



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN

THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT LMD

Spécialité : *Énergies Renouvelables*

Par :

Mme CHALABI Nadia Faliha

épouse YELLES CHAUCHE

Sur le thème

Etude et simulation d'une cellule photovoltaïque organique à base du matériau organique OC1C10-PPV : PCBM

Soutenue publiquement le / /2020 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr BENYOUCEF Boumediene	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mme BOUAZZA–GUEN Ahlam	Professeur	Université de Tlemcen	Directrice de thèse
Mr BENALLAL Rafik	Professeur	E.S.S.A de Tlemcen	Examineur
Mr HAMDOUNE Abdelkader	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
Mr BOUAZZA Benyounes	Professeur	Université de Tlemcen	examineur
Mr BENDIMERAD Fethi-Tarik	Professeur	Université de Tlemcen	Invité

Unité de recherche «Matériaux et énergies renouvelables», Faculté des Sciences, Université Abou-BekrBelkaid, P.O. Box 119, 13000, Tlemcen, Algérie

Remercîments :

Avant tout je remercie le bon dieu qui m'a donné la force pour achever ce laborieux travail. Les travaux qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés au sein de l'Université Abou Bekr Belkaïd sous la direction du Professeur Madame **Bouazza–Guen Ahlam**. Je tiens à lui exprimer particulièrement ma gratitude. Elle a guidé mes travaux avec beaucoup de patience tout le long de la préparation de cette thèse. Qu'elle puisse trouver ici l'expression de mes sincères remerciements et mon profond respect pour la clarté de son enseignement, les conseils judicieux et le soutien constant qu'elle m'a prodigué au cours de l'élaboration de ce travail.

Je tiens aussi à remercier le département de physique le département de génie électrique l'unité de recherche des matériaux et énergies renouvelables ainsi que tout le corps enseignant de l'université Abou Bakr Belkaïd.

Je remercie vivement, Monsieur le Professeur **Benyoucef Boumediene** pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider ce jury.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur **Benallal Rafik** Professeur à L'école supérieure en sciences appliquées de Tlemcen, Monsieur le Professeur **Hamdoune Abdelkader** Professeur à l'université de Tlemcen Ainsi que Monsieur **Bouazza Benyounes** Professeur à l'université de Tlemcen qui me font l'honneur d'examiner ces travaux.

Je tiens aussi à exprimer ma profonde gratitude au Professeur Monsieur **Bendimerad Fethi-Tarik** professeur à l'université de Tlemcen pour ses conseils précieux.

Enfin je remercie toute ma famille qui m'a soutenue tout le long de mes études.

Dédicace :

Je dédie ce mémoire :

À mes parents en modeste reconnaissance pour tous les efforts consentis afin que je puisse continuer mes recherches.

À mon mari Nassim pour son soutien indéfectible.

À mes deux princesses norelhouda et hanaa.

À mon frère Charaf et à ma sœur Yasmine.

À ma grand-mère

À ma belle-famille

À toute ma famille et amis

À tous ceux qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail.

Comme dit le proverbe :
« A cœur vaillant rien
d'impossible »

Résumé :

Les cellules solaires organiques ont beaucoup attiré l'attention au cours de ces dernières années, principalement en raison de leurs potentiels à fournir de l'énergie propre, leurs légèretés, flexibilité ainsi que leurs faibles couts de fabrication. Différentes études ont été présentées concernant ces dispositifs permettant d'obtenir de meilleures performances qui dépendent de plusieurs paramètres, tels que l'absorption, le transport, les états d'interfaces, etc. Le bon choix de la couche active (OC1C10-PPV/PCBM) et des électrodes métalliques est nécessaire pour obtenir un meilleur rendement de conversion. L'effet de l'épaisseur et de la température sont aussi des paramètres à considérer pour optimiser ces cellules utilisant des simulations TCAD.

Mots clés: cellule solaire organique – hétérojonction en volume – rendement –effets de la température et de l'épaisseur.

Abstract:

Organic solar cells have attracted a lot of attention in recent years, mainly because of their potential to provide clean energy, lightweight, flexibility and low manufacturing costs. Various studies have been presented concerning these devices making it possible to obtain better performances, which depend on several parameters, such as absorption, transport, interface states, etc.

The right choice of the active layer (OC1C10-PPV / PCBM) and metal electrodes is necessary to obtain a better conversion efficiency. The effect of thickness and temperature are also parameters to consider for optimizing these cells using TCAD simulations.

Keywords: Organic solar cell - Bulk heterojunction - yield - temperature and thickness effect

Table des matières

Introduction générale	12
Chapitre I : Evolution des cellules solaires photovoltaïques	19
I.1 Introduction.....	19
I.2 Généralités	19
I.2.1 Le Soleil.....	19
I.2.2 La structure du soleil.....	20
I.2.3 Le rayonnement solaire.....	20
I.3. Les semi-conducteurs	23
I.4 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque	24
I.5 Différents types de filières technologiques des cellules photovoltaïques	25
I.5.1. la filière silicium	25
I.5.2 La filière couches minces.....	27
I.5.2.1. <i>Le silicium amorphe</i>	27
I.5.2.2. <i>Matériaux à base de tellure de cadmium</i>	28
I.5.3 La filière des cellules organiques.....	32
I.5.4 Filières des pérovskites :	34
I.6. Modélisation et caractérisation physique des cellules photovoltaïques	36
I.6.1 Paramètre des cellules photovoltaïques :	38
Conclusion	42
References:.....	43
Chapitre II : Cellules solaires photovoltaïques organiques	46
II.1 Introduction	46
II.2 Les semi-conducteurs organiques.....	48
a) Les excitons :	51
b) Les polarons :.....	53
c) <i>Dopage</i> :.....	55
II.3 Les systèmes conjugués linéaires	56
II.3.1 Les polymères conjugués.....	56
II.3.2 Petites molécules :	58

