REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE «Mohamed Boudiaf » ORAN

FACULTE DE GENIE ELECTRIQUE
DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE

Option : COMPOSANTS ET SYSTEMES DE LA MICRO-ELECTRONIQUE AVANCEE

Intitulé du mémoire :

ÉTUDE ET RÉALISATION DE CELLULE PHOTOVOLTAIQUE ORGANIQUE

Présenté par **: Mr KADDOUR Fouad**

En vue de l'obtention du diplôme de **: Magister**

Mémoire soutenu devant le jury composé de :

Président	Mr BOUTCHACHA Touati	Professeur (USTO-MB)
Rapporteur	Mr LOUNIS Mourad	Professeur (USTO-MB)
Examinateur	Mr KAMECHE Mostèpha	Professeur (USTO-MB)
Examinateur	Mr HAMID Azzedine	Professeur (USTO-MB)

Année Universitaire 2012/2013

Remerciements

Ce travail de magister a été préparé et réalisé au Département de Physique en collaboration avec le Département d'Electronique et le Département de Chimie Industrielle de la Faculté des Science et de la Technologie de l'Université Mohammed Boudiaf d'Oran.

La Pluridisciplinarité du sujet de ce travail de recherche m'a permis de rencontrer des personnes possédant de grandes qualités scientifiques et humaines. Je tiens notamment à exprimer toute ma reconnaissance à Mr. le Professeur **Mourad LOUNIS**, Maître de Conférences A à l'USTOMB et responsable de la postgraduation « Physique et ses applications : matière molle » d'avoir encadré ce travail et m'avoir initié à la recherche scientifique, Egalement pour l'aide constante et bienveillante qu'il m'a apportée, pour la confiance et l'autonomie d'action qu'il m'a accordée. Je lui souhaite une joyeuse vie scientifique !!!. ***Merci encore Beaucoup Pr LOUNIS***.

Je remercie également et très particulièrement Monsieur **Touati BOUTCHACHA** Professeur au département d'électronique USTOMB pour m'avoir donné la chance de poursuivre mes études en post graduation en m'intégrant dans le magistère dont il est responsable « Systèmes et composants microélectroniques avancées » et pour sont aide, sa gentillesse et sa collaboration pour mener à bien ce travail.

Je tiens à remercier Mademoiselle la Doctoresse Nora OUIS au département de Chimie Industrielle de l'USTOMB pour sont aide précieuse et pour sa collaboration.

J'adresse mes remerciements à Mr le Docteur Mohammed BENRABEH du département Physique à l'Université Ibn Khaldoune de Tiaret pour ses conseils ses discussions fructueuses, ainsi que pour ses encouragements.

Que Les Messieurs Le Professeur Touati BOUTCHACHA, le Professeur Moustépha KAMECHE et Le Docteur Azzedine HAMID respectivement sachent que je suis honoré qu'ils aient accepté d'être examinateurs de ce travail de magister. Je les remercie pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail ainsi que pour leurs remarques et commentaires qui ont contribué à l'amélioration de ce manuscrit.

Je souhaite maintenant remercier mes collègues amis et frères de USTOMB, particulièrement le groupe de recherche « Systèmes et composants micro électronique avancée » et le groupe Un grande merci à mon cher ami Youssef LARBAH à qui je souhaite beaucoup de réussite, à

K. MAZIZ, H. HAMMANI, A. TOUHAMI, …….

Un énorme merci à toute ma famille qui m'a soutenu, motivé tout au long de mes études et en particulier à ma mère, et mon père pour avoir permis que devienne celui que je suis aujourd'hui et aussi à mes sœurs, et spécialement à mon frère Mourad.

Je dédie ce travail à toutes personnes chères à mon cœur.
Je leurs dit merci.

.

Sommaire

Sommaire

Introduction 1

CHAPITRE I : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique

I.1. Semi-conducteurs organiques 4
I.2. L'effet photovoltaïque 5
I.2.1. Génération d'excitons 6
I.2.2. Origine du champ électrique dans une cellule photovoltaïque organique 7
I.2.3. Conduction électrique dans les semi-conducteurs organiques 9
I.2.3.1. Origine de la conduction 9
I.2.3.2. Conduction par sauts 10
I.3. Paramètres physiques 11
I.3.1. Spectre et coefficients d'absorption 11
I.3.2. Longueur de diffusion d'un exciton 13
I.3.3. Largeur de la zone de déplétion 14
I.3.4. Diagramme des niveaux d'énergie 15
I.3.5. Mobilité des porteurs de charges 16
I.3.6. Paramètres photovoltaïques 16
I.3.7. Circuit électrique équivalent1 18
I.4. État de l'art 19
I.4.1. Cellules photovoltaïques inorganiques 20
I.4.2. Cellules photovoltaïques organiques 21
I.4.2.1. Cellules à base de molécules 21
I.4.2.2. Cellules photovoltaïques électrochimiques 24
I.4.2.3. Cellules à base de polymères 24
I.4.2.3.1. PPV et dérivés du PPV 24
I.4.2.3.2. Le polythiophène 27

CHAPITRE II : Techniques de réalisation et de caractérisation des cellules photovoltaïques organiques

II.1. Les couches minces 29
II.2. Processus Chimique du dépôt des couches mines SnO_2 29
II.2.1. La technique Spray pyrolyse 29
II.2.2. Principe de la méthode spray 31
II.3. Les méthodes des caractérisations 32
II.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) 33
II.3.2. Caractérisations optiques 33
II.3.2.1 Détermination de l'épaisseur 35
II.3.2.2 Détermination du coefficient d'absorption 36
II.3.2.3 Détermination du gap optique 37
II.3.3. Caractérisation électrique 37
II.3.3.1 Type du semi-conducteur par la technique de la pointe chaude 37
II.3.3.2 Mesure de la résistivité électrique 38
II.3.4. Mesure des propriétés structurales 39
II.3.4.1 Diffraction de rayons X 39

II.3.4.2.Détermination des distances interréticulaires et des paramètres de maille 41
II.3.4.3 Détermination de la taille des grains 41
II.3.5. Spectroscopie infrarouge 42
II.3.6. Caractérisation électrique courant-tension 44

CHAPITRE III : Réalisation des cellules photovoltaïques Schottky à base de polythiophène

III.1. Structure des cellules photovoltaïques en polythiophène 46
III.2. L'électrode d'SnO_2 46
III.2.1. Préparation des substrats 47
III.2.2. Préparation de la solution précurseur SnO_2 48
III.2.3. Protocole expérimental de réalisation de la couche mince 48
III.2.4. Couches minces de SnO2 dopé fluor (SnO_2 : F) 50
III.2.5. Propriétés électriques 51
III.2.6. Propriétés optiques 52
III.2.6.1. Spectres de transmission des couches SnO2:F 52
III.2.6.2. Gap optique des couches SnO2:F 53
III.2.6.3. Détermination de l'indice de réfraction pour les couches SnO2:F 54
III.2.6.4. La moyenne de α des couches SnO_2: F 55
III.2.7. Caractérisation microstructurale 56
III.2.8. Diffractogramme de rayons X Films de SnO2 56
III.2.9. Morphologie des échantillons 58
III.3. La couche active en polythiophène 58
III.3.1 Synthèse du polythiophène 59
III.3.2 Mécanisme réactionnel 60
III.3.3 Solubilité 54
III.3.4 Caractérisations des polymères synthétisés 60
III.3.4.1 Caractérisations par spectroscopie IR 60
III.3.4.2 Caractérisations par diffraction RX 61
III.3.4.3 Morphologie par Microscope Electronique à Balayage 61
III.3.4.4 Mesure de La conductivité électrique 62
III.3.4.5 Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) 62
III.4 Réalisation des cellules photovoltaïques Schottky en polythiophène 63
III.4.1 Dépôt de la couche organique a la tournette 63
III.4.2 Caractéristiques courant-tension (I-V) 65
III.5. Conclusion 67
Conclusion et Perspectives 68
Bibliographie 71

Introduction

Les énergies renouvelables utilisent des sources inépuisables d'énergies d'origine naturelle : rayonnement solaire, vents, cycles de l'eau et du carbone dans la biosphère, flux de chaleur interne de la Terre, effet de l'attraction lunaire et solaire sur les océans. Elles s'opposent ainsi aux énergies minières et fossiles, dont les stocks, forcément limités, se sont constitués lors de la formation du système solaire (uranium, thorium), ou, au cours des âges géologiques, à partir d'une fraction infime de la biomasse terrestre qui a pu se fossiliser (charbon, pétrole, gaz naturel).

Parmi toutes les énergies renouvelables, la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire en électricité a de quoi séduire. Surtout si on regarde son rendement de conversion énergétique (c'est-à-dire le rapport de l'énergie électrique produite sur l'énergie primaire fournie, ici rayonnée par le Soleil), qui est à près de 25 % en laboratoire et de 16 à 17 % en production industrielle sans concentration. Le rendement d'un système fondé sur la combustion d'un minerai fossile est au mieux de 30 à 35 %, c'est-à-dire au niveau de ce qu'on sait faire en photovoltaïque avec la concentration du rayonnement solaire, de sorte qu'on peut raisonnablement penser que l'énergie électrique d'origine solaire pourra devenir rentable dès le milieu du XXI^{e} siècle.

La toute première cellule inorganique vit le jour dans les laboratoires Bell en 1954 [9]. Elle était à base de silicium et développait un rendement de 6%. Depuis, un rendement de 24% a été atteint pour une cellule en silicium cristallin [10]. Le marché PV est en continuel essor du fait de rendements croissants et des coûts de production abaissés. Afin d'illustrer ce fait, l'entreprise TAK Matériel voulait développer son activité de recyclage des plaques de silicium défectueuses en matière première pour les panneaux solaires par application d'un traitement de surface : ainsi, si toutes les plaques de silicium qui sont mises au rebut au Japon chaque année étaient recyclées, TAK estime que 10% des panneaux solaires pourrait être fabriqués avec ce matériau recyclé [11]. Aussi, récemment, des chercheurs de l'Institut Fraunhofer de Systèmes Energétiques Solaires (ISE - Institut für Solare Energiesysteme) de Fribourg sont parvenus a faire monter le degré d'efficacité de cellules solaires multicristallines à 20,3%, ce qui constitue un record, en développant un procédé par lequel le silicium n'a pas besoin d'être chauffé aux températures habituelles de 1000°C qui réduisent les caractéristiques électriques de la cellule, mais à des températures de 800°C [12]. Ce procédé est très intéressant d'un point de vue industriel, où pour des raisons de coût on utilise des températures de production plus basses. Dans les 20 dernières années, la demande s'est accrue de 20-25%

par an, atteignant une production de 427 MW en 2002. Cependant, malgré une politique dégressive des coûts des cellules à base de Si (99% des cellules PV), le photovoltaïque ne se taille qu'une part infime (0,1 %) de la production mondiale énergétique.

La production d'énergie électrique à partir d'énergie lumineuse en utilisant des matériaux organiques semi-conducteurs reste un défi technologique majeur pour les prochaines années. De fait, le coût de production de ces produits est faible et leur mise en forme est relativement facile. Les avancées dans le domaine de la conversion photovoltaïque à partir de matériaux organiques sont actuellement très rapides (ce secteur ayant bénéficié en partie des avancées technologiques des diodes électroluminescentes organiques) et l'Europe est le leader incontesté dans ce domaine.
Les semi-conducteurs organiques peuvent présenter une intéressante alternative au silicium du fait d'un coût de production plus faible ; les techniques de production employées pour les molécules organiques présentent une mise en œuvre moins onéreuse que celles du silicium cristallin. La combinaison [propriétés des polymères (plastiques)/techniques de procédé bas coût] ouvre une perspective d'application des matériaux organiques dans les panneaux solaires.

L'objectif de ce travail est de développer un bâti de conception appropriée à la réalisation de cellules solaires organiques ayant un niveau de fonctionnement acceptable, et d'élaborer des moyens de caractérisation nécessaires qui servent à tester les propriétés photovoltaïques des cellules réalisées.

De ce fait, le mémoire de cette étude sera présenté comme suite :

- Tout d'abord, une introduction générale sur les cellules photovoltaïques, leurs avantages ainsi que leurs types, sera effectuée.
- En suite, dans le premier chapitre, nous exposerons les phénomènes physiques liés à la spécificité des matériaux organiques et aux différentes architectures de cellules photovoltaïques répertoriées dans la littérature. Cette présentation sera terminée par une élaboration d'un schéma électrique équivalent de ces cellules.

- Dans le chapitre II nous décrirons les déférentes techniques de caractérisations que nous avions utilisées pour la caractérisation des cellules solaires organiques fabriquées.

- Le troisième chapitre est dédié particulièrement au traitement de la mise en place de notre bâti d'élaboration, et à la procédure expérimentale de la réalisation de chaque composant jusqu'à l'achèvement de la cellule photovoltaïque. Ainsi, les diverses résultats obtenus à partir de la caractérisation de chaque composant, seront présentés.
- En fin, ce travail est terminé par une conclusion récapitulant l'ensemble des résultats obtenus en proposant une sériée de perspectives qui se sont dégagées le long de ce travail.

Chapitre I

Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique

Chapitre I

La conversion de l'énergie solaire en énergie électrique dans les cellules photovoltaïques est basée sur l'effet photovoltaïque. En résumé, il consiste en la génération de charges électriques suite à une excitation du matériau engendrée par l'absorption de photons. Les charges diffusent ensuite du matériau vers un circuit électrique extérieur via des électrodes. Ces processus de génération et de transport impliquent l'utilisation de matériaux de type semi-conducteur comme élément de base des cellules photovoltaïques. Nous commençons par rappeler la structure des semi-conducteurs organiques. Nous décrivons ensuite les principaux processus intervenant dans l'effet photovoltaïque et les paramètres physiques qui leur sont associés. La dernière partie de ce chapitre sera consacrée à la présentation de différents types de cellules photovoltaïques et de leurs performances.

I.1. Semi-conducteurs organiques

Le caractère semi-conducteur d'un matériau organique est dû à la présence d'un système conjugué, c'est-à-dire à l'alternance de liaisons simples et doubles. La différence de longueur des liaisons permet d'envisager deux formes résonnantes énergétiquement équivalentes schématisées Figure I.1 [1].

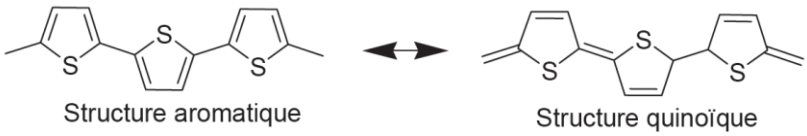


Figure I.1*: Formes résonnantes d'un système conjugué.*

Dans le cadre des théories à un seul électron où l'on néglige les interactions entre électrons, l'existence de ces deux formes dans les matériaux unidimensionnels s'explique en termes de distorsion de Peierls. Le gain en énergie électrique dû à la stabilisation des niveaux d'énergie est supérieur à l'énergie élastique nécessaire pour déformer la chaîne polymère. La distorsion entraîne l'ouverture d'une bande interdite entre les niveaux d'énergie, pour une énergie égale à celle du **niveau de Fermi EF**. Le niveau de Fermi représente l'énergie maximum des électrons à une température de 0°K. La bande d'énergie remplie la plus élevée en énergie est appelée **bande de valence**. La première bande permise après la bande interdite est appelée **bande de conduction**. L'énergie nécessaire pour amener un électron du haut de la bande de valence au bas de la bande de conduction est notée **Eg** et communément appelée « **gap** ».

La distinction entre un isolant et un semi-conducteur est quantitative, et liée à la valeur de Eg. On considère qu'un matériau est un semi-conducteur si **Eg** < 2 eV et qu'il est un isolant si **Eg**

> 5 eV [2]. La Figure I-2 schématise un diagramme de bandes d'énergie simplifié illustrant la signification des paramètres que nous venons d'introduire.

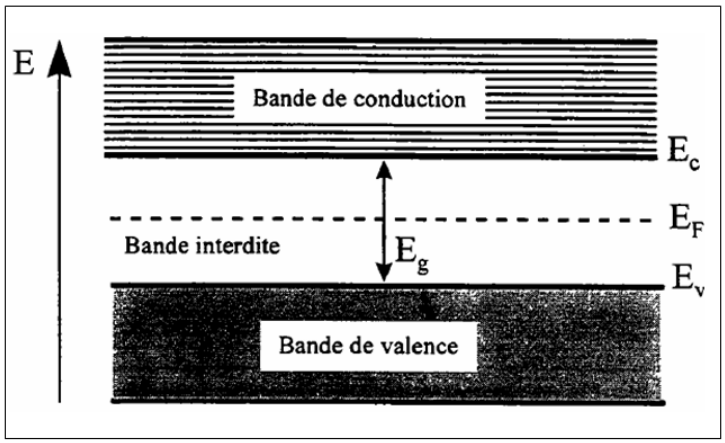


Figure I.2 *: Structure de bandes d'énergie simplifiée dans un matériau semi-conducteur.*

La terminologie et les représentations ci-dessus sont empruntées à la physique des semi-conducteurs inorganiques. Il est à noter qu'elles ne sont pas directement transposables aux semi-conducteurs organiques. En effet, l'absence de réseau cristallin tridimensionnel, les différences d'énergie entre interactions intra- et intermoléculaires, le désordre structurel local et les impuretés chimiques rendent plus difficile la description par le modèle des bandes d'énergie [3]. On gardera donc à l'esprit que le modèle classique des bandes est une approximation dans le cas des semi-conducteurs organiques mais qu'il permet d'appréhender qualitativement la plupart des phénomènes observés dans ces matériaux.

I.2. L'effet photovoltaïque

La production d'énergie électrique à partir de la lumière solaire incidente est le résultat d'une succession de processus que l'on peut décrire par le diagramme de la Figure I-3.

Ce diagramme servira de trame aux paragraphes suivants, consacrés à la présentation des différentes étapes prenant part à l'effet photovoltaïque.

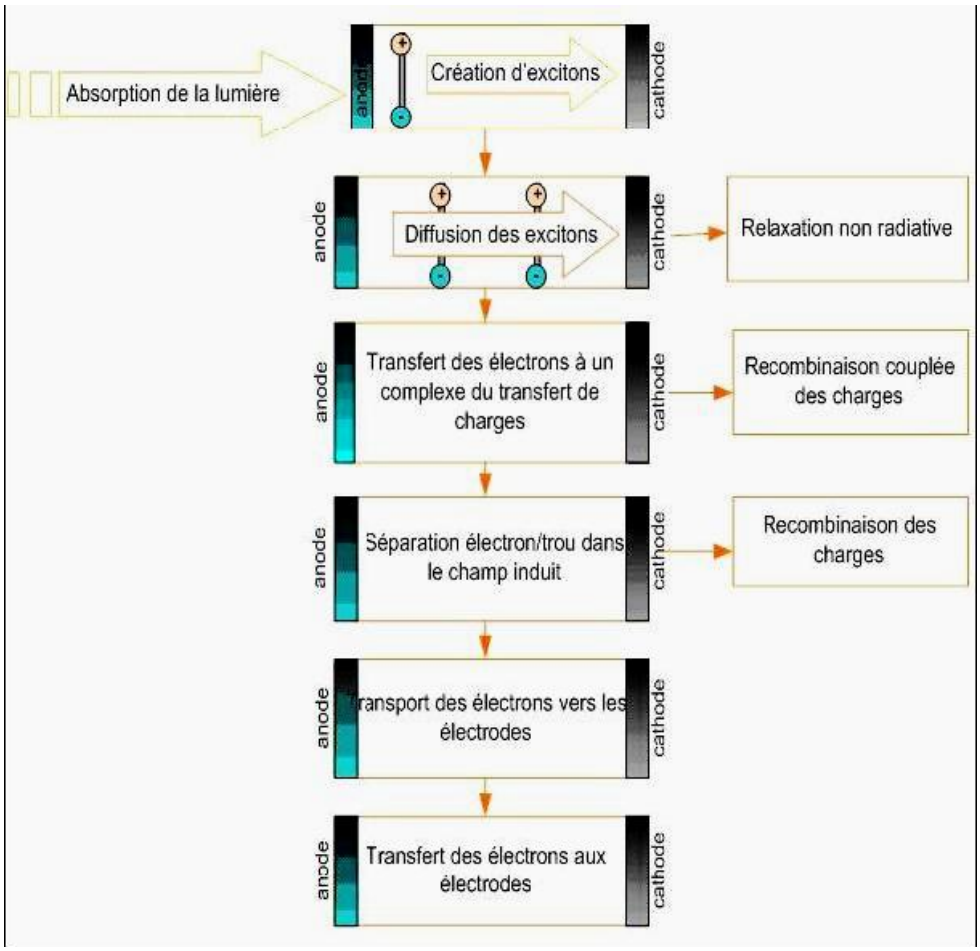


Figure I.3 *: Principaux mécanismes mis enjeu lors de l'effet photovoltaïque. D'après [4].*

I.2.1. Génération d'excitons

L'excitation du semi-conducteur résultant de l'absorption de la lumière ne conduit pas directement à la création de porteurs de charges électriques libres. Il se forme un intermédiaire appelé exciton. L'exciton est composé d'un électron et d'un trou liés par attraction électrostatique, comme un électron lié à un proton [5]. On peut distinguer deux types limites d'exciton. L'un, proposé par J.Frenkel et précisé par A.S. Davydov, consiste en un électron et un trou étroitement liés. Une deuxième description par G.H. Wannier et N.F. Mott correspond à une liaison faible entre les deux entités [6]. Dans les matériaux organiques, les excitons sont le plus souvent considérés comme étant de type Frenkel, c'est-à-dire un électron et un trou en forte interaction [7].

Le mouvement de l'exciton dans le matériau peut s'effectuer par diffusion, avec perte totale de cohérence de phase, ou de manière `balistique' avec une cohérence de phase parfaite ou encore, plus généralement dans un mode intermédiaire [8]. La diffusion s'effectue par saut ou

`hopping', tant que le transfert d'énergie de site en site est possible [9]. En fait, la nature exacte des excitons dans les matériaux organiques n'est pas encore totalement définie et fait l'objet de nombreux débats sur le sujet [10]. L'exciton est électriquement neutre, et par conséquent il ne transporte pas de courant. La production de courant nécessite la dissociation de l'exciton. Cette séparation nécessite une énergie supérieure à l'énergie de liaison entre le trou et l'électron, qui est de l'ordre de 1 eV pour un exciton de type Frenkel. Plusieurs scénarii peuvent conduire à l'obtention de porteurs de charges libres. Pour exemples, la création de charges libres peut être le résultat d'une excitation thermique, d'une dissociation sur la surface du métal ou sur un site d'impureté ou de dopant ou encore d'une collision entre deux excitons [4]. Nous nous intéressons plus particulièrement à une autre origine, à savoir l'action d'un champ électrique capable de compenser l'attraction entre l'électron et le trou.

I.2.2. Origine du champ électrique dans une cellule photovoltaïque organique

La zone de charge d'espace, ou zone de déplétion, dans laquelle règne le champ électrique se forme dans la région proche d'une interface entre un métal et un semi-conducteur. Les cellules photovoltaïques tirant partie de ce phénomène sont appelées **cellules de type Schottky**. Dans les cellules de type p-n, c'est la mise en contact de deux semi-conducteurs de dopages différents, p et n, qui peut créer un champ électrique dans la structure. Il résulte dans les deux cas de l'égalisation des potentiels chimiques des deux matériaux [3]. Considérons à titre d'exemple une cellule Schottky, c'est-à-dire un film organique entre deux électrodes métalliques. La Figure I-4 illustre les deux types de contact pouvant alors être observés lors de la mise en contact d'un métal et d'un semi-conducteur de type p, type majoritaire dans les semi-conducteurs organiques. Φm représente l'énergie à fournir pour arracher un électron au métal sous vide et correspond à la différence entre la position du niveau de Fermi et celle du niveau du vide. Φm est appelé travail d'extraction.

