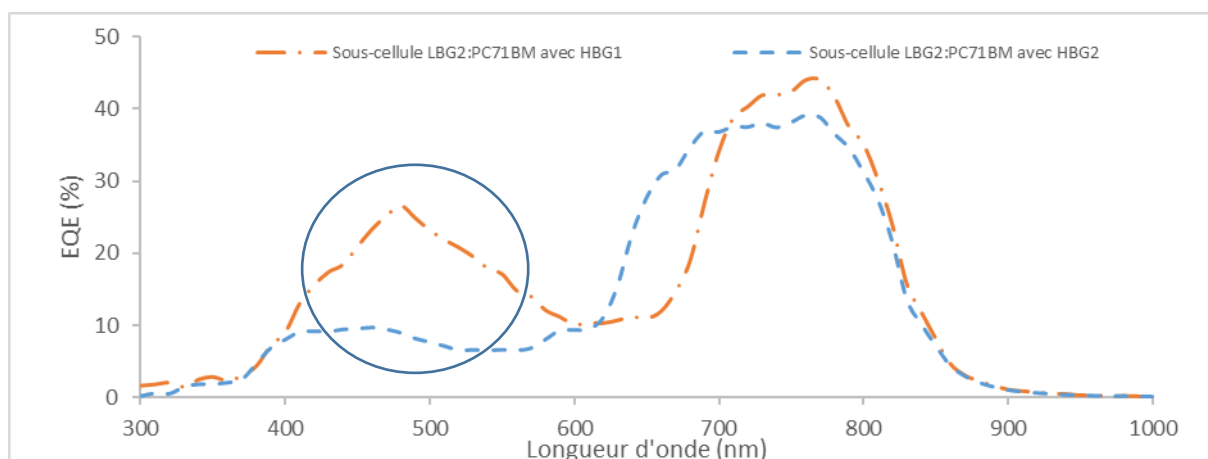


Figure n° IV-50 : EQE de la sous-cellule LBG1:PC71BM dans une architecture tandem en combinaison avec la sous-cellule HBG1:PC61BM ou HBG2:IC60BA

IV-D.4 Conclusion

En plus des mesures $J(V)$, les mesures d'EQE, couplées au spectre d'absorption des matériaux, permettent d'obtenir de nombreuses informations sur l'origine d'une diminution du J_{cc} que ce soit en cellule simple (diminution globale ou locale du profil d'EQE) ou en cellule tandem (suivi de chaque sous-cellules indépendamment et détermination de la sous-cellule limitante).

La spectroscopie d'impédance est également un outil puissant qui nécessite une bonne connaissance des systèmes étudiés. En cellule simple, il permet de suivre, entre autre, l'évolution des paramètres électroniques dont les plus importants sont la mobilité des porteurs de charges minoritaires et le temps de recombinaison représentatifs, dans une certaine mesure, de la performance de la cellule. Aucune analyse de ces paramètres n'a encore été reportée dans la littérature sur des dispositifs double jonction organique. Les résultats obtenus laissent présager beaucoup de choses : mesure des V_{bi} de chaque sous cellule, observation de la dégradation d'interfaces, mobilité et temps de recombinaison de chaque sous-cellule ainsi que leur concentration en impuretés. Cependant, un grand travail reste encore à accomplir avant de confirmer ces possibilités qui rendraient l'étude de ces systèmes très pratiques et riches en informations.

Nous avons donc pu voir, à l'aide de ces différentes techniques de caractérisation, que de nombreuses sources de dégradation sont possibles. Les matériaux polymères donneurs semblent être stables dans l'ensemble. Les principales dégradations proviennent directement ou indirectement des molécules acceptrices PC₆₁BM, à travers leurs dimérisations observées avec le matériau donneur HBG1 en cellule simple, et PC₇₁BM, à travers la dégradation de l'interface couche active et HTL sous illumination. Seule la molécule acceptrice IC₆₀BA, couplée au HBG2, semble stable dans le temps.

L'idée première de cette étude était d'observer une influence du HBG sur la stabilité d'une cellule tandem. Les cellules tandem à base de HBG2 ont démontré une meilleure stabilité que celles à base de HBG1. Cette différence proviendrait *a priori* d'un effet de masque plus performant avec le HBG2 qu'avec le HBG1 sur la molécule de PC₇₁BM responsable de la dégradation d'une interface. Cette hypothèse reste toutefois à confirmer avec des expériences complémentaires mais nous pouvons d'ores et déjà imaginer qu'en plus des critères de sélection établis pour obtenir des cellules tandem performantes, d'autres critères seraient à prendre en considération afin d'améliorer également la durée de vie de ces dispositifs. Ceci permettrait d'utiliser des matériaux donneurs performants dont la durée de vie limite leur utilisation.

Conclusion générale

Le photovoltaïque organique est une technologie pleine de promesses grâce à ses nombreux avantages qui sont la flexibilité, la légèreté, la translucidité, la personnalisation, la conformabilité et la fabrication peu coûteuse. Cependant, ses faibles rendements, causés par l'étroitesse de la gamme d'absorption des matériaux actifs, et la durée de vie relativement faible de ces systèmes, causée par divers phénomènes de dégradation aux interfaces ou au sein des matériaux, limitent sa commercialisation.

Afin de parer au problème du rendement, l'une des stratégies envisagée est l'utilisation d'une architecture à double jonction, également appelée cellule tandem, qui consiste en la superposition de deux sous-cellules, l'une à base d'un matériau à haute bande interdite, que l'on nomme HBG et qui absorbe les photons de haute énergie, et l'autre à base d'un matériau à basse bande interdite, que l'on nomme LBG et qui absorbe les photons de basse énergie. Dans cette optique, nous avons donc sélectionné quatre matériaux disponibles commercialement, ou tout du moins en grande quantité, possédant des spectres d'absorption complémentaires et affichant des rendements initiaux intéressants d'après la littérature ou suite à une étude amont faite au sein du laboratoire. Nous avons nommé ces quatre matériaux HBG1, HBG2, LBG1 et LBG2. Après un premier travail d'optimisation en cellules simples, en faisant varier la nature de la molécule acceptrice, le ratio donneur:accepteur, les matériaux d'interfaces, etc., les rendements moyens obtenus pour les cellules à base des deux matériaux HBG sont supérieurs à 5,5 %, et sont de 4,7 % et 2,5 % en moyenne pour les cellules à base de LBG1 et LBG2 respectivement. Malgré des indices présageant des améliorations encore possibles, nous avons décidé d'intégrer ces dispositifs en architecture tandem. L'outil de simulation optique a permis de définir les conditions d'épaisseur optimale des couches actives. Nous avons observé dans la plupart des cas des augmentations du rendement en tandem de l'ordre de un pourcent par rapport au rendement de la cellule simple la plus performante correspondante. Pour les configurations à base de HBG1/LBG1, HBG1/LBG2 et HBG2/LBG1, les rendements sont supérieurs à 6,2 % en moyenne. Pour sa part, la configuration à base de HBG2/LBG2 n'affiche aucun gain et ne dépasse pas les 4,6 %, dû à une mauvaise maîtrise du dépôt de la sous-cellule à base de HBG2. Ces résultats sont intéressants en comparaison aux résultats obtenus dans des laboratoires travaillant sur la même thématique, car les matériaux utilisés sont produits à une échelle préindustrielle et donc permettent de supposer des rendements de cet ordre de grandeur lors d'une future commercialisation.

Le deuxième axe d'étude a porté sur la stabilité des systèmes à double jonction, sous une illumination AM1.5G à 1000W/m², et notamment sur l'influence des sous-cellules sur l'intégrité du système complet. Pour cela, nous avons mis en place une analyse systémique basée sur les

propriétés optiques, optoélectroniques et électroniques des systèmes. Nous nous sommes intéressé en premier lieu uniquement à la stabilité des dispositifs à simple jonction, avec les trois matériaux HBG1, HBG2 et LBG1, dont l'étude a mis en avant des phénomènes de dégradation provenant principalement des molécules acceptrices PC₆₁BM et PC₇₁BM associées respectivement au HBG1 et au LBG1. Dans le premier cas, une dimérisation de la molécule PC₆₁BM serait responsable de la diminution du J_{cc} et du FF observée. Ce phénomène, déjà étudié par l'équipe de Distler *et al.* [94], est identifiable à travers l'observation des EQE, où une diminution de l'efficacité quantique externe dans le temps est visible entre 300 nm et 500 nm, et sur les spectres d'absorption de la couche active où nous pouvons observer une augmentation du pic d'absorption à 320 nm, caractéristique de cette dimérisation. Concernant le système LBG1:PC₇₁BM, il a été mis en lumière une dégradation de l'interface entre la couche active et de l'HTL causée *a priori* par l'illumination de la molécule acceptrice PC₇₁BM. Et enfin, le dernier système simple jonction HBG2:IC₆₀BA affiche une stabilité remarquable.

Une fois en cellule tandem, le système HBG2:IC₆₀BA/LBG1:PC₇₁BM affiche une meilleure stabilité que le HBG1:PC₆₁BM/LBG1:PC₇₁BM. Cette différence de stabilité serait due à un effet filtre plus performant du HBG2 qui diminuerait la quantité de photons parvenant à la molécule acceptrice PC₇₁BM, responsable de la forte dégradation du système à base de HBG1. Lors de cette étude sur le vieillissement des cellules à double jonction, l'emploi de la spectroscopie d'impédance, inédite jusqu'à présent sur ces architectures, a présenté des phénomènes intéressants permettant de penser qu'il serait possible, après une étude plus approfondie, d'accéder aux caractéristiques électroniques de chaque sous-cellule. Effectivement, la présence de points d'intersection sur les courbes de mobilité générale μ_n et du temps de recombinaison τ_{rec} en fonction de la tension supposerait un changement de régime dans le fonctionnement de la cellule tandem pouvant s'apparenter à la mesure des propriétés électroniques de l'une ou de l'autre sous-cellules.

En conclusion, l'utilisation d'une architecture tandem a permis d'obtenir une amélioration des rendements de l'ordre du pourcent avec une augmentation de ce gain possible, d'après les simulations optiques. Toutefois, au regard de la complexification qu'induit l'utilisation d'une telle architecture, le développement de ce concept suivant un procédé de fabrication par voie liquide reste encore difficilement justifiable. L'analyse mise en place pour l'étude du vieillissement, faisant appel à plusieurs techniques de caractérisation basées sur les propriétés optiques, optoélectroniques et électroniques, reste intéressante. Elle permet d'isoler et d'identifier, dans des systèmes binaires tels que les tandem, l'influence de chaque sous-cellule sur le dispositif complet.

En tout état de cause, les connaissances et le savoir-faire acquis lors de ce travail, aussi bien sur la fabrication des dispositifs que sur l'optimisation des cellules et l'étude de la dégradation,

pourront facilement être transférables à une autre technologie affichant une progression fulgurante : les pérovskites. En effet, l'architecture de ces cellules pérovskites est proche de celle des dispositifs OPV et affiche des rendements record supérieurs à 22 % [76] en cellule simple et à 17 % en cellule tandem [113]. De nouvelles perspectives s'ouvrent alors au photovoltaïque imprimé, lui permettant même de s'associer à la technologie la plus importante sur le marché du photovoltaïque, à savoir le silicium. Effectivement, en 2014, Masuko *et al.* [114] ont réussi à fabriquer une cellule solaire à base de silicium monocristallin avec un rendement de 25,6 %, proche du rendement maximal théorique de 29,4 % pour cette technologie. Afin d'augmenter encore les rendements avec un coût abordable, l'une des stratégies serait de combiner une cellule silicium à une cellule performante et à bas coût de fabrication comme les cellules pérovskites.

C'est dans cette démarche que plusieurs études ont été menées [20], [115]–[119] et notamment celle de Werner *et al.* [117] qui réussirent à fabriquer une cellule monolithique tandem silicium monocristallin/pérovskite atteignant des rendements de 21,4 % quand les performances de la cellule simple de silicium étaient comprises entre 16,6 % et 19,5 % et celles à base de pérovskite comprises entre 12,8 % et 14,0 %.