II.4 Cellules solaires organiques "CSO"	61
II.5 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique	62
II.6.Mécanismes physiques mis en jeu dans le fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques :	63
II.6.1 Absorption d'un photon :	63
II.6.2 Diffusion de l'exciton :	63
II.6.3 Dissociation de l'exciton	64
II.6.4 Transport et collecte des porteurs de charges	65
II.7 Les différentes structures des cellules solaires organiques :	66
II.7.1 Structure monocouche (jonction Schottky) :	66
II.7.2 Structures bicouches (jonction p-n) :	66
II.7.3 Structures à hétérojonction en volume :	67
II.7.4 Structure tandem :	69
II.8 Avantages et inconvénients des cellules solaires organiques :	70
Avantages :	70
Inconvénients :	70
Conclusion :	71
References:	72
Chapitre III :	Fabrication et
modélisation des cellules solaires organiques de type hétérojonction en volume	75
III.1 Introduction	75
III.2 Réalisation des cellules solaires photovoltaïques organiques	75
III.2.1 Préparation des substrats :	76
III.2.2 Dépôt de la couche PEDOT-PSS :	77
III.2.3 Dépôt de la couche active	78
III.2.4 Dépôt de la cathode	79
III.3 Etude de la structure de la cellule solaire organique hétérojonction en volume	80
III.3.1 choix du matériau	80
III.4 modélisation des cellules solaires organiques	82
III.4.1 Modèles électriques	82
III.4.2 Mécanismes de recombinaison	84
III.4.3 Modèle optique	85
III.5 Facteurs limitant le rendement dans les dispositifs photovoltaïques organiques	85
III.5.1. Vieillessement	85
III.5.2 Dégradations interne des cellules solaires organiques	86
III.5.3 Dégradations des cellules en présence d'eau et d'oxygène	87
III.5.4 Dégradation des cellules sous illumination	89
III.4.5 Dégradation des cellules par la température	90
III.6 Techniques pour amélioration de la durée de vie des cellules solaires organiques	91
III.6.1 Encapsulation	91

III.6.2 Couche tampon entre la couche active et la cathode	93
Conclusion	95
References:.....	96
Chapitre IV : Résultats de simulations et interprétations	99
IV.1 Introduction.....	99
IV.2 Cellules solaires organiques à base d'OC1C10-PPV : PCBM.....	99
IV.2.1 Résultats de simulation de la cellule solaire organique à base d'OC1C10-PPV : PCBM :.....	101
IV.2.2 Simulation optique de la cellule solaire organique à base d'OC1C10-PPV : PCBM.....	109
IV.3 Cellules solaires organiques à base de P3HT : PCBM.....	111
IV.3.1 Résultats de simulation de la cellule solaire organique à base de P3HT : PCBM :	112
Conclusion :	115
Références.....	116
Conclusion générale et perspectives	118

Glossaire – Notations

AM : masse d'air (Air mass)	n : facteur d'idéalité de la diode.
Bc : bande de conduction	Vco : tension de circuit ouvert.
BI : bande interdite	Icc : courant de court-circuit.
Bv : bande de valence	Vm: tension maximal délivrée par la cellule.
EF : énergie de Fermi	Im: courant maximal délivrée par la cellule.
Eg : largeur de la bande interdite	Iph : photo-courant.
FF : facteur de forme	FF : facteur de forme.
h : constante de Planck ($6,626\ 070\ 15 \times 10^{-34}$ J s)	Pmax : puissance maximum délivré par la cellule.
PI : potentiel d'ionisation	η : rendement de conversion en puissance.
λ : longueur d'onde	Pin : puissance incidente.
c : célérité ($3.105\ \text{Km s}^{-1}$)	ITO : Oxyde d'indium et d'étain.
Jcc : densité de courant de court-circuit	MEH-PPV : poly [2-méthoxy-5-(2-éthyl-hexloxy)-1,4-phénylène-vinylène]
CSO : cellule solaire organique	OC1C10-PPV : poly [2-methoxy-5-(3', 7'-dimethyloctyloxy)-p-phenylene vinylene].
Rs : résistance série	P3HT : poly-3-hexylthiophène.
Rsh : résistances shunt	PCBM : phényl-C61-butyric acid méthyl ester.
SC : semi-conducteur	
D/A : donneur – accepteur (d'électrons)	
Al : aluminium	
Ag : argent	
Alq3 : tris (8-hydroxyquinolinate) d'aluminium	
C60 : buckminster fullérène	
CuPc : phtalocyanine de cuivre	
PEDOT:PSS : poly(3,4-ethylenedioxy thiophène) et poly(4-styrenesulfonic acide)	
OTC : oxyde transparent conducteur	
μ : Mobilité.	
LD : longueur de diffusion	
E : champ électrique.	

Liste des figures

Figure 1 Evolution de la consommation d'énergie par zone géographique d'ici 2040(AIE) [1].	12
Figure 2 : Emissions de CO2 globales par source d'activité [2].	13
Figure 3: A. McDiarmid, H. Shirakawa et A. Heeger.	14

Chapitre I

Figure I. 1 Spectre solaire.	21
Figure I. 2 : Les différentes constantes d'illuminations [5].	21
Figure I. 3 : Représentation graphique des spectres AM1 et AM1.5 [6].	22
Figure I. 4 : Représentation des bandes d'énergie [7].	23
Figure I. 5 : Schéma d'une cellule solaire illustrant le principe de l'effet photovoltaïque. Un photon absorbé crée une paire électron-trou. Après dissociation, les charges diffusent vers leurs électrodes respectives avant d'y être collectées [8].	24
Figure I. 6 Évolution de la puissance photovoltaïque installée au niveau mondial suivant les différentes zones géographiques [9].	25
Figure I. 7 : Mécanisme de cristallisation pour l'obtention des wafers.	26
Figure I. 8 : De gauche à droite : structures cristalline, amorphe et amorphe hydrogénée du silicium [13].	27
Figure I. 9 : Cellule photovoltaïque amorphe [3].	28
Figure I. 10 : Structure d'une cellule photovoltaïque au CdTe [12].	29
Figure I. 11 : Structure d'une cellule photovoltaïque au CIGS [17].	30
Figure I. 12 : Structure de la cellule Grätzel [20].	33
Figure I. 13: Structure d'un cristal de pérovskite ABX3 [25].	34
Figure I. 14 : Extraction de schéma équivalent d'une cellule solaire idéale sous illumination [28].	36
Figure I. 15 : (a) Caractéristiques courant-tension de la cellule photovoltaïque sous éclairage et sous obscurité, (b) représentation conventionnelle de la courbe I(V) et(c) schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque réelle.	37
Figure I. 16 : Résistances série et shunt [30].	38
Figure I. 17 : Différents régimes selon la puissance d'éclairage [31].	39

Chapitre II

Figure II. 1 : Les différents types des matériaux organiques [2].	47
Figure II. 2 : Configuration électronique et case quantique du carbone.	49
Figure II. 3 : Recouvrement des orbitales 2pz dans la molécule de polyéthylène [3].	50
Figure II. 4 : Structure de bandes des matériaux organiques.	50
Figure II. 5 : Illustration de la différence entre un exciton de type Wannier (gauche) et un exciton de type Frenkel (droite) [8-9].	52
Figure II. 6 : Les bandes polaroniques dans le schéma de bandes.	53
Figure II. 7 : Modifications de la structure chimique du polythiophène suite à l'apparition d'un exciton puis de la formation d'un polaron positif et négatif [3].	54
Figure II. 8 : Exemples de systèmes conjugués linéaires utilisés dans les cellules photovoltaïques organiques.	61
Figure II. 9 : Schéma général d'une cellule solaire organique.	61
Figure II. 10 : Les différentes étapes de la conversion photovoltaïque dans une CSO [25].	62
Figure II. 11 : Dissociation de l'exciton à l'interface entre donneur accepteur [27].	64
Figure II. 12 : Structure monocouche (Schottky) [29].	66
Figure II. 13 : Structure bicouche [29].	67
Figure II. 14 : à gauche structure BHJ idéal, à droite structure typique BHJ [29, 32, 33].	68
Figure II. 15 : Structure tandem [39].	70