De même, ΦS est l'énergie nécessaire pour arracher un électron au semi-conducteur.

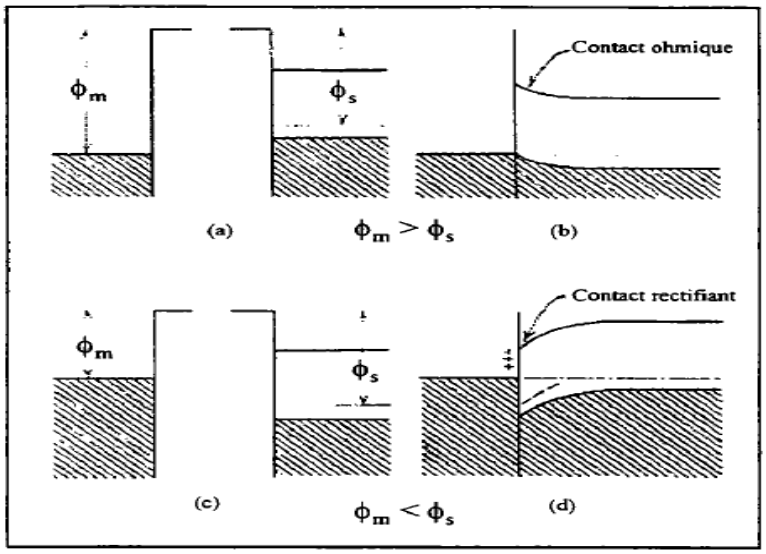


Figure I.4 : Représentation des niveaux d'énergie d'un contact Métal / Semi-conducteur de type p.
(a, b) Avant et après contact pour Φm> ΦS.
(c, d) Avant et après contact Φm<ΦS D'après [11].

La nature du contact est fonction de la position relative des niveaux de Fermi du métal et du semi-conducteur, autrement dit des valeurs de Φm et ΦS. Si Φm>ΦS, les électrons diffusent du semi-conducteur vers le métal. On a alors une couche d'accumulation positive dans le semi-conducteur qui joue le rôle de réservoir de trous pour la conduction dans le matériau. Aucune barrière de potentiel ne se forme à l'interface. Ce contact est dit ohmique car le courant à travers ce contact obéit à la loi d'Ohm pour une large gamme de tensions appliquées. Pour une valeur de Φm inférieure à celle de ΦS, l'équilibre des potentiels chimiques résulte d'un transfert d'électrons du métal vers le semi-conducteur (ou de trous du semi-conducteur vers le métal). Ce mouvement de charges s'interrompt lorsque le champ électrique créé par la couche de charge d'espace due à ce transfert de charges est suffisant pour compenser le courant de diffusion. En raison de la plus faible densité de porteurs de charges dans le semi-conducteur, la zone de déplétion se situe presque entièrement dans celui-ci, au contact de l'électrode métallique [3]. On est en présence d'un contact rectifiant ou contact Schottky. C'est le champ électrique présent dans cette région du matériau organique qui va permettre la dissociation des excitons photogénérés.

Il apparaît clairement que la longueur de diffusion des excitons et la largeur de la zone dans laquelle règne le champ électrique influenceront particulièrement les performances des cellules photovoltaïques. La largeur de la zone active de la cellule est en effet égale à

l'extension de la zone de déplétion plus la longueur de diffusion des excitons. En d'autres termes, seuls les excitons générés dans la zone de champ on capables d'atteindre cette région par diffusion seront dissociés et participeront à la génération d'un courant électrique. Les porteurs de charge ainsi créés doivent ensuite être transportés dans le matériau organique pour être collectés aux électrodes. Il est donc nécessaire d'utiliser un matériau à conduction bipolaire. À défaut, un choix judicieux des électrodes métalliques et du matériau organique permet de créer la zone de déplétion au niveau de l'électrode métallique devant collecter les porteurs minoritaires. On réduit alors la distance à parcourir pour ces charges dont la mobilité est la plus faible, ce qui minimise leur effet limitant sur l'intensité du courant photogénéré.

I.2.3. Conduction électrique dans les semi-conducteurs organiques

I.2.3.1. Origine de la conduction

Le transport des charges est lié à la conjugaison des liaisons. Pour s'en assurer, nous pouvons examiner la position des orbitales dans un système conjugué idéal, en ce sens qu'il ne présente pas de défauts ou d'interruption de la conjugaison (Figure I-5). Une telle configuration implique que les orbitales de valence sont hybridées sp2 et pointent vers les trois atomes dans le plan. L'orbitale 2pZ est perpendiculaire au plan moléculaire. Trois des quatre électrons de valence du carbone remplissent les orbitales spz et chacun d'entre eux s'apparie avec un électron de l'atome voisin d'hydrogène ou de carbone. Ils sont appelés électrons σ. Le dernier électron est sur l'orbitale 2pZ. Il est appelé électron π. La distinction essentielle entre les orbitales sp2 et 2pZ concerne le recouvrement entre orbitales. Comme le montre la Figure I-5, l'orbitale sp2 n'a de recouvrement qu'avec une orbitale voisine. Dans le cas des orbitales 2pz, le recouvrement a lieu de part et d'autre avec deux orbitales de même type. Contrairement aux électrons σ qui peuvent être assignés à une liaison simple, C-C ou C-H, on ne peut dire à quelle liaison appartient l'électron π. L'électron π est délocalisé sur la chaîne conjuguée [12].

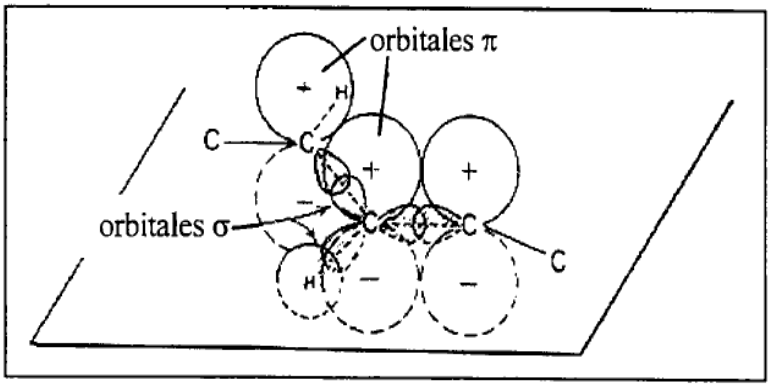


Figure I.5 *: Orbitales π et σ d'un système conjugué. D'après [12].*

Le cas précédent correspondant à une conduction intramoléculaire, c'est-à-dire le long d'une même chaîne conjuguée. La proximité des chaînes de polymère peut également entraîner le chevauchement d'orbitales 2pZ appartenant à deux chaînes polymère différentes permettant à l'électron de changer de chaîne. On est alors en présence d'une conduction intermoléculaire. Ce type de conduction peut être observé avec des empilements de petites molécules à liaisons conjuguées ou avec des polymères composés d'un squelette de liaisons simples sur lequel sont accrochés des motifs conjugués. Pour des polymères conjugués, on rencontre les deux types de conduction.

I.2.3.2. Conduction par sauts

Dans le cas réel, la conduction telle que nous l'avons présentée ci-dessus est limitée par la possibilité de piégeage de la charge électrique, ce qui tend à localiser la charge sur certains sites du polymère ou de la molécule. En effet, l'apparition d'une charge sur une chaîne conjuguée ne se traduit pas nécessairement par la présence d'un électron dans la bande de conduction (ou d'un trou dans la bande de valence). La charge électrique déforme localement la chaîne et provoque la création de niveaux d'énergie localisés dans la bande interdite. Le défaut résultant de cette déformation, représenté sur la Figure I-6, est appelé polaron. Il correspond à un piégeage de la charge électrique, conséquence de la déformation qu'elle a elle-même induite.

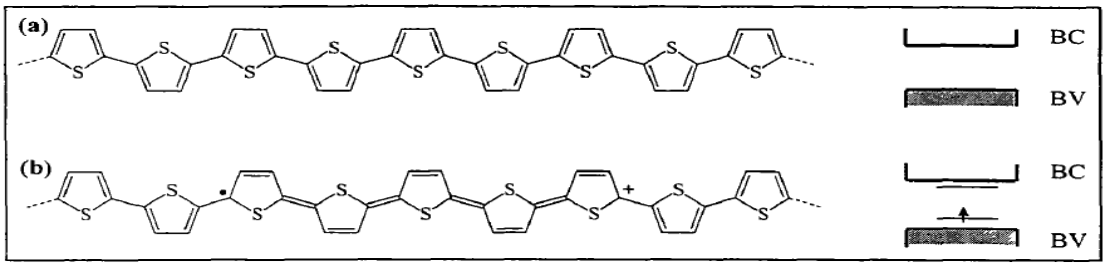


Figure I.6 *: Polaron dans un polythiophène.*
(a) Chaîne de polythiophène neutre avec une représentation simplifiée de son diagramme d'énergie. (b) L'introduction d'une charge positive fait apparaître un défaut qui s'étend sur plusieurs unités monomères. Deux niveaux sont créés dans la bande interdite.

La flexibilité de la chaîne conjuguée vient essentiellement de son caractère unidimensionnel, qui rend particulièrement sensible le couplage entre les vibrations mécaniques du système (phonons) et le mouvement des électrons. Ainsi, et ce qui est une différence notable avec les semi-conducteurs inorganiques classiques, le transport des charges électriques dans les semi-conducteurs organiques s'effectue par sauts successifs assistés par les phonons entre états localisés [13].

Nous avons décrit les différentes étapes contribuant à l'effet photovoltaïque dans les matériaux organiques. Les prochains paragraphes sont consacrés à la présentation des paramètres permettant d'évaluer les performances d'une cellule photovoltaïque

I.3. Paramètres physiques

I.3.1. Spectre et coefficients d'absorption

La conversion de l'énergie solaire en énergie électrique nécessite en premier lieu l'absorption des photons émis par le soleil. Pour mémoire, le spectre d'émission du soleil est représenté Figure I-7. La donnée AM x, appelée masse d'air, correspond à la longueur relative du parcours à travers l'atmosphère terrestre traversée par le rayonnement solaire direct. La masse d'air est exprimée comme un multiple du parcours traversé à un point au niveau de la mer avec le soleil directement à l'aplomb.

À chaque point, la valeur de la masse d'air est donnée par

$$AM = \frac{P}{P_0} \times \frac{1}{\sin \theta} \qquad \text{(I-1)}$$

Où P est la pression locale de l'air et P_0= 1,013x 10^5 Pa. θ est l'élévation solaire, c'est-à-dire l'angle en radians entre le rayonnement solaire direct et le plan horizontal. Le spectre solaire AM 0 correspond à un éclairement solaire hors atmosphère. Ce spectre est très proche de celui relatif à un corps noir à 5760 K, température estimée de la surface du soleil. Pour un ciel sans nuages, le soleil à l'aplomb et P=1,013x10^5 Pa, on a AM 1. Les conditions normales d'essais imposent un éclairement de 1000 W.m-2 avec une masse d'air AM 1,5 pour une cellule photovoltaïque à 25°C.

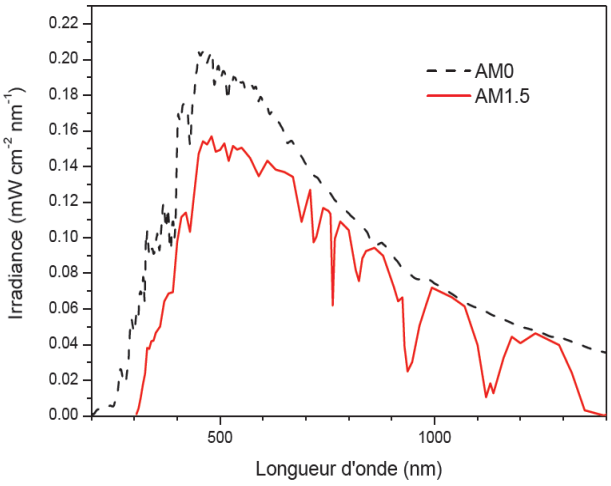


Figure I.7 *: Eclairements solaires hors atmosphère (AM 0), et avec le soleil à 42° sur l'horizon (AM1 ,5). D'après [*14*].*

L'éclairement se compose de 5 % de lumière ultraviolette, de 43 % de lumière visible et de 52 % de lumière infrarouge. L'éclairement maximal se situe entre 450 nm et 700 nm. On se tournera donc vers un matériau organique possédant un spectre d'absorption qui épousera au mieux le spectre d'émission du soleil. Il faut également considérer sa « force d'absorption » ou densité optique, sa capacité à absorber une grande quantité de lumière sur une faible épaisseur. En effet, comme nous l'avons mentionné précédemment, la dissociation des excitons s'effectue sous l'action d'un champ électrique. Or la longueur de diffusion d'un exciton, c'est-à-dire la distance qu'il peut parcourir avant la recombinaison de l'électron et du trou, est de l'ordre de 10 nm. Il en est de même pour la largeur de la zone de déplétion dans laquelle règne le champ électrique [3, 4]. Le film organique doit donc être en mesure d'absorber une importante quantité de lumière sur une épaisseur de quelques nanomètres.

Le coefficient d'absorption α, fonction de la longueur d'onde du faisceau incident, quantifie l'absorption du film organique et est défini par la relation

$$\Phi(x)= \Phi_0 \times \exp(-\alpha x) \qquad \text{(I-2)}$$

Φ_0 est le flux énergétique monochromatique incident, Φ(x)correspond à l'énergie qui traverse chaque seconde la surface du faisceau pour une épaisseur x. α s'exprime généralement en cm^{-1}. On peut également considérer la valeur de la densité optique **D**.**O**. défini par

$$D.O. = \alpha \times l_1 \times 0{,}4343 \qquad \text{(I-3)}$$

Où l_1 est l'épaisseur du film exprimée en cm. Dans le cas d'un matériau organique en solution, on utilise le coefficient d'absorption molaire ε exprimé en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ donné par

$$D.O. = \varepsilon \times c \times l_2 \qquad \text{(I-4)}$$

c est la concentration de produit dissout en $mol.L^{-1}$ et 1_2 est l'épaisseur de la cuve contenant la solution l_2 est en cm.

I.3.2. Longueur de diffusion d'un exciton

L'absorption de lumière par le matériau organique provoque la formation d'excitons. Ceux-ci diffusent dans la structure avant de se dissocier ou de se recombiner. Les modèles visant à

expliquer le devenir des excitons sont basés sur l'hypothèse selon laquelle les excitons se dissocient, non pas en volume, mais à la surface, par exemple à l'interface métal / polymère. La longueur de diffusion des excitons est donc un paramètre essentiel du processus de photogénération. Une faible longueur de diffusion implique en effet un fort taux de recombinaison des excitons générés dans le volume limitant ainsi les performances de la cellule photovoltaïque. La longueur de diffusion peut être déterminée en étudiant la réponse électrique de la cellule pour différentes excitations monochromatiques. O. Simpson, J.W. Steketee, J.de Jonge, et B.J. Mulder [15], en supposant que tout exciton atteignant la surface est dissocié, ont montré que le rendement de conversion photovoltaïque **η** suit la relation

$$\frac{1}{\eta} = \frac{1}{\alpha L b} + \frac{1}{b} \qquad (1\text{-}5)$$

α est le coefficient d'absorption à la longueur d'onde d'excitation, **b** une constante et **L** la longueur de diffusion. Cette relation est valable dans le cas où **L** et 1/α sont petits devant l'épaisseur du film.

À partir de cette équation, on détermine aisément la valeur de la longueur de diffusion. Une autre possibilité consiste à irradier le dispositif photovoltaïque à différentes longueurs d'onde en modifiant le flux lumineux incident Φ de sorte que le courant de court-circuit I_{sc} reste constant [16]. On trace alors la variation du flux de lumière en fonction de $\boldsymbol{\alpha}^{-1}$. L'intersection de l'axe des abscisses avec l'extrapolation de la courbe précédente donne la longueur de diffusion **L**. Les paramètres η et I_{sc}, seront définis dans le paragraphe I.3.6.

I.3.3. Largeur de la zone de déplétion

La dissociation des excitons nécessite un champ électrique. Celui-ci apparaît spontanément lors de la mise en contact d'un métal et d'un semi-conducteur. L'étendue de la région dans laquelle règne ce champ dépend de la qualité du contact. Dans le cas le moins favorable, le champ électrique n'est présent qu'à l'interface. Seuls les excitons atteignant l'interface seront dissociés. L'épaisseur active du film correspond alors à la longueur de diffusion des excitons. Si le contact est un contact Schottky idéal, comme représenté par la Figure I-4 du paragraphe 2 .2, le champ électrique s'étend dans le semi-conducteur sur une épaisseur du film appelée zone de déplétion. La largeur W de la zone de déplétion peut être déterminée si l'on fait les hypothèses suivantes [17] :

-La résistance de la barrière Schottky doit être plus grande que la résistance du volume.

-On se place dans le cadre de l'approximation thermoionique.

-La détermination de la distribution de la densité d'états par la mesure de la capacité suppose que tous les états impliqués peuvent suivre la modulation de la barrière. Sous ces conditions, la largeur de la zone de déplétion **W** s'écrit [18, 4]

$$W = \sqrt{\frac{2\kappa\varepsilon_0}{eN}\left(\phi_s - \phi_m\right)} \tag{1-6}$$

κ est la constante diélectrique relative du matériau organique, ε_o la permittivité du vide, **e** la charge électrique élémentaire, N la densité de charges, Φ_s et Φ_m représentent les travaux de sortie, respectivement, du semi-conducteur et du métal. Cette largeur peut être modifiée artificiellement en appliquant une tension aux bornes de la cellule photovoltaïque. L'expression de la largeur W devient alors

$$W = \sqrt{\frac{2\kappa\varepsilon_0}{eN}\left(V_{bi} + V\right)} \tag{1-7}$$

V_{bi} est le potentiel de la barrière Schottky et V la tension continue appliquée.
La capacité C mesurée est la capacité de la zone de déplétion Schottky et s'écrit

$$C = \frac{\kappa\varepsilon_0}{W} \tag{I-8}$$

En combinant les deux équations, par élimination de W, on obtient

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2\left(V_{bi} + V\right)}{e\kappa\varepsilon_0 N} \tag{I-9}$$

Le tracé de $1/C^2$ en fonction de V doit être une droite si la capacité est le résultat d'une zone de déplétion de type Schottky. Pour $1/C^2 = 0$, on en déduit V_{bi}. On peut alors remonter à la valeur de W pour une tension nulle (V = 0). La forme de la courbe représentant $1/C^2 = f(V)$ et la valeur de W sont deux paramètres permettant d'évaluer la qualité de la jonction entre le semi-conducteur et le métal.

I.3.4. Diagramme des niveaux d'énergie

La longueur de diffusion, la largeur de la zone de déplétion ainsi que d'autres données telles que les positions relatives des niveaux de Fermi, de valence ou de conduction peuvent être reportées dans un diagramme de niveaux d'énergie . Ce schéma, dont un exemple est donné Figure I-8, permet de visualiser simplement les modifications induites par la mise en contact du film organique avec les électrodes métalliques. En particulier, la courbure des niveaux d'énergie aux interfaces apparaît clairement, mettant ainsi en évidence la nature des contacts, rectifiant ou ohmique.

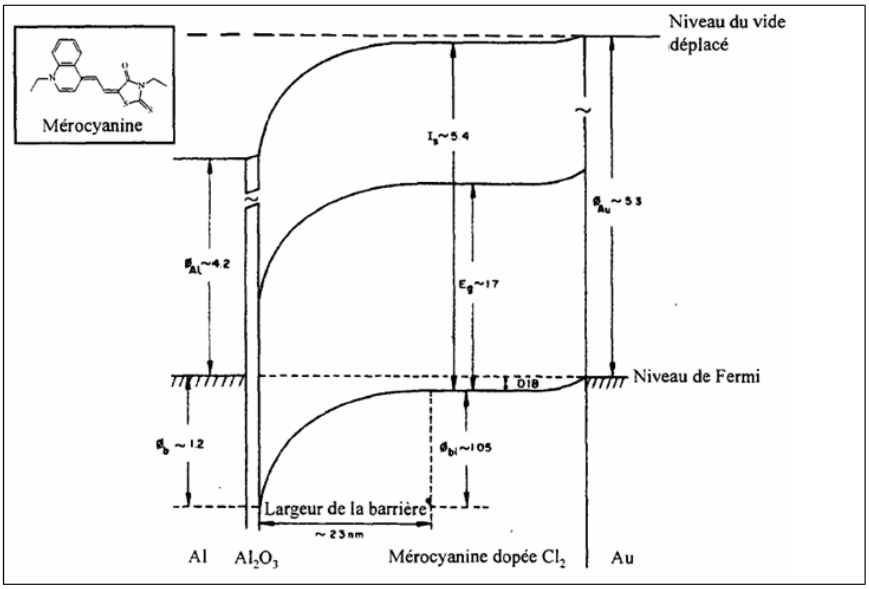


Figure I.8 *: Exemple de diagramme de niveaux d'énergie e pour une cellule AI/Mérocyanine dopée Cl_2/Au [4].*

I.3.5. Mobilité des porteurs de charges

Le transport des charges est caractérisé par la valeur de la mobilité μ, définie comme le rapport entre la vitesse moyenne et le champ électrique appliqué. De nombreuses investigations menées sur les matériaux organiques montrent que la mobilité est dépendante de la température et du champ électrique. Dans le cas unidimensionnel, la dépendance en champ électrique, décrite par l'effet Poole-Frenkel, est proportionnelle à $\exp\left(\frac{\beta_{PF}\sqrt{E}}{kT}\right)$ avec $\beta_{PF} = \sqrt{\frac{e^3}{\pi\kappa\varepsilon_0}}$ [19]. E est le champ électrique, e la charge électronique κ la constante diélectrique relative à haute fréquence et ε_o la permittivité du vide. k et T ont leur sens usuel.

3. 6. Paramètres photovoltaïques

Le tracé de la variation du courant en fonction de la tension, dans le noir et surtout sous

éclairement, permet d'évaluer les performances d'une cellule photovoltaïque. La Figure I.9 donne deux exemples de caractéristiques I-V, sans et sous éclairement.

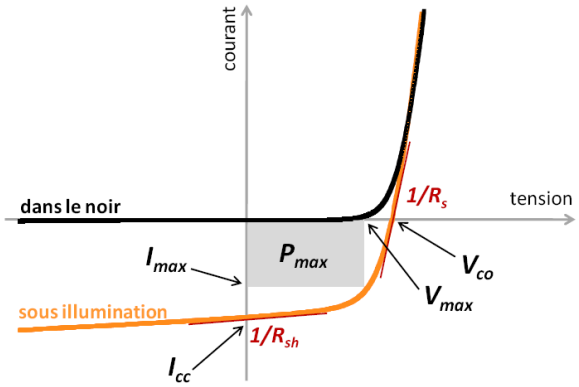


Figure I.9 : *Caractéristiques I-V d'une cellule photovoltaïque(a) dans le noir (en tirets) et (b) sous éclairement (en trait continu) .D'après [20].*

À partir de la caractéristique I-V sous éclairement, on extrait différents paramètres photovoltaïques qui nous permettront de calculer le rendement de conversion externe de la cellule photovoltaïque :

-Le courant de court-circuit I_{sc} est le courant qui circule à travers la jonction sous illumination sans application de tension. I_{sc} est proportionnel à l'éclairement G.

-La tension de circuit ouvert Vco, est la tension mesurée lorsqu'aucun courant ne circule dans le dispositif photovoltaïque.

-Les valeurs $\mathbf{I_{max}}$ et $\mathbf{V_{max}}$ sont définies de telle sorte que le produit $\left|\mathbf{I_{max}} \times \mathbf{V_{max}}\right|$ soit maximal.