De plus, le dépôt de cette sous-cellule par voie liquide est un atout certain car, lors de la fabrication des cellules au silicium, l'ajout d'une étape de cette nature ne perturberait que faiblement le procédé standard de production des cellules et permettrait donc une intégration aisée de cette architecture à l'échelle industrielle.

Annexes

Mesures de spectroscopie d'impédance pour la cellule tandem HBG1:PC₆₁BM/LBG1:PC₇₁BM après 24h de vieillissement :

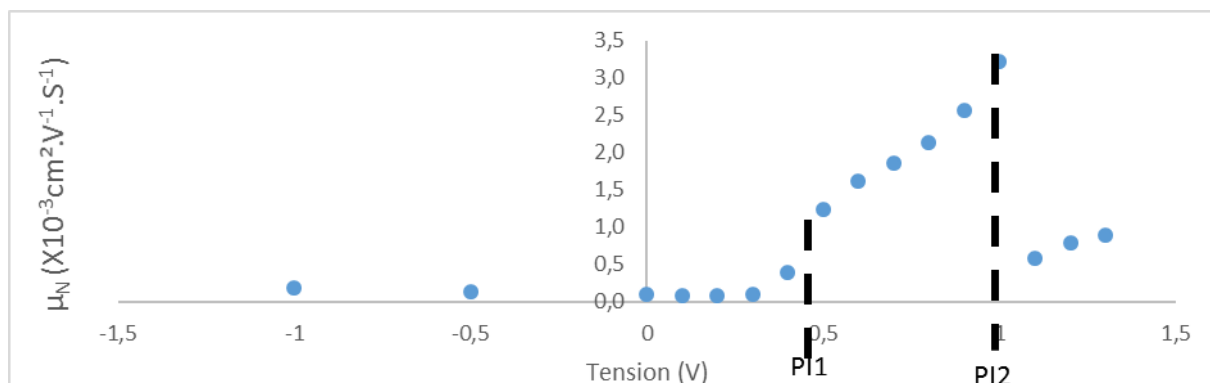


Figure n° 0-1 : Mobilité μ_n en fonction de la tension de la cellule tandem HBG1:PC₆₁BM/LBG1:PC₇₁BM après 24h de vieillissement

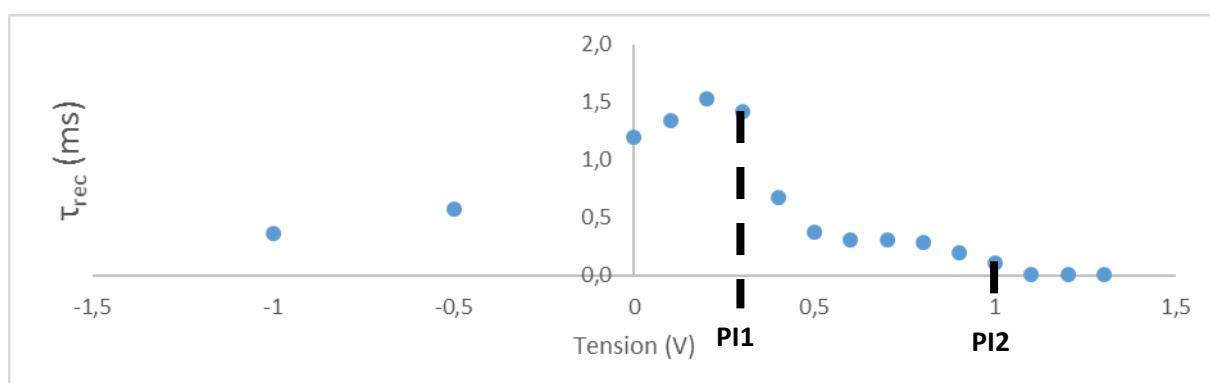


Figure n° 0-2 : Temps de recombinaison τ_{rec} en fonction de la tension de la cellule tandem HBG1:PC₆₁BM/LBG1:PC₇₁BM après 24h de vieillissement

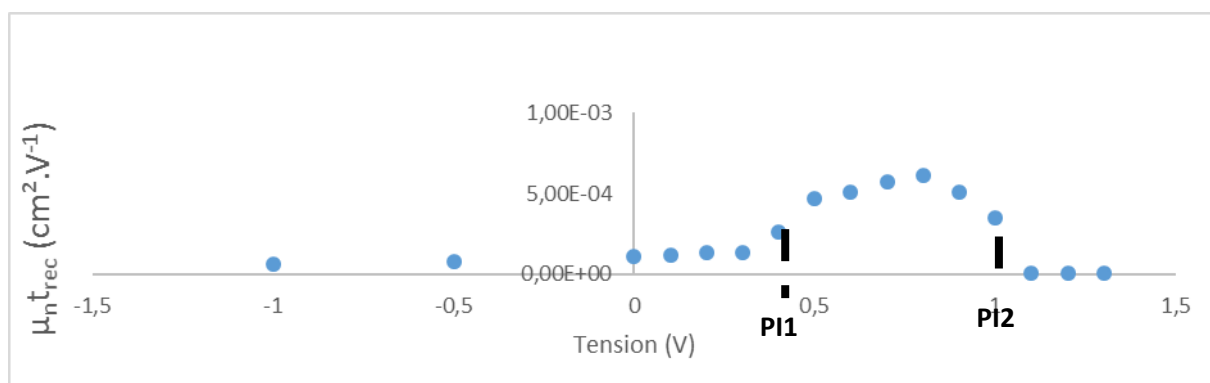


Figure n° 0-3 : Produit $\mu_n\tau_{rec}$ en fonction de la tension de la cellule tandem HBG1:PC₆₁BM/LBG1:PC₇₁BM après 24h de vieillissement

Mesures de spectroscopie d'impédance pour la cellule tandem HBG1:PC₆₁BM/LBG1:PC₇₁BM après 50h de vieillissement :

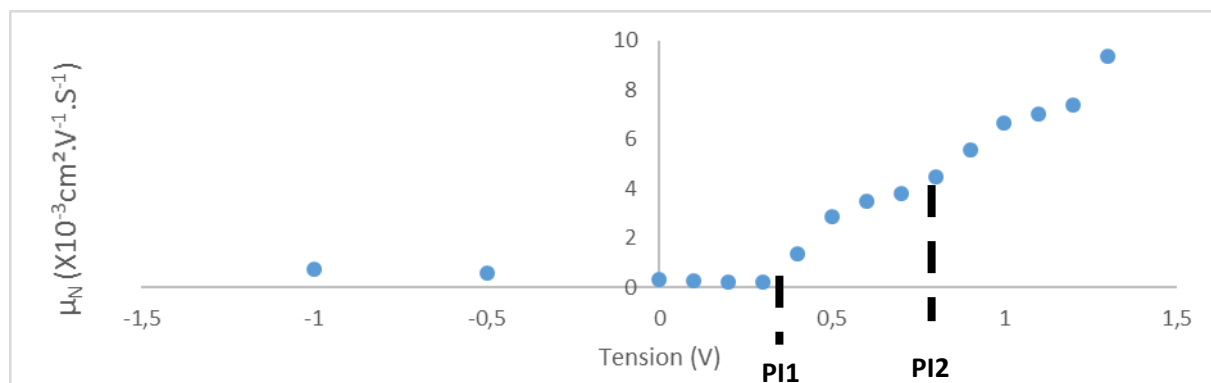


Figure n° 0-4 : Mobilité μ_n en fonction de la tension de la cellule tandem HBG1:PC₆₁BM/LBG1:PC₇₁BM après 50h de vieillissement

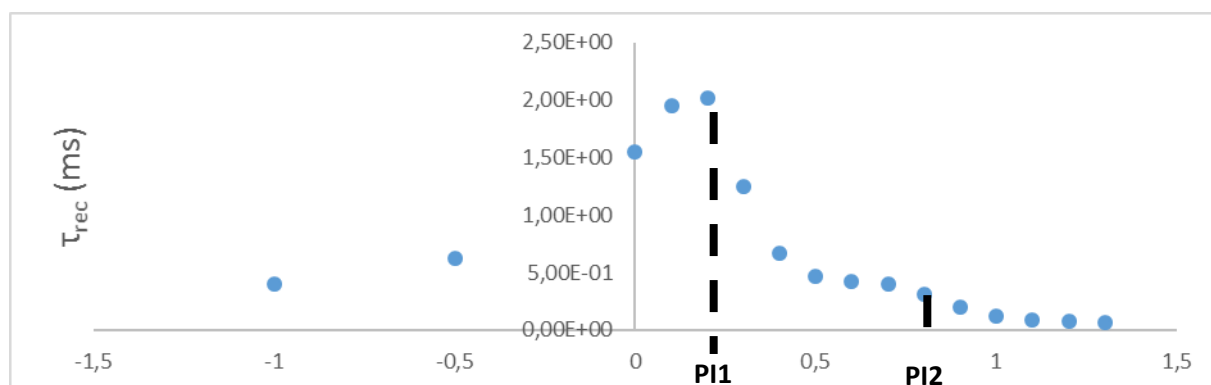


Figure n° 0-5 : Temps de recombinaison τ_{rec} en fonction de la tension de la cellule tandem HBG1:PC₆₁BM/LBG1:PC₇₁BM après 50h de vieillissement

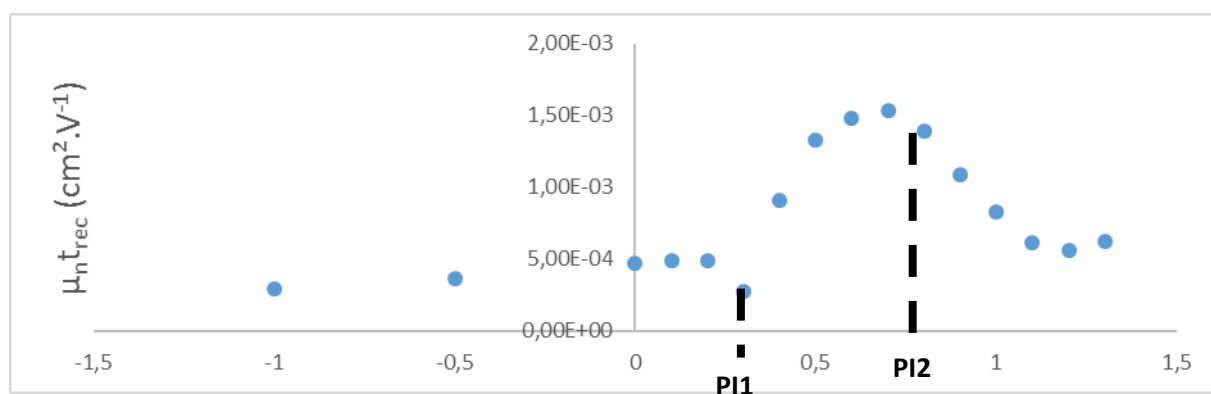


Figure n° 0-6 : Produit $\mu_n \tau_{rec}$ en fonction de la tension de la cellule tandem HBG1:PC₆₁BM/LBG1:PC₇₁BM après 50h de vieillissement

Mesures de spectroscopie d'impédance pour la cellule tandem HBG2:IC₆₀BA/LBG1:PC₇₁BM après 24h de vieillissement :