Chapitre III

Figure III. 1 : Structure d'une cellule photovoltaïque à base d'un réseau interpénétré.	76
---	----

Figure III. 2 : Gravure et nettoyage de l'ITO [1].	77
Figure III. 3 : Dépôt par spin coating (tournette) de la couche PEDOT-PSS [3].	78
Figure III. 4 : Dépôt de la couche active [4-5].	78
Figure III. 5 : Dépôt de la cathode (Al) [6].	79
Figure III. 6 : Les différentes méthodes de synthèse de l'OC1C10-PPV [12,13].	81
Figure III. 7 : a) structure chimique des matériaux et transfert de charge de OC1C10-PPV au PCBM. b) diagramme de niveaux d'énergie OC1C10-PPV/PCBM.	81
Figure III. 8 : Variation J(V) pour cellule hétérojonction (ITO/ Pn (43nm)/ C60 (40nm)/ BCP(10nm)/ Al) (a) à l'air (b) sous vide [30].	89
Figure III. 9 : Une technique d'encapsulation efficace mais laborieuse consiste à sceller dans une ampoule en verre sous vide [34].	92
Figure III. 10 : a) Coupe transversale de la cellule étudiée, (b) Image de la flexibilité de cellule [32].	92

Chapitre IV

Figure IV. 1 : Structure du dispositif simulé.	100
Figure IV. 2 : a) Caractéristiques JV pour différentes épaisseurs de la cathode en Al, b) caractéristiques IV pour différentes épaisseurs de la cathode en Ag.	102
Figure IV. 3 : Variation du rendement en fonction de la nature de la cathode.	104
Figure IV. 4 : Circuit équivalent modélisant notre cellule solaire.	104
Figure IV. 5 : Caractéristique JV pour différentes résistances séries R_s .	105
Figure IV. 6 : Variation de la tension de circuit ouvert avec la température.	107
Figure IV. 7 : a) Caractéristique JV à différentes températures pour ITO/Ag ; b) Caractéristique JV à différentes températures pour ITO/Al.	108
Figure IV. 8 : Variation du rendement en fonction de la température.	109
Figure IV. 9 : a) photons absorbés pour l'épaisseur de la couche active $L_{active} = 120nm$, b) photons absorbés pour $L_{active} = 140nm$, c) photons absorbés pour $L_{active} = 180nm$, d) photons absorbés pour $L_{active} = 200nm$, e) photons absorbés pour $L_{active} = 220nm$, f) photons absorbés pour $L_{active} = 240nm$.	110
Figure IV. 10 : a) distribution des photons dans le dispositif, b) distribution des photons absorbés dans la couche active d'épaisseur 120 nm.	111
Figure IV. 11 : a) Affiche le diagramme du niveau d'énergie P3HT:PCBM, b) le modèle du dispositif étudié.	111
Figure IV. 12 : Structure du dispositif.	112
Figure IV. 13 : Caractéristiques J-V pour différentes épaisseurs de la cathode (P3HT:PCBM/Al).	113
Figure IV. 14 : Caractéristiques J-V pour différentes résistances séries.	Erreur ! Signet non défini.

Introduction générale

Introduction générale

L'importante croissance de la consommation d'énergie sous toutes ses formes et ses conséquences sur l'environnement et principalement les effets de serre causés par la combustion des énergies fossiles a été et est jusqu'à présent un sujet de grand débat, qui rappelle sans cesse notre responsabilité de maintenir l'équilibre écologique de notre planète terre.

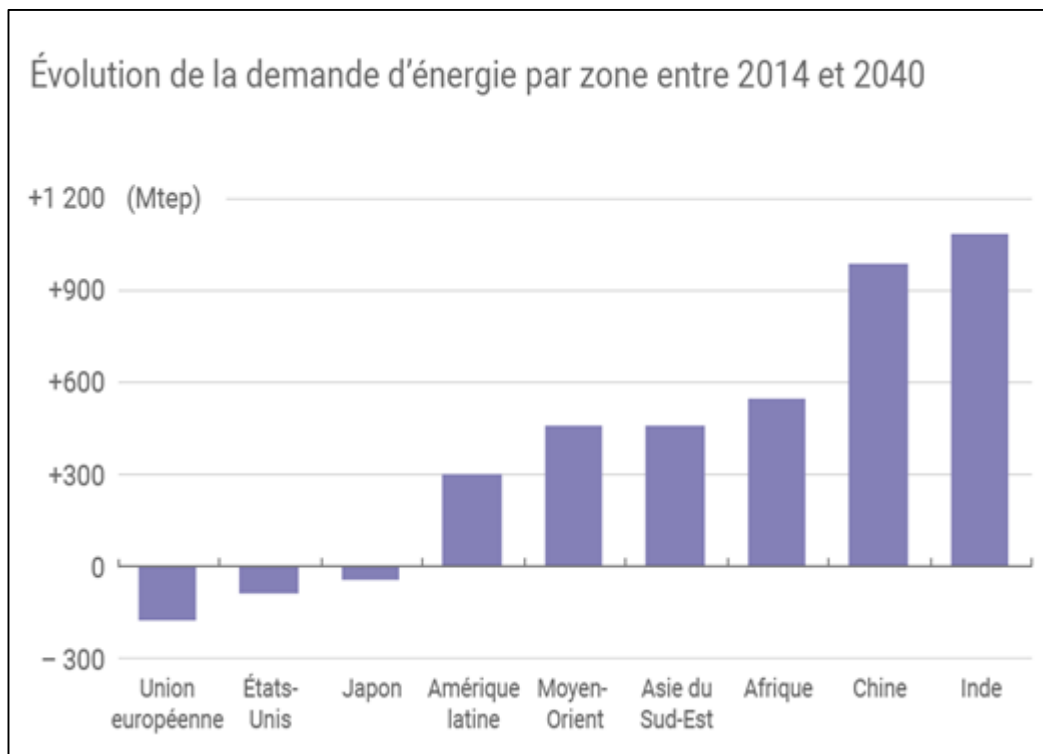


Figure 1 Évolution de la consommation d'énergie par zone géographique d'ici 2040(AIE) [1].

Le secteur de la génération électrique est le premier consommateur d'énergie primaire et les deux tiers de ses sources sont jusqu'à présent des carburants fossiles. Il est alors techniquement et économiquement essentiel de faire des efforts importants pour réduire les atteintes de l'activité humaine sur l'environnement. Une des possibilités est d'accroître la production d'électricité à partir de ressources de type non-fossiles dites renouvelables.