Ce dernier correspond à la puissance maximale $\mathbf{P_{max}}$ pouvant être délivrée par la cellule photovoltaïque.

-Le facteur de forme **FF** est le rapport de la puissance maximale au produit de la tension en circuit ouvert et du courant de court-circuit soit

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}} = \frac{V_{max} \times I_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}} \quad \text{(I-10)}$$

Sous un éclairement monochromatique de longueur d'onde λ, on définit le rendement d'électrons générés par photon incident, noté **IPCE**, par la relation suivante

$$IPCE = \frac{J_{sc}}{G \times \lambda} \times \frac{hc}{e} \quad \text{(I-11)}$$

J_{sc}, est la densité de courant de court-circuit, **G** est l'éclairement reçu par l'échantillon, **h** la constante de Planck, **c** la célérité de la lumière et **e** la charge électrique. En remplaçant les trois constantes par leur valeur numérique, on obtient :

$$IPCE = 1,24 * \frac{Jsc}{G*\lambda} \quad \text{(I-12)}$$

J_{sc}, est exprimé en A .cm^{-2}, G en W.cm^{-2} et λ, en µm. On définit enfin le rendement de conversion photovoltaïque externe **η** comme le rapport de la puissance électrique maximale de sortie au produit de la surface **S** du générateur et de l'éclairement incident **G**.

$$\eta = \frac{Pmax}{S * G} \quad \text{(1-13)}$$

η est exprimé sous forme de pourcentag. Le rendement de conversion est un paramètre essentiel. En effet, la seule connaissance de sa valeur permet d'évaluer les performances de la cellule. Dans une certaine mesure, on peut également comparer les performances de différentes cellules photovoltaïques simplement à partir de leur rendement. Cette comparaison n'est possible et n'a de réel intérêt que si l'on connaît précisément le contexte dans lequel les mesures ont été effectuées (excitation polychromatique ou monochromatique, à faible ou forte intensité lumineuse,…). Pour cette raison, nous porterons un soin tout particulier à la description de nos méthodes de caractérisation dans le Chapitre II.

I.3.7. Circuit électrique équivalent

La caractéristique d'une cellule photovoltaïque dans le noir est celle d'une diode standard. Suivant le signe et la valeur de la tension appliquée, on distingue les caractères bloquant et conducteur. La cellule commence à conduire lorsque la tension appliquée est supérieure à la tension de seuil V. Dans le cas d'une cellule idéale dans l'obscurité, la caractéristique I(V) est modélisée dans le modèle d'injection thermoionique par la relation suivante :

$$I = Is\left(exp\left(\frac{eV}{kT} - 1\right)\right) \quad \text{(I-14),}$$

Où IS est le courant de saturation en tension inverse.

Sous éclairement, la cellule photovoltaïque idéale peut être représentée par un circuit électrique équivalent schématisé par la Figure I-10. La cellule est assimilée à une source de courant constant en parallèle avec la jonction. La source IL a pour origine l'excitation de charges par irradiation lumineuse. RL est la résistance de charge du circuit extérieur.

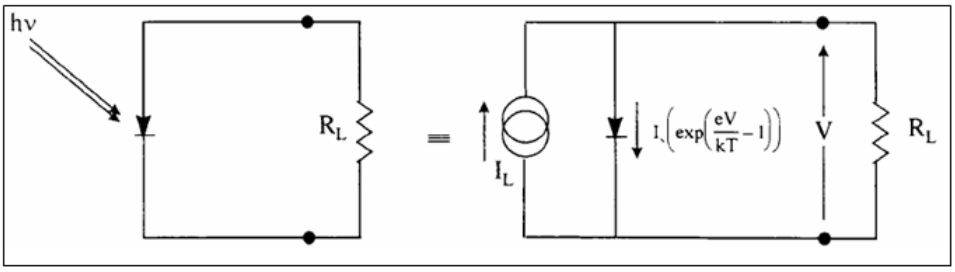


Figure I.10 *: Circuit électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque idéale sous éclairement. IL est une source de courant dont l'intensité dépend de l'éclairement G. RL est la résistance de charge .D'après [21].*

Le circuit électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque idéale sous éclairement es t modélisé par l'équation suivante :

$$I = Is\left(exp\left(\frac{eV}{kT} - 1\right)\right) - IL \qquad (1\text{-}15)$$

En pratique, le circuit électrique équivalent doit être modifié pour tenir compte de pertes liées à une résistance série $\mathbf{R_S}$ et à une résistance de shunt $\mathbf{R_{sh}}$. On introduit également le paramètre **n**, appelé facteur d'idéalité. **n** est égal à 1 pour une cellule idéale .L'équation (I-11) devient une équation transcendantale et s'écrit :

$$I\left(1 + \frac{R_s}{R_{sh}}\right) - \frac{V}{R_{sh}} + I_L = I_s\left(exp\left(\frac{e}{nkT}\left(V - IR_s\right)\right) - 1\right) \qquad (1\text{-}16)$$

Le schéma électrique équivalent correspond donc à un générateur de courant imparfait, qui présente une conductance shunt et une résistance série parasite, monté en parallèle sur une diode imparfaite (Figure I-11). La résistance série dépend de la résistivité du matériau, des résistances des électrodes et des résistances de contact entre les électrodes et le semi-conducteur. Il faut tenir compte de la résistance de chaque constituant mais aussi de celle liée aux interfaces. La résistance de shunt, souvent supérieure à plusieurs milliers d'ohms, correspond le plus souvent à une conductance de fuite. C'est comme si l'on devait soustraire au courant photogénéré, outre le courant de diode, un courant supplémentaire proportionnel à la tension développée. Une pente au voisinage du point de courant de court-circuit révèle en général une faible résistance de shunt [22].

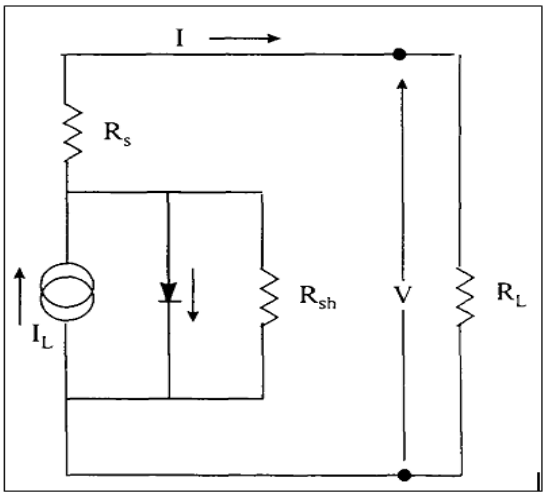


Figure I.11 *: Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque sous éclairement.*

***R**S et* **R**sh *sont respectivement les résistances série et de shunt.*

***R**L est la résistance de charge du circuit extérieur.*

À partir de l'équation générale (I-12), on détermine une relation entre V_{oc} et $\mathbf{I}_{sc}$ En effet, en posant $R_s=0$, R_{sh} infinie, I=0 et $I_L=I_{sc}$, la variation de V_{oc} est reliée à celle de $\mathbf{I}_{sc}$, par l'expression ci-dessous :

$$V_{oc} = \frac{nkT}{e} \ln\left(\frac{I_{sc}}{I_s} + 1\right) \qquad (1\text{-}17)$$

Il est à noter qu'une résistance de shunt trop faible abaissera la tension de circuit ouvert V_{oc}, En outre, la cellule photovoltaïque ne donnera plus de tension sous faible éclairement. $\mathbf{I}_{sc}$ est essentiellement affecté par la valeur de la résistance série. Ainsi, si la résistance série de la cellule est trop grande, la valeur de $\mathbf{I}_{sc}$, peut être notablement diminuée.

Nous avons défini les paramètres qui nous serviront à caractériser nos cellules photovoltaïques. Le paragraphe suivant est consacré à la présentation de l'état de l'art des cellules photovoltaïques.

I.4. État de l'art

Nous connaissons maintenant le fonctionnement des cellules photovoltaïques et les paramètres qui nous permettent d'évaluer leurs performances. Nous décrivons dans cette partie différents types de cellules photovoltaïques ainsi que les matériaux utilisés. Les caractéristiques électriques des cellules ainsi que leur rendement de conversion photovoltaïque sont donnés à chaque fois que cela est possible. Nous commençons par présenter brièvement les cellules photovoltaïques inorganiques qui ont été les premières développées et qui sont à l'heure actuelle les plus avancées technologiquement. La production et la vente de ces cellules ne cessent d'augmenter (environ 60 MW installés par an). Nous

nous consacrerons ensuite aux cellules photovoltaïques basées sur des matériaux organiques. Les principales voies d'investigation, au niveau des matériaux et des géométries, sont détaillées.

I.4.1. Cellules photovoltaïques inorganiques

On distingue trois grandes filières. La filière au silicium monocristallin regroupe les cellules produites à partir de silicium tiré puis découpé en plaquettes circulaires. Dans la filière au silicium multicristallin, les cellules sont réalisées à partir des déchets de l'industrie électronique sous forme de lingots carrés refroidis axialement, découpés en plaquettes minces et débarrassés de leurs défauts recombinants par diffusion de phosphore ou d'aluminium. Les cellules au silicium amorphe hydrogéné, ou basées sur d'autres semi-conducteurs comme le tellurure de cadmium, font partie de la troisième filière, dites à couches minces. Les rendements moyens et maxima pour chaque catégorie sont résumés dans le Tableau I-1 ci-après.

Tableau I-1 *: Rendements de conversion photovoltaïque de cellules inorganiques .sc-Si CZ : silicium monocristallin produit par la méthode Czockralski . mc-Si : Simulticristallin moulé. a-Si : Si amorphe hydrogéné. pc : polycristallin en couche sursubstrat. CIS : diséléniure de cuivre et d'indium Cu1nSe2. CdTe : tellurure de cadmium. [23].*

	Rendement Module industriel (valeur maximale)		Rendement Cellule maximum en laboratoire (1996)
sc-Si CZ	12 - 16 %	(22 %)	24,0 %
mc-Si moulé	11 - 14 %	(15 %)	18,6 %
a-Si	6 - 7 %	(10 %)	12,7 %
pc-CIS		(9,7 %)	16,4 %
pc-CdTe	7-8 %	(9,1 %)	15,8 %

Les cellules photovoltaïques au silicium cristallin représentent plus des deux-tiers des ventes mondiales de panneaux solaires. La technologie de cette filière est la plus avancée. Pour preuve, la faible différence entre le rendement théorique de 27 % et les meilleurs modules de laboratoire de 30,48 cm x 30,48 cm (un pied carré) qui ont un rendement de 20,8 %. Le rendement du meilleur module commercial de grande taille est de 15,3 % pour un module de 1 m x 1 m. Ce bon résultat est le fruit de plus de 20 ans de recherche.

En comparaison, la filière récente du CdTe a un écart plus grand : 22 % pour le rendement théorique et 7,2 % pour les grands modules commerciaux. L'expérience acquise avec les

cellules au silicium cristallin permettra peut-être de combler cet écart plus rapidement. Les performances du CdTe se rapprochent plus pour le moment de celles des cellules à base de silicium amorphe hydrogéné. La mise en parallèle de certains paramètres des cellules au silicium cristallin et au silicium amorphe, rassemblés dans le Tableau I-2, permet de comprendre les limitations liées à l'utilisation du matériau amorphe.

Tableau I.2 : *Caractéristiques des cellules au silicium cristallin c-Siet des cellules au silicium amorphe hydrogéné a-Si : H. [24].*

Paramètres	c-Si	a-Si : H
Longueur de diffusion (µm)	10 à 200	0,1 à 2
Mobilité des électrons ($cm^2/V.s$)	500 à 1000	0,05 à 1
Conductivité (S/cm)	10^{-4} à 10^{4}	10^{-13} à 10^{2}

La supériorité des propriétés électriques du silicium cristallin apparaît clairement. De plus la cellule en silicium amorphe hydrogéné ne peut être basée sur une structure p-n car ce matériau fait des jonctions ohmiques. L'absence de rectification est due à la densité d'états importante dans la bande interdite. La structure doit être de type p-i-n. Outre son prix de revient plus économique, l'avantage du silicium amorphe sur le silicium cristallin est son grand coefficient d'absorption. Il permet de diminuer l'épaisseur de la cellule tout en conservant une bonne absorption de la lumière incidente. En général, cette épaisseur varie entre 0,4 µm et 1 µm pour le silicium amorphe alors qu'elle est supérieure à 100 µm pour le silicium cristallin. Ces épaisseurs de l'ordre du micron sont compatibles avec les valeurs de longueur de diffusion et de mobilité des électrons dans le matériau amorphe. L'exemple du silicium amorphe hydrogéné est intéressant car, comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant, ses propriétés physiques et électriques se rapprochent des matériaux organiques par bien des aspects.

I.4.2. Cellules photovoltaïques organiques

I.4.2.1. Cellules à base de molécules

Dans ce type de cellules, les molécules sont déposées par évaporation sous vide. Il est possible de réaliser des systèmes monocouche, type Schottky, ou multicouche, type p-n ou p-i-n. Parmi le large éventail de composés organiques disponibles, nous nous limitons dans ce paragraphe à quelques familles de molécules que l'on retrouve régulièrement dans la

composition des cellules photovoltaïques organiques. Le lecteur pourra se reporter à l'ouvrage de J. Simon et J.-J. André qui présente de manière exhaustive les semi-conducteurs moléculaires et leurs propriétés photovoltaïques [25].

Les molécules à structure plane sont largement utilisées comme matériaux de type p. Les porphyrines, comme la chlorophylle qui participe à la photosynthèse, et les phtalocyanines appartiennent à ce type de molécules. Des exemples de structures chimiques sont schématisés sur la Figure I.12.

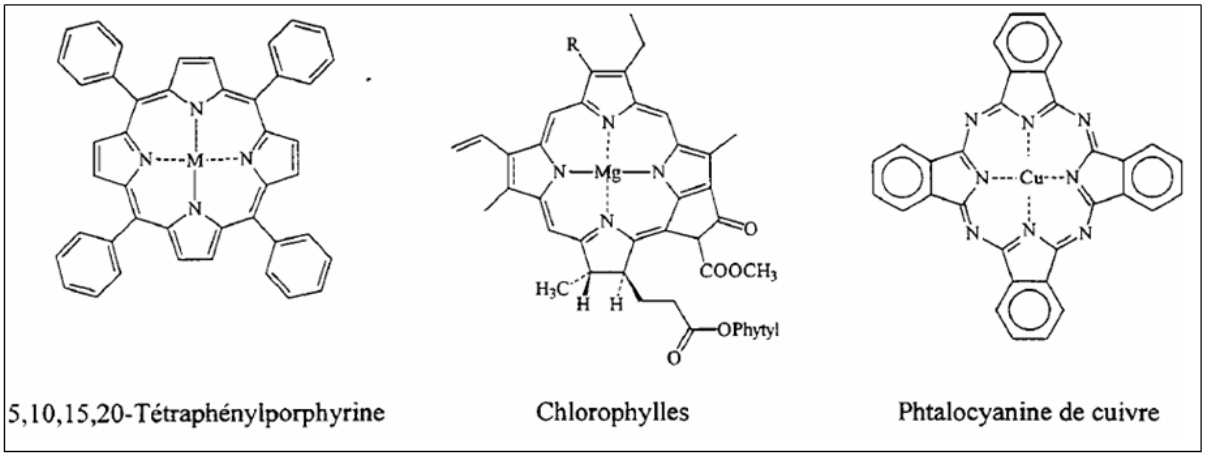


Figure I.12 *: Molécules à structure plane.*

De nombreuses cellules ont pour base un film de phtalocyanine. A.K. Ghosh *et al.* ont caractérisé une cellule Schottky Al / Mg Phtalocyanine / Ag [26]. Pour un film de 150 nm d'épaisseur, un coefficient d'absorption α de $2x10^5$ cm^{-1} a été mesuré. Les électrons ont une durée de vie de l'ordre de la nanoseconde et une longueur de diffusion de 15 nm. La mobilité des charges μ est égale à 0,1 $cm^2 .V^{-1} .s^{-1}$. Un rendement η de 10^{-3} % a été obtenu en lumière blanche.

Des travaux similaires ont été menés sur des phtalocyanines de zinc [27] ou de chloro-aluminium [28]. Les rendements de conversion en lumière blanche sont compris entre 10^{-3} % et 10^{-2} %. Les molécules que nous avons présentées sont également utilisées dans des matrices de polymère. R.O. Loutfy *et al.* [29] ont réalisé une cellule photovoltaïque à partir d'une dispersion de phtalocyanine non métallée dans une matrice d'acétate de polyvinyle (PVA). Le mélange est placé entre une électrode d'aluminium et une électrode de SnO2/Sb. Le rendement maximum est obtenu pour une dispersion contenant 60 % en masse de molécules avec un film de 2 μm d'épaisseur. Le rendement est égal à 0,54 % sous 8 $\mu W.cm^2$ en lumière

blanche mais n'est plus que de 0,07 % sous 8 mW .cm^{-2}. Le PVA a ensuite été remplacé par le polyvinylcarbazole (PVK) [30]. Les électrodes sont en oxyde d'étain et en indium. Le rendement de conversion, calculé à partir de l'intensité lumineuse transmise par l'électrode d'indium semi-transparente, atteint 1% sous 80 mW.cm^{-2} en lumière solaire simulée. Les molécules sont le plus souvent associées en configuration bi-ouche pour former une jonction p-n. La molécule souvent utilisée pour réaliser la couche de type n appartient à la famille des pérylènes, dont un exemple de structure est donné Figure I-13.

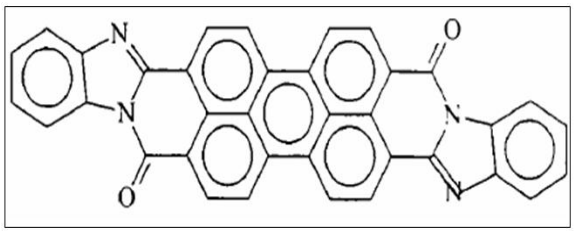


Figure I.13 *: Structure chimique du polymère (dérivé du pérylène).*

Sous un éclairement simulé de type AM 2 (75 mW.cm^{-2}). un rendement de 0,95 % a été atteint avec une cellule ITO / CuPc / PV / Ag [31]. Il s'agit de l'un des meilleurs rendements obtenus pour une cellule organique. La caractéristique I-V correspondante est représentée sur la Figure I.14. Les paramètres photovoltaïques $\mathbf{V_{co}}$, $\mathbf{J_{sc}}$ et **FF** pour cette cellule sont respectivement 450 mV, 2,3 mA .cm^{-2} et 0,65.

Récemment, un rendement η de 1,05 % a été mesuré sur une structure identique sous un éclairement en lumière blanche de 86 mW .cm^{-2} de type AM 1,5 [32].

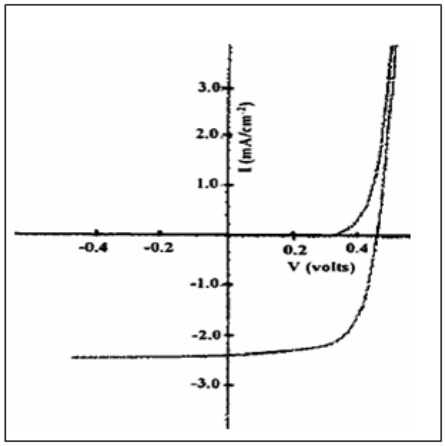


Figure I.14 *: Caractéristique I-V d'une cellule ITO/CuPc (25 nm)/PV (45 nm)/Ag sous un éclairement de 75 mW. cm^{-2} (AM 2) [31].*

I.4.2.2. Cellules photovoltaïques électrochimiques

La cellule la plus connue dans cette catégorie est celle réalisée par M. Grâtzel *et al.* [33]. Le fonctionnement est basé sur la séparation des fonctions d'absorption de la lumière et de transport des porteurs de charges. Le courant est généré suite à l'absorption de photons par un colorant de la famille du ruthénium et à l'injection d'électrons dans la bande de conduction du semi-conducteur, le TiO_2. Pour compléter le circuit, le colorant est régénéré par un transfert d'électrons d'un couple redox présent dans l'électrolyte qui est réduit à la contre-électrode de $Sn0_2$. Les différentes étapes sont résumées par la Figure I-15.

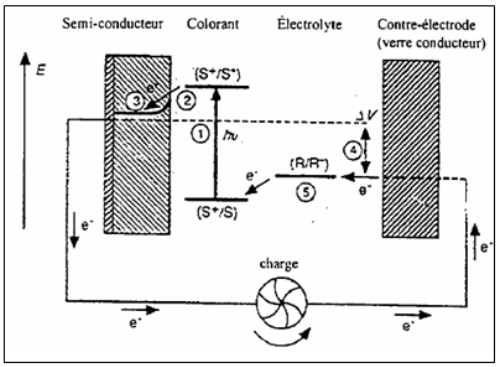


Figure I.15 *: Principe de fonctionnement d'une cellule photoélectrochimique*

L'absorption de la lumière ne se fait que par la monocouche de molécules de colorant en contact avec le $Ti0_2$. Dans le cas d'une surface plane, à peine 1% de la lumière incidente est absorbé. Pour augmenter l'absorption, la couche de $Ti0_2$ est composée de nanoparticules de $Ti0_2$. La rugosité de la surface est beaucoup plus importante. Un nombre plus grand de molécules peuvent ainsi être adsorbées sur le $Ti0_2$ tout en étant en contact avec l'électrolyte. Le rendement de conversion η dépasse 7 % sous 75 mW $.cm^{-2}$ en condition AM 1,5. La stabilité a été testée sur deux mois : la variation du courant délivré est inférieure à 10 % sur cette période. L'inconvénient de cette cellule réside dans la présence d'un électrolyte liquide organique. L'étanchéité de la cellule est l'un des points critiques pour le développement de cette technologie. La substitution de l'électrolyte actuel par un électrolyte solide est la prochaine étape.

I.4.2.3. Cellules à base de polymères

I.4.2.3.1. PPV e t dérivé s du PPV

Le poly(p-phénylène vinylène) ou PPV a été à l'origine utilisé comme film actif dans les diodes organiques électroluminescentes [34] . Ce polymère conjugué
(Figure I-16), présente également un caractère photoconducteur s'il forme un contact rectifiant avec l'une des électrodes métalliques.

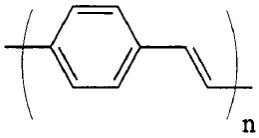


Figure I.16 *: Structure du PPV.*

S Karg *et al.* [35] ont réalisé des structures Al/PPV/ITO pour lesquelles le contact rectifiant se situe à l'interface Al/PPV. Dans les meilleures conditions, J_{sc} est égal à 80 µA.cm^{-2} et V_{co} est supérieur à 1 V en lumière blanche sous 100 mW.cm^{-2}. Le rendement de conversion donné tient compte des pertes de lumière liées à la réflexion et est estimé à 0,1 %. Sur un échantillon constitué d'un film de PPV de 500 nm d'épaisseur, l'étude des variations de $1/C^2$ en fonction de la tension V à 100 Hz a permis de déterminer une zone de déplétion s'étendant sur 100 nm. Le potentiel V_{bi} est égal à 1 V et la concentration de dopants accepteurs ionisés vaut 10^{17} cm^{-3}. Cette cellule a également été caractérisée par H. Antoniadis *et al.* [36] pour de faibles intensités lumineuses. Sous un éclairement de 0,23 mW .cm^{-2}, tenant compte de la réflexion, un rendement de conversion de 0,07 % a été obtenu. Le rendement ne se maintient pas pour des éclairements plus intenses parce que le courant de court-circuit varie en $G^{0,6}$ pour des éclairements G supérieurs à 0,02 mW.cm^{-2}. Cette non-linéarité de $\mathbf{I}_{sc}$, par rapport à G est interprétée comme le résultat d'une recombinaison des charges générées dont la durée de vie est trop courte. Les valeurs de V_{bi} W et N, respectivement 1,25 V, 110 nm et 0,35x10^{-17} cm^{-3}, sont proches de celles présentées par H. Karg *et al.* [35].