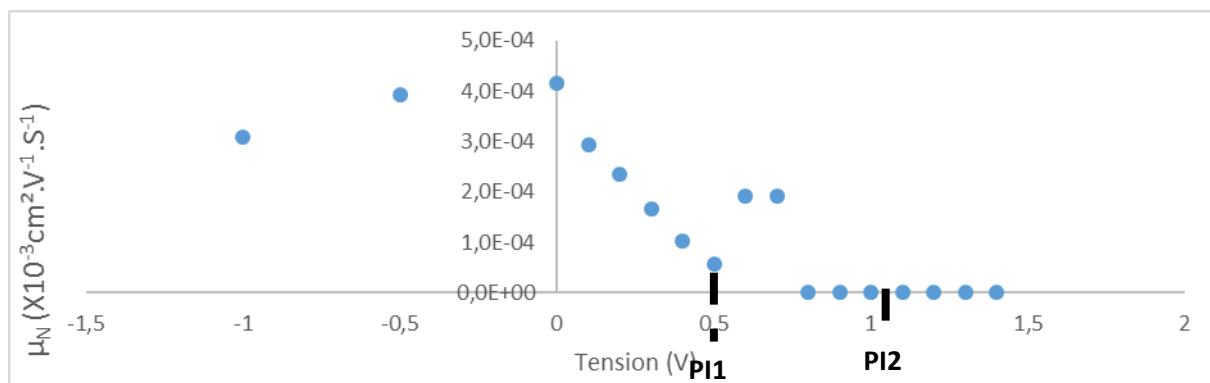


Figure n° 0-7 : Mobilité μ_n en fonction de la tension de la cellule tandem HBG2:IC₆₀BA/LBG1:PC₇₁BM après 24h de vieillissement

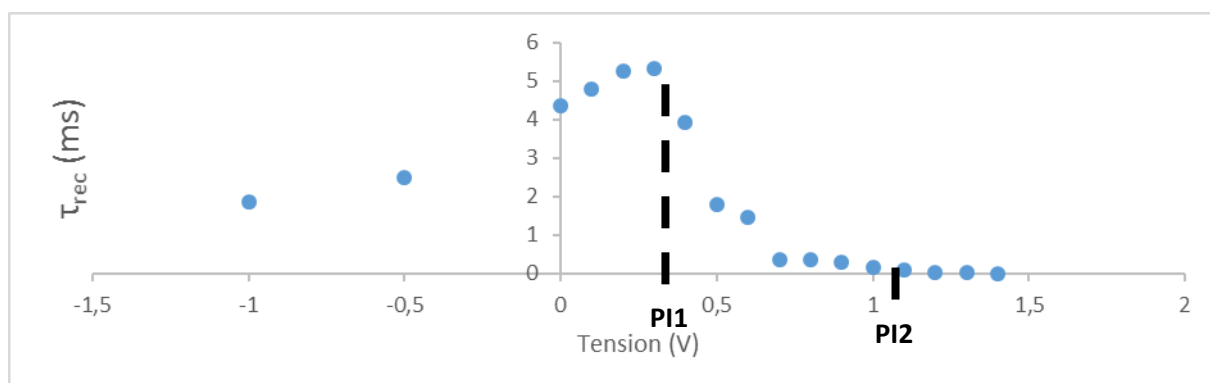


Figure n° 0-8 : Temps de recombinaison τ_{rec} en fonction de la tension de la cellule tandem HBG2:IC₆₀BA/LBG1:PC₇₁BM après 24h de vieillissement

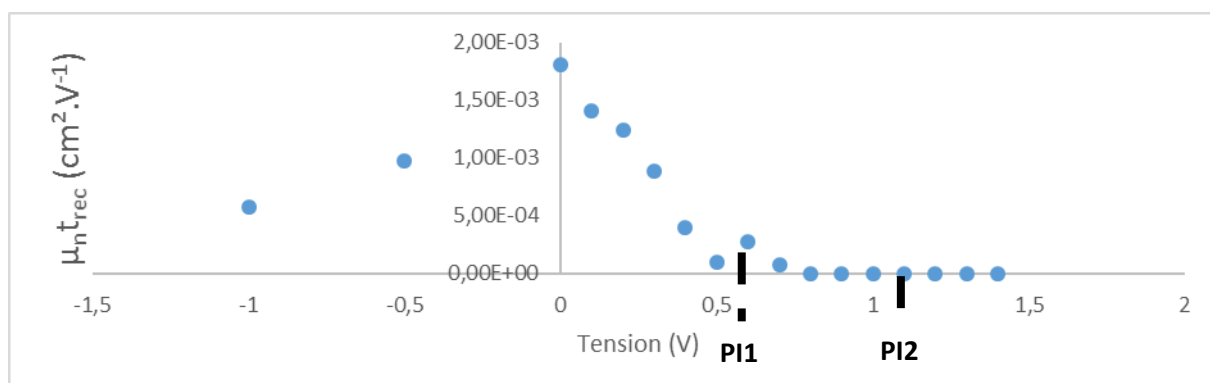


Figure n° 0-9 : Produit $\mu_n\tau_{rec}$ en fonction de la tension de la cellule tandem HBG2:IC₆₀BA/LBG1:PC₇₁BM après 24h de vieillissement

Mesures de spectroscopie d'impédance pour la cellule tandem HBG2:IC₆₀BA/LBG1:PC₇₁BM après 100h de vieillissement :

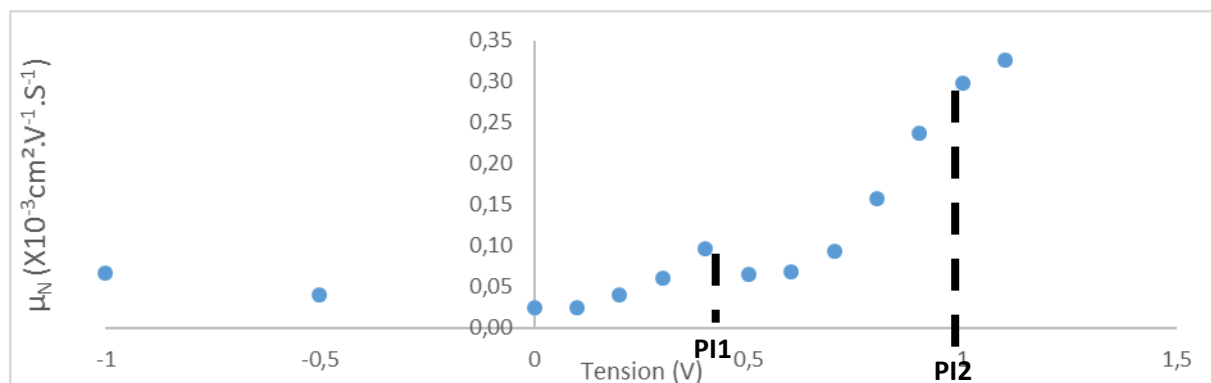


Figure n° 0-10 : Mobilité μ_n en fonction de la tension de la cellule tandem HBG2:IC₆₀BA/LBG1:PC₇₁BM après 100h de vieillissement

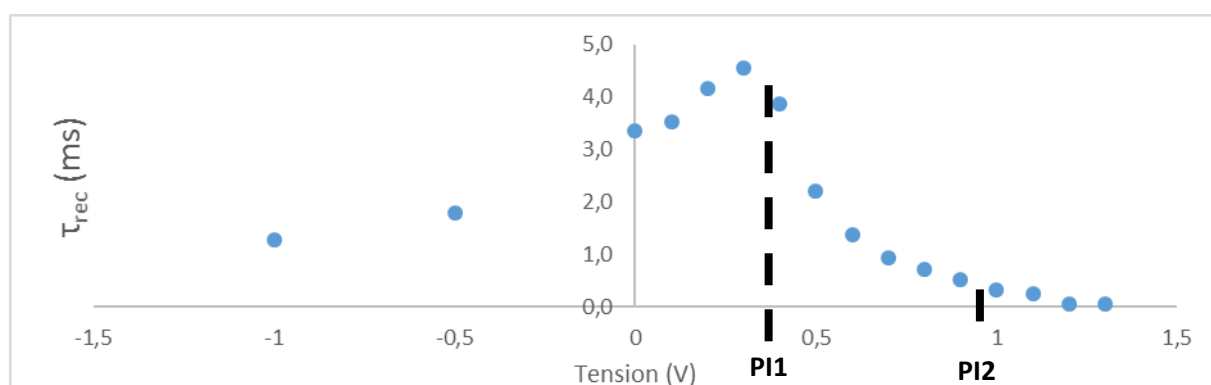


Figure n° 0-11 : Temps de recombinaison τ_{rec} en fonction de la tension de la cellule tandem HBG2:IC₆₀BA/LBG1:PC₇₁BM après 100h de vieillissement

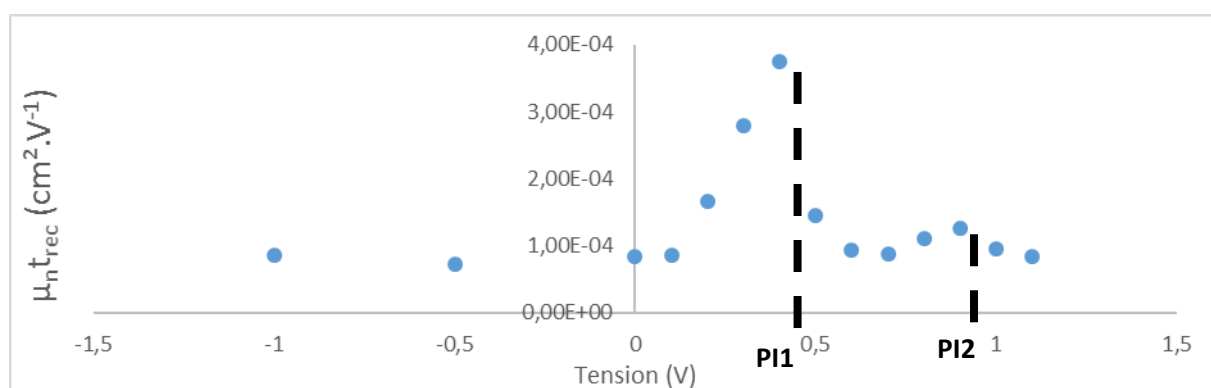


Figure n° 0-12 : Produit $\mu_n \tau_{\text{rec}}$ en fonction de la tension de la cellule tandem HBG2:IC₆₀BA/LBG1:PC₇₁BM après 100h de vieillissement