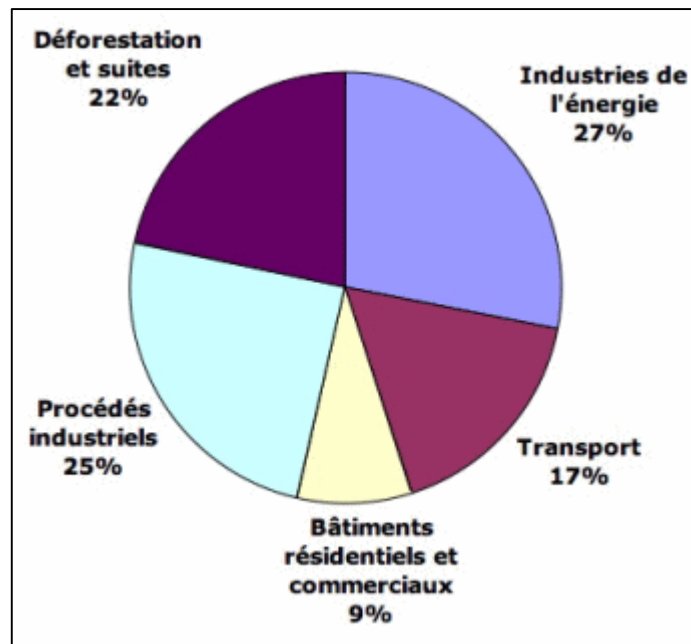


Figure 2 : Émissions de CO2 globales par source d'activité [2].

Les énergies renouvelables comme le solaire, la biomasse, la géothermie, la marémotrice et l'hydraulique sont des sources d'énergie munies d'un grand potentiel permettant de répondre à nos besoins énergétiques futurs, sans affecter les ressources naturelles et préservant l'environnement contrairement aux énergies conventionnelles comme le pétrole, le gaz, le charbon ou le nucléaire qui eux présentent une véritable menace pour l'environnement, les rendant de moins en moins attractives.

Parmi les ressources renouvelables dites « propres », nous nous intéressons dans notre cas à l'énergie photovoltaïque. La conversion de l'énergie solaire en énergie électrique utilisable découle d'un processus physique qui consiste à transformer l'énergie lumineuse en énergie électrique par le transfert de l'énergie des photons aux électrons d'un matériau utilisé pour la conception des cellules photovoltaïques. Le préfixe Photo vient du grec « phos » qui signifie lumière. « Volt » vient du patronyme d'Alessandro Volta (1745-1827), physicien qui a contribué aux recherches sur l'électricité [3]. Photovoltaïque (PV) signifie donc littéralement électricité lumineuse. Depuis la découverte de ce processus de transformation d'énergie, une multitude de chercheurs se concentrent sur l'amélioration de la production d'électricité par l'effet photovoltaïque ; cela est dû à ses nombreux avantages car elle ne produit aucun gaz à effet de serre qui entraîne le réchauffement climatique, elle est disponible partout sur la planète donc elle permet de bénéficier d'un potentiel énergétique considérable sans oublier son aspect économique.

La première cellule photovoltaïque au silicium a été réalisée en 1954 dans les laboratoires *Bell* aux Etats-Unis, son rendement de conversion était alors de 6 % ; ce qui a suscité un grand intérêt au sein de la communauté scientifique et cela s'est traduit par de rapides progrès. Les premières applications du photovoltaïque furent réservées à la conquête spatiale. Depuis les années 1990, l'énergie photovoltaïque ne cesse de concurrencer les énergies traditionnelles, pour une utilisation domestique ou industrielle généralisée, mais également d'alimenter en électricité les sites isolés. Ces progrès se font à travers plusieurs filières de cellules solaires ; la première représente les cellules en silicium, la seconde représente les cellules couches minces (chalcogénures), et la troisième représente les cellules organiques sur lesquelles porte notre contribution. Cette nouvelle filière de cellules photovoltaïques organiques, repose sur la découverte en 1977, des polymères semi-conducteurs par A. McDiarmid, H. Shirakawa et A. Heeger ; ceci leur a valu en 2000, le prix Nobel de chimie [4]. Ces composés présentent une alternance régulière de simples et doubles liaisons permettant une délocalisation des électrons le long du squelette, et sont appelés communément polymères conjugués. Les cellules organiques présentent plusieurs avantages très intéressants, liés à la nature de ces matériaux, comme la possibilité de réaliser des modules flexibles et/ou de grande surface, leur bas coût, mais également leur mise en forme aisée qui peut se faire par des techniques d'impression à grande échelle. Le développement industriel de cette technologie prometteuse est néanmoins actuellement freinée par des performances très faibles comparées aux autres filières du photovoltaïque, entraînant de ce fait de multiples recherches pour améliorer les performances de ces nouveaux composants.



Figure 3: A. McDiarmid, H. Shirakawa et A. Heeger.

Plusieurs processus physiques interviennent successivement au sein des cellules photovoltaïques organiques et qui déterminent leur efficacité. Il s'agit de l'absorption des photons, la création des excitons, la diffusion des excitons, la dissociation des excitons et enfin

le transport des porteurs de charges jusqu'aux électrodes. La présence de deux matériaux différents, est en outre nécessaire à l'étape de dissociation de l'exciton ; un matériau appelé « donneur » d'électrons et un matériau appelé « accepteur » d'électrons. Ces deux composés constituent la couche active de la cellule photovoltaïque organique. Notre travail a consisté à étudier par simulation les cellules solaires organiques à base du matériau organique OC1C10-PPV : PCBM.

Les cellules solaires à base de matériaux organiques manifestent des propriétés très importantes notamment dans leur flexibilité et la possibilité d'être réalisées sur de grandes surfaces. Cependant leur stabilité et leur rendement doivent être considérablement améliorés par rapport à leur état actuel. Les performances des cellules solaires organiques dépendent de plusieurs paramètres, tels que l'absorption, le transport, les états d'interfaces, etc., ... Le choix convenable des matériaux photo-actifs et les caractéristiques des électrodes métalliques est nécessaire pour obtenir un bon rendement de conversion. Ce dernier peut être amélioré en utilisant des polymères conjugués ayant un coefficient d'absorption élevé, une bonne conductivité électrique et une bonne structure de la couche photo-active, ainsi que l'utilisation du concept de réseau interpénétré dans la formation de la cellule OC1C10-PPV/PCBM. L'effet de la température est aussi un paramètre à considérer pour augmenter les performances de notre cellule. Notre thèse comporte quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à un état de l'art portant sur les cellules photovoltaïques, leurs types, les différents paramètres extraits à partir de la caractéristique courant-tension, ainsi que les modèles utilisés régissant le fonctionnement des cellules solaires.