Les principales limitations de cette configuration sont la recombinaison des charges et la conduction d'une seule des deux espèces électroniques. Comme la majorité des polymères, le PPV est de type p et transporte les trous. La cellule ITO/PPV/Al a donc été modifiée pour palier ces défauts. Une solution, mise en œuvre par G. Yu *et al.* [37], consiste à mélanger deux espèces de caractère différent. Le MEH-PPV joue le rôle de donneur et le fullérène C_{60} ou l'un de ses dérivés fonctionnalisés pour être plus solubles, celui de l'accepteur. Leur structure est schématisée par la Figure I-17.

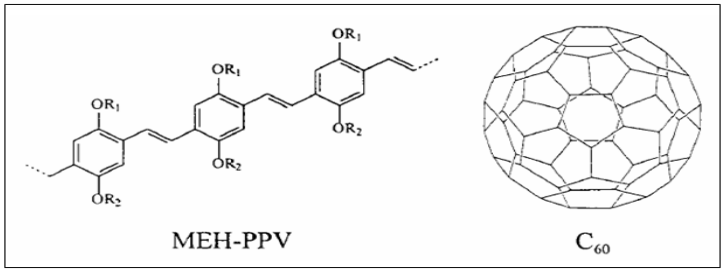


Figure I.17 *: Structures chimiques du MEH-PPV et du C_{60}*

Le film composite favorise la proximité des deux éléments et multiplie les interfaces entre donneurs et accepteurs. Les charges générées sont ainsi très proches d'un site de séparation. Des temps de transfert de charges entre les deux espèces inférieurs à 300 fs ont été mesurés [38]. Le transfert est donc près de 1000 fois plus rapide que tout autre phénomène concurrent comme la recombinaison, qu'elle soit radiative ou non.

La continuité des deux réseaux assure ensuite le transport des électrons et des trous vers les électrodes. Pour une longueur d'onde de 430 nm et un éclairement de 20 mW .cm^{-2}, un rendement de collection de 29 % (électrons/photons) et un rendement de conversion de 2,9 % ont été mesurés avec une cellule Ca/MEH-PPV:[6] PCBM (1:4)/ITO. Le PCBM est un dérivé du C_{60} plus soluble. Dans les mêmes conditions, le rendement de conversion d'une structure ne contenant que du MEH-PPV ne dépasse pas 3x10^{-2}%. Cette structure dite de type réseaux interpénétrés a été reprise avec d'autres composés organiques de type n comme le CN-PPV qui est un PPV sur lequel ont été ajoutés des groupes cyanos CN [42]. Sous 20 mW .cm^{-2} à 430 nm, le rendement de conversion photovoltaïque est égal à 0,25 %. Le taux d'électrons générés par photon incident (IPCE) n'est que de 1,5 %, ce qui explique en particulier ce rendement de conversion plus faible. Les cellules basées sur les réseaux interpénétrés nécessitent une bonne connectivité des matériaux donneurs et accepteurs avec leur électrode respective. La composition du mélange et la morphologie du réseau sont primordiales pour obtenir un rendement de conversion élevé. Afin d'assurer cette interpénétration des réseaux, M. Grandstrôm *et al.* ont réalisé des cellules bi-couches [43]. L'une d'elles est composée d'un dérivé du polythiophène et de 5 % en masse de MEH-CN-PPV et conduit les trous. L'autre, constituée de

MEH-N-PPV et de 5 % en masse de polythiophène, transporte les électrons. Les deux films sont réalisés séparément sur leur électrode. Le dérivé de polythiophène sur ITO, le MEH-CN-PPV sur calcium. La cellule complète est réalisée en pressant les deux parties l'une contre l'autre tout en chauffant l'une des deux couches pour favoriser l'interpénétration. L'épaisseur totale de la couche organique est de l'ordre de 100 nm compensant partiellement la faible mobilité des charges commune aux semi-conducteurs organiques. Sous un éclairement solaire de type AM 1,5 (77 mW .cm^{-2}), un rendement de conversion de 1,9 % a été calculé. Si le concept semble permettre l'obtention de rendements appréciables, la réalisation par pression pourrait être un frein au développement de cette technologie. Néanmoins, il apparaît à travers ces quelques exemples que le PPV et surtout ses dérivés sont à même d'entrer dans la composition de cellules photovoltaïques à rendements élevés.

I.4.2.3.2. Le polythiophène

Tout comme le PPV, les polymères appartenant à la famille du polythiophène sont largement utilisés dans la conception de dispositifs électroniques et optoélectroniques organiques tels que les transistors à effet de champ, les diodes électroluminescentes ou les cellules photovoltaïques.

S. Glenis *et al.* ont caractérisé des cellules de type Schottky Al/poly(3méthylthiophène)/Au (Figure I-18) [39]. Le film polymère est réalisé par dépôt électrochimique et mesure 120 nm d'épaisseur. La surface active est de 0,13 cm^2. L'échantillon est éclairé à travers l'électrode d'aluminium dont la transmission optique varie entre 7 % et 16 %. Sous éclairement polychromatique, J_{sc} varie en $G^{0,5}$ pour G compris entre 0,01 mW $.cm^{-2}$ et 1 mW $.cm^{-2}$ et tend à saturer au-delà de cette valeur. V_{oc} diminue avec l'intensité lumineuse. Le facteur de forme FF se stabilise autour de 0,25. Sous 0,8 µW $.cm^{-2}$ à 470 nm, un rendement de conversion η de 4 % a été mesuré en tenant compte de l'intensité transmise. En raison de la variation non linéaire de J_{sc} avec G, η diminue rapidement lorsque l'intensité lumineuse augmente. En lumière polychromatique, sous 1 mW .cm z, le rendement n'est plus que de 0,01 % [40].

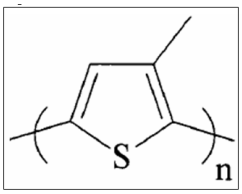


Figure I.18 *: Structure chimique du poly(3-méthylthiophène).*

Les diodes Schottky à électrode à faible travail d'extraction comme l'aluminium ou l'indium sont peu stables en raison de l'oxydation de cette électrode. L'interface métal/polymère devient métal/isolant/polymère et la barrière ainsi créée tend généralement à diminuer le rendement de conversion des cellules. Cette difficulté peut être contournée en utilisant un oxyde semi-conducteur inorganique comme le $Ti0_2$. Le $Ti0_2$ est en effet plus stable en présence d'air ou d'humidité et présente également l'avantage d'être transparent dans la région visible du spectre [41].

Les cellules ITO/ $Ti0_2$/Polythiophène (PT)/Au de K. Kajihara *et al.* ont permis de montrer qu'une jonction se formait effectivement à l'interface entre le $Ti0_2$ et le polythiophène. La valeur du facteur de qualité **n** est inférieure à celle calculée pour une interface $Ti0_2$/phtalocyanine de zinc (2,4 au lieu de 6,4) ce qui indique une jonction de meilleure

qualité. Le rendement de conversion il est égal à 0,008 % sous 100 mW .cm^{-2} en condition AM 1,5. Le rendement de conversion de photons incidents en courant (**IPCE**), défini au paragraphe 3.6, est de l'ordre de 0,3 %. Afin d'augmenter l'**IPCE**, le polythiophène a été associé au C_{60} pour augmenter le taux de séparation des charges photogénérées. L.S. Roman *et al.* Ont réalisé une structure dite « à hétérojonction donneur-accepteur en volume », conséquence du mélange du dérivé du polythiophène avec le C_{6o}. La séparation des charges photoinduites est mise en évidence par l'étude de la photoluminescence. Les dérivés du polythiophène utilisés dans cette étude, comme le polythiophène lui-même, sont des matériaux photoluminescents. En présence du C_{6o}, la photoluminescence est nettement réduite, indiquant que la séparation s'effectue efficacement à l'interface polymère/C_{60}. La recombinaison radiative est ainsi limitée. La quantité de charges générées et collectées augmente. Dans cette structure, l'IPCE sous 1,5 mW.cm^{-2} à 500 nm est égal à 15 % ce qui est une nette amélioration par rapport aux cellules décrites précédemment. Sous 100 mW.cm^{-2}, une cellule ITO/dérivé de PT: C_{60} (1:1)/Al délivre une densité de courant de 50 µA .cm^{-2} et une tension de circuit ouvert égale à 440 mV. Le rendement η correspondant est de l'ordre de 0,005 %. Ces données numériques nous permettront de situer les performances de nos cellules photovoltaïques. On gardera en particulier à l'esprit les rendements mesurés avec les structures contenant du polythiophène. Il est en effet l'élément de base des cellules que nous avons réalisées.

Chapitre II

Techniques de réalisation et de caractérisation des cellules photovoltaïques organiques

Chapitre II

Ce chapitre rappelle les méthodes d'élaboration et les techniques de caractérisation des défirent composant de la cellule solaire.

II.1. Les couches minces

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est la matière déposée sur un support que l'on appelle substrat, l'une des dimensions (épaisseur) de ce dépôt a été fortement réduite. C'est cette quasi-bidimensionnalité qui donne la première caractéristique de la couche mince. Par conséquent l'effet des interfaces jouera un rôle non négligeable sur les propriétés physiques du matériau.

II.2. Processus Chimique du dépôt des couches mines SnO_2

II.2.1. La technique Spray pyrolyse

Plusieurs équipes de recherche se sont penchées ces dernières années sur la préparation de couches minces des oxydes métalliques par des méthodes simples de fabrication (évaporation, sol-gel, pulvérisation chimique,..) [44,45]. Ces méthodes ont l'avantage d'être moins coûteuses, faciles à manier et permettant de déposer des films minces de grande surface. A cause de ces avantages et du temps de dépôt relativement court présenté par la méthode de pulvérisation chimique en phase liquide, nous nous intéressons à l'élaboration des couches minces SnO_2 dopé fluor par cette méthode.

La technique de pulvérisation chimique Spray est un processus chimique de dépôt étant utilisée, dans la recherche, pour préparer les couches minces et épaisses. A la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de couches, la technique de spray représente une méthode de transformation très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement). Elle offre une technique extrêmement facile pour préparer des films de n'importe quelle composition. La technique de spray n'exige pas des substrats ou des produits chimiques de haute qualité. La méthode a été utilisée pour le dépôt des films denses, films poreux et pour la production de poudre. Même des films multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique souple. Enfin, la méthode spray a été employée pendant plusieurs décennies dans l'industrie du verre et dans la production de pile solaire. Le montage expérimental est représenté sur la figure (II.1).

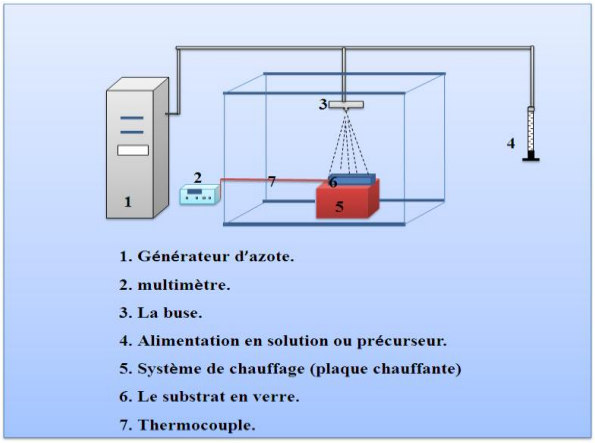


Figure II.1 : *Le montage expérimental du dispositif de technique « SPRAY »*

Le montage est composé de quatre parties principales :

- Un système de chauffage
- Un système de pulvérisation
- Une seringue ou une alimentation en solution
- Un générateur de gaz vecteur

Notre système de est constitué d'une plaque céramique portée à quelques millimètres au-dessus d'une résistance bobinée à l'intérieur d'un bloc d'argile et insérée dans une cuvette métallique. La température est relativement homogène. Cette dernière est mesurée à l'aide d'un thermocouple de type *K*, déposé sur le substrat du dépôt.

Le profil thermique à la surface du substrat est obtenu grâce à un multimètre à l'aide duquel nous pouvons contrôler la température et la fixer entre (300 – 600 °C).

Un système de pulvérisation permet d'avoir un jet de fines gouttelettes. Il a une forme conique qui balaye le plateau uniformément et régulièrement. Il est composé de deux parties : la buse qui permet de disperser la solution à l'aide d'une seringue, et le support de la buse relié à un gaz d'azote relier d'un générateur d'azote. L'ensemble buse, système de pulvérisation permet la projection de mélange constitué d'une solution liquide et d'un gaz (l'azote). Il est encastré dans le corps de la buse sur lequel sont raccordées les arrivées du liquide et du gaz (Figure II.2). Le jet peut être contrôlé à partir du diamètre de l'orifice qui se trouve à l'intérieur de la buse, ce diamètre influe directement sur la taille des gouttelettes dispersées sur le substrat. Dans notre cas nous avons utilisé une buse avec un orifice de 0.02 mm de diamètre et le diamètre des entrées est de l'ordre de 3 mm. Le système mécanique de la buse qui permet le déplacement du jet est effectué manuellement.

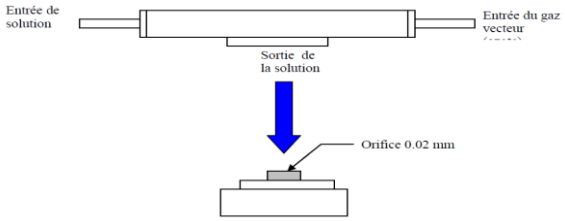


Figure II.2 *: Schéma de la buse.*

La solution du précurseur est injectée par l'intermédiaire d'une seringue guidée par la force des doigts qui engendre une certaine vitesse. Le générateur d'azote gazeux utilisé est de type mini PSA GN-10 disponible dans le laboratoire de Microscopie Electronique et Structure des Matériaux «LMESM»..

II.2.2. Principe de la méthode spray

Cette méthode consiste à pulvériser une solution, le plus souvent alcoolique, finement atomisée par un gaz vecteur (azote, air comprimé, argon) sur un substrat chauffé sur lequel les précurseurs réagissent pour former un film.

L'un des problèmes majeurs de cette technique est le contrôle de l'évaporation du spray généré. De fait, une évaporation trop rapide ou trop lente entraîne une réaction des précurseurs non désirée influant sur les propriétés du dépôt. En d'autres termes, si les gouttes atteignent le substrat chaud avant une complète évaporation, une réaction de spray pyrolyse prend la place du mécanisme de Spray attendu. En effet, selon la zone où l'évaporation arrive, quatre différents processus peuvent avoir lieu, comme le montre la figure (II.3) qui illustre les différentes configurations possibles. Ces processus dépendent de la température de dépôt et de la diffusion des précurseurs.

Premier processus : Les gouttes de l'aérosol sont directement projetées sur le substrat chaud. Le solvant s'évapore et la décomposition du précurseur prend place pour donner la couche de produit. Pour des films épais, le procédé nécessite un dépôt séquentiel pour obtenir des films denses (<1 μm). Evidemment, ce processus nécessite du temps. De plus, quand l'épaisseur du film croît, la couche tend à devenir poreuse et des craquelures peuvent apparaître. Ce processus correspond au principe de spray pyrolyse.

Second processus : Le solvant est évaporé avant d'atteindre la surface chaude du substrat. Le précurseur réagit à la surface et se décompose ou subit les réactions chimiques pour former la couche du matériau désiré. Il ne passe pas par la phase gazeuse.

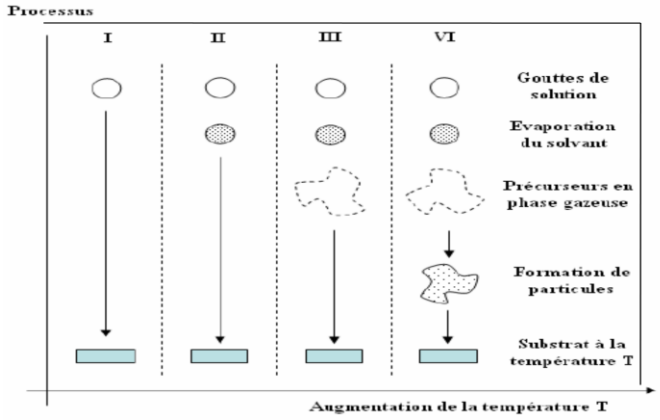


Figure II.3 : *Présentation des différents processus pouvant intervenir en Spray selon la température de dépôt. [46]*

Troisième processus : Le solvant est aussi évaporé pendant l'approche de la surface du substrat. Le précurseur passe en phase gazeuse au voisinage de la surface chaude. La vapeur du précurseur s'adsorbe à la surface, diffuse puis réagit pour former le produit en se décomposant et / ou suivant les réactions chimiques. Ce procédé tend à produire des films denses avec une excellente adhésion.

Quatrième processus : Si la température de dépôt est très élevée, la décomposition et / ou les réactions chimiques ont lieu en phase vapeur, donnant lieu à une nucléation homogène. La formation de fines particules de produits se déroule en phase gazeuse. Elles se déposent ensuite sur le substrat. Le film ainsi formé présente un caractère poreux et une très faible adhésion au substrat. La poudre peut être directement collectée dans la phase gazeuse pour la production de particules ultrafines.

II.3. Les méthodes de caractérisations

Les oxydes SnO_2 sont des matériaux très sensibles aux conditions de préparation. Par conséquent il ne suffit pas de réaliser un banc de dépôt, aussi sophistiquée soit-elle, pour être certain d'obtenir un matériau ayant de bonnes propriétés optoélectroniques. Un réel travail d'optimisation est nécessaire pour définir les meilleures conditions de préparation, ce qui exige une analyse systématique (statistique) des propriétés optiques et électriques du matériau élaboré.

Donc pour l'étude des couches SnO_2 dopé, il est nécessaire d'effectuer différentes caractérisations, pour optimiser et observer l'influence de nos paramètres de dépôts qui sont

entre autres: L'influence des dopants. C'est dans ces buts que ces couches ont été analysées par différentes techniques de caractérisations des matériaux.

La caractérisation des couches minces s'appuie sur des méthodes fortes variées :

Nous présentons les différentes techniques auxquelles nous avons eu recours pour caractériser notre matériau.

- Le MEB analyse morphologique
- La spectrophotométrie UV Visible pour l'étude de la transmittance.
- La technique de quatre pointes et deux pointes pour les mesures électriques.
- La diffraction de rayons X (DRX), pour la caractérisation structurale

II.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie des couches minces a été observée avec un microscopique électronique à balayage (MEB).L'échantillon est soumis à un bombardement d'électrons émis par un canon dans de l'échantillon. L'interaction électron – matière provoque à la surface de l'échantillon l'émission d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés et de rayons X. Les photographies présentées dans cette thèse sont des images en électrons secondaires. Leur profondeur d'émission est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Le rendement en électrons secondaires dépend de la composition et de la topographie de la surface. Les couches analysées étant fines et conductrices.

II.3.2. Caractérisations optiques

Les propriétés optiques les plus importantes dans une caractérisation d'une couche mince transparente conductrice est la transmittance, l'énergie de gap …etc. Pour cela nous avons utilisé un spectrophotomètre de type (Hελios UV Visible) *disponible au Laboratoire d'Equipe NanoForm, Institut Carnot de Bourgogne, Université de Bourgogne Dijon France.*

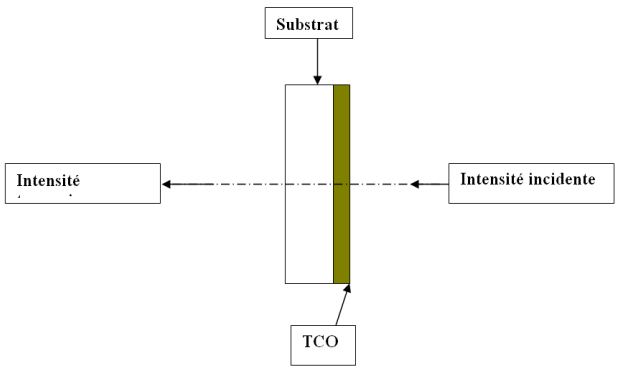


Figure II.4 : *Mesure de transmission.*

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de gap et l'indice de réfraction….

La transmittance est déterminée comme $T = I_{transmise} / I_{incidente}$ et intègre les 2 couches déposées de part et d'autre du substrat (*Figure II.4*).

La mesure de transmission optique dans les domaines UV et visible nous a permis de déduire la transmittance dans le visible et la valeur du gap optique

Les spectres obtenus donnent la variation de la transmittance en pourcentage (%) en fonction de la longueur d'onde.

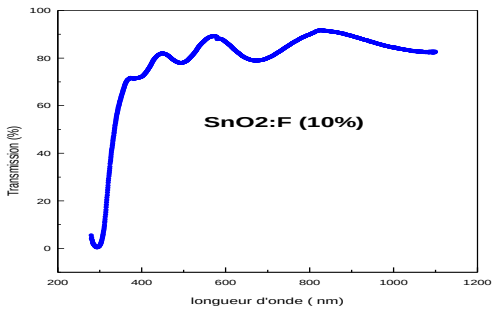


Figure II.5 : *Spectre de transmitance d'une couche mince de SnO_2:F (à 10%) préparé à T = 400 °C par la méthode Spray*

A partir d'un spectre de transmission obtenu avec des franges d'interférences dues aux réflexions multiples à l'intérieur de la couche analysée, on peut extraire l'épaisseur de l'échantillon, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption etc …

Les mesures et l'exploitation d'un spectre de la transmittance en se basant sur les constantes physiques définies dans la figure II.6 sont représentées au dessous :

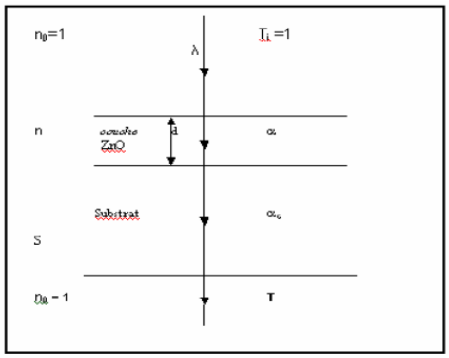


Figure II.6 *: Système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais.*

T est la transmittance, α est le coefficient d'absorption du film, λ est la longueur de la lumière incidente, n et s sont les indices de réfraction du film et de substrat respectivement et d représente l'épaisseur du film.

II.3.2.1 Détermination de l'épaisseur

Il existe différentes méthodes pour mesurer l'épaisseur de la couche mince, parmi ces méthodes on peut citer la profilomètrie (mesure mécanique) et les franges d'interférence

Dans la technique de profilomètrie, l'épaisseur des couches est déterminée grâce à la marche obtenue en masquant une partie du substrat durant le dépôt.

L'épaisseur des couches est mesurée à l'aide d'un palpeur (pointe en diamant) qui se déplace à vitesse constante, sur la surface de l'échantillon traversant la marche entre le dépôt et le substrat nu (figure II.7). Ce palpeur reste en contact permanent avec l'échantillon avec un mouvement vertical, dont l'amplitude qui est mesurée puis enregistrée électroniquement est proportionnelle à l'épaisseur de la marche [47].