Table des figures et tableaux

FIGURE N° I-1 : FORME AROMATIQUE (A GAUCHE) ET DE RESONNANCE (A DROITE) D'UN POLYMERE π -CONJUGUE	16
FIGURE N° I-2 : SCHEMA DE FONCTIONNEMENT D'UNE CELLULE SOLAIRE A COLORANT SENSIBILISANT OU CELLULE DE GRÄTZEL [13]	17
FIGURE N° I-3 : STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA PEROVSKITE ABX_3 [17]	18
FIGURE N° I-4 : INTEGRATION DE MODULES OPV AU BATIMENT - CREDITS : HELIATEK GMBH.....	19
FIGURE N° I-5 : SCHEMA D'UNE CELLULE SOLAIRE ORGANIQUE A HETEROJONCTION PLANAIRE	22
FIGURE N° I-6 : SCHEMA D'UNE CELLULE SOLAIRE ORGANIQUE A HETEROJONCTION VOLUMIQUE	22
FIGURE N° I-7 : SCHEMA D'UNE CELLULE SIMPLE AVEC COUCHES DE MATERIAUX PURS (A) ET AVEC COUCHES D'INTERFACES (B).....	23
FIGURE N° I-8 : ETAPES DU MECANISME DE FONCTIONNEMENT D'UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE ORGANIQUE.	24
FIGURE N° I-9 : SCHEMA DE L'ORIGINE DE LA V_{CO} DANS LES CELLULES SOLAIRES ORGANIQUES	25
FIGURE N° I-10 : CIRCUIT EQUIVALENT D'UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE ORGANIQUE	26
FIGURE N° I-11 : EFFICACITE D'UNE CELLULE ORGANIQUE PAR RAPPORT A LA VALEUR DE LA BANDE INTERDITE ET LA DIFFERENCE DE NIVEAU ENTRE LES DEUX LUMO D'UN MATERIAU DONNEUR ET D'UN ACCEPTEUR [47]	28
FIGURE N° I-12 : PERFORMANCES RECORD ENREGISTREES PAR LE NREL POUR DIFFERENTES TECHNOLOGIES EMERGENTES (20/04/2016)	29
TABLEAU N° I-1 : EFFICACITES MAXIMUMS THEORIQUES ET GAINS EN FONCTION DU NOMBRE DE JONCTION ET DES CONDITIONS D'ILLUMINATION POUR DES CELLULES SOLAIRE INORGANIQUES	29
FIGURE N° I-13 : REPONSE SPECTRALE DE SOUS CELLULES CONSTITUTIVES D'UNE CELLULE MULTIJONCTION INORGANIQUE III-V A FAIBLE RECOUVREMENT SPECTRAL [4] (A GAUCHE) ET DE MATERIAUX ORGANIQUES (A DROITE).....	30
TABLEAU N° I-2 : PERFORMANCES THEORIQUES ATTENDUES POUR UNE MULTIJONCTION ORGANIQUE A BASE DE MATERIAUX A DOMAINES D'ABSORPTION COMPLEMENTAIRE	30
FIGURE N° I-14 : DIFFERENTES POSSIBILITES D'INTERCONNEXIONS DE SOUS-CELLULES DANS UNE CELLULE TANDEM	31
FIGURE N° I-15 : SCHEMA SIMPLIFIE DU DIAGRAMME DE BANDE DANS UNE CELLULE ORGANIQUE CONNECTEE EN SERIE [49].....	32
FIGURE N° I-16 : RESUME DU COMPORTEMENT D'UNE CELLULE TANDEM EN FONCTION DU COMPORTEMENT DES CELLULES SIMPLES [49]	34
TABLEAU N° I-3 : PERFORMANCES DES CELLULES MULTIJONCTIONS DE YAKIMOV ET FORREST [58]	35
FIGURE N° I-17 : SCHEMA DE LA STRUCTURE DE LA CELLULE TANDEM REALISEE PAR DENNLER ET AL [62].	36
FIGURE N° I-18 : ARCHITECTURE CLASSIQUE D'UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE ORGANIQUE TANDEM 2-FILS	38
FIGURE N° I-19 : REPRESENTATION DES STRUCTURES CHIMIQUE DU PTB7, DU PTB7-TH ET DU P3HT.....	38
FIGURE N° I-20 : STRUCTURE ET PARAMETRES DES MEILLEURES CELLULES TANDEM ORGANIQUES	39
FIGURE N° I-21 : REACTION DE PHOTO-OXYDATION DE MDMO-PPV, DE P3HT ET D'UN POLYFLUORENE [83]–[85].....	42
FIGURE N° I-22 : EVOLUTION DU COURANT DE COURT-CIRCUIT EN FONCTION DES DOMAINES DE PHASES DANS UNE COUCHE ACTIVE [87]	43
FIGURE N° I-23 : SCHEMA D'UNE CELLULE EN CONFIGURATION PIN (A) ET NIP (B)	44
FIGURE N° I-24 : DIFFERENCE DE STABILITE ENTRE UNE STRUCTURE NIP DITE « INVERSE » ET PIN DITE « STANDARD » EN HUMIDITE RELATIVE 85% [95]	45
FIGURE N° I-25 : RESULTATS SUR LA STABILITE D'UNE CELLULE TANDEM OBTENUS PAR LEE ET AL. [96]	46
TABLEAU N° II-4 : ECART ENTRE LE SPECTRE D'UNE LAMPE HMI 4000W ET LE STANDARD AM1.5G 1000 W/m ²	58
FIGURE N° II-13 : DETERMINATION DU V_{BI} D'UN DISPOSITIF OPV PAR LE CALCUL DE $1/C^2$ A 10KHz.....	68
FIGURE N° II-14 : SCHEMA D'UN CIRCUIT ELECTRIQUE EQUIVALENT RCPE	68
FIGURE N° II-15 : EXEMPLE D'UNE MESURE DE SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE	69
TABLEAU N° II-5 : CALCULS EMPLOYES POUR L'EXTRACTION DES CARACTERISTIQUES ELECTRONIQUES.....	70
FIGURE N° III-1 : SPECTRES D'ABSORPTION DES COUCHES ACTIVES SELECTIONNEES.....	75
FIGURE N° III-2 : ARCHITECTURE D'UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE SIMPLE JONCTION PIN	76
FIGURE N° III-3 : REPRESENTATION DES NIVEAUX ENERGETIQUES HOMO ET LUMO DES MATERIAUX DONNEUR ET ACCEPTEUR.....	77
FIGURE N° III-4 : POSITIONNEMENT DES NIVEAUX HOMO ET LUMO DES MATERIAUX PC ₆₁₋₇₁ BM ET IC ₆₀₋₇₀ BM PAR RAPPORT AU HBG1	77
FIGURE N° III-5 : MESURES J(V) DANS LE NOIR ET SOUS ILLUMINATION (A GAUCHE) ET EQE ET SPECTRE D'ABSORPTION (A DROITE) D'UNE CELLULE HBG1:PC ₆₁ BM	78
TABLEAU N° III-1 : CARACTERISTIQUES DE CELLULES SIMPLES HBG1:PC ₆₁ BM.....	78
FIGURE N° III-6 : POSITIONNEMENT DES NIVEAUX HOMO ET LUMO DES PC ₆₁₋₇₁ BM ET IC ₆₀₋₇₀ BA PAR RAPPORT AU HBG2	80
FIGURE N° III-7 : PROCEDE DE FABRICATION D'UNE CELLULE SIMPLE A BASE DE HBG2 DEPUIS LE DEPOT DE LA COUCHE ACTIVE	80
FIGURE N° III-8 : SPECTRE D'ABSORPTION (A) ET MESURES DE L_D ET DE μ_T (B) DE LA COUCHE ACTIVE HBG2:IC ₆₀ BA A DIFFERENTES ETAPES DE LA FABRICATION	81
FIGURE N° III-9 : MESURES J(V) SOUS ILLUMINATION AM1.5G 1000 W/m ² ET DANS L'OBSCURITE D'UNE CELLULE SIMPLE HBG2:IC ₆₀ BA ET IC ₇₀ BA	82
TABLEAU N° III-2 : RECAPITULATIF DES PARAMETRES DES CELLULES SIMPLES HBG2:IC ₆₀ BA ET HBG2:IC ₇₀ BA	82
FIGURE N° III-10 : MESURES J(V) DE CELLULES SIMPLES HBG2:IC ₆₀ BA AVEC L'ETL A ET ZNO A	83
TABLEAU N° III-3 : RECAPITULATIF DES PARAMETRES DE CELLULES SIMPLES HBG2:IC ₆₀ BA AVEC L'ETL A ET LE ZNO A	84
FIGURE N° III-11 : MESURES J(V) DE CELLULES SIMPLES HBG2:IC ₆₀ BA AVEC L'HTL A ET L'HTL B	84
TABLEAU N° III-4 : RECAPITULATIF DES PARAMETRES DE CELLULES SIMPLES HBG2:IC ₆₀ BA AVEC L'HTL A ET L'HTL B	85
FIGURE N° III-12 : ALIGNEMENT DES HTL A ET B PAR RAPPORT AU NIVEAU HOMO ET LUMO DU HBG2 ET DE L'IC ₆₀ BA.....	85
FIGURE N° III-13 : MESURES J(V) DANS LE NOIR ET SOUS ILLUMINATION (A GAUCHE) ET EQE ET SPECTRE D'ABSORPTION (A DROITE) D'UNE CELLULE HBG2:IC ₆₀ BA	86
TABLEAU N° III-5 : PERFORMANCES MOYENNES ET MAXIMALES OBTENUES POUR UNE CELLULE SIMPLE HBG2:IC ₆₀ BA.....	86
FIGURE N° III-14 : POSITIONNEMENT DES HOMO ET LUMO DU LBG1 ET DES PC ₆₁₋₇₁ BM ET IC ₆₀₋₇₀ BA.....	87