Le deuxième est dédié à l'étude des matériaux organiques ainsi que les concepts chimiques et physiques liés aux polymères semi-conducteurs et les mécanismes de transport de charges dans ce type de matériaux, ainsi que les différentes structures qui existent pour la réalisation des cellules solaires organiques.

Le troisième porte sur les techniques de fabrication des cellules solaires organiques à hétérojonctions en volume, la modélisation de ce type de dispositif est abordée en fin de chapitre. Nous introduisons aussi les principales stratégies développées afin d'améliorer ces cellules solaires organiques.

Enfin, le dernier chapitre est consacré à la présentation des résultats que nous obtenons par le biais de la simulation par logiciel GPVDM. Pour cela nous présentons tout d'abord des différents paramètres électriques régissant le fonctionnement d'une cellule solaire organique comme la résistance série, la résistance shunt, le photocourant...etc. , afin de trouver le modèle

correspondant (modèle à une seule diode) décrivant le comportement d'une cellule solaire organique sous éclairage.

Références :

[1] : <http://www.connaissancedesenergies.org/le-monde-de-lenergie-selon-laie-queelles-evolutions-dici-2040-151113>.

[2] : <https://www.econologie.com/emissions-co2-mondiales-source-activite/>

[3] : ABROUGUI, M et al, 2019. Photovoltaïque. [Enligne]. <http://www.didaquest.org/wiki/Photovoltaïque>

[4] : C. K.Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, Phys. Rev. Lett, 39, 1998.

Chapitre I :
Évolution des cellules
solaires photovoltaïques

Chapitre I : Évolution des cellules solaires photovoltaïques

I.1 Introduction

En 1839, Antoine-César Becquerel a découvert les effets électriques que produisent les rayons solaires dans une pile. Par la suite en 1905, Einstein a découvert que l'énergie de ces quanta de lumière est proportionnelle à la fréquence de l'onde électromagnétique, c'était la naissance du photovoltaïque. Ce n'est qu'en 1954 que la première cellule photovoltaïque fut créée dans les laboratoires de BELL, le rendement de ces premières cellules était d'environ 6%. Dès lors, de nombreux et rapides progrès ont été réalisés, motivés notamment par la conquête spatiale. Ces progrès se font sentir à travers plusieurs filières technologiques, telles que les cellules au silicium qui représentaient en 2005 99% du marché mondial, les cellules couches minces (chalogénures), enfin les cellules nanocristallines à colorant (ou Grätzel) et les cellules organiques sur lesquelles porte ce travail de recherche.

I.2 Généralités

I.2.1 Le Soleil

Le soleil est l'astre central du système solaire ; dans la classification astronomique, il est considéré comme une étoile naine jaune presque sphérique, composée d'hydrogène et d'hélium. Il a un diamètre d'environ 1392684 kilomètres, ce qui équivaut à 109 fois le diamètre de la Terre et une masse de 2×10^{30} kg ce qui équivaut à 330 000 fois la masse de la terre ; il représente environ 99,86% de la masse de système solaire. Le soleil est une source d'énergie illimitée, il pourrait couvrir amplement des milliers de fois notre consommation mondiale d'énergie. C'est la raison pour laquelle nous cherchons depuis longtemps à mettre cette énergie importante à profit. Ceci n'a pu se faire que par la conception de cellules solaires appelées aussi cellules photovoltaïques. Ce type d'énergie est disponible en abondance sur toute la surface terrestre. On peut ainsi recevoir 1000 W/m^2 crête dans les zones tempérées et jusqu'à 1400 W/m^2 lorsque l'atmosphère est faiblement polluée [1-2].

I.2.2 La structure du soleil

Le noyau du soleil s'étend du centre à environ 0,2 rayon solaire. Sa masse volumique est supérieure à 150 000 kg/m³, c'est là où se produit l'énergie solaire. La zone radiative a une température d'environ 5800 K, elle est bien plus basse que celle du noyau mais sa densité reste très forte [3]. Cette zone joue un rôle important dans les transferts et le filtrage de l'énergie, du cœur vers la surface du Soleil. La zone de convection s'étend de 0,8 rayon solaire du centre à la surface visible, elle est séparée de la zone de radiation par une couche épaisse d'environ 3 000 km appelée la tachocline, elle permet les échanges d'énergie entre la zone radiative et la photosphère. En raison de sa faible densité, les échanges dans cette zone se font par convection : les gaz chauds remontent à la surface, se refroidissent, puis redescendent, se réchauffent, remontent, et ainsi de suite. La photosphère a une épaisseur d'environ 400 km, c'est la partie externe de l'étoile ; sa température moyenne est de 6 000 K, 99% de la lumière émise par le Soleil provient de la photosphère. L'atmosphère solaire est la structure du soleil au-delà de la photosphère, elle comprend trois zones principales : la chromosphère, la couronne et l'héliosphère. La chromosphère est séparée de la photosphère par une zone de température minimale et de la couronne par une zone de transition.

I.2.3 Le rayonnement solaire

Le soleil émet de l'énergie dans toutes les directions, et la Terre intercepte et reçoit une partie de cette énergie qui représente chaque année environ 8400 fois la consommation énergétique de l'humanité [4]. Le flux de puissance atteignant le sommet de l'atmosphère de la Terre est d'environ 1400 W/m². L'atmosphère relativement dense de la Terre filtre environ 400W/m², y compris la plupart de rayons ultraviolets. Les rayonnements émis sont de type électromagnétique. Ils constituent un spectre continu allant des ultra-violets à l'infrarouge en passant par le visible où ils émettent avec le maximum d'intensité conduisant à un pic d'émission autour de la longueur d'onde de 500 nm. Les rayons solaires prennent 8.33 minutes pour arriver à la terre puisqu'ils se propagent à une vitesse de 3×10^5 km/s et la distance entre la terre et le soleil 150×10^6 km.

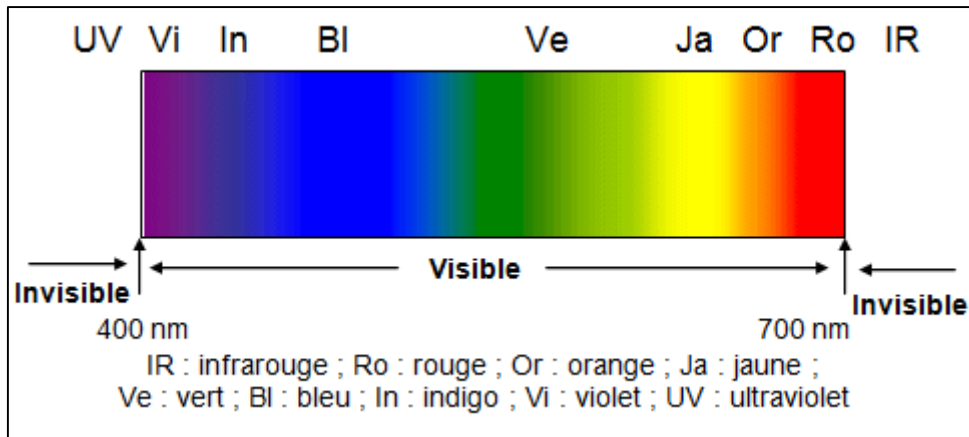


Figure I. 1 Spectre solaire.