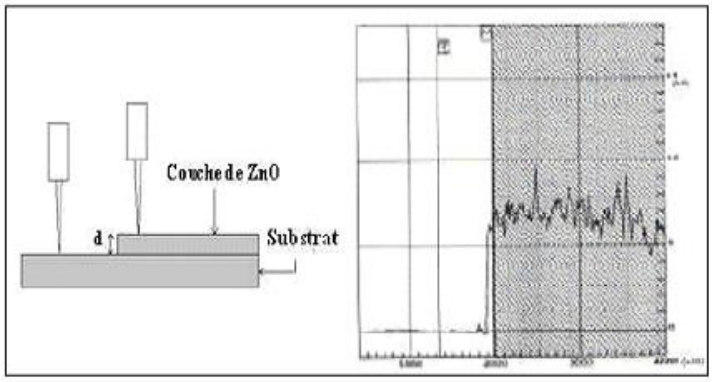


Figure II.7 : *Mesure de l'épaisseur par un profilomètrie*

Nous avons utilisé dons ce travaille pour mesurer les épaisseurs de nos échantillons la méthode des franges d'interférence.

La technique des franges d'interférences est utilisée dans le cas où la couche est épaisse d'une part et lisse d'autre part, des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche, il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences comme on l'a déjà signalé avec des minimas et des maximas en fonction de la longueur d'onde. Soit λ_1 et λ_2 les longueurs d'ondes de deux maximas consécutifs, et T_{M1} et T_{M2}, Les transmissions respectives, T_m la transmission du minima qui se trouve entre les deux valeurs (Figure II.8).

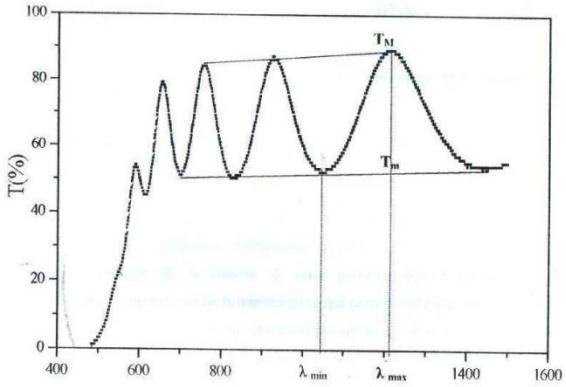


Figure II.8 *: Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur*

L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation [48] :

$$d = \lambda_1\lambda_2 / 2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1) \quad \text{(II.1)}$$

n_1 et n_2 sont les indices de réfraction de la couche pour les longueurs d'onde $\lambda_1$et λ_2. n_1 et n_2 sont tirés de la relation :

$$n_{12} = [N + (N^2 - s^2)^{1/2}] \quad \text{(II.2)}$$

et N_{12} peut être calculé par la relation :

$$N_{12} = 2s\,(T_M - T_m) / T_M T_m + (s^2 + 1) \quad \text{(II.3)}$$

II.3.2.2 Détermination du cœfficient d'absorption

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée et en connaissant l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance T en (%) qui correspond à une énergie par la loi de Beer-Lambert [49].

$$T = \frac{I}{I_0}.100 \quad \text{(II.4)}$$

Où

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} = \frac{T}{100} = e^{-\alpha d} \quad \text{(II.5)}$$

I_0 : est l'intensité de la lumière incidente, I : l'intensité lumineuse transmise, α le coefficient d'absorption et d l'épaisseur de la couche .cette relation peut s'écrire :

$$\alpha = (1/d).\,[\ln (I_0/I)] \quad \text{(II.6)}$$

Si on exprime T (λ) en %,cette expression devient :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T} \right) \quad \text{(II.7)}$$

Cette relation approximative est établie, en négligeant les réflexions à toutes les interfaces ; air/couche, air/substrat et couche/ substrat [50].

II.3.2.3 Détermination du gap optique

Pour déterminé le gap optique.on trace $(\alpha\ h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon E = hν sachant que $h\nu\,(eV) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda\,(A^0)}$ et que l'on prolonge la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$), on obtient la valeur de Eg, figure.II.9.

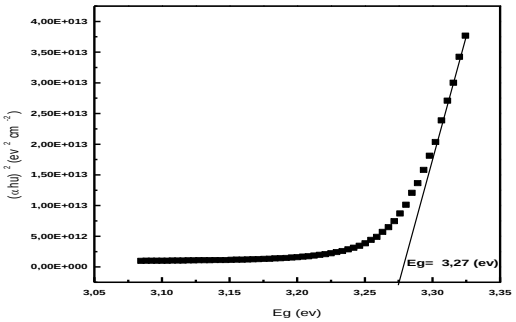


Figure II.9 *: Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha\ h\nu)^2$ en fonction de hν pour une couche mince de ZnO:Al élaboré par spray à 450 °C.*

II.3.3. Caractérisation électrique

II.3.3.1. Type du semi-conducteur par la technique de la pointe chaude

Cette technique Figure II.10 consiste à déterminer le type du semi-conducteur. Elle est rapide fiable et efficace pour déterminer le type de sa conductivité. Pour effectuer cette expérience il suffit simplement d'appliquer une source de chaleur (fer à souder dans notre cas) et de relier le semi-conducteur à un milliampèremètre. Le fer à souder va jouer le rôle d'une source de chaleur pour l'une des électrodes du milliampèremètre qui va indiquer une valeur positive ou négative ; ce qui permet d'en déduire le type des porteurs majoritaires (sens positif (type n), sens négatif (type p)). L'application de la pointe chaude donne de l'énergie aux électrons du semi-conducteur ; ce qui va créer des paires électrons-trous localement et la concentration des porteurs minoritaires augmente. Ces derniers diffusent sous l'effet du gradient de leur concentration, qui est due à l'application d'un gradient de température allant de la pointe chauffée vers l'autre pointe qui donne naissance à un courant électrique, ce dernier est bouclé à travers le milliampèremètre. Le courant dû à la diffusion des porteurs minoritaires est négligé devant celui dû aux porteurs majoritaires.

Le courant de diffusion qui en résulte est :

- Si les porteurs majoritaires sont des électrons :

$$J_n = qD_n \nabla n(x, y, z) \tag{II.8}$$

- Si les porteurs majoritaires sont des trous :

$$J_p = -qD_p \nabla p(x, y, z) \tag{II.9}$$

Lorsque les trous diffusent loin de la pointe chaude ils suivent le sens du courant dans le semi-conducteur, donc c'est la pointe froide qui fournit les charges positives au milliampèremètre. Contrairement si les électrons diffusent loin de la pointe chaude ils remontent le sens du courant dans le semi-conducteur, c'est la pointe froide qui fournit les charges négatives. Ceci explique le sens de la déviation du milliampèremètre et le signe négatif dans l'équation de la diffusion des trous [51].

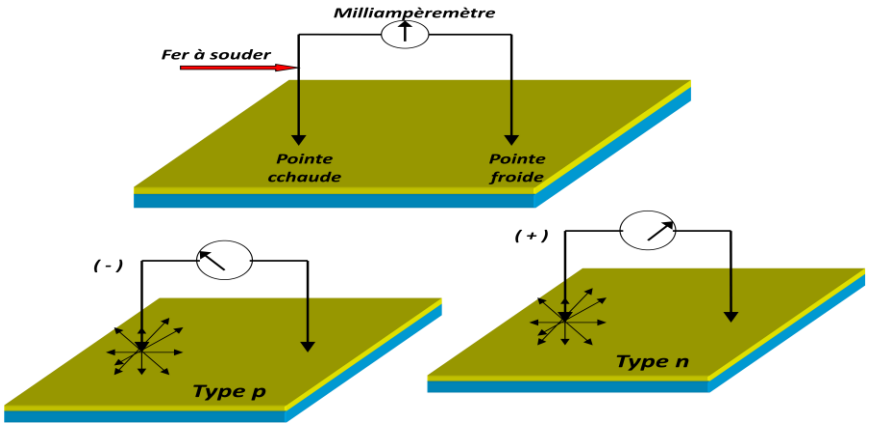


Figure II.10 *: Le principe de la technique dite « la pointe chaude »*

II.3.3.2 Mesure de la résistivité électrique

Ceci se fait en appliquant avec une pression égale quatre pointes espacées d'une distance S en surface de l'échantillon.

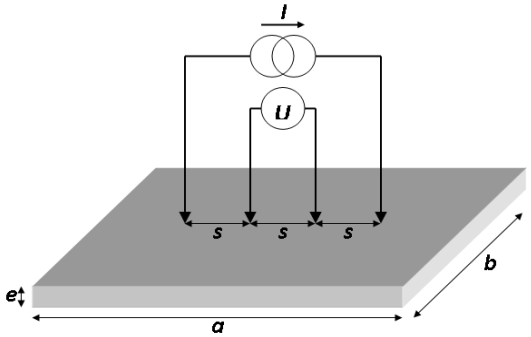


Figure II.11 : *Schéma de principe d'une mesure de résistivité 4 pointes .*

Les mesures électriques se font à l'aide d'un résistivimètre quatre pointes comme nous le montre la figure II-11. Une source de courant impose une intensité donnée entre les deux pointes externes et une différence de potentiel apparaît entre les deux pointes internes. Cette méthode permet de s'affranchir des résistances parasites de contact entre les pointes et le matériau. Par cette technique, on montre que dans le cas des couches minces, la résistance carrée $R_{\square}$ et la résistivité ρ (exprimées respectivement en Ω et Ω.cm) sont données par les relations [52] :

$$R_{\square} = 4.53 * V / I \quad \text{(II.10)}$$

et $$\rho = 4.53 * e * V / I \quad \text{(II.11)}$$

Avec V représentant la tension mesurée (V), I le courant imposé (A) et l'épaisseur e des films (cm). Cependant pour pouvoir appliquer ces formules, il faut tenir compte de 2 paramètres vis à vis de l'épaisseur (e) de la couche :

- e < 0.1 S : Ceci permet de considérer que les lignes de champ électrique diffusent dans la couche perpendiculairement par rapport aux pointes. Dans ce cas, on peut considérer que l'on n'a aucune perte de signal due à une diffusion en profondeur dans la couche.
- Les pointes doivent être situées à une distance supérieure à 20S des bords de l'échantillon. Ceci permet de considérer que les dimensions de l'échantillon sont infinies et donc éviter une perturbation des lignes de champ engendrée par les limites de l'échantillon qui "réfléchissent" le champ électrique. Nous pourrons par conséquent déterminer la conductivité électrique (notée σ et exprimée en $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ ou $S.cm^{-1}$) en utilisant la formule suivante:

$$\sigma = nq\mu \quad \text{(II.12)}$$

Avec n: densité de porteurs de charges (cm^{-3}), μ: Mobilité des porteurs de charges ($cm^2. V^{-1}.s^{-1}$) et q: Charge de l'électron.

II.3.4. Mesure des propriétés structurales

II.3.4.1 Diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X permet d'avoir des informations sur les directions de croissance cristallographique des notre couches. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique. Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée,

l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Comme il est illustré à la figure.II.12.Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à l'interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur,

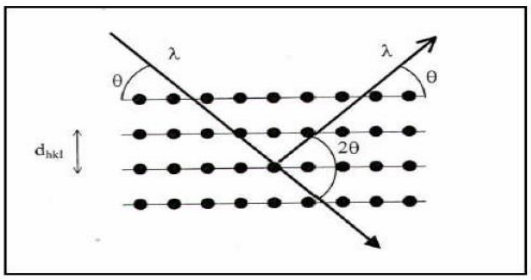


Figure II.12 : *Famille de plans cristallins en condition de Bragg.*

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \qquad \text{(II.13)}$$

où d_{hkl} est la distance interéticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k et l), θ l'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à ces plans et λ la longueur d'onde des photons X.

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ formé avec le faisceau direct. L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que les structures cristallines, la taille des cristallites, les taux de défauts structuraux, les macros et micro-contraintes et la présence d'une texture

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des raies de diffraction permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires des raies permettent de calculer les distances interréticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de maille.

Les positions et intensités des raies de diffraction de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et elles sont répertoriées dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon. Le spectre de diffraction des rayons-X d'une couche mince de ZnO, est présenté sur la Figure II.13.

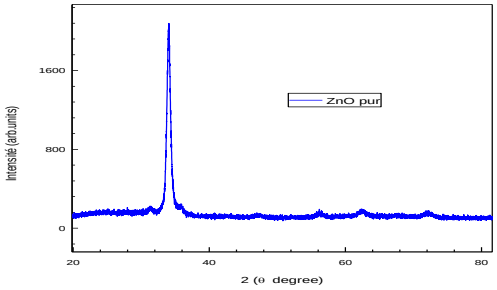


Figure II.13 : *Spectre de diffraction des rayons-X (XRD) de couche mince de ZnO.*

L'analyse structurelle de tous les dépôts a été réalisée par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre disponible au Laboratoire de ***(Equipe NanoForm, Institut Carnot de Bourgogne, Université de Bourgogne Dijon France),*** en utilisant la géométrie Bragg Brentano (θ-2θ), La radiation X utilisée est la raie Kα d'une anticathode en cuivre (λCu $K\alpha_1$ = 1,5406 Å).

II.3.4.2. Détermination des distances interréticulaires et des paramètres de maille

Les distances interréticulaires des différentes familles de plan d_{hkl} sont calculées au moyen de la relation de Bragg (II.19).

La comparaison d'un diffractogramme avec les fiches JCPDS permet de déterminer les paramètres de maille. Dans le cas de SnO_2 (maille hexagonale), la relation reliant les distances interréticulaires des plans (hkl) aux paramètres cristallographiques est la suivante :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \qquad \text{(II.14)}$$

a et c étant les paramètres de maille.

De cette formule, on peut déterminer le paramètre c en prenant dans la mesure le plan (002).

La comparaison des paramètres des mailles obtenues expérimentalement avec les valeurs théoriques (a_0 = 3,249 Å et c_0 = 5,206 Å dans la fiche JCPDS donne des informations sur l'état des contraintes dans la couche considérée.

II.3.4.3 Détermination de la taille des grains

La taille des gains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres des diffractions. Afin de s'assure de ces valeurs de taille de grains de nos films, nous avons utilisé la relation de Scherrer

$$D = \frac{(0.9\lambda)}{\beta \cos\theta_{hkl}} \qquad \text{(II.15)}$$

où : D : la taille moyenne des cristallites(taille des grains)

β : la largeur à mi-hauteur exprimée en radian(Figure.II.14).

θ : l'angle de diffraction

λ : la longueur d'onde de la raie Cu $K\alpha_1$.

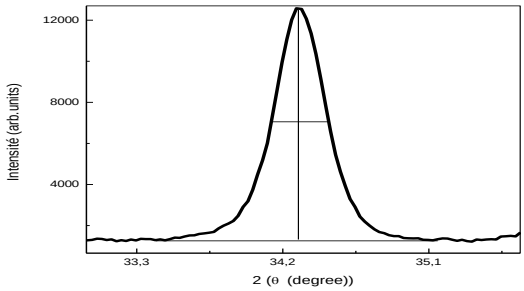


Figure II.14 : *Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X*

II.3.5. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge (IR) est une méthode d'analyse structurale qui révèle la nature des liaisons entre atomes dans une molécule. Elle s'utilise principalement pour l'analyse qualitative d'une molécule. Elle permet de mettre en évidence la présence d'une liaison particulière. La région du spectre IR s'étend de 0,75 à 300 mm, mais la majorité des applications se situe entre 2,5 et 15 mm soit en nombre d'onde de 4000 cm^{-1} à 670 cm^{-1}.

[53]. Notre spectre IR a été enregistré dans le domaine 400-4000 cm^{-1} au laboratoire de synthèse organique appliquée (L.S.O.A) de l'université d'Oran sur un appareil de type Perkin Elmer Spectrum One FTIR.

$$Longueur d'onde(\mu m) = \frac{1}{nombre d'onde(cm^{-1})} \times 10000 \qquad \text{(II.16)}$$

Cette équation donne la relation entre la longueur d'onde et le nombre d'onde Le nombre d'onde est l'unité encore le plus couramment utilisée en spectrométrie IR. Il a l'avantage d'être directement proportionnel à la fréquence (donc à l'énergie) du rayonnement absorbé. L'absorption du rayonnement IR par les composés organiques correspond à deux types principaux de vibrations atomiques :

- Vibrations de valence ou d'élongation.
- Vibrations de déformation angulaire.

En effet, lorsque la molécule absorbe de l'énergie sous la forme d'un rayonnement infra-rouge IR, l'amplitude de ces vibrations augmente, le retour à l'état normal libère de la chaleur. Ces modes fondamentaux sont responsables des principales bandes d'absorption trouvées dans les spectres. Un rayonnement infrarouge (ou une molécule placée dans un champ électromagnétique) irradiant un échantillon est partiellement absorbé. Cette absorption est un phénomène d'interaction lumière-matière. L'absorption d'une radiation de fréquence ν du rayonnement IR fait passer une molécule d'un état d'énergie E1 à un état d'énergie supérieure E2 telle que la condition de Bohr (condition de résonance) soit satisfaite :

$$E_2 - E_1 = h\upsilon = \frac{hc}{\lambda} \qquad \text{(II.17)}$$

Les différents états d'énergie d'une molécule sont électroniques, vibrationnels et rotationnels. L'absorption infrarouge correspond à des changements énergétiques affectant les états de vibration ou de rotation des liaisons entre atomes. Chaque bande du spectre correspond alors à un mode de vibration de la molécule. Un spectre IR classique est tracé dans l'infrarouge moyen (nombre d'onde ν compris entre 4000 et 400 cm^{-1}). Le spectre IR représente pratiquement, en fonction de λ, le rapport en chaque point des intensités transmises avec ou sans échantillon. Ce rapport, appelé transmittance T peut être remplacé par son pourcentage (T %) ou par son absorbance :

$$A = -\log(T) = \log(1/T) \qquad \text{(II.18)}$$

Dans le domaine du moyen IR, on exprime les longueurs d'onde sous forme de nombres d'onde (en cm^{-1} ou Kaysers) :

$$\nu = 1/\lambda \qquad \text{(II.19)}$$

L'analyse d'un spectre infrarouge par l'analyse de l'attribution des bandes apporte deux niveaux de renseignements :

- Nature de fonctions présente dans la molécule.
- Nature structurelle, mais l'identification complète de la molécule est très rare.

Les bandes seront analysées selon leurs positions (cm^{-1}), Intensité (faible, moyenne, forte) et leur forme (large ou étroite).

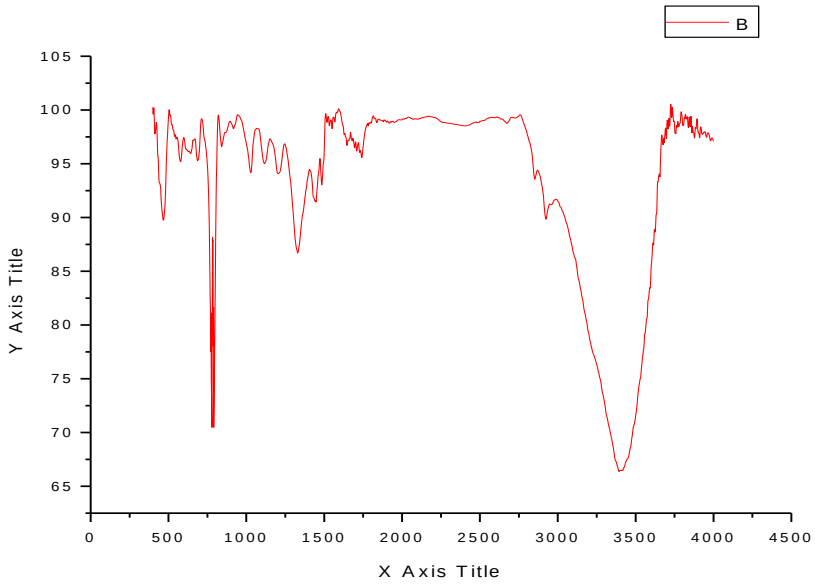


Figure II.15 : *Schéma d'un spectre infrarouge du PTh entre 600 et 3300 cm^{-1}*

Assignments	Wavenumbers (cm^{-1})
	PT
O–H stretching of water in KBr	3467
C–H aromatic stretching	~3060
C–H aliphatic stretching	~2928, ~2840
C=C asym. ring stretching	1491
C=C sym. ring stretching	1437
C–H in-plane deformation	1107
C–S stretching	831
C–H out-of-plane deformation	781
C–S–C ring deformation	628

Tableau II.1 : *Attribution des principaux pics du spectre IR*

II.3.6. Caractérisation électrique courant-tension

Les performances d'une cellule photovoltaïque sont caractérisées par un certain nombre de paramètres, extraits de la caractéristique courant-tension (Figure. II.16) :

la tension de circuit ouvert (V_{oc}) exprimé en Volts, est la tension mesurée lorsque aucun courant ne circule dans la cellule. Elle dépende de la différence des travaux de sortie des électrodes [54, 55] et aussi de la différence entre le niveau HOMO (**H**ighest **O**c- cupied **M**olecular **O**rbital) du donneur et le niveau LUMO (**L**owest **U**noccupied **M**olecular **O**rbital) du semi-conducteur [56, 57, 58], elle varie peu avec l'´eclairement; le courant de

court-circuit (I_{sc}) exprimé en mA, est le courant qui circule dans la cellule sous éclairement sans application de tension.

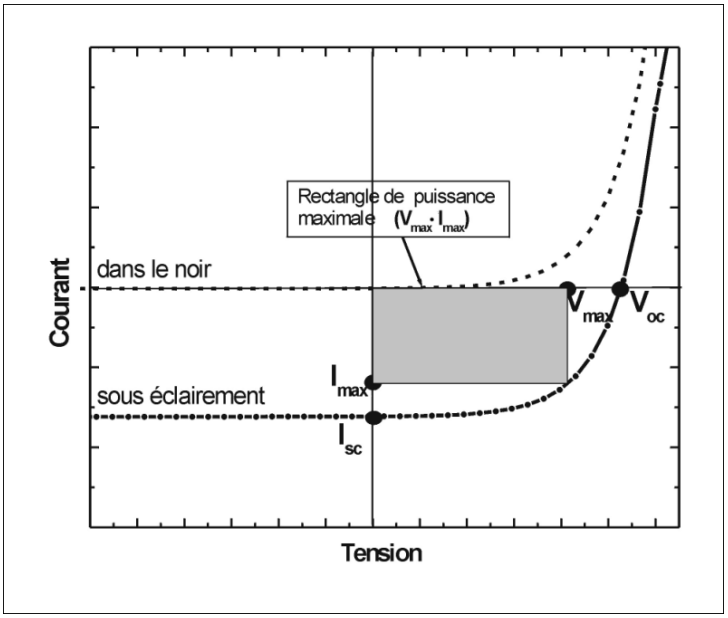


Figure II.16 : *Caractéristique électrique courant-tension d'une photodiode*

Il est proportionnel `a l'éclairement et dépend principalement de la mobilité des porteurs de charges; Les valeurs V_{max} et I_{max} sont définies de telle sorte que le produit $|V_{max} \cdot I_{max}|$ soit maximal. Ce produit correspond a la puissance maximale P_{max} pouvant être délivrée par la cellule photovoltaïque le facteur de forme (FF) est le rapport de la surface du rectangle P_{max} au produit de la tension en circuit ouvert et du courant court-circuit.

Chapitre III

Réalisation des cellules photovoltaïques Schottky en polythiophène

Ce chapitre est divisé en trois grandes parties. La première et la deuxième partie présentent respectivement les étapes de réalisation et les moyens de caractérisation des matériaux, polymère conjugue (PTH) et les couches d'oxyde d'étain SnO_2, utilisés dans la réalisation des cellules photovoltaïques. La troisième partie présente les étapes de réalisation et d'assemblages de la cellule photovoltaïque organique puis les résultats dès La réalisation de cellules photovoltaïques à base de polymères semi-conducteurs est une activité nouvelle dans notre laboratoire. La partie technologique relative à la préparation complète des cellules photovoltaïques a donc fait l'objet d'une longue période d'essais et d'optimisation pour chaque étape de fabrication. L'objectif de départ a été de démontrer la faisabilité de tels dispositifs au laboratoire. L'élaboration des premières cellules nous a permis de nous familiariser avec les matériaux organiques et les principales techniques de fabrication que nous présentons dans ce chapitre. Lors des caractérisations de nos cellules organiques on a pu mettre en évidence différents phénomènes qu'il faudra prendre compte.