TABLEAU N° III-6 : PERFORMANCES MAXIMALES OBTENUES POUR UNE CELLULE SIMPLE HBG2:IC ₆₀ BA AVEC L'HTL A OU L'HTL C.....	88
FIGURE N° III-15 : MESURES J(V) DANS LE NOIR ET SOUS ILLUMINATION (A) ET EQE ET SPECTRE D'ABSORPTION (B) D'UNE CELLULE LBG1:PC71BM AVEC L'ETL A ET LE ZNO B.....	89
TABLEAU N° III-7 : CARACTERISTIQUES DE CELLULES SIMPLES LBG1:PC ₇₁ BM AVEC L'ETL A ET LE ZNO B.....	89
TABLEAU N° III-8 : CARACTERISTIQUES DE CELLULES SIMPLES LBG1:PC61BM A DIFFERENTS RATIO DONNEUR:ACCEPTEUR	90
FIGURE N° III-16 : SPECTRES D'ABSORPTIONS DE LA COUCHE ACTIVE LBG1:PC61BM EN FONCTION DU RATIO DU SOLVANT BINAIRE NON HALOGENE A:B ET DE L'ODCB	91
TABLEAU N° III-9 : CARACTERISTIQUES DE CELLULES SIMPLES LBG1:PC ₆₁ BM EN FONCTION DE LA FORMULATION DU SOLVANT	91
FIGURE N° III-17 : MESURES J(V) DE CELLULES SIMPLES LBG1:PC ₇₁ BM AU RATIO D:A DE 1:1, 1:1,5 ET 1:2	92
FIGURE N° III-18 : MESURES EQE (A GAUCHE) ET SPECTRE UV-VISIBLE DU COUPLE LBG1:PC ₇₁ BM A DIFFERENTS RATIO D:A.....	93
TABLEAU N° III-10 : CARACTERISTIQUES DE CELLULES SIMPLES LBG1:PC71BM A DIFFERENTS RATIO D:A	93
FIGURE N° III-19 : SPECTRES UV-VIS D'UNE COUCHE ACTIVE DE LBG1:PC71BM AVEC DIFFERENTS RATIO DU SOLVANT BINAIRE C:D	94
TABLEAU N° III-11 : CARACTERISTIQUES DE CELLULES SIMPLES LBG1:PC71BM A DIFFERENTS RATIO DU SOLVANT BINAIRE C:D	94
TABLEAU N° III-12 : CARACTERISTIQUES DE CELLULES SIMPLES A BASE DE LBG1 AVEC DU PC ₆₁ BM OU DU PC ₇₁ BM A RATIO D:A DE 1:1,5	95
FIGURE N° III-20 : MESURES J(V) DANS LE NOIR ET SOUS ILLUMINATION (A) ET EQE ET SPECTRE D'ABSORPTION (B) D'UNE CELLULE LBG1:PC ₇₁ BM ..	96
TABLEAU N° III-13 : CARACTERISTIQUES DE CELLULES SIMPLES LBG1:PC ₇₁ BM	96
FIGURE N° III-21 : POSITIONNEMENT DES NIVEAUX HOMO ET LUMO DES PC ₆₁₋₇₁ BM ET IC ₆₀₋₇₀ BA PAR RAPPORT AU LBG2	97
FIGURE N° III-22 : MESURES J(V) DANS LE NOIR ET SOUS ILLUMINATION (A GAUCHE) ET EQE ET SPECTRE D'ABSORPTION (A DROITE) D'UNE CELLULE LBG2:PC ₇₁ BM.....	98
TABLEAU N° III-14 : CARACTERISTIQUES DE CELLULES SIMPLES LBG2:PC ₇₁ BM	98
TABLEAU N° III-15 : CARACTERISTIQUES DES DIFFERENTES CELLULES SIMPLES OPTIMISEES	99
FIGURE N° III-23 : ILLUSTRATION D'UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE ORGANIQUE TANDEM 2-FILS.....	100
FIGURE N° III-24 : ILLUSTRATION DES PHENOMENES DE REFLECTANCE ET TRANSMITTANCE (A GAUCHE) ET SPECTRE D'ABSORPTION DES DIFFERENTES COUCHES ACTIVES (A DROITE)	101
FIGURE N° III-25 : INDICES N ET K DES DIFFERENTES COUCHES ACTIVES ETUDIEES	102
FIGURE N° III-26 : ARCHITECTURE TANDEM DEFINIE POUR LA SIMULATION OPTIQUE.....	103
FIGURE N° III-27 : SIMULATION OPTIQUE D'UNE ARCHITECTURE TANDEM HBG1:PC ₆₁ BM AVEC LE LBG1:PC ₇₁ BM (A) ET LBG2:PC ₇₁ BM (B)	104
TABLEAU N° III-16 : PERFORMANCES MAXIMALES THEORIQUEMENT ATTEIGNABLES POUR LES ARCHITECTURES TANDEM A BASE DE HBG2	104
FIGURE N° III-28 : SIMULATION OPTIQUE D'UNE ARCHITECTURE TANDEM HBG2:IC ₆₀ BA AVEC LE LBG1:PC ₇₁ BM (A) ET LBG2:PC ₇₁ BM (B)	105
TABLEAU N° III-17 : PERFORMANCES MAXIMALES THEORIQUEMENT ATTEIGNABLES POUR LES ARCHITECTURES TANDEM A BASE DE HBG2	105
FIGURE N° III-29 : COHERENCE ENTRE LES COURANTS OBTENUS EXPERIMENTALEMENT ET PAR LE CALCUL DE SIMULATION SUR DES CELLULES TANDEM HBG1:PC ₆₁ BM/LBG2:PC ₇₁ BM A DIFFERENTES EPAISSEURS DE LBG2:PC ₇₁ BM	106
FIGURE N° III-30 : SIMULATION OPTIQUE (A GAUCHE) ET COURBES J(V) DE CELLULE TANDEM HBG1/LBG1 ET DES CELLULES SIMPLES.....	107
TABLEAU N° III-18 : CARACTERISTIQUES DE CELLULES TANDEM HBG1 :PC61BM/LBG1 :PC71BM ET LES CELLULES SIMPLES.	107
FIGURE N° III-31 : SIMULATION OPTIQUE (A GAUCHE) ET COURBES J(V) DE CELLULE TANDEM HBG1/LBG2 ET DES CELLULES SIMPLES CORRESPONDANTES	108
TABLEAU N° III-19 : CARACTERISTIQUES DE CELLULES TANDEM HBG1 :PC ₆₁ BM/LBG2:PC ₇₁ BM ET LES CELLULES SIMPLES CORRESPONDANTES.	108
FIGURE N° III-32 : SIMULATION OPTIQUE (A GAUCHE) ET COURBES J(V) DE CELLULE TANDEM HBG2/LBG1 ET DES CELLULES SIMPLES CORRESPONDANTES	109
TABLEAU N° III-20 : CARACTERISTIQUES DE CELLULES TANDEM HBG2:IC ₆₀ BA/LBG1:PC71BM ET LES CELLULES SIMPLES CORRESPONDANTES.	109
FIGURE N° III-33 : SIMULATION OPTIQUE (A GAUCHE) ET COURBES J(V) DE CELLULE TANDEM HBG2/LBG2 ET DES CELLULES SIMPLES CORRESPONDANTES	110
TABLEAU N° III-21 : CARACTERISTIQUES DE CELLULES TANDEM HBG2:IC ₆₀ BA/LBG2:PC ₇₁ BM ET LES CELLULES SIMPLES CORRESPONDANTES.....	110
TABLEAU N° III-22 : RECAPITULATIF DES PARAMETRES CARACTERISTIQUES DES DIFFERENTES CELLULES TANDEM ETUDIEES	111
FIGURE N° IV-1 : EVOLUTION DES PERFORMANCES DES DEUX SOUS-CELLULES SOUS ILLUMINATION CONTINUE AM1.5G 1000 W/m ² , TEMPERATURE AMBIANTE ET ATMOSPHERE INERTE	116
FIGURE N° IV-2 : EVOLUTION RELATIVE DES PERFORMANCES DES DIFFERENTES CELLULES SIMPLES	116
FIGURE N° IV-3 : EVOLUTION DU TRAVAIL DE SORTIE DES MATERIAUX D'INTERFACES SOUS ILLUMINATION CONTINUE AM1.5G 1000 W/m ²	117
FIGURE N° IV-4 : SPECTRES D'ABSORPTIONS DES MATERIAUX ZNO A ET B MIS A VIEILLIR	119
FIGURE N° IV-5 : SPECTRES D'ABSORPTION DE L'HTL SANS RECUIT (A), AVEC UN RECUIT DE 2 MIN A 120°C (B) ET UN RECUIT DE 30 MIN A 150°C (C) SOUS ATMOSPHERE INERTE	119
FIGURE N° IV-6 : EVOLUTION DU SPECTRE D'ABSORPTION DES DEUX TYPES DE COUCHE DE RECOMBINAISON UTILISEES.....	120
FIGURE N° IV-7 : MESURES J(V) SOUS ILLUMINATION AM1.5G 1000 W/m ² (A GAUCHE) ET EVOLUTION DU PCE (A DROITE) DE CELLULES SIMPLES HBG1:PC ₆₁ BM	121
TABLEAU N° IV-1 : RECAPITULATIF DES PARAMETRES CARACTERISTIQUES DES CELLULES SIMPLES HBG1:PC ₆₁ BM DANS LE TEMPS.....	122
FIGURE N° IV-8 : MESURES EQE (A GAUCHE) ET COMPARATIF DE L'EVOLUTION DES COURANT GENERES MESURES PAR EQE ET PAR MESURES J(V) (A DROITE) D'UNE CELLULE SIMPLE HBG1:PC ₆₁ BM	123
FIGURE N° IV-9 : ARCHITECTURES ETUDIEES POUR LE SUIVI DU SPECTRE D'ABSORPTION DE LA COUCHE ACTIVE HBG1:PC ₆₁ BM	123
FIGURE N° IV-10 : SPECTRES UV-VISIBLE DU HBG1:PC ₆₁ BM DANS LES DIFFERENTES CONFIGURATIONS DEFINIES EN FIGURE N° IV-9 A DIFFERENTS TEMPS DE VIEILLISSEMENT.	124
FIGURE N° IV-11 : EVOLUTIONS DU SPECTRE D'ABSORPTION D'UN FILM DE PDTSTzTz:PC ₆₁ BM (A), D'UN FILM DE PC ₆₁ BM SEUL (B) ET D'UN FILM DE BIS-PC ₆₁ BM (C) [90].....	IV.125
FIGURE N° IV-12 : STRUCTURE CHIMIQUE DU PC ₆₁ BM (A GAUCHE) ET DU BIS-PC ₆₁ BM (A DROITE).	IV.125