L'énergie par unité de surface appelée aussi irradiance, fournie hors atmosphère et sous incidence normale par le soleil est constante, elle est égale à 1,36 kW/m². Le rayonnement solaire au sol dépend en fait de l'épaisseur de l'atmosphère traversée par les rayons lumineux et n'est pas homogène sur toute la surface de la terre.

Afin de comparer et d'unifier les performances des cellules photovoltaïques élaborées dans les différents laboratoires du monde, la notion d'Air Mass (AM) fut introduite. Elle correspond à la perte de l'énergie solaire par l'absorption atmosphérique en fonction de l'angle θ du soleil par rapport au zénith, c'est-à-dire l'angle entre le rayonnement solaire et l'horizontal à la terre [5], on détermine ainsi l'air mass par la relation :

$$AM = \frac{1}{\sin(\theta)} \tag{I.1}$$

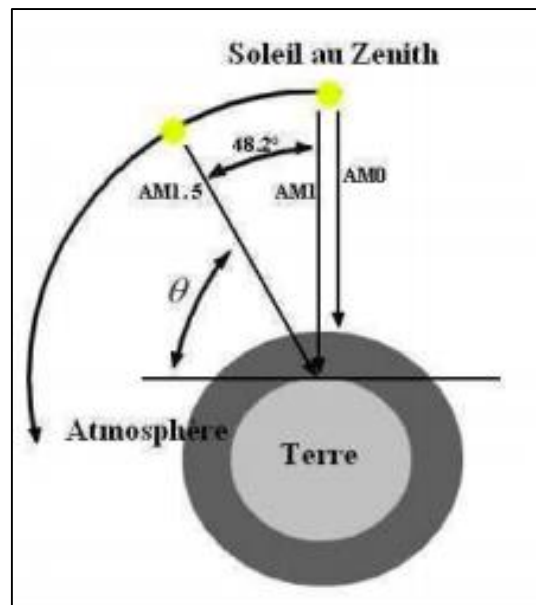


Figure I. 2 : Les différentes constantes d'illuminations [5].

AM0 représente une masse d'air nulle pour un éclairage solaire au-delà de l'atmosphère à incidence normale. La masse d'air AM1 correspond à l'éclairage solaire arrivant à la surface de la terre en incidence normale. L'éclairage solaire arrivant sur la terre avec un angle de 48° est de 1000 W/m^2 (soit 100 mW/cm^2) avec une masse d'air AM 1,5. Cette dernière sert de standard pour quantifier les performances de nouveaux dispositifs photovoltaïques. Le spectre standard le plus étudié est AM1.5G, G signifiant global car il tient compte à la fois des radiations directes et diffuses, par opposition à AM1.5D qui ne tient compte que des radiations directes [5].

Les spectres AM0 et AM1.5 sont représentés sur la figure ci-dessous :

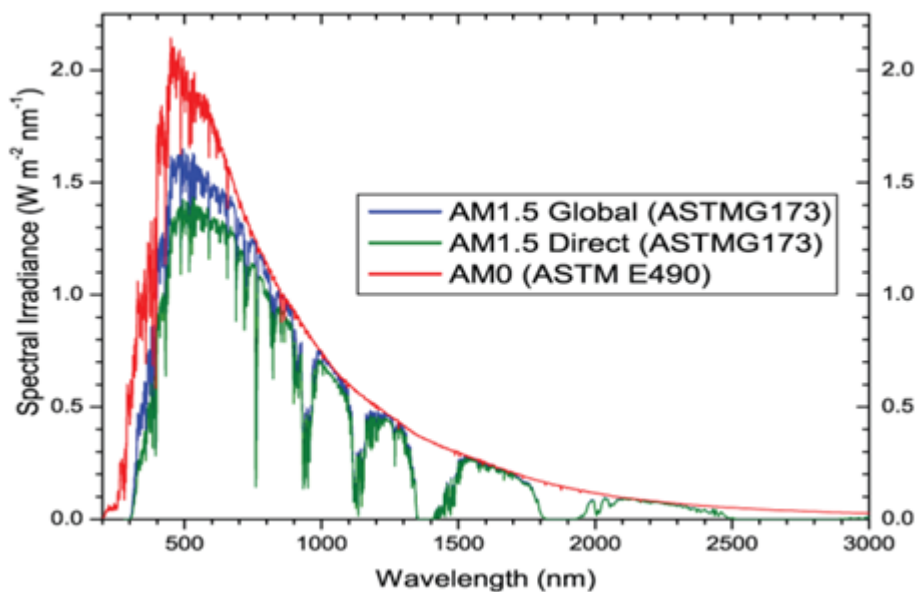


Figure I. 3 : Représentation graphique des spectres AM1 et AM1.5 [6].

L'énergie incidente subit une atténuation non négligeable lors de sa traversée de l'atmosphère due essentiellement aux phénomènes d'absorption par les molécules de l'atmosphère (H_2O , H_2 , CO_2 , O_3).

Il existe différents types de rayonnement solaire, la notion d'ensoleillement fait donc référence à l'intégrale de l'irradiance solaire sur une période donnée exprimée en kWh/m^2 . Ainsi le rayonnement solaire reçu sur une surface horizontale de la terre est composé d'un rayonnement direct, d'un rayonnement diffus et d'un rayonnement réfléchi.

La conversion de l'énergie solaire en énergie électrique repose principalement sur l'effet photoélectrique, soit donc sur la capacité des photons à créer des porteurs de charge dans un matériau semi-conducteur que nous présentons brièvement dans cette partie de notre premier chapitre.

I.3. Les semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un corps cristallin dont les propriétés de conductibilité électrique sont intermédiaires entre celles des métaux et celles des isolants.