III.1. Structure des cellules photovoltaïques en polythiophène

La forme des premières cellules Schottky sont réalisées à partir d'un film de polythiophène (PTH) pris en Sandwich entre une électrode d'oxyde d'étain pur (SnO_2) dopé au fluor et une électrode d'aluminium. La composition d'une cellule complète est représentée dans la Figure III.1. On sait que le rendement des cellules photovoltaïques dépend non seulement du choix des différents matériaux qui la composent mais également aux interactions eau niveau des interfaces entre les différents éléments de la cellule comme c'est indiqué dans le Chapitre 2.

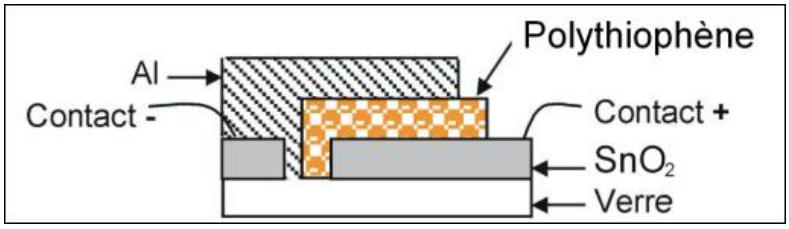


Figure III.1 *: Structure d'une cellule photovoltaïque Schottky à base de Polythiophène.*

III.2. L'électrode d'SnO_2

L'oxyde d'étain SnO_2 est l'un des matériaux les plus utilisés comme électrode Transparente Conductrice Oxyde (TCO), pour la réalisation de cellules photovoltaïques organiques. L'électrode de SnO_2 utilisée dans notre étude a été réalisé au Laboratoire de notre Université USTO-MB et plus exactement au sain du Laboratoire de Microscopie Electronique et Structure des Matériaux «LMESM». Dans la première partie du chapitre III on décrit toutes les démarches expérimentales

qu'on a effectuées pour réaliser nos couches minces à base de SnO_2 en commençant par le nettoyage des substrats en verre puis la préparation des solutions précurseurs. Ensuite on présentera les résultats expérimentaux obtenus avec leur interprétation.

Les résultats porteront sur l'identification des échantillons par la technique de diffraction des rayons X et sur les différentes caractérisations morphologiques issues des observations microscopiques. Les propriétés électriques ont été étudiées en mesurant la résistivité électrique ρ par la méthode des quatre pointes alignées. L'étude des propriétés optiques a été faite à partir des spectres de transmission optique de nos couches dans l'intervalle des longueurs d'onde 100 – 1200 nm.

III.2.1. Préparation des substrats

Cette étape est très importante pour l'obtention de couches présentant de bonnes propriétés structurelles et morphologique. Les substrats utilisés sont en verre solide de type MICRO SOLIDE de dimensions (75 x 25 x 1.35 mm^3) de marque « SIMCO » qui présente les caractéristiques :

• une résistivité de 10^{19} Ω.cm à température ambiante.

• une inertie chimique vis-à-vis de l'élément déposé.

• un indice de réfraction de 1,55 soit une transparence permettant d'effectuer des mesures de transmission optique.

Procédure de nettoyage des substrats

La propreté de la surface des substrats est un paramètre qu'il faut prendre en considération parce qu'il peut affecter considérablement la qualité des propriétés de la couche mince. En effet, certaines impuretés présentes sur le substrat peuvent empêcher ou freiner la croissance des cristaux pendant la phase de dépôt. Ces impuretés peuvent également être piégées dans la couche et modifier ou détériorer ses propriétés. Pour palier à ces problèmes d'impuretés on doit veiller à respecter un certain nombre de règle avant chaque dépôt qu'on peut énumérer comme suit :

- Lavage à la main à l'eau et savonneuse.
- Trempage pendant 15 minutes dans de l'eau distillée et ensuite dans de l'acétone dans un bain à ultrason à température ambiante pour le dégraissage.
- Trempage à nouveau dans l'éthanol pendant 15 minutes dans un bain à ultrason afin d'éliminer les dernières traces d'impuretés et de graisse accrochées aux surfaces.
- Nettoyage à l'eau distillée pendant 10 minutes.
- Séchage avec de l'azote gazeux obtenu par un générateur d'azote.

III.2.2. Préparation de la solution précurseur SnO_2

Nos échantillons ont été élaborés dans les conditions suivantes : La solution que nous avons utilisée pour le dépôt de nos couches est composée de chlorure d'étain ($SnCl_2$, $2H_2O$) sous forme de poudre, de l'éthanol (C_2H_5OH) et du méthanol (CH_3OH) comme solvant respectivement. Pour calculer la masse de chlorure d'étain à dissoudre dans le solvant on a pris la concentration (C) de la solution :

$$C = n / V \qquad \text{(III.1)}$$

où C est la concentration de la solution (mole/l), n : Le nombre de moles, V : le volume du solvant (éthanol ou méthanol).

Avec le nombre de moles n égale à :

$$n = m / M \qquad \text{(III.2)}$$

où m la masse chlorure d'étain (g), *M* la masse molaire de chlorure d'étain.

En combinant les deux équations (III.1) et (III.2), on obtient l'équation III.3

$$C = \frac{m_{SnCl2+2H_2O}}{V_{éthanol}.M_{SnCl2+2H_2O}} \qquad \text{(III.3)}$$

où $m_{SnCl2+2H_2O}$ la masse de chlorure d'étain à dissoudre et $M_{SnCl2+2H_2O}$ la masse molaire de chlorure d'étain. Par conséquent :

$$m_{SnCl2+2H_2O}\ (g) = C.\ V_{éthanol}.M_{SnCl2+2H_2O} \qquad \text{(III.4)}$$

Apres toutes ces étapes on obtient des solutions liquides d'oxyde d'étain non dopées qui nous permettront par la suite d'effectuer des dépôts sur des substrats en verre.

III.2.3. Protocole expérimental de réalisation de la couche mince

Comme source d'oxyde d'étain SnO_2, on a utilisé le chlorure d'étain $SnCl_2$ qu'on trouve sous forme de cristaux hydratés de couleur blanche de formule ($SnCl_2$, $2H_2O$). [59] Le $SnCl_2$ est dissous dans l'éthanol pour obtenir une concentration de 0.4 mol/l. Cette solution est envoyée sous pression du gaz d'azote pour former des gouttelettes en spray orientées sur la lame en verre. Quand les gouttelettes s'approchent de la surface du substrat chauffé à la température entre 200 et 600 °C, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface

du substrat. L'évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents. On note que la réaction de décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique qui exige des températures de substrat relativement élevées pour provoquer la décomposition des gouttelettes et permet la croissance de la couche mince. L'épaisseur de la couche mince peut être contrôlée par le temps d'exposition de la lame au spray autrement du volume de la solution déposé.

Pour la réaction produisant les dépôts d'oxyde d'étain, deux sources d'oxygène sont possibles, l'oxygène de l'air d'une part et l'oxygène de la molécule du solvant H_2O ou de l'éthanol C_2H_5OH d'autre part. La réaction peut être décrite comme suit :

$$SnCl_2 + O_2 \rightarrow SnO_2 + Cl_2 \qquad \text{(III.5)}$$

Cette réaction est donc qu'une approximation de ce qui se passe réellement, au regard de tous les complexes pouvant se former dans la solution aqueuse. L'écriture de ces réactions est simplifiée en considérant seulement le composé $SnCl_2$ comme unique réactif.

Cependant, cette double possibilité nous assure une bonne réactivité des précurseurs, mais si la réaction est complète, l'oxyde d'étain stœchiométrique ainsi formé sera un isolant. Les films déposés sont des films conducteurs grâce aux vacances d'oxygène qui sont créées selon la réaction décrite suivante :

$$Sn + 2O \rightarrow Sn^{4+} + 2\,VO + 4e^- + O_2\,(gaz) \qquad \text{(III.6)}$$

où VO est Vacance (ou trou) d'oxygène doublement ionisée.

Ce type de défauts intrinsèque à l'oxyde d'étain est donneur d'électrons. La conduction de SnO_2 résulte donc d'une oxydation incomplète des couches durant le procédé de dépôt. La réalisation de la couche mince de SnO_2 à partir

- *Débit de gaz porteur : 15 L/min de N_2.*
- *Solution : chlorure d'étain $SnCl_2$ dans du éthanol.*
- *Concentration : [($SnCl_2$, $2H_2O$)] = 0,4 mol/L.*
- *Substrat : Lame de verre*
- *Espacement substrat bus est 20 cm*
- *Diamètre de l'orifice de la buse = 0,02 mm*
- *Temps de dépôt = 6 min*

- *Température de substrat 400 °C*
- *Solution dopent : [NH_4F], dans l'eau.*
- *Taux de dopage = 3 % - 15 %*
- *Volume de la solution du précurseur = 20 ml*

III.2.4 Couches minces de SnO2 dopé fluor (SnO2 : F)

Les différents dopants possibles pour l'oxyde d'étain sont l'antimoine *Sb* [60,61] et le fluor *F* [62-66]. Comme l'antimoine est un élément dangereux pour l'environnement et les personnes, nous ne l'avons pas retenu. Le dopage au fluor, quant à lui, est souvent utilisé au vu des raisons suivantes :

- Le dopage au fluor est une substitution de l'anion O^{2-} par F^- ;
- Ce remplacement est facilité par des propriétés semblables des deux éléments des rayons ioniques similaires r_{F^-} = 0,133 nm et $r_{O^{2-}}$ = 0,132 nm ;
- Des énergies de liaisons équivalentes E_{Sn-O} = 31 kJ/mol et E_{Sn-F} = 26 kJ/mol ;
- Ainsi, le réseau est peu perturbé par le remplacement d'un atome d'oxygène par un fluor dans SnO_2 ;
- De plus, le précurseur de fluor le plus utilisé est le sel d'ammonium NH_4F et ce composé est soluble dans l'eau.

Avec toutes ces considérations, notre choix s'est donc arrêté sur ce dopage et le précurseur NH_4F. Pour réaliser nos solutions, nous incorporons à la solution de concentration [$SnCl_2$] =0.4 mol/l, la quantité de NH_4F calculée pour avoir les rapports massiques en solution suivants :

[F]/ [Sn] = 3% - 15%.

Pour déterminé les masses de ($SnCl_2.2H_2O$) et de NH_4F pour les couches de (SnO_2: F) en utilise le taux de dopage X ; le rapport X est définie par : X (%)= $\frac{F}{F+Sn}$; est le pourcentage de fluor dans l'oxyde d'étain en solution.

L'étude du dopage porte sur les propriétés de dépôts réalisés à partir de cinq valeurs croissantes de fluor en masse dans la solution, à savoir : 3%, à 15%. Toutes les valeurs de caractérisation optique et électrique de cette étude ont été reportées dans le tableau III.1 :

[F]/ [Sn] (%)	Épaisseur (nm)	$R_{\square}$ ($\Omega/\square$)	ρ (Ω.cm)	T_{moy} (%)	α_{moy} (cm-1)	Eg (eV)	Mobilité (cm^2/Vs)
3%	456	430	$1,96\ 10^{-2}$	85	7408	3,90	0.5
6%	432	80	$3,46\ 10^{-3}$	80	8583	3,88	4
9%	486	35	$1,60\ 10^{-3}$	87	1490	3,86	12
12%	495	52	$2,57\ 10^{-3}$	75	9233	3,85	10
15%	452	150	$6,78\ 10^{-3}$	85	9293	3,84	5

Tableau III.1 ***:*** *les valeurs de caractérisation optique et électrique pour SnO_2 dopé F*

Nous remarquons dans ce tableau (Tableau III.1), au fur et à mesure que la teneur du fluor dans la solution augmente de cinq fois, la densité de porteurs diminue de quatre fois et le gap optique décroît de 0,06 eV. L'épaisseur, la résistivité, la mobilité des porteurs admet tous un optimum lorsque le taux de dopage avoisine les 9%.

III.2.5 Propriétés électriques

Type de conductivité et résistivité

Cette technique consiste à déterminer le type du semi-conducteur. Elle est rapide fiable et efficace pour déterminer le type de sa conductivité. Pour effectuer cette expérience il suffit simplement d'appliquer une source de chaleur (fer à souder dans notre cas) et de relier le semiconducteur à un milliampèremètre. Le fer à souder va jouer le rôle d'une source de chaleur pour l'une des électrodes du milliampèremètre qui va indiquer une valeur positive ou négative ; ce qui permet d'en déduire le type des porteurs majoritaires (sens positif (type n), sens négatif (type p)). L'application de la pointe chaude donne de l'énergie aux électrons du semi-conducteur ; ce qui va créer des paires électrons-trous localement et la concentration des porteurs minoritaires augmente. Ces derniers diffusent sous l'effet du gradient de leur concentration, qui est due à l'application d'un gradient de température allant de la pointe chauffée vers l'autre pointe qui donne naissance à un courant électrique, ce dernier est bouclé à travers le milliampèremètre. Le courant dû à la diffusion des porteurs minoritaires est négligé devant celui dû aux porteurs majoritaires.

La détermination thermoélectrique du type de conductivité des couches par cette technique de l'électrode chauffée nous a permis de confirmer que nos couches présentent une conductivité de type ***n*** (conductivités dues aux électrons).

Les propriétés électriques sont représentées sur les deux figures : la figure III.2, montre l'évolution de la résistivité, de la résistance carrée en fonction du taux X de fluor. Un optimum de résistivité de l'ordre de $1{,}6.10^{-3}$ Ω. cm est obtenu à un taux de dopage de 9% en fluor.

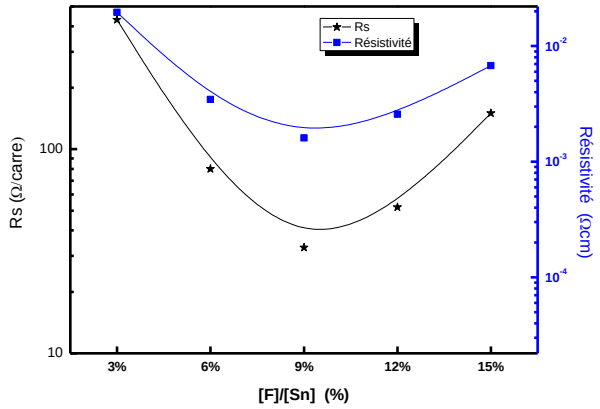


Figure III.2 : *La résistivité ρ et la résistance carre $R_{\square}$ en fonction du taux de dopage*

III.2.6 Propriétés optiques

III.2.6.1 Spectres de transmission des couches SnO_2:F

La figure III.3, représente les différents spectres de transmission des échantillons déposés en fonction du taux de fluor. Tous les spectres démontrent une grande transparence dans le domaine du visible (400 nm – 800 nm) avec une T_{moy} autour de 85% pour chaque film. Cependant, en comparant les coefficients d'absorption moyens, la couche préparée à un taux de fluor de 9%, montre la plus faible absorbance avec $1490cm^{-1}$. Les valeurs de l'épaisseur calculée à partir de ces spectres par le programme Lambda en Turbo Pascal.

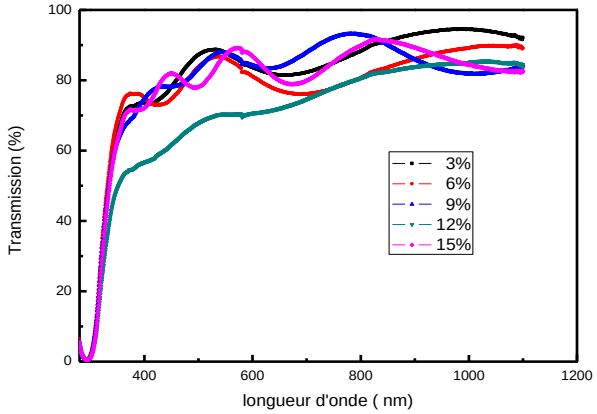


Figure III.3 : *Spectres de transmission des dépôts en fonction du taux X de fluor*

Sur la figure III.4, nous avons tracé les valeurs de la transmission moyenne en fonction du dopage, cette figure nous renseigne sur la transparence de nos films. On distinguer franchement une grande transmission de la couches SnO_2 : F de l'ordre de 85% pour [F]/ [Sn]= 9%

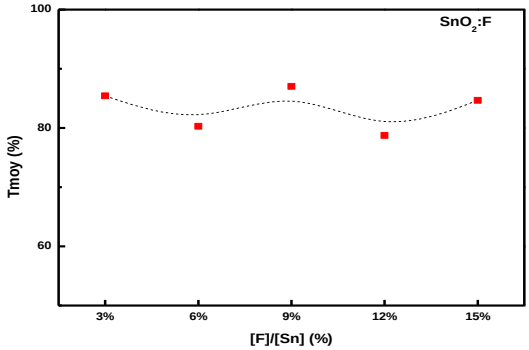


Figure III.4*: Spectres de transmission moyenne des dépôts en fonction du taux X de fluor dans le visible*

III.2.6.2 Gap optique des couches SnO_2:F

Pour déterminé le gap optique. on trace $(\alpha\ h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon E=hν sachant que $h\nu\,(eV) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda(A^0)}$ et que l'on prolonge la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$), on obtient la valeur de Eg, figures III.5, montre la variation du carré du coefficient d'absorption que multiplie l'énergie de l'éclairement en fonction de l'énergie de la lumière incidente $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pour une série de cinq échantillons SnO_2 : F préparés pour différents taux, et représentent l'extrapolation linéaire de la courbe de l'absorption bande à bande de nos couches. Les valeurs du gap sont reportées dans le tableau III.1. Pour le dopage optimal ~ 9%, la valeur du gap est d'ordre 3.86 *eV*.

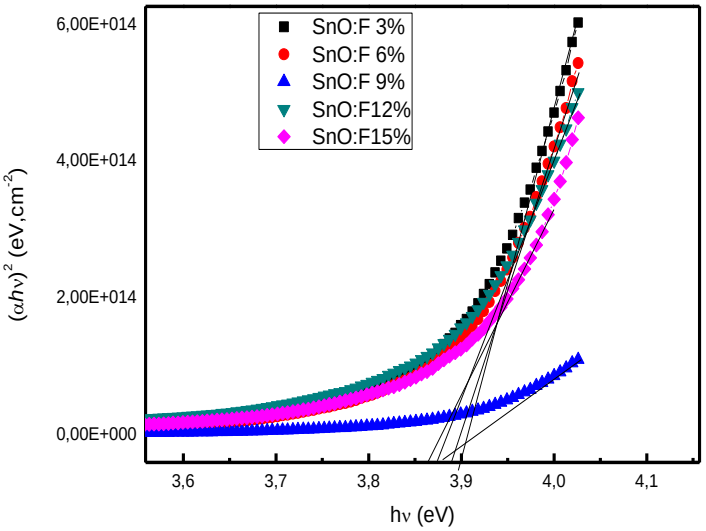


Figure III.5 *Le gap optique en fonction de l'énergie du spectre électromagnétique des films SnO_2 dopés fluor*

Nous obtenons un gap Eg= 3,8-4,0 eV, Ces valeurs sont comparables avec celles données dans la littérature (Tableau III.2) comparaisons du gap optique de l'oxyde d'étain élaboré par différentes méthodes de croissance.

Technique dépôt	CVD [67]	Notre résultat (spin-couting)
E_g (eV)	3,6 - 4,0	3,8 - 4,0

Tableau III.2 : *comparaison du gap optique de l'oxyde d'étain élaboré par une différente méthode de croissance*

Nous remarquons que le gap optique diminue avec le taux du dopage des films de SnO_2 par le fluor, cela est expliqué par l'introduction des niveaux donneurs dans la bande interdite d'oxyde d'étain par le fluor conséquence d'un dopage effective. Alors les films obtenus sont dopés au fluor et mode d'incorporation du fluor est semblable à celui du chlore.

III.2.6.3 Détermination de l'indice de réfraction pour les couches SnO_2:F

La présence de franges dans les spectres de transmission dans la région de faible absorption qui correspond au domaine du visible permet de calculer l'indice de réfraction de la couche. Mais Pour notre cas nous avons calculé l'indice de réfraction par la relation suivante [68]

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = 1 - \sqrt{\left(\frac{E_g}{20}\right)} \qquad \text{(III.7)}$$

Les valeurs et reportés dans le tableau III.3.La figure III.6. Montre l'évolution spectrale de l'indice de réfraction moyen de notre échantillon en fonction du taux de dopage

[F]/[Sn] %	0%	3%	6%	9%	12%	15%
n_s	2.169	2.189	2.193	2.197	2.199	2.201

Tableau III.3 : *l'indice de réfraction des couches SnO_2 :F*

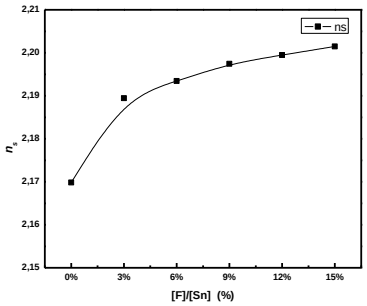


Figure III.6 : *la variation de l'indice de réfaction en fonction de taux dopage.*

La variation de l'indice de réfraction en fonction de taux dopage montre que la valeur moyenne de l'indice de réfraction augmente avec le taux de dopage. Cette augmentation est attribuée à la densité de compactage ramenée par l'ajout de fluor.

III.2.6.4. La moyenne de α des couches SnO_2 : F

On a représenté sur la figure (III.7), la variation de α moyenne en fonction de taux dopage. Nos échantillons deviennent de moins en moins absorbants lorsqu'elle s'approche du taux de dopage optimal, cela est dû au caractère métallique que prend l'échantillon lorsqu'il dopé efficacement par le fluor.

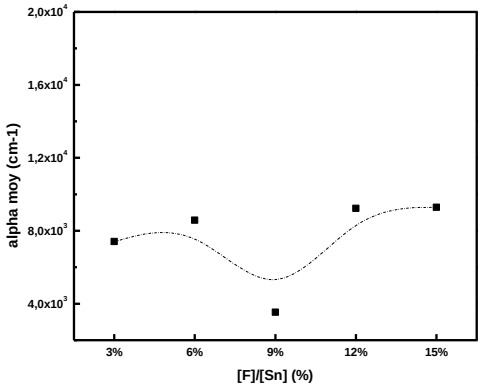


Figure III.7 : *la variation de α moyenne en fonction de taux dopage*

III.2.7 Caractérisation microstructurale

L'analyse des spectres de diffraction des rayons *X* des films minces a pour objet la détermination des propriétés cristallographiques du matériau qui le constitue, c'est-à-dire la nature du réseau, taille des cristallites, paramètres de maille. Pour étudier la structure de nos couches, des diagrammes de diffractions X ont été réalisés. Tout d'abord, la confrontation des données aux références du fichier JCPDS a permis de confirmer la structure(rutile tétragonale) de nos dépôts. Cette structure est spécifique pour des dépôts de SnO_2.