TABLEAU N° IV-2 : CARACTERISTIQUES DES CELLULES MESUREES PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE	IV.126
FIGURE N° IV-13 : MESURES D'IMPEDANCE DE CELLULES SIMPLES HBG1:PC ₆₁ BM AUX DIFFERENTS TEMPS DE VIEILLISSEMENT.....	IV.127
FIGURE N° IV-14: EVOLUTION DE L'IMPEDANCE TOTALE DE CELLULES SIMPLES HBG1:PC ₆₁ BM DANS LE TEMPS.....	IV.128
TABLEAU N° IV-3 : PARAMETRES ELECTRIQUES DES CELLULES SIMPLES HBG1:PC ₆₁ BM PAR LECTURE DIRECTE DES MESURES D'IMPEDANCE.....	IV.128
TABLEAU N° IV-4 : VALEURS ELECTRONIQUES DES CELLULES SIMPLES HBG1:PC ₆₁ BM DANS LE TEMPS OBTENUS PAR MODELISATION	IV.129
FIGURE N° IV-15: MESURES J(V) SOUS ILLUMINATION AM1.5G 1000 W/M ² (A GAUCHE) ET EVOLUTION DU PCE (A DROITE) DE CELLULES SIMPLES HBG2 :IC ₆₀ BA.....	IV.131
TABLEAU N° IV-5 :RECAPITULATIF DES PARAMETRES CARACTERISTIQUES DES CELLULES SIMPLES HBG2:IC ₆₀ BA DANS LE TEMPS.....	IV.131
FIGURE N° IV-16 : MESURES EQE (A GAUCHE) ET COMPARATIF DE L'EVOLUTION DES COURANT GENERES MESURES PAR EQE ET PAR MESURES J(V) (A DROITE) D'UNE CELLULE SIMPLE HBG2:IC ₆₀ BA	IV.132
FIGURE N° IV-17: SPECTRE UV-VISIBLE DE LA COUCHE ACTIVE HBG2:IC ₆₀ BA A DIFFERENTS TEMPS DE VIEILLISSEMENT	IV.132
TABLEAU N° IV-6 : CARACTERISTIQUES DES CELLULES SIMPLES HBG2:IC ₆₀ BA MESUREES PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE	IV.133
FIGURE N° IV-18 : MESURES D'IMPEDANCE DE CELLULES SIMPLES HBG2:IC ₆₀ BA AUX DIFFERENTS TEMPS DE VIEILLISSEMENT	IV.134
FIGURE N° IV-19 : EVOLUTION DE L'IMPEDANCE TOTALE DE CELLULES SIMPLES HBG2:IC ₆₀ BA DANS LE TEMPS	IV.135
TABLEAU N° IV-7 : PARAMETRES ELECTRIQUES DES CELLULES SIMPLES HBG2:IC ₆₀ BA PAR LECTURE DIRECTE DES MESURES D'IMPEDANCE.....	IV.135
TABLEAU N° IV-8: VALEURS ELECTRONIQUES DES CELLULES SIMPLES HBG2:IC ₆₀ BA DANS LE TEMPS OBTENUS PAR MODELISATION.....	IV.136
FIGURE N° IV-20 : MESURES J(V) SOUS ILLUMINATION AM1.5G 1000 W/M ² (A GAUCHE) ET EVOLUTION DU PCE (A DROITE) DE CELLULES SIMPLES LBG1:PC ₇₁ BM.....	IV.137
TABLEAU N° IV-9 : RECAPITULATIF DES PARAMETRES CARACTERISTIQUES DES CELLULES SIMPLES LBG1:PC ₇₁ BM DANS LE TEMPS.....	IV.138
FIGURE N° IV-21 : COURBES COURANT-TENSION D'UNE CELLULE SIMPLE LBG1:PC ₇₁ BM A 0H ET 100H DE VIEILLISSEMENT.....	IV.138
FIGURE N° IV-22 : MESURES EQE (A GAUCHE) ET COMPARATIF DE L'EVOLUTION DES COURANT GENERES MESURES PAR EQE ET PAR MESURES J(V) (A DROITE) D'UNE CELLULE SIMPLE LBG1:PC ₇₁ BM.....	IV.139
FIGURE N° IV-23: SPECTRE UV-VISIBLE DE LA COUCHE ACTIVE LBG1:PC ₇₁ BM A DIFFERENTS TEMPS DE VIEILLISSEMENT.....	IV.140
FIGURE N° IV-24 : SCHEMA D'UNE ARCHITECTURE COMPLETE D'UN DISPOSITIF ORGANIQUE SOLAIRE A SIMPLE JONCTION	IV.140
FIGURE N° IV-25 : EVOLUTION DES PERFORMANCES D'UNE CELLULE SIMPLE LBG1:PC ₇₁ BM EN VIEILLISSEMENT DIRECT ET DIFFERE.....	IV.141
TABLEAU N° IV-10 : RECAPITULATIF DES PARAMETRES CARACTERISTIQUES DES CELLULES SIMPLES LBG1:PC ₇₁ BM VIEILLIS CLASSIQUEMENT OU EN DIFFERE.....	IV.141
FIGURE N° IV-26 : VIEILLISSEMENT D'UNE CELLULE SIMPLE LBG1:PC ₇₁ BM A TRAVERS DES FILTRES DE HBG1:PC ₆₁ BM OU HBG2:IC ₆₀ BA. ..	IV.142
TABLEAU N° IV-11 : RECAPITULATIF DES PARAMETRES CARACTERISTIQUES DES CELLULES SIMPLES LBG1:PC ₇₁ BM SANS FILTRE ET AVEC UN FILTRE DE HBG1:PC ₆₁ BM OU HBG2:IC ₆₀ BA.....	IV.142
FIGURE N° IV-27 : SPECTRES D'ABSORPTION DES COUCHES ACTIVES SELECTIONNEES.....	IV.143
FIGURE N° IV-28 : VIEILLISSEMENT DE CELLULES SIMPLES LBG1:PC ₇₁ BM ET LBG1:PC ₆₁ BM	IV.144
TABLEAU N° IV-12 : RECAPITULATIF DES PARAMETRES CARACTERISTIQUES DES CELLULES SIMPLES LBG1:PC ₇₁ BM ET LBG1:PC ₆₁ BM	IV.144
FIGURE N° IV-29 : EVOLUTION DES PERFORMANCES DES DEUX SOUS-CELLULES SOUS ILLUMINATION CONTINUE AM1.5G 1000 W/M ² , TEMPERATURE AMBIANTE ET ATMOSPHERE INERTE.....	IV.146
FIGURE N° IV-30 : MESURES J(V) SOUS ILLUMINATION AM1.5G 1000 W/M ² (A GAUCHE) ET EVOLUTION DU PCE (A DROITE) DE CELLULES TANDEM HBG1:PC ₆₁ BM/LBG1:PC ₇₁ BM	IV.147
TABLEAU N° IV-13 : RECAPITULATIF DES PARAMETRES CARACTERISTIQUES DES CELLULES TANDEM HBG1:PC ₆₁ BM/LBG1:PC ₇₁ BM DANS LE TEMPS	IV.147
TABLEAU N° IV-14 : EVOLUTION DES V _{CO} DES CELLULES SIMPLES ET CELLULES TANDEM CALCULEES ET MESUREES	IV.148
FIGURE N° IV-31 : EQE DES SOUS-CELLULES HBG1:PC ₆₁ BM ET LBG1:PC ₇₁ BM DE LA CELLULE TANDEM CORRESPONDANTE	IV.148
FIGURE N° IV-32 : DENSITES DE COURANT DE COURT-CIRCUIT CALCULES A L'AIDE DES EQE EN COMPARAISON AU JCC DE LA CELLULE TANDEM OBTENU PAR MESURE J(V).....	IV.149
FIGURE N° IV-33 : EQE D'UNE CELLULE TANDEM HBG1:PC ₆₁ BM/LBG1:PC ₇₁ BM A 100H AVEC ET SANS TECHNIQUE DE SATURATION D'UNE SOUS-CELLULE	IV.150
FIGURE N° IV-34 : MESURES D'IMPEDANCE DE CELLULES TANDEM HBG1:PC ₆₁ BM/LBG1:PC ₇₁ BM AUX DIFFERENTS TEMPS DE VIEILLISSEMENT	IV.151
TABLEAU N° IV-15 : EVOLUTION DES PARAMETRES ELECTRIQUES EXTRAITS PAR LECTURE DIRECTE DES MESURES D'IMPEDANCE D'UNE CELLULE TANDEM HBG1:PC ₆₁ BM/LBG1:PC ₇₁ BM	IV.152
FIGURE N° IV-35 : COURBE 1/C ² DES CELLULES TANDEM HBG1:PC ₆₁ BM/LBG1:PC ₇₁ BM A DIFFERENTS TEMPS DE VIEILLISSEMENT.....	IV.152
FIGURE N° IV-36 : REPRESENTATION SIMPLIFIEE D'UNE CELLULE SOLAIRE ORGANIQUE TANDEM	IV.153
FIGURE N° IV-37 : EVOLUTION DE LA MOBILITE D'UNE CELLULE TANDEM HBG1:PC ₆₁ BM/LBG1:PC ₇₁ BM EN FONCTION DE LA TENSION A 0H ET 250H DE VIEILLISSEMENT	IV.154
FIGURE N° IV-38 : EVOLUTION DE LA POSITION DES PI1 ET PI2 SUR LA MOBILITE EN FONCTION DU TEMPS DE VIEILLISSEMENT	IV.154
FIGURE N° IV-39 : EVOLUTION DU TEMPS DE RECOMBINAISON D'UNE CELLULE TANDEM HBG1:PC ₆₁ BM/LBG1:PC ₇₁ BM EN FONCTION DE LA TENSION A 0H ET 250H DE VIEILLISSEMENT	IV.155
FIGURE N° IV-40 : : EVOLUTION DU PRODUIT $\mu_n T_{REC}$ D'UNE CELLULE TANDEM HBG1:PC ₆₁ BM/LBG1:PC ₇₁ BM EN FONCTION DE LA TENSION A 0H ET 250H DE VIEILLISSEMENT	IV.155
FIGURE N° IV-41 : MESURES J(V) SOUS ILLUMINATION AM1.5G 1000 W/M ² (A GAUCHE) ET EVOLUTION DU PCE (A DROITE) DE CELLULES TANDEM HBG2:IC ₆₀ BA/LBG1:PC ₇₁ BM.....	IV.156
TABLEAU N° IV-16 : RECAPITULATIF DES PARAMETRES CARACTERISTIQUES DES CELLULES TANDEM HBG2:IC ₆₀ BA/LBG1:PC ₇₁ BM DANS LE TEMPS	IV.157
FIGURE N° IV-42 : SPECTRES D'EQE DES DEUX SOUS-CELLULES DE LA CELLULE TANDEM HBG2:IC ₆₀ BA ET LBG1:PC ₇₁ BM	IV.157

FIGURE N° IV-43 : MESURES D'IMPEDANCE DE CELLULES TANDEM HBG2:IC60BA/LBG1:PC71BM AUX DIFFERENTS TEMPS DE VIEILLISSEMENT	IV.158
TABEAU N° IV-17 : EVOLUTION DES PARAMETRES ELECTRIQUES EXTRAITS PAR LECTURE DIRECTE DES MESURES D'IMPEDANCE D'UNE CELLULE TANDEM HBG2:IC60BA/LBG1:PC71BM	IV.159
FIGURE N° IV-44 : COURBE $1/C2$ DES CELLULES TANDEM HBG1:PC61BM/LBG1:PC71BM A DIFFERENTS TEMPS DE VIEILLISSEMENT	IV.159
FIGURE N° IV-45 : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN IMPURETES Na EN FONCTION DE LA TENSION ET DU VIEILLISSEMENT	IV.160
FIGURE N° IV-46 : EVOLUTION DE LA MOBILITE D'UNE CELLULE TANDEM HBG2:IC60BA/LBG1:PC71BM EN FONCTION DE LA TENSION A 0H ET 250H DE VIEILLISSEMENT	IV.160
FIGURE N° IV-47 : EVOLUTION DU TEMPS DE RECOMBINAISON D'UNE CELLULE TANDEM HBG2 :IC ₆₀ BA/LBG1:PC ₇₁ BM EN FONCTION DE LA TENSION A 0H ET 250H DE VIEILLISSEMENT	IV.161
FIGURE N° IV-48 : EVOLUTION DU PRODUIT $\mu_n T_{REC}$ D'UNE CELLULE TANDEM HBG2:IC ₆₀ BA/LBG1:PC ₇₁ BM EN FONCTION DE LA TENSION A 0H ET 250H DE VIEILLISSEMENT	IV.161
FIGURE N° IV-49 : EVOLUTION DES PERFORMANCES DES DEUX SOUS-CELLULES SOUS ILLUMINATION CONTINUE AM1.5G 1000 W/m ² , TEMPERATURE AMBIANTE ET ATMOSPHERE INERTE	IV.162
FIGURE N° IV-50 : EQE DE LA SOUS-CELLULE LBG1:PC71BM DANS UNE ARCHITECTURE TANDEM EN COMBINAISON AVEC LA SOUS-CELLULE HBG1:PC61BM ou HBG2:IC60BA	IV.163
FIGURE N° 0-1 : MOBILITE μ_n EN FONCTION DE LA TENSION DE LA CELLULE TANDEM HBG1:PC61BM/LBG1:PC71BM APRES 24H DE VIEILLISSEMENT	IV.169
FIGURE N° 0-2 : TEMPS DE RECOMBINAISON T_{REC} EN FONCTION DE LA TENSION DE LA CELLULE TANDEM HBG1:PC61BM/LBG1:PC71BM APRES 24H DE VIEILLISSEMENT	IV.169
FIGURE N° 0-3 : PRODUIT $\mu_n T_{REC}$ EN FONCTION DE LA TENSION DE LA CELLULE TANDEM HBG1:PC61BM/LBG1:PC71BM APRES 24H DE VIEILLISSEMENT	IV.169
FIGURE N° 0-4 : MOBILITE μ_n EN FONCTION DE LA TENSION DE LA CELLULE TANDEM HBG1:PC61BM/LBG1:PC71BM APRES 50H DE VIEILLISSEMENT	IV.170
FIGURE N° 0-5 : TEMPS DE RECOMBINAISON T_{REC} EN FONCTION DE LA TENSION DE LA CELLULE TANDEM HBG1:PC61BM/LBG1:PC71BM APRES 50H DE VIEILLISSEMENT	IV.170
FIGURE N° 0-6 : PRODUIT $\mu_n T_{REC}$ EN FONCTION DE LA TENSION DE LA CELLULE TANDEM HBG1:PC61BM/LBG1:PC71BM APRES 50H DE VIEILLISSEMENT	IV.170
FIGURE N° 0-7 : MOBILITE μ_n EN FONCTION DE LA TENSION DE LA CELLULE TANDEM HBG2:IC ₆₀ BA/LBG1:PC71BM APRES 24H DE VIEILLISSEMENT	IV.171
FIGURE N° 0-8 : TEMPS DE RECOMBINAISON T_{REC} EN FONCTION DE LA TENSION DE LA CELLULE TANDEM HBG2:IC60BA/LBG1:PC71BM APRES 24H DE VIEILLISSEMENT	IV.171
FIGURE N° 0-9 : PRODUIT $\mu_n T_{REC}$ EN FONCTION DE LA TENSION DE LA CELLULE TANDEM HBG2:IC60BA/LBG1:PC71BM APRES 24H DE VIEILLISSEMENT	IV.171
FIGURE N° 0-10 : MOBILITE μ_n EN FONCTION DE LA TENSION DE LA CELLULE TANDEM HBG2:IC60BA/LBG1:PC71BM APRES 100H DE VIEILLISSEMENT	IV.172
FIGURE N° 0-11 : TEMPS DE RECOMBINAISON T_{REC} EN FONCTION DE LA TENSION DE LA CELLULE TANDEM HBG2:IC60BA/LBG1:PC71BM APRES 100H DE VIEILLISSEMENT	IV.172
FIGURE N° 0-12 : PRODUIT $\mu_n T_{REC}$ EN FONCTION DE LA TENSION DE LA CELLULE TANDEM HBG2:IC60BA/LBG1:PC71BM APRES 100H DE VIEILLISSEMENT	IV.172