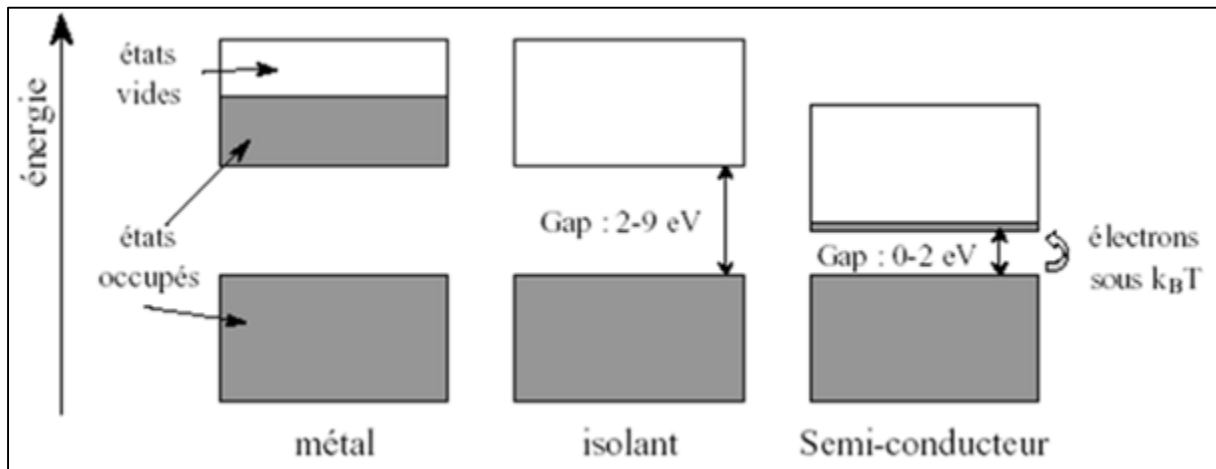


Figure I. 4 : Représentation des bandes d'énergie [7].

En physique la conductivité intrinsèque d'un cristal semi-conducteur est liée à son nombre de porteurs de charge intrinsèques (électrons et trous). La libération d'un électron c'est-dire son passage de la bande de valence à la bande de conduction laisse un trou dans la bande de valence, qui participe à la conduction électrique comme un électron de charge électrique positive. Contrairement à un métal, à une température de zéro kelvin le semi-conducteur est isolant, cela est dû à l'agitation thermique qui suffit à fournir l'énergie nécessaire au passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction, la conductivité résulte donc à l'augmentation de la température. Un rayonnement électromagnétique peut également provoquer le passage d'un électron dans la bande de conduction (photoconduction).

La semi-conduction extrinsèque est obtenue par le biais d'introduction d'impuretés, par dopage n (pour négatif) ou p (pour positif), ce qui augmente de beaucoup la conductivité des semi-conducteurs intrinsèques. Les porteurs libres introduisent une bande d'énergie supplémentaire dans la bande interdite du semi-conducteur (à un niveau accepteur ou donneur selon le type de dopage p ou n). On retrouve Les semi-conducteurs en électronique pour réaliser des composants tels que des diodes, des transistors, des thyristors, des circuits intégrés ainsi que des lasers à semi-conducteur.

Les semi-conducteurs sont les éléments de base pour la réalisation des cellules solaires qui sont composées d'un matériau semi-conducteur absorbant l'énergie lumineuse et la transformant directement en courant électrique. Pour expliquer cela avec plus de détail le principe de fonctionnement de ces cellules, nous rappelons tout d'abord que la cellule solaire est un

dispositif semi-conducteur élaboré à partir d'une jonction PN soit la juxtaposition de deux semi-conducteurs l'un de type N et l'autre de type p. Illuminée, le déséquilibre de la charge électrique dans les régions N et P provoque un mouvement des charges à travers la jonction produisant ainsi de l'électricité.

I.4 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

Une cellule photovoltaïque est un dispositif convertissant l'énergie lumineuse en électricité. La lumière rentre dans la cellule et génère un courant et une tension qui à leur tour vont donner de la puissance électrique. De manière générale, ce procédé nécessite un matériau semi-conducteur, ce dernier libère un électron par absorption d'un photon qui est associé à une longueur d'onde λ :

$$E_{ph} = \frac{h.c}{\lambda} \quad (1.2)$$

Cet électron doit ensuite pouvoir diffuser au sein de la cellule sous l'effet d'un champ électrique, dissiper son énergie dans un circuit externe et revenir à la cellule. Les matériaux semi-conducteurs dopés assemblés pour former une jonction *p-n*, sont pris entre deux contacts électriques.

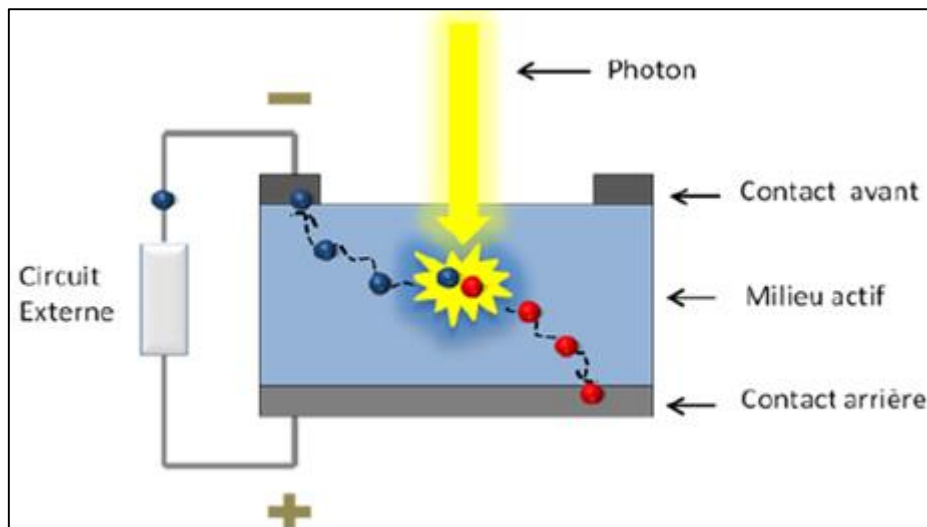


Figure I. 5 : Schéma d'une cellule solaire illustrant le principe de l'effet photovoltaïque. Un photon absorbé crée une paire électron-trou. Après dissociation, les charges diffusent vers leurs électrodes respectives avant d'y être collectées [8].

Les principales étapes de la conversion photovoltaïque sont alors :

- L'absorption d'un photon par le matériau actif et la création d'une paire électron-trou faiblement ou fortement liée (exciton).
- La dissociation de paires électron-trou sous forme de charges libres.

- Le transport des charges dans le matériau jusqu'aux électrodes.
- La collection des charges par les électrodes.

I.5 Différents types de filières technologiques des cellules photovoltaïques

Il existe différentes filières technologies. On distingue la filière à base de silicium cristallin comprenant le mono et le multi cristallin. La filière des couches minces comprenant les cellules au silicium amorphe, multicristallin ou monocristallin ; au tellure de cadmium, au cuivre indium sélénium, et à l'arséniure de gallium. Il y a aussi la filière des cellules organiques. En ces dernières années ; à partir de 2009, il y a eu naissance d'une nouvelle filière appelé filière pérovskite qui reste encore dans les laboratoires de recherche. Les filières photovoltaïques qui constituent le marché en 2017 restent inchangées depuis 2015 : il s'agit de la filière silicium en plaquettes (*wafers*), qui représente 95% des capacités installées et des filières en couches minces avec le trio CdTe, CIGS et silicium amorphe, représentant les 5% restants [9].