Θ	*2Θ*	*(hkl)*	*Θ*	*2Θ*	*(hkl)*	*Θ*	*2Θ*	*(hkl)*
13,2932	*26,5864*	*110*	*28,9169*	*57,8338*	*0,02*	*41,829*	*83,658*	*222*
16,9377	*33,8754*	*101*	*30,9444*	*61,8888*	*310*	*43,5982*	*87,1964*	*330*
18,9747	*37,9494*	*200*	*32,3635*	*64,727*	*112*	*44,8606*	*89,7212*	*312*
19,4874	*38,9748*	*111*	*32,9815*	*65,963*	*301*	*45,4438*	*90,8876*	*411*
21,3054	*42,6108*	*210*	*35,638*	*71,276*	*202*	*46,666*	*93,332*	*420*
25,8756	*51,7512*	*211*	*39,344*	*78,688*	*321*	*48,0316*	*96,0632*	*103*
27,3786	*54,7572*	*220*	*40,5849*	*81,1698*	*400*			

Tableau III.4 : *La fiche J.C.P.D.S. de la structure tétragonale de SnO2 [69]*

III.2.7.1 Diffractogramme de rayons X pour les films SnO_2

La figure *(*III.8), représente un diffractogramme de rayons X (XRD) pour la couche SnO_2 non dopée élaboré à 400°C, il indique une forte orientation suivant le plan (110). Les autres pics comme (101), (200), (211), (220), (310) et (301) figurent également. A l'exception du pic (110) qui reflète l'orientation préférentielle dans les films d'oxyde d'étain de structure cristalline tétragonale [70]. Les autres pics ont une intensité moindre ce qui montre l'aspect poly-cristallin de nos films. Des études antérieures indiquent que les films SnO_2 déposés à une température assez élevée (autour de 400-500 ° C) en utilisant un précurseur d'étain divalent tel que $SnCl_2$, montre une forte orientation (110) [71]. Tous les diagrammes suivent le même schéma que celui de l'échantillon déposé à 400°C non dopé figure (III.9). Ils présentent tous une orientation préférentielle selon les deux plans (110) et (211). Le dopage influe néanmoins sur les autres pics présents. L'intensité du pic (110) diminue avec l'augmentation de fluor en solution tandis que (200) apparaît. Les autres pics sont sensiblement indépendants du dopage.

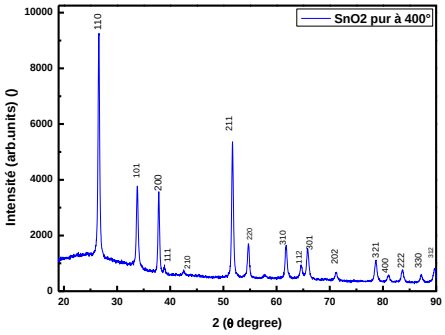


Figure III.8 : *Spectre de diffraction des rayons X d'une couche de SnO_2non dopée*

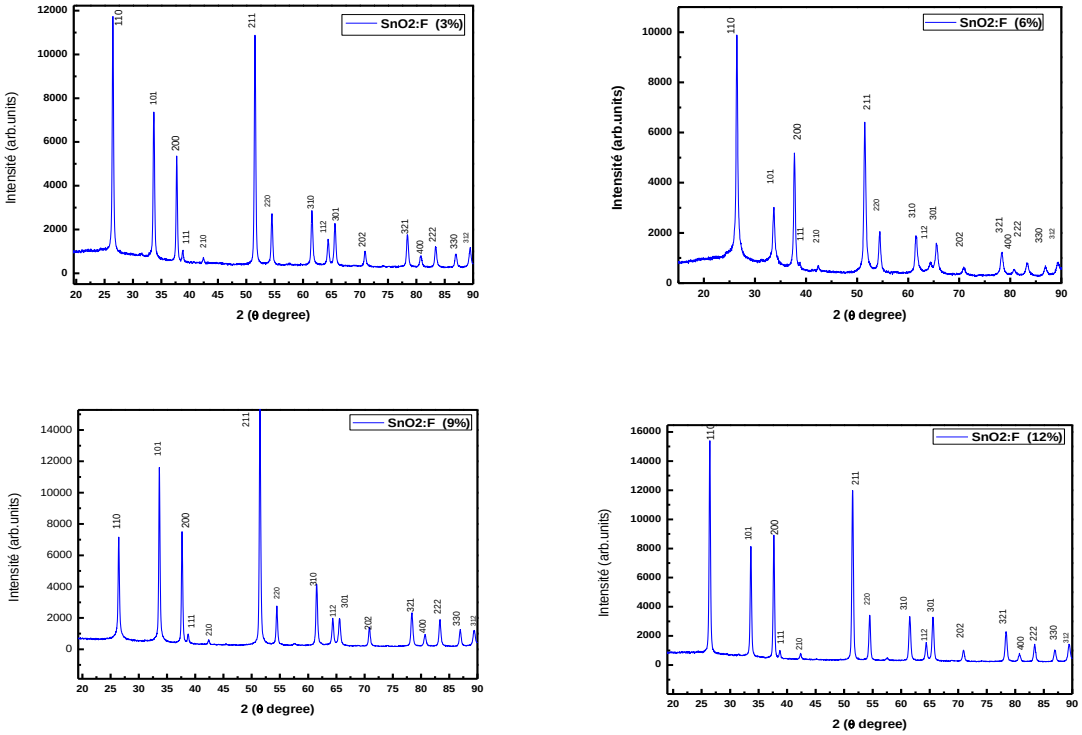


Figure III.9 : *Spectres de diffraction des rayons X d'une couche de SnO_2:F. pour quatre valeurs de fluor 3%, 6%, 9% et 12%*

Les couches de rapport [F]/[Sn]= 3% donne une orientation suivant la direction (110) et (211), les couches de rapport [F]/[Sn]= 6% donne une orientation suivant la direction (110) , les couches de rapport [F]/[Sn]= 9% donne une orientation suivant la direction (211) et les couches de rapport [F]/[Sn]= 12% donne une orientation suivant la direction (110).

III.2.8 Morphologie des échantillons

La morphologie de nos couches de SnO_2 et SnO_2:F a été observée par microscopie optique, on observe que nos couches sont homogènes et contiennent des textures. La couleur marron est majoritaire dans l'oxyde d'étain non dopé c'est un caractère d'une stœchiométrie d'oxyde d'étain isolant SnO_2. Par contre la couleur mélange entre le blanchâtre, le vert et le rose est une caractéristique d'oxyde d'étain non stœchiométrique SnO_{2-x} et dopé fluor.

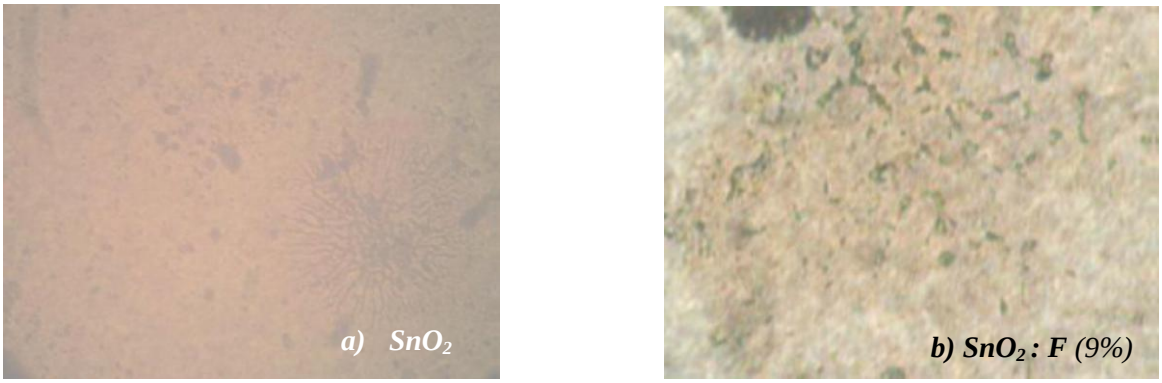


Figure. III.10 : *Photographie d'un échantillon : a) SnO_2 non dopé, b) SnO_2 : F (9%) déposé par la méthode Spray à 400 °C (agrandissement x 600)*

D'après les différents résultats des caractéristiques optiques et électriques de nos couches minces SnO_2 on obtient les paramètres optimaux pour une électrode (TCO) :

- La température de dépôt : 400°C
- Le dopage par fluor 9 %
- Résistivité 10^{-3} Ωcm

Après étude du dopage au fluor de nos couches, les propriétés obtenues sont suffisantes pour utiliser ces dépôts en tant qu'électrodes transparentes pour réalisation des cellules solaires organique.

III.3. La couche active en polythiophène

Dans cette partie nous allons procéder aux synthèses de polythiophène. Ce polymère présent des propriétés électroniques qui peuvent être améliorées par l'ajout des tensioactifs qui permet d'élaborer des nanoparticules selon la littérature [72].

Pour la synthèse du matériau (polythiophène); nous avons opté pour la voie chimique en raison de sa simplicité et de son efficacité. Elle consiste en une oxydation directe du monomère par le chlorure ferrique ($FeCl_3$).

III.3.1 Synthèse du polythiophène

Nous avons synthétisé le polythiophène (PTH) par oxydation chimique du monomère thiophène par le $FeCl_3$ anhydre (Figure III.11). Le monomère (thiophène) est mélangé à 70 ml de chloroforme dans un ballon et maintenu sous agitation magnétique. 0.055 mol $FeCl_3$ anhydre sont dissouts dans 180 ml de chloroforme ($CHCl_3$). La solution oxydante est ajoutée goutte à goutte au monomère (Figure III.12).

Le rapport molaire [oxydant/monomère] est de 2,3. La polymérisation est effectuée pendant 24 heures à température ambiante [73].

Le produit obtenu est un précipité brun foncé récupéré par filtration. Le polythiophène est lavé avec le chloroforme et le méthanol. La poudre brune obtenue est séchée est stockée dans un dessicca teur.

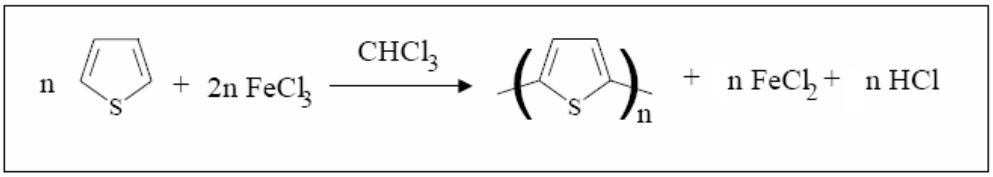


Figure III.11 : *Schéma réactionnel de polymérisation du polythiophène*

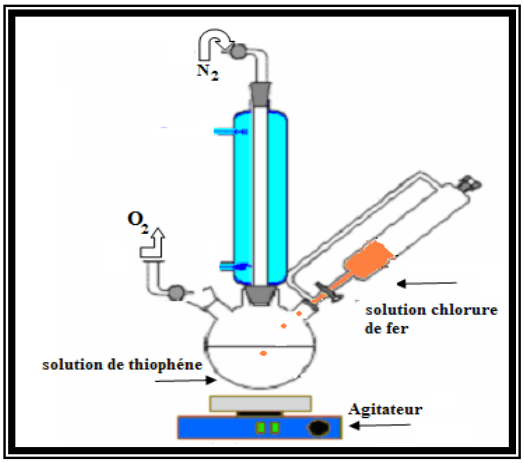
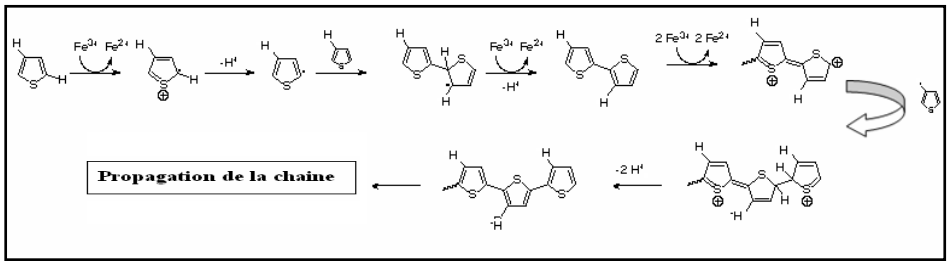


Figure III.12 : *Schéma du dispositif expérimental de synthèse*

III.3.2 Mécanisme réactionnel



Nous remarquons que l'oxydant ou bien le catalyseur ($FeCl_3$) utilisé dans cette réaction est partiellement insoluble dans le chloroforme, cela a été relevé par Niemi *et al.* [74].
Ils ont conclu que les sites de polymérisation doivent être localisés sur la surface du chlorure ferrique solide.
Le mécanisme le plus généralement admis est l'oxydation des monomères par le $FeCl_3$ conduisant à la formation de radicaux cations qui se couplent et donnent des dimères après déprotonation.
Le potentiel d'oxydation des dimères étant inférieur à celui des monomères [75], ils sont favorablement réoxydés en radicaux cations et peuvent se coupler de nouveau avec d'autres radicaux cations. Plus la chaîne formée est longue et plus son potentiel d'oxydation est faible ce qui favorise sa réoxydation [76]. Le rendement de l'échantillon synthétisé et de 38 %

III.3.3 Solubilité

Le polythiophène possède une bonne stabilité chimique comparée à d'autres polymères conducteurs comme polyacétylène, mais sa mise en œuvre est très difficile à cause de sa mauvaise solubilité (Tableau III.5**)**. Nous avons vérifié les solubilités du polymère obtenu. Nous remarquons que le polythiophène obtenues présente une solubilité partielle dans le mélange = 50 % DMSO+50% pyridine (en volume) **/** température 50 ^{o}C

Solvants à 50 °C	**THF**	**DMSO**	**PYRIDINE**	**MELANGE**
Polythiophène	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Faiblement soluble

Tableau III.5 : *Test de solubilité des polymères*

Le polythiophène est uniquement soluble que dans les solutions comme les mélanges de trifluorure et de pentafluorure d'arsenic [76].

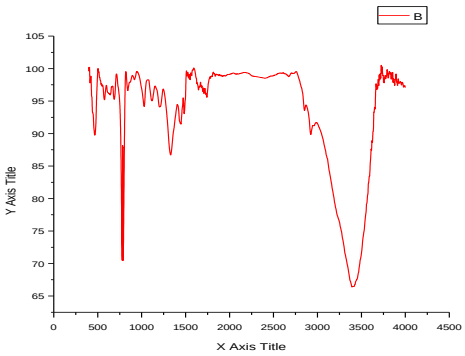
III.3.4 Caractérisations des polymères synthétisés

III.3.4.1 Caractérisation par spectroscopie IR

Le spectre IR enregistré pour Polythiophène (PTH), est présenté sur les figures (III.13). Le spectre du (PTH) montre les bandes caractéristiques du polythiophène conformément à la littérature.

Assignments of FTIR bands of PTs

Assignments	Wavenumbers (cm^{-1})
	PT
O–H stretching of water in KBr	3467
C–H aromatic stretching	~3060
C–H aliphatic stretching	~2928, ~2840
C=C asym. ring stretching	1491
C=C sym. ring stretching	1437
C–H in-plane deformation	1107
C–S stretching	831
C–H out-of-plane deformation	781
C–S–C ring deformation	628

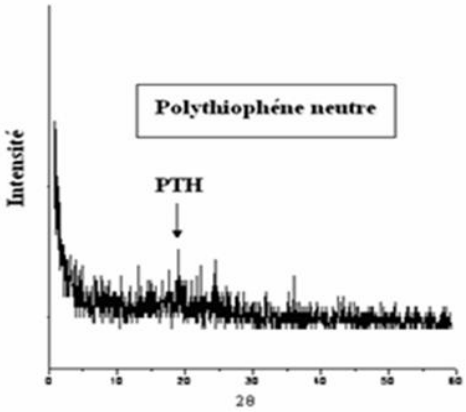


Figures III.13: *Spectre IR du polythiophène.*

Nous retrouvons Les vibrations de C=C du cycle du thiophène vers 1400 cm^{-1}, les élongations des =C-H vers 3420 cm^{-1}, les élongations des C-H aliphatiques vers 2970 et 1550 cm^{-1} et les déformations des liaisons C-H vers 1100 et 1218 cm^{-1}. La liaison C-S-C apparait vers 673 cm^{-1}. Notons également un déplacement des bandes de vibrations des =C-H et des déformations des C-H vers les hautes fréquences.

III.3.4.2 Caractérisation par diffraction RX

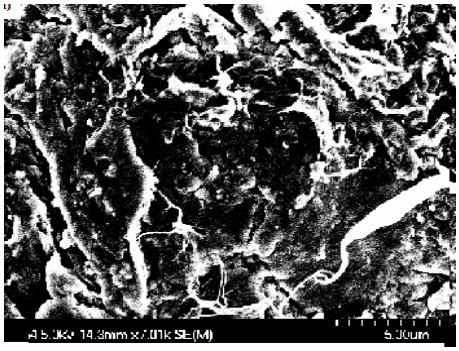
Les figures III.14 représentent les diffractogrammes du PTH. C'est les caractéristiques des polymères amorphes. Les bandes sont larges et mal résolues nous observons cependant la présence d'un large pic centré vers 19° caractéristique du PTH selon la littérature.



Figures III.14 *Diffractogramme RX du polythiophène neutre,*

III.3.4.3 Morphologie par Microscope Electronique à Balayage

Cette technique permet d'accéder à l'étude des différentes dimensions des particules des échantillons. Les observations sont effectuées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de marque Hitachi type S- 4700, FE-SEM.



Figures III.15 : *Photos MEB du PTH*

La photo obtenue (figures III.15**)** montre la morphologie de la structure du polythiophène, elle montre un profil fibreux pour le PTH.

III.3.4.4 Mesure de La conductivité électrique

L'agrégation des particules améliore la conductivité interchaine. Les valeurs de la conductivité obtenue par la méthode 4 points est de $\boldsymbol{\sigma}$ = 5.62 10^{-3} S/cm sont en moyenne supérieures à celles trouvées dans la littérature qui sont généralement de l'ordre de 10^{-4} S/cm

III.3.4.5 Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage permet de mesurer les variations de flux de chaleur entre l'échantillon à analyser et une référence. Cette mesure permet d'enregistrer tous les changements d'état ou transition (exothermique ou endothermique) de l'échantillon, lorsqu'il est soumis à un cycle de températures.

Le polythiophène a été soumis à un balayage en température de 0 jusqu'à 600°C à 10°C/min afin de repérer l'existence de changement dans la structure en fonction de la température.

Les résultats de la DSC sont résumés dans le (Tableau III.6**)**.

Résultats	1^{er} accident	$2^{ème}$ accident	$3^{ème}$ accident
Polythiophène	170 °C	262 °C	330 °C

Tableau III.6 : *Résultats de la DSC pour le polythiophène*

Les thermogrammes figures (III.16) montrent une série d'accidents thermiques, le premier endotherme situé vers 170°C et correspond à la relaxation des chaînes suivi d'un deuxième situé vers 262°C correspondant à la déprotonation des chaine du polythiophène qui se combinent avec le

contre ion Cl^- pour former du HCl. Ces deux pics sont suivis d'un troisième endotherme vers 330°C et qui correspondrait à la réticulation des chaines polymériques.

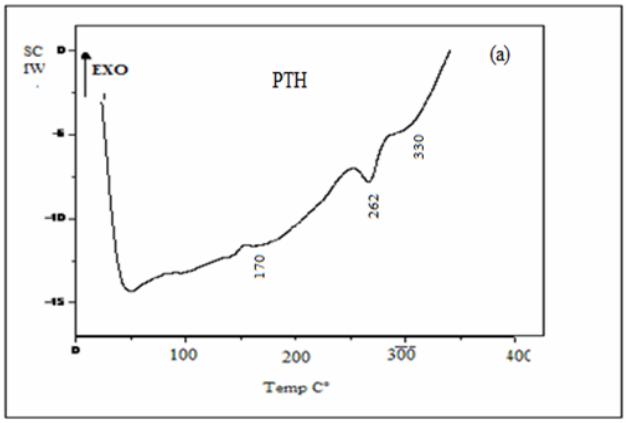
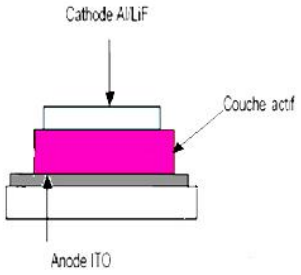
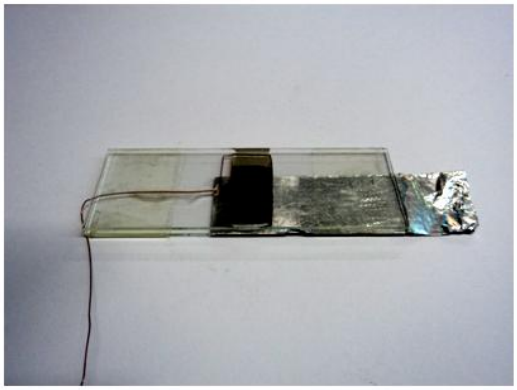


Figure III.16: *Courbe DSC du Polythiophène sous azote*

III.4 Réalisation des cellules photovoltaïques Schottky en Polythiophène

Apres avoir réalisé et caractérisé nos couche mince d'SnO_2 et notre polymère semi-conducteur (PTH) nous allons combiner les résultats obtenue pour la réalisation nos cellules solaire organiques. La géométrie des premières cellules Schottky consiste en un film de polythiophène, noté PTH, entre une électrode d'oxyde d'étain (SnO_2) et une électrode d'aluminium. Une cellule complète est représentée figures III.17





Figures III17 : *Photo de la cellule de type Schottky (*SnO_2:F/poly thiophène/AL) *à droit. Et la Structure schématique d'une cellule photovoltaïque réel à gauche*

III.4.1 Dépôt de la couche organique à la tournette

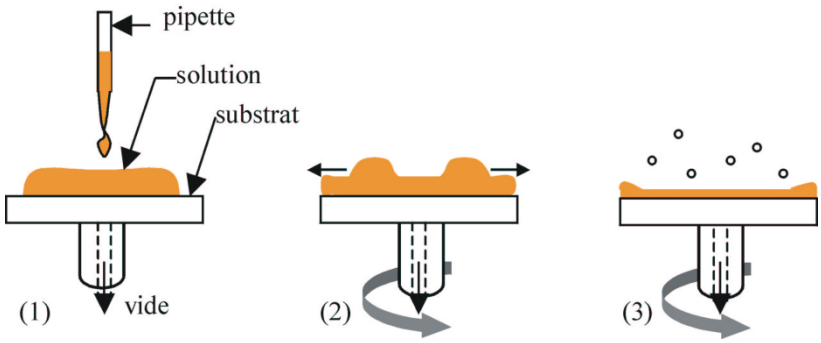
Le polymère se présente sous forme de poudres semi solubles dans le solvant organiques. Une balance de précision (PRECISA 290SCS) permet de peser séparément ces poudres. Le solvant

utilisés est le mélange = 50% DMSO + 50 % Pyridine (en volume). Le dépôt des solutions est réalisé à la tournette (spin-coating). Cette méthode de dépôt, par centrifugation, peut être décomposée en trois phases figures (III.18) :

- la première phase consiste à déposer le matériau organique en solution sur un substrat bien nettoyé à l'aide d'une pipette. Le substrat est fixe sur un plateau par un dispositif mécanique. Il est nécessaire de vérifier avant le dépôt la dissolution du matériau. Dans le cas contraire, l'utilisation d'un filtre est recommandée. Pendant cette étape, la solution doit couvrir presque entièrement la surface pour ne pas avoir une surface partiellement couverte. Il faut aussi éviter les bulles d'air et déposer rapidement les solutions réalisées avec des solvants très volatils pour éviter d'avoir des auréoles sur les films ;

- la deuxième phase consiste en la mise en rotation et l'accélération du substrat, couvert de solution, jusqu'à la vitesse de rotation désirée. Cette étape permet à la solution de se repartir uniformément sur toute la surface du substrat grâce a la force centrifuge. Cette phase déterminera l'épaisseur du film

- la troisième phase s'effectue à vitesse constante. Elle permet l'évaporation du solvant. Les traces de solvant résiduel sont éliminées en mettant l'échantillon dans une étuve à 50 ˚C pendant quelques minutes.