Références bibliographiques

- [1] *Convention-cadre sur les changements climatiques*. 2015.
- [2] N. Tanaka and others, "Technology roadmap: Electric and plug-in hybrid electric vehicles," *Int. Energy Agency Tech Rep*, 2011.
- [3] *Transition énergétique pour la croissance verte*, vol. 2015–992. 2015, p. 14263.
- [4] A. E. Becquerel, "Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumière solaire au moyen des courants électriques," 1839.
- [5] A. Einstein, "Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt," *Ann. Phys.*, vol. 322, no. 6, pp. 132–148, 1905.
- [6] D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson, "A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power," *J. Appl. Phys.*, vol. 25, no. 5, p. 676, 1954.
- [7] F. Dimroth *et al.*, "Wafer bonded four-junction GaInP/GaAs//GaInAsP/GaInAs concentrator solar cells with 44.7% efficiency: Wafer bonded four-junction concentrator solar cells with 44.7% efficiency," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 22, no. 3, pp. 277–282, Mar. 2014.
- [8] C. K. Chiang *et al.*, "Electrical conductivity in doped polyacetylene," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 39, no. 17, p. 1098, 1977.
- [9] A. K. Ghosh and T. Feng, "Merocyanine organic solar cells," *J. Appl. Phys.*, vol. 49, no. 12, p. 5982, 1978.
- [10] C. W. Tang, "Two-layer organic photovoltaic cell," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, no. 2, p. 183, 1986.
- [11] G. Conibeer, "Third-generation photovoltaics," *Mater. Today*, vol. 10, no. 11, pp. 42–50, 2007.
- [12] B. O'Regan and M. Grätzel, "A low-cost, high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films," *Nature*, vol. 353, pp. 737–740, 24 1991.
- [13] S. Mathew *et al.*, "Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers," *Nat. Chem.*, vol. 6, no. 3, pp. 242–247, Feb. 2014.
- [14] T. W. Hamann, "The end of iodide? Cobalt complex redox shuttles in DSSCs," *Dalton Trans.*, vol. 41, no. 11, p. 3111, 2012.
- [15] G. Boschloo and A. Hagfeldt, "Characteristics of the Iodide/Triiodide Redox Mediator in Dye-Sensitized Solar Cells," *Acc. Chem. Res.*, vol. 42, no. 11, pp. 1819–1826, Nov. 2009.
- [16] Z.-Z. Sun, K.-M. Zheng, Q.-S. Li, and Z.-S. Li, "Rational design of Co-based redox mediators for dye-sensitized solar cells by density functional theory," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 60, p. 31544, Jul. 2014.
- [17] N. Heo, Y. Jun, and J. H. Park, "Dye molecules in electrolytes: new approach for suppression of dye-desorption in dye-sensitized solar cells," *Sci. Rep.*, vol. 3, Apr. 2013.
- [18] L. Etgar *et al.*, "Enhancing the open circuit voltage of dye sensitized solar cells by surface engineering of silica particles in a gel electrolyte," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 35, p. 10142, 2013.
- [19] C.-Y. Hsu, Y.-C. Chen, R. Y.-Y. Lin, K.-C. Ho, and J. T. Lin, "Solid-state dye-sensitized solar cells based on spirofluorene (spiro-OMeTAD) and arylamines as hole transporting materials," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 41, p. 14099, 2012.
- [20] M. A. Green, A. Ho-Baillie, and H. J. Snaith, "The emergence of perovskite solar cells," *Nat. Photonics*, vol. 8, no. 7, pp. 506–514, Jun. 2014.
- [21] S. D. Stranks *et al.*, "Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber," *Science*, vol. 342, no. 6156, pp. 341–344, 2013.
- [22] J. Berry *et al.*, "Hybrid Organic-Inorganic Perovskites (HOIPs): Opportunities and Challenges," *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 35, pp. 5102–5112, Sep. 2015.
- [23] J. M. Ball *et al.*, "Optical properties and limiting photocurrent of thin-film perovskite solar cells," *Energy Env. Sci*, vol. 8, no. 2, pp. 602–609, 2015.
- [24] Q. Lin, A. Armin, P. L. Burn, and P. Meredith, "Filterless narrowband visible photodetectors," *Nat. Photonics*, vol. 9, no. 10, pp. 687–694, Sep. 2015.
- [25] NREL, "Best research-cell efficiencies," Mar. 2017.

- [26] H. Wei *et al.*, "Enhanced charge collection with ultrathin AlO_x electron blocking layer for hole-transporting material-free perovskite solar cell," *Phys Chem Chem Phys*, vol. 17, no. 7, pp. 4937–4944, 2015.
- [27] J. Shi *et al.*, "Hole-conductor-free perovskite organic lead iodide heterojunction thin-film solar cells: High efficiency and junction property," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 6, p. 063901, 2014.
- [28] L. Etgar *et al.*, "Mesoscopic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ Heterojunction Solar Cells," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 42, pp. 17396–17399, Oct. 2012.
- [29] C. Tao *et al.*, "17.6% stabilized efficiency in low-temperature processed planar perovskite solar cells," *Energy Env. Sci*, vol. 8, no. 8, pp. 2365–2370, 2015.
- [30] W. Ke *et al.*, "Efficient hole-blocking layer-free planar halide perovskite thin-film solar cells," *Nat. Commun.*, vol. 6, p. 6700, Mar. 2015.
- [31] D. Liu, J. Yang, and T. L. Kelly, "Compact Layer Free Perovskite Solar Cells with 13.5% Efficiency," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 49, pp. 17116–17122, Dec. 2014.
- [32] "Solaronix Achieves Major Breakthrough Toward Perovskite Solar Cell Industrialization – Solaronix." [Online]. Available: <https://www.solaronix.com/news/solaronix-achieves-major-breakthrough-toward-perovskite-solar-cell-industrialization/>. [Accessed: 21-Sep-2016].
- [33] J. Zhou *et al.*, "Small Molecules Based on Benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene Unit for High-Performance Solution-Processed Organic Solar Cells," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 39, pp. 16345–16351, Oct. 2012.
- [34] V. Gupta, A. K. K. Kyaw, D. H. Wang, S. Chand, G. C. Bazan, and A. J. Heeger, "Barium: An Efficient Cathode Layer for Bulk-heterojunction Solar Cells," *Sci. Rep.*, vol. 3, Jun. 2013.
- [35] T. S. van der Poll, J. A. Love, T.-Q. Nguyen, and G. C. Bazan, "Non-Basic High-Performance Molecules for Solution-Processed Organic Solar Cells," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 27, pp. 3646–3649, Jul. 2012.
- [36] C. Duan, F. Huang, and Y. Cao, "Recent development of push–pull conjugated polymers for bulk-heterojunction photovoltaics: rational design and fine tailoring of molecular structures," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 21, p. 10416, 2012.
- [37] G. H. Wannier, "The structure of electronic excitation levels in insulating crystals," *Phys. Rev.*, vol. 52, no. 3, p. 191, 1937.
- [38] N. S. Sariciftci and A. J. Heeger, *Conjugated polymer-acceptor heterojunctions; diodes, photodiodes, and photovoltaic cells*. Patents, 1995.
- [39] M. T. Dang *et al.*, "Polymeric solar cells based on P3HT:PCBM: Role of the casting solvent," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 12, pp. 3408–3418, Dec. 2011.
- [40] M. T. Dang, L. Hirsch, G. Wantz, and J. D. Wuest, "Controlling the Morphology and Performance of Bulk Heterojunctions in Solar Cells. Lessons Learned from the Benchmark Poly(3-hexylthiophene):[6,6]-Phenyl-C₆₁-butyric Acid Methyl Ester System," *Chem. Rev.*, vol. 113, no. 5, pp. 3734–3765, May 2013.
- [41] S.-H. Lin, S. Lan, J.-Y. Sun, and C.-F. Lin, "Influence of mixed solvent on the morphology of the P3HT:Indene-C60 bisadduct (ICBA) blend film and the performance of inverted polymer solar cells," *Org. Electron.*, vol. 14, no. 1, pp. 26–31, Jan. 2013.
- [42] S. J. Lou, J. M. Szarko, T. Xu, L. Yu, T. J. Marks, and L. X. Chen, "Effects of Additives on the Morphology of Solution Phase Aggregates Formed by Active Layer Components of High-Efficiency Organic Solar Cells," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 51, pp. 20661–20663, Dec. 2011.
- [43] B. Lim, J. Jo, S.-I. Na, J. Kim, S.-S. Kim, and D.-Y. Kim, "A morphology controller for high-efficiency bulk-heterojunction polymer solar cells," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 48, p. 10919, 2010.
- [44] V. Djara and J. C. Bernède, "Effect of the interface morphology on the fill factor of plastic solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 493, no. 1–2, pp. 273–277, Dec. 2005.
- [45] R. Mauer, I. A. Howard, and F. Laquai, "Effect of Nongeminate Recombination on Fill Factor in Polythiophene/Methanofullerene Organic Solar Cells," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, no. 24, pp. 3500–3505, Dec. 2010.

- [46] B. Qi and J. Wang, "Fill factor in organic solar cells," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 23, p. 8972, 2013.
- [47] D. Gupta, S. Mukhopadhyay, and K. S. Narayan, "Fill factor in organic solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 8, pp. 1309–1313, Aug. 2010.
- [48] W. Tress, A. Merten, M. Furno, M. Hein, K. Leo, and M. Riede, "Correlation of Absorption Profile and Fill Factor in Organic Solar Cells: The Role of Mobility Imbalance," *Adv. Energy Mater.*, vol. 3, no. 5, pp. 631–638, May 2013.
- [49] L. Wu, H. Zang, Y.-C. Hsiao, X. Zhang, and B. Hu, "Origin of the fill factor loss in bulk-heterojunction organic solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 15, p. 153903, Apr. 2014.
- [50] W. Shockley and H. J. Queisser, "Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells," *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 3, p. 510, 1961.
- [51] M. C. Scharber *et al.*, "Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency," *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 6, pp. 789–794, Mar. 2006.
- [52] A. De Vos, "Detailed balance limit of the efficiency of tandem solar cells," *J. Appl. Phys.*, vol. 13, pp. 839–46, 1980.
- [53] T. Ameri, G. Dennler, C. Lungenschmied, and C. J. Brabec, "Organic tandem solar cells: A review," *Energy Environ. Sci.*, vol. 2, no. 4, p. 347, 2009.
- [54] Heliateg, "13,2% efficiency - triple junction," www.heliateg.com, 2014. .
- [55] S. Esiner, H. van Eersel, M. M. Wienk, and R. A. J. Janssen, "Triple Junction Polymer Solar Cells for Photoelectrochemical Water Splitting," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 21, pp. 2932–2936, Jun. 2013.
- [56] C.-C. Chen *et al.*, "An Efficient Triple-Junction Polymer Solar Cell Having a Power Conversion Efficiency Exceeding 11%," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 32, pp. 5670–5677, Aug. 2014.
- [57] Y. Gao *et al.*, "Homo-Tandem Polymer Solar Cells with $V_{oc} > 1.8$ V for Efficient PV-Driven Water Splitting," *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 17, pp. 3366–3373, May 2016.
- [58] A. Hadipour, B. de Boer, and P. W. M. Blom, "Device operation of organic tandem solar cells," *Org. Electron.*, vol. 9, no. 5, pp. 617–624, Oct. 2008.
- [59] M. Hiramoto, M. Suezaki, and M. Yokoyama, "Effect of Thin Gold Interstitial-layer on the Photovoltaic Properties of Tandem Organic Solar Cell," *Chem Lett*, vol. 19, pp. 327–330, 1990.
- [60] C. E. Small *et al.*, "High-efficiency inverted dithienogermole–thienopyrrolo-dione-based polymer solar cells," *Nat. Photonics*, vol. 6, no. 2, pp. 115–120, Dec. 2011.
- [61] B. P. Rand, P. Peumans, and S. R. Forrest, "Long-range absorption enhancement in organic tandem thin-film solar cells containing silver nanoclusters," *J. Appl. Phys.*, vol. 96, no. 12, p. 7519, 2004.
- [62] A. Yakimov and S. R. Forrest, "High photovoltage multiple-heterojunction organic solar cells incorporating interfacial metallic nanoclusters," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 9, p. 1667, 2002.
- [63] J. Xue, S. Uchida, B. P. Rand, and S. R. Forrest, "Asymmetric tandem organic photovoltaic cells with hybrid planar-mixed molecular heterojunctions," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 23, p. 5757, 2004.
- [64] H. Zhou *et al.*, "Polymer Homo-Tandem Solar Cells with Best Efficiency of 11.3%," *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 10, pp. 1767–1773, Mar. 2015.
- [65] H. Kang *et al.*, "Simplified Tandem Polymer Solar Cells with an Ideal Self-Organized Recombination Layer," *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 8, pp. 1408–1413, Feb. 2015.
- [66] G. Dennler, H.-J. Prall, R. Koeppel, M. Egginger, R. Autengruber, and N. S. Sariciftci, "Enhanced spectral coverage in tandem organic solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 7, p. 073502, 2006.
- [67] A. Colmann, J. Junge, C. Kayser, and U. Lemmer, "Organic tandem solar cells comprising polymer and small-molecule subcells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 20, p. 203506, 2006.
- [68] A. Hadipour *et al.*, "Solution-Processed Organic Tandem Solar Cells," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 16, no. 14, pp. 1897–1903, Sep. 2006.