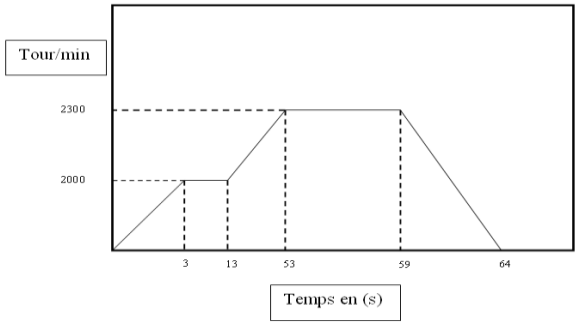


FigureIII.18 *: Les différentes phases de dépôt a la tournette : (1) dépôt de la solution sur le substrat. (2) accélération du substrat et expulsion du fluide. (3) évaporation du solvant `a vitesse constante.*

L'´epaisseur de la couche déposée a la tournette dépend principalement de l'accélération et la vitesse de rotation Ω et la concentration de la solution c. Elle est donnée par la loi suivante [18].

$$L \propto \frac{c^2}{\sqrt{\Omega}} \qquad \text{(III.8)}$$

D'autres paramètres peuvent influencer l'épaisseur et l'uniformité de la couche déposée tels que le type de solvant utilisé, le volume de la solution versée sur le substrat, la mouillabilité de la surface et la température...etc. La vitesse de rotation, en fonction du temps, utilisée pour le dépôt des couches organiques est présentée sur la figures (III.19)



Figures III.19 *Paramètres de dépôt à la tournette de la couche organique*.

L'épaisseur du film de polymère est un compromis entre une valeur minimale liée au risque de court-circuit et une valeur trop élevée qui provoquerait a priori un important taux de recombinaison des charges générées, avant que celles-ci n'aient atteint les électrodes. Les longueurs de diffusion des excitons et l'extension des zones de déplétion étant estimées dans la littérature à une dizaine de nanomètres.

Avent le dépôt les plaques d'SnO_2 sont découpées en plaquettes de 20 mm x 10 mm, une fois découpés, les substrats sont nettoyés. Cette étape est très importante, l'état de surface doit être le meilleur possible. Les lames d'SnO_2 sont nettoyées aux ultrasons avec un détergent, puis rincées quatre fois aux ultrasons dans de l'eau déionisée. Elles sont enfin séchées dans une étuve à une température de 120°C. Pour une température trop élevée, l'SnO_2 devient bien moins conducteur. Avant de déposer le film organique, on pose un plot composé de la pâte d'argent par cellule. Lors de la caractérisation des cellules, on prendra les contacts électriques en venant simplement posé des fils électriques sur ces plots.

L'électrode supérieure correspond à l'électrode déposée sur le film organique, nous avons utilisé des électrodes d'aluminium. Ce métal a été choisi à cause de son travail de sortie comparé à celui de l'SnO_2. Cette électrode est déposée directement sur la couche active de polythiophène en chauffant l'électrode à 50 °C

III.4.2 Caractéristiques courant-tension I(V)

Les caractéristiques courant-tension ont été mesurées à l'aide d'un multimètre digitale. Et un générateur de tension contenue de 0 a 12 V permettant de choisir les valeurs maximale et minimale

de la tension appliquée, le nombre de points d'acquisition pour chaque tension et de courant est prise par un voltmètre digitale, le pas d'incrémentation de la tension est de 0.5 V.

Les caractéristiques **I(V)** sont réalisées dans l'obscurité et sous éclairement polychromatique. Pour les mesures sous éclairement Les échantillons sont éclairés en incidence normale, par les rayons solaire avec un éclairement de 500 W/m^2 (en Algérie).

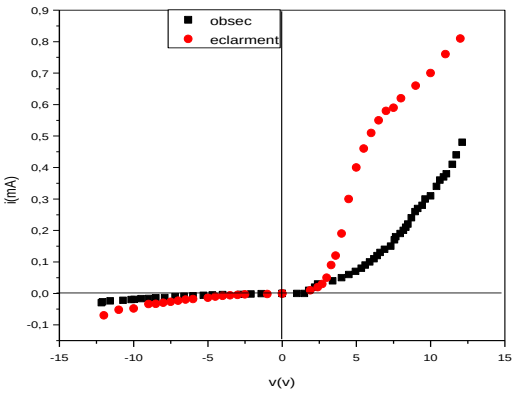


Figure III.20 : *Caractéristiques courantes tensions (I-1V)*
De la cellule photovoltaïque dans l'obscurité et sous éclairement.

Considérons tout d'abord la courbe obtenue sans éclairement. La caractéristique est non asymétrique. On distingue une partie bloquante entre 2 V et - 8 V et une partie que l'on peut qualifié de plus conductrice correspond à des tensions positives appliquées à l'électrode d'aluminium. Sous éclairement en incidence normale, les caractéristiques obtenues traduisent l'existence d'un effet photovoltaïque dans la cellule, On remarque tout de même des différences en particulier au niveau du signe du courant de court-circuit. Il est positif pour la cellule à électrode d'aluminium. La nature du contact entre un semi-conducteur et un métal peut être connue a priori en tenant compte du caractère p ou n du semi-conducteur et des valeurs des travaux de sortie des métaux. Le PTH est de type p. Par conséquent, étant donné les positions relatives des travaux de sortie d'SnO_2 et de l'aluminium, les contacts SnO_2/PTH et Al/PTH seront respectivement ohmique et rectifiant dans la cellule SnO_2/PTH/Al. Le sens du courant étant opposé à celui des électrons et l'SnO_2 étant à la masse dans notre dispositif expérimental, le courant sera bien de signe positif avec l'électrode d'aluminium. La caractéristiques I-V permet également de déterminer les paramètres photovoltaïques de la cellule. Ces données sont regroupées dans le tableau suivent Tableau (III.7**)**

Eclairement	V_{oc} (V)	I_{sc} (µA)	J_{sc} (µA/cm^2)	FF	η (%)
500 mW/cm^2	0, 300	**0,1**	**0,1**	1	6 x 10^{-3}

Tableau III.7 *: Paramètres photovoltaïques de la cellule SnO_2/PTH/Al sous un éclairement*

La tension de circuit ouvert Vco pour la cellule SnO_2/PTH/Al est égale à 0,3 V. Cette valeur est difficilement compréhensible si l'on prend en considération le fait que La tension de circuit ouvert bas que nous avons mesurée est imputable à la présence d'un oxyde d'aluminium entre l'électrode d'aluminium et le polymère. Cette couche d'oxyde est isolante et joue le rôle d'une barrière de potentiel supplémentaire. La modification des interfaces a pour conséquence une tension de circuit ouvert inferieur à la valeur attendue. Mais ce système SnO_2/PTH/Oxyde/Al présente également des inconvénients non négligeables. En premier lieu, l'épaisseur de la couche d'oxyde est difficilement contrôlable, ce qui peut limiter la durée de vie et la reproductibilité de la fabrication des échantillons.

III.5. Conclusion

Nous avons détaillé dans ce chapitre les résultats expérimentaux obtenus par l'élaboration et la caractérisation de nos cellules photovoltaïques de type Schottky à base de polythiophène. Ces cellules solaires à base de matériaux organiques peuvent, avec les développements des technologies d'élaboration microélectronique et de la chimie organique, constituer des dispositifs prometteurs dans le domaine de la conversion photovoltaïque.

L'amélioration et l'adaptation des structures et des matériaux peuvent permettre d'atteindre un rendement de conversion plus que 10 %. Ce qui, avec leur flexibilité, leur réalisation sur des grandes surfaces, peut rendre le coût du watt-crête attrayant. Le choix et l'utilisation de nouvelles structures électroniques et l'utilisation de matériaux moins chers parmi les matériaux TCO (transparent conductive oxide), tels que le SnO_2 en place de l'ITO, constituent un moyen de contribuer à l'amélioration du rendement de conversion photovoltaïque.

On a pue réalisé par des moyenne de bord nos cellule photovoltaïque dont on a obtenue le rendement de convection photovoltaïque de 6 x 10-3 %

Ce rendement reste insuffisant pour des exploitations économique pour ces raison on propose une série des étapes supplémentaire dans l'élaboration des cellules photovoltaïque à savoir augmenté l'organisation structurelle des molécules, on propose de faire une étude approfondi sur l'amélioration des qualités des électrodes et des contacts.

Conclusion

L'énergie d'origine photovoltaïque est considérée comme stratégique dans une perspective de développement durable. Jusqu'a maintenant, les systèmes commercialises sont essentiellement basés sur la technologie du silicium, et si pendant ces vingt dernières années, le prix des modules photovoltaïques (PV) a été divisé par 3, leur cout reste toujours relativement élève, en raison de la complexité de la technologie Silicium qui la rend difficile à réaliser pour les grandes surfaces.

Depuis quelques années, les cellules photovoltaïques à base de matériaux organiques sont développées dans le but de remplacer les cellules à base de silicium et de réduire le cout des technologies utilisées (la participation du silicium constitue 80 % du cout total du module PV).

Cependant, les cellules PV à base de matériaux organiques nécessitent des investigations supplémentaires afin d'améliorer le rendement de conversion et la stabilité de la cellule. Le meilleur rendement obtenu avec ces cellules est inferieur à 4 % et un rendement minimal de 10 % est vraisemblablement requis pour un développement industriel.

Dans le but d'améliorer les performances des cellules organiques, de nombreux matériaux et différentes architectures ont été développés.

Le travail présenté dans ce manuscrit concerne l'étude et la réalisation de cellule photovoltaïque organique de type Schottky. Le polymère utilisé dans cette étude est le Polythiophène qui a été synthétisé et dopé P par le chlorure ferrique ($FeCl_3$) au laboratoire des matériaux mixtes du département de Chimie (USTO-MB). Le choix de l'oxyde d'étain (SnO_2) et l'aluminium (Al) comme électrodes a été justifié par les travaux tirés de la littérature. Nous avons utilisé le SnO_2 réalisé au Laboratoire de Microscopie Electronique et Structure des Matériaux « L.M.E.S.M. » du département de Physique (USTO-MB).. Nous nous sommes intéressés a la configuration monocouche (Schottky) pour laquelle les techniques de réalisation utilisées sont simples, comparées à celles des structures laminée ou co-évaporée, où l'efficacité de séparation de charges n'est souvent meilleure que dans les structures réseau interpénètre et bicouche.

Nous avons réussi en un minimum de temps et avec des moyens très limités à réaliser des cellules photovoltaïques monocouches avec un polymère de type p (PTH) pris en sandwich entre une électrode de SnO_2 et une électrode d'aluminium. L'effet photovoltaïque a été observé dans ce dispositif avec un rendement de conversion de 0,006 % sous un éclairement polychromatique de 500 mW/cm^2.

L’analyse des caractéristiques (I-V) nous a permis aussi de déterminer les régimes de conduction dans le matériau.

La tension de circuit ouvert Vco pour la cellule SnO2/PTH/Al est égale à 0, 3 V. Cette valeur est difficilement compréhensible si l'on prend en considération le fait que la tension de circuit ouvert bas que nous avions mesurée est imputable à la présence d'un oxyde d'aluminium entre l'électrode d'aluminium et le polymère. Cette couche d'oxyde est isolante et joue le rôle d'une barrière de potentiel supplémentaire. La modification des interfaces a pour conséquence une tension de circuit ouvert inferieur à la valeur attendue. Mais ce système SnO2/PTH/Oxyde/Al présente également des inconvénients non négligeables. En premier lieu, l'épaisseur de la couche d'oxyde est difficilement contrôlable, ce qui peut limiter la durée de vie et la reproductibilité de la fabrication des échantillons.

Ce rendement reste insuffisant pour des exploitations économiques. Pour ces raisons, on propose une série des étapes supplémentaire dans l’élaboration des cellules photovoltaïques à savoir, l’augmentation de l’organisation structurelle des molécules. Donc, on propose de faire une étude approfondie sur l’amélioration des qualités des électrodes et des contacts.

Mais, dès à présent on peut signaler que la cellule photovoltaïque est un tout et que ses performances dépendent non seulement du choix de chaque matériau mais également, comme nous l'avons expliqué dans le premier chapitre, des interactions et interfaces entre les différents éléments de la cellule.

En résume, dans la perspective d’une meilleure efficacité des cellules photovoltaïques de type Schottky, certains critères doivent être établis :

- Elargir le spectre d’absorption des matériaux (couche active) pour couvrir le spectre solaire ;
- Contrôler la morphologie du composite par le choix du solvant et des conditions de préparation pour améliorer les propriétés de transport ;
- Utiliser des matériaux qui présentent un ordre cristallin et/ou peuvent avoir un large recouvrement orbital pour augmenter la mobilité des charges et éviter, ainsi, l’effet d’encombrement dans la couche active ;
- Utiliser des matériaux qui ne présentent pas de caractère photoconducteur, qui représente le paramètre principal d’abaissement de facteur de forme dans les cellules ;

- Améliorer les contacts avec les électrodes en ajustant les potentiels aux interfaces, en insérant un film de matériau approprié, ou en insérant une couche mince de matériau avec un moment dipolaire élevé ;
- Eviter l'aluminium comme électrode supérieure car il favorise la formation d'oxyde à l'interface avec le polymère.

Bibliographies

Bibliographies

[1] J. L. Brédas, Handbook of conducting polymers, T. A .Skotheim, Dekker Inc (1986), p.862.

[2] J. P. Colinge, F. Van De Wiele, Physique des dispositifs semiconducteurs, De Boeck Université (1996), p.24.

[3] D. W6hrle, D. Meissner, Adv. Mat. 3, 129 (1991).

[4] G. A. Chamberlain, Solar Cells 8, 47 (1983).

[5] C. Kittel, Introduction to solid state physics 5ème édition, J. Wiley & Sons (1976), p.332.

[6] Gutmann, L .E. Lyons, Organic Semiconductors, Wiley Series (1967) p291.

[7] A.K. Ghosh, T. Feng, J. Appl. Phys. 49(12), 5982 (1978).

[8] M. D. Sturge, Excitons, V.M. Agranovich, A.A. Maradudin, North-Holland Publishing Comp any (1982), p.16.

[9] Gutmann, L .E. Lyons, Organic Semiconductors, Wiley Serie s (1967) p.39.

[10] N.S. Sariciftci, ary photoexcitations in conjugated polymers: molecular excitation versus semiconductor band model, World Scientific (1997).

[11] R. Bube, Photoconductivity of solids, J. Wiley & Sons (1960), p.1 14.

[12] L. Salem, The molecular orbital thory of conjugated systems, W.A. Benjamin Inc (1966), p.3.

[13] G. Horowitz, F. Kouki, P. Spearman, D. Fichou, C. Nogues, X. Pan, F. Gamier, dv.Mat.8(3),42 (1996).

[14] K.L. Chopra, S.R. Das, Thin film solar cell s, Plenum Press (1983), p.4.

[15] P.M. Borsenberger, D.S . Weiss, Organic photoreceptors for imaging systems , Dekker (1993), p.80.

[16] C. Nasr, T. Taleb, R.M. Leblanc, S. Hotchandani , Appl. Phys. Lett. 69(13), 1823 (1996).

[17] B. Boudjeema, G. Guillaud, M. Gamoudi, M. Maitrot, J.-J. André, M. Mart in, J. Simon, J. Appl. Phys. 56(8), 2323 (1984).

[18] A.J. Twarowski, A.C. Albrecht, J.Chem.Phys. 70(5), 2255 (1979).

[19] I.T. Johansen, J. Appl. Phys. 37, 499 (1966).

[20] S.M. Sze, Physics of semiconductor devices, J . Wiley&Sons (1981), p.795.

[21] S.M. Sze, Physics of semiconductor devices, J . Wiley&Sons (1981), p.795.

[22] A. Ricaud, Photopiles solaires, Presses polytechniques et universitaires romandes (1997), p.52.

[23] A. Claverie, Communication au Colloque sur la recherche photovoltaïque à Sophia Antipolis (ADEME-DER), (1997).

[24] A. Ricaud, Photopiles solaires, Presses polytechniques et universitaires romandes (1997), p.27 1.

[25] J. Simon, J.-J. André, Molecular semiconductors – Photoelectrical properties and solar cells, Springer Verlag (1985) .

[26] A.K. Ghosh, D.L. Morel, T. Feng, R.F. Shaw, C.A. Rowe Jr, J. Appl. Phys. 45(1), 231 (1974).

[27] F.R. Fan, L.R. Faulkner, J. Chem. Phys. 67, 3341 (1 978).

[28] G.D. Sharma, Synth. Met. 74, 227 (1995).

[29] R.O. Loutfy, J.H. Sharp, J. Chem. Phys. 71(3), 1 2 11 (1979).

[30] R.O. Loutfy, J.H. Sharp, C.K. Hsiao, R. Ho, J. Appl. Phys. 52(8), 5218 (1981) .

[31] C.W. Tang, Appl. Phys. Lett. 48(2), 182 (1986).

[32] Communication à ECOS'98. Article à paraître dans Solar energy materials and solar cells

[33] B. O'Regan, M. Grâtzel, Nature 353, 737 (1991).

[34] J.H. Burroughes, D.D .C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackey, R.H. Friend, P .L. Burn, A. B. Holmes, Nature 347, 539 (1990).

[35] S. Karg, W. Riess, V. Dyakonov, M . Schwoerer, Synth. Met. 54, 427 (1993) .

[36] H. Antoniadis, B .R. Hsieh, M.A. Abkowitz, S.A. Jenekhe, M. Stolka, Synth. Met. 62, 265 (1994).

[37] G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger, Science 270, 1789 (1995).

[38] L. Smilowitz, N.S. Sariciftci, R. Wu, C. Gettinger, A .J. Heeger, F. Wudl, Phys. Rev . B 47, 13835 (1993).

[39] S. Glenis, G. Horowitz, G. Tourillon, F. Gamier, Thin Solid Films 111, 93 (1984).

[40] S. Glenis, G. Tourillon, F. Gamier, Thin Solid Films 122, 9 (1984).

[41] K. Kajihara, K. Tanaka, K. Hirao, N. Soga, Jpn. J. Appl. Phys. 36, 5537 (1997).

[42] G.Yu, A.J. Heeger, J. Appl. Phys. 78(7), 4510 (1995).

[43] M. Grandstr6m, K. Petrisch, A.C. Arias, A. Lux, M.R. Andersson, R.H. Friend, Nature 395, 256 (1998).

[44] A. Richardt, A.M Durand, « le vide : les couches minces les couches dures» ed .IN FINE (1994)330-346.

[45] A. Y. Choy , J. Appl.Phys. 41(1970)2780.

[46] J.R .Arthur . J.Appl.Phys. 39(1968)4032.

[47] G. Ferblantier, A Foucaran, CEM2-CNRS. Université, Montpellier II, France, (2002)

[48] D. Vaufrey, Thèse de doctorat, UMR CNRS 5512 ; (2003).

[49] A. Marty et S. Andrieu Colloque C7, supplément au Journal de Physique III, Volume 6, novembre 1996.

[50] H. O. Pierson, Handbook of Chemical Vapour Deposition (Norwich, NY Noyes Publications, 1999).

[51] M. Elfwing, Nanoscale characterisation of barriers to electron conduction in ZnO varistor materials,thesis of doctorat, Acta Universtatis Upsaliensis, Uppsala 2002.

[52] S. Roy and S Basu, Bull. Mater. Sci.,Vol. 25, No. 6,(2002) 513–515.

[53] S. A. Windsor, M. H. Tinker; Colloids surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 61, p. 148, (1999).

[54] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, Science, 270, 1789 (1995).

[55] J. Liu, Y. Shi, Y. Yang, Adv. Funct. Mater., 11, 420 (2001).

[56] C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, T. Fromherz, M. T. Rispens, L. Sanchez, J. C. Hummelen, Adv. Funct. Mater., 11, 374 (2001).

[57] C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, M. T. Rispens, L. Sanchez, J. C. Hummelen, T. Fromherz, Thin Solid Films, 403- 404, 368 (2002).

[58] B. Pradhan, A. J. Pal, Solar Energy Materials & Solar Cells, 81, 469 (2004).

[59] B. Thangaraju, Structural and electrical studies on highly conducting spray depositedfluorine and antimony doped SnO2 thin films from SnCl2 precursor, Thin Solid Films, 2002,02(1-2), p. 71-78.

[60] E. Elangovan*, K. RamamurthiA study on low cost-high conducting fluorine andantimony-doped tin oxide thin films2005p. 7520-7523

[61] B, BENRABAH Etude des Propriétés Physico-chimiques des Couches de SnO2Préparées par la Technique « dip-coating» Thèse Docteur 2010

[62] E. Elangovan, M.P. Singh, K. Ramamurthi, Studies on structural and electrical properties of spray deposited SnO2:F thin films as a function of film thickness., MaterialsScience and Engineering B 113, 2004, p. 143–148.

[63] M. Adnane, H. Cachet, G. Folcher, and S. Hamzaoui, Beneficial effects of hydrogen peroxide on growth, structural and electrical properties of sprayed fluorine-doped SnO2 films,Thin Solid Films, 2005, 492, p. 240 – 247.

[64] A.S. Gilmore, A. Al-Kaoud, V. Kaydanov, and T.R. Ohno. Mobility in SnO2:F thin polycrystalline films: Grain boundary effect and scattering in the grain bulk. inMaterials Research Society Symposium - Proceedings. 2001. San Francisco, CA.

[65] A.N. Banerjee, R. Maity, S. Kundoo, and K. K. Chattopadhyay*Poole–Frenkel effect in nanocrystalline SnO2:F thin films prepared by a sol–gel dip-coating technique phys. stat. sol. (a) 201, No. 5, 983–989 (2004)

[66] E. Shanthi, et al., Electrical and optical properties of tin oxide films doped with F and (Sb+F), Journal of Applied Physics, 1982, 53(3), p. 1615-1621

[67] G.R. Alcott, A.M.B. Van Mol, and C.I.M.A. Spee, Evaluation of chemometric models in an FTIR study of the gas phase during atmospheric-pressure CVD of tin oxide thin films, Advanced Materials, 2000, 12(19), p. 261-268.

[68] M. Benhaliliba. C. E. Benouis. M. S. Aida. F. Yakuphanoglu Indium and aluminium-doped ZnO thin films deposited onto FTO substrates: nanostructure, optical, photoluminescence and electrical properties 2010.

[69] La fiche J.C.P.D.S. de la structure tetragonale de SnO2

[70] A. Chakraborty, T. Mondal, S.K. Bera, S.K. Sen, R. Ghosh, and G.K. Paul, Effects of aluminum and indium incorporation on the structural and optical properties of ZnO thin films synthesized by spray pyrolysis technique, Materials Chemistry and Physics, 2008, 112(1), p.162-166.

[71] A.V. Moholkar, S.M. Pawar, K.Y. Rajpure, and C.H. Bhosale, Effect of concentration of SnCl4 on sprayed fluorine doped tin oxide thin films, Journal of Alloys and Compounds, 2008, 455(1-2), p. 440-446.

[72] A.E G¨ok (a), M.Omastov´a (b), A.G Yavuz (a) ;(a) Faculty of Science and Arts, Department of Chemistry, 32260 Isparta, Turkey, (b)Polymer Institute, Slovak Academy of Sciences, D´ubravsk´a cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovakia; Synthetic Metals 157 - 23–29, (2007)

[73] V.M Niemi, P Knuuttila, J.E Österholm, J.Korvola, Polymer 33, 1559-1562, (1992).

[74] S.H Jin, H.J Lee, Y.K Sun, H.D Kim, K.N Koh, Y.S Gal, D.K Park, Eur. Polym. Journal 89-94. (1999)

[75] J.E Frommer, Acc. Chem. Res. , 19, 2–9, (1986).

[76] D. Meyerhofer, J. Appl. Phys., 49, 3993 (1978).