- [69] A. G. F. Janssen, T. Riedl, S. Hamwi, H.-H. Johannes, and W. Kowalsky, "Highly efficient organic tandem solar cells using an improved connecting architecture," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 7, p. 073519, 2007.
- [70] J. Gilot, M. M. Wienk, and R. A. J. Janssen, "Double and triple junction polymer solar cells processed from solution," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 14, p. 143512, 2007.
- [71] J. Y. Kim *et al.*, "Efficient Tandem Polymer Solar Cells Fabricated by All-Solution Processing," *Science*, vol. 317, no. 5835, pp. 222–225, Jul. 2007.
- [72] Y. Liang *et al.*, "For the Bright Future-Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells with Power Conversion Efficiency of 7.4%," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 20, pp. E135–E138, May 2010.
- [73] Z. He, C. Zhong, S. Su, M. Xu, H. Wu, and Y. Cao, "Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure," *Nat. Photonics*, vol. 6, no. 9, pp. 593–597, Aug. 2012.
- [74] B. A. Collins, Z. Li, J. R. Tumbleston, E. Gann, C. R. McNeill, and H. Ade, "Absolute Measurement of Domain Composition and Nanoscale Size Distribution Explains Performance in PTB7:PC₇₁ BM Solar Cells," *Adv. Energy Mater.*, vol. 3, no. 1, pp. 65–74, Jan. 2013.
- [75] F. Liu *et al.*, "Understanding the Morphology of PTB7:PCBM Blends in Organic Photovoltaics," *Adv. Energy Mater.*, p. n/a-n/a, Oct. 2013.
- [76] NREL, [Online]. Available: <http://www.nrel.gov/ncpv/>.
- [77] L. Dou *et al.*, "Tandem polymer solar cells featuring a spectrally matched low-bandgap polymer," *Nat. Photonics*, vol. 6, no. 3, pp. 180–185, Feb. 2012.
- [78] J. Yang *et al.*, "A Robust Inter-Connecting Layer for Achieving High Performance Tandem Polymer Solar Cells," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 30, pp. 3465–3470, Aug. 2011.
- [79] V. S. Gevaerts, A. Furlan, M. M. Wienk, M. Turbiez, and R. A. J. Janssen, "Solution Processed Polymer Tandem Solar Cell Using Efficient Small and Wide bandgap Polymer:Fullerene Blends," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 16, pp. 2130–2134, Apr. 2012.
- [80] A. Donges, "The coherence length of black-body radiation," *European Journal of Physics*, p. 245, 1998.
- [81] H. Mashaal and J. M. Gordon, "Efficiency limits for the rectification of solar radiation," *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 19, p. 193509, 2013.
- [82] L. A. A. Pettersson, L. S. Roman, and O. Inganäs, "Modeling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 86, no. 1, p. 487, 1999.
- [83] S. G. Davison and M. Stęślicka, *Basic Theory of Surface States*. Clarendon Press, 1992.
- [84] J. S. C. Prentice, "Coherent, partially coherent and incoherent light absorption in thin-film multilayer structures," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 33, no. 24, p. 3139, 2000.
- [85] K. Norrman and F. C. Krebs, "Lifetimes of organic photovoltaics: Using TOF-SIMS and 18O2 isotopic labelling to characterise chemical degradation mechanisms," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 90, no. 2, pp. 213–227, Jan. 2006.
- [86] M. O. Reese *et al.*, "Photoinduced Degradation of Polymer and Polymer-Fullerene Active Layers: Experiment and Theory," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 20, no. 20, pp. 3476–3483, Oct. 2010.
- [87] A. Rivaton, S. Chambon, M. Manceau, J.-L. Gardette, N. Lemaître, and S. Guillerez, "Light-induced degradation of the active layer of polymer-based solar cells," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, no. 3, pp. 278–284, Mar. 2010.
- [88] M. Manceau, A. Rivaton, J.-L. Gardette, S. Guillerez, and N. Lemaître, "The mechanism of photo- and thermooxidation of poly(3-hexylthiophene) (P3HT) reconsidered," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 94, no. 6, pp. 898–907, Jun. 2009.
- [89] R. Grisorio, G. Allegretta, P. Mastrorilli, and G. P. Suranna, "On the Degradation Process Involving Polyfluorenes and the Factors Governing Their Spectral Stability," *Macromolecules*, vol. 44, no. 20, pp. 7977–7986, Oct. 2011.
- [90] G. Dennler, M. C. Scharber, and C. J. Brabec, "Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells," *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 13, pp. 1323–1338, Apr. 2009.
- [91] C. J. Schaffer *et al.*, "A Direct Evidence of Morphological Degradation on a Nanometer Scale in Polymer Solar Cells," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 46, pp. 6760–6764, Dec. 2013.

- [92] D. H. Wang, A. Pron, M. Leclerc, and A. J. Heeger, "Additive-Free Bulk-Heterojunction Solar Cells with Enhanced Power Conversion Efficiency, Comprising a Newly Designed Selenophene-Thienopyrrolodione Copolymer," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, no. 10, pp. 1297–1304, Mar. 2013.
- [93] A. Tournebize, A. Rivaton, H. Peisert, and T. Chassé, "The Crucial Role of Confined Residual Additives on the Photostability of P3HT:PCBM Active Layers," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 17, pp. 9142–9148, Apr. 2015.
- [94] A. Distler *et al.*, "The Effect of PCBM Dimerization on the Performance of Bulk Heterojunction Solar Cells," *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, no. 1, p. 1300693, Jan. 2014.
- [95] W. Kim, J. K. Kim, E. Kim, T. K. Ahn, D. H. Wang, and J. H. Park, "Conflicted Effects of a Solvent Additive on PTB7:PC₇₁ BM Bulk Heterojunction Solar Cells," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 11, pp. 5954–5961, Mar. 2015.
- [96] M. Helgesen, M. V. Madsen, B. Andreasen, T. Tromholt, J. W. Andreasen, and F. C. Krebs, "Thermally reactive Thiazolo[5,4-d]thiazole based copolymers for high photochemical stability in polymer solar cells," *Polym. Chem.*, vol. 2, no. 11, p. 2536, 2011.
- [97] M. Glatthaar *et al.*, "Efficiency limiting factors of organic bulk heterojunction solar cells identified by electrical impedance spectroscopy," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 91, no. 5, pp. 390–393, Mar. 2007.
- [98] K. Norrman, S. A. Gevorgyan, and F. C. Krebs, "Water-Induced Degradation of Polymer Solar Cells Studied by H₂¹⁸O Labeling," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 1, no. 1, pp. 102–112, Jan. 2009.
- [99] V. M. Drakonakis, A. Savva, M. Kokonou, and S. A. Choulis, "Investigating electrodes degradation in organic photovoltaics through reverse engineering under accelerated humidity lifetime conditions," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 130, pp. 544–550, Nov. 2014.
- [100] J. Lee *et al.*, "Long-Term Stable Recombination Layer for Tandem Polymer Solar Cells Using Self-Doped Conducting Polymers," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 9, pp. 6144–6151, Mar. 2016.
- [101] J. Adams *et al.*, "Air-processed organic tandem solar cells on glass: toward competitive operating lifetimes," *Energy Env. Sci*, vol. 8, no. 1, pp. 169–176, 2015.
- [102] P. B. Lechêne, "Conception, caractérisation et durée de vie de cellules photovoltaïques organiques tandems à base de PCDTBT," Université Grenoble Alpes, 2013.
- [103] B. Arredondo, B. Romero, G. Del Pozo, M. Sessler, C. Veit, and U. Würfel, "Impedance spectroscopy analysis of small molecule solution processed organic solar cell," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 128, pp. 351–356, Sep. 2014.
- [104] M. Vasilopoulou, E. Polydorou, A. M. Douvas, L. C. Palilis, S. Kennou, and P. Argitis, "Annealing-free highly crystalline solution-processed molecular metal oxides for efficient single-junction and tandem polymer solar cells," *Energy Env. Sci*, vol. 8, no. 8, pp. 2448–2463, 2015.
- [105] Z. Li *et al.*, "The Performance Enhancement of Polymer Solar Cells by Introducing Cadmium-Free Quantum Dots," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 47, pp. 26747–26752, Nov. 2015.
- [106] A. Kovalenko *et al.*, "Morphology versus Vertical Phase Segregation in Solvent Annealed Small Molecule Bulk Heterojunction Organic Solar Cells," *Int. J. Photoenergy*, vol. 2015, pp. 1–8, 2015.
- [107] X. Guo *et al.*, "High efficiency polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene)/indene-C70 bisadduct with solvent additive," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 7, p. 7943, 2012.
- [108] Y.-H. Lin *et al.*, "Comparative study of spectral and morphological properties of blends of P3HT with PCBM and ICBA," *Org. Electron.*, vol. 13, no. 11, pp. 2333–2341, Nov. 2012.
- [109] D. Bartesaghi, M. Turbiez, and L. J. A. Koster, "Charge transport and recombination in PDPP5T:[70]PCBM organic solar cells: The influence of morphology," *Org. Electron.*, vol. 15, no. 11, pp. 3191–3202, Nov. 2014.
- [110] A. Moujoud and S. H. Oh, "On the mechanism of conductivity enhancement and work function control in PEDOT:PSS film through UV-light treatment," *Physica status solidi (a)*, pp. 1704–1707, Jul-2010.
- [111] C.-T. Sah and B. B. Jie, "A history of electronic traps on silicon surfaces and interfaces," *NSTI-Nanotech*, 2007.

- [112] W. J. da Silva, F. K. Schneider, A. R. bin Mohd Yusoff, and J. Jang, "High performance polymer tandem solar cell," *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 18090, Dec. 2015.
- [113] G. E. Eperon and H. J. Snaith, "Perovskite-perovskite tandem photovoltaics with optimized bandgaps," *Science*, 20-Oct-2016.
- [114] K. Masuko et al., "Achievement of More Than 25% Conversion Efficiency With Crystalline Silicon Heterojunction Solar Cell," *IEEE Journal of Photovoltaics*, pp. 1433–1435, Nov-2014.
- [115] C. Zuo, H. J. Bolink, H. Han, J. Huang, D. Cahen, and L. Ding, "Advances in Perovskite Solar Cells," *Adv. Sci.*, vol. 3, no. 7, p. 1500324, Jul. 2016.
- [116] D. P. McMeekin et al., "A mixed-cation lead mixed-halide perovskite absorber for tandem solar cells," *Science*, vol. 351, no. 6269, pp. 151–155, 2016.
- [117] J. Werner et al., "Efficient Monolithic Perovskite/Silicon Tandem Solar Cell with Cell Area $>1 \text{ cm}^2$," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 7, no. 1, pp. 161–166, Jan. 2016.
- [118] S. Albrecht et al., "Monolithic perovskite/silicon-heterojunction tandem solar cells processed at low temperature," *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 1, pp. 81–88, Jan. 2016.
- [119] M. Ye, X. Hong, F. Zhang, and X. Liu, "Recent advancements in perovskite solar cells: flexibility, stability and large scale," *J Mater Chem A*, vol. 4, no. 18, pp. 6755–6771, 2016.