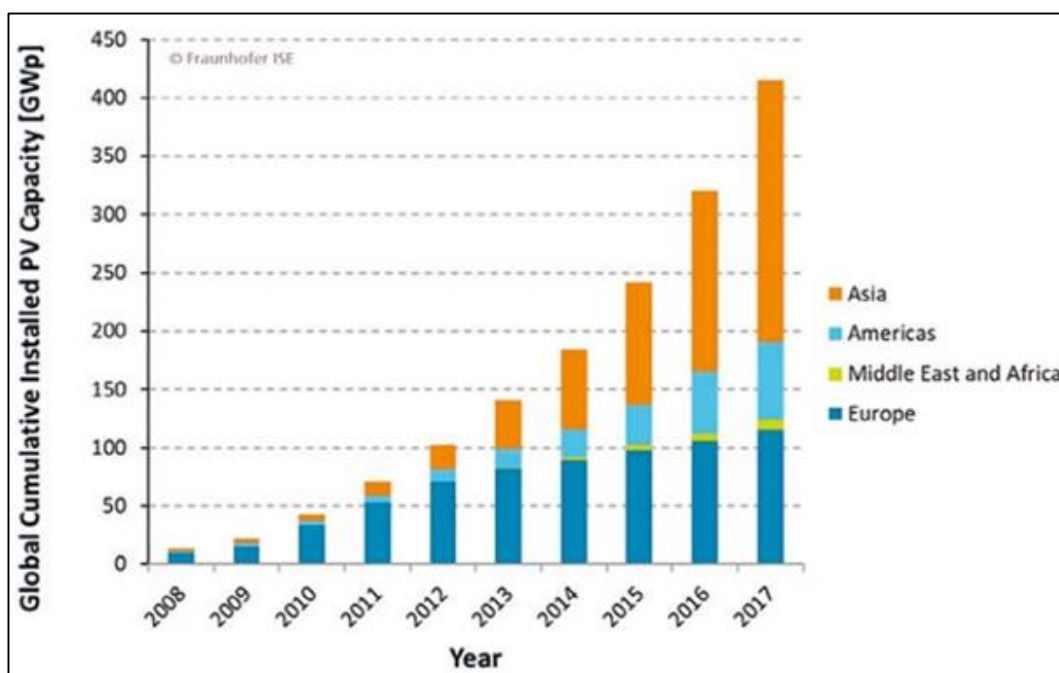


Figure I. 6 Évolution de la puissance photovoltaïque installée au niveau mondial suivant les différentes zones géographiques [9].

I.5.1. la filière silicium

Le silicium représente le second élément le plus abondant dans la croûte terrestre après l'oxygène, il a la particularité de pouvoir être produit à partir d'une ressource naturelle quasi inépuisable, la silice, un composant de granit, des sables et des grès. Les cellules photovoltaïques de cette filière ne comprennent qu'une seule jonction p-n ; la technique de

fabrication de ces cellules, basée sur la production de "wafers" à partir d'un silicium très pur, reste très énergivore et coûteuse.

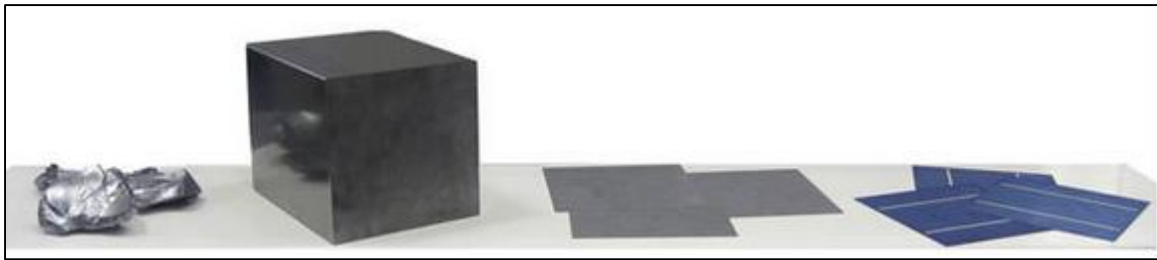


Figure I. 7 : Mécanisme de cristallisation pour l'obtention des wafers.

On distingue deux types de cellules cristallines :

1.5.1.1. La cellule monocristalline :

La cellule monocristalline est une cellule solaire conçue à base de silicium monocristallin. La fusion de zone et le tirage en creuset (méthode de Czochralski) sont les deux méthodes utilisées couramment pour obtenir des lingots monocristallins de grande pureté longs de plusieurs mètres et d'un diamètre allant jusqu'à 300 mm [10]. Les rendements obtenus pour ce type de cellules peuvent atteindre 26% [11]. Les cellules monocristallines sont obtenues lors du refroidissement, du silicium fondu qui se solidifie en ne formant qu'un seul cristal de grande dimension qui sera découpé en fines tranches permettant la formation de cellules solaires.

1.5.1.2. La Cellule multicristalline :

On peut réaliser d'un seul coup un lingot de grandes dimensions par refroidissement directionnel d'une masse de silicium en fusion. Le lingot obtenu est composé de plusieurs gros cristaux, séparés par des joints de grain. Ce matériau, moins homogène que le silicium monocristallin, a de ce fait un rendement énergétique légèrement moins bon (13%) dans le commerce, mais sa fabrication est plus facile. Ces lingots de silicium multi cristallin ont les propriétés physiques du Silicium et du Germanium et doivent être eux aussi coupés en tranches de 200 à 400 mm, grâce cette fois-ci à une scie à fil.

I.5.2 La filière couches minces

I.5.2.1. Le silicium amorphe :

Le silicium amorphe a une structure atomique désordonnée, non cristallisée, vitreuse, mais il possède un coefficient d'absorption de la lumière environ 1000 fois supérieur au silicium cristallin. Une fine couche de 0,3 mm est donc suffisante pour absorber l'essentiel du spectre visible. Mais les charges générées ont plus de difficulté pour se déplacer à cause de la désorganisation de la matière, ce qui se traduit par un mauvais coefficient de conversion. Par conséquent ; leur rendement est faible, de plus les électrons de valence des atomes de Si ne forment pas toujours des liaisons covalentes au sein du semi-conducteur. Il apparaît alors des liaisons pendantes qui peuvent dénaturer les propriétés électroniques du matériau. Pour limiter ce phénomène, les couches de silicium sont régulièrement passivées avec de l'hydrogène (a-Si:H). Des atomes d'hydrogène établissent des liaisons avec les électrons restés libres, et réduisent ainsi le nombre de liaisons pendantes [12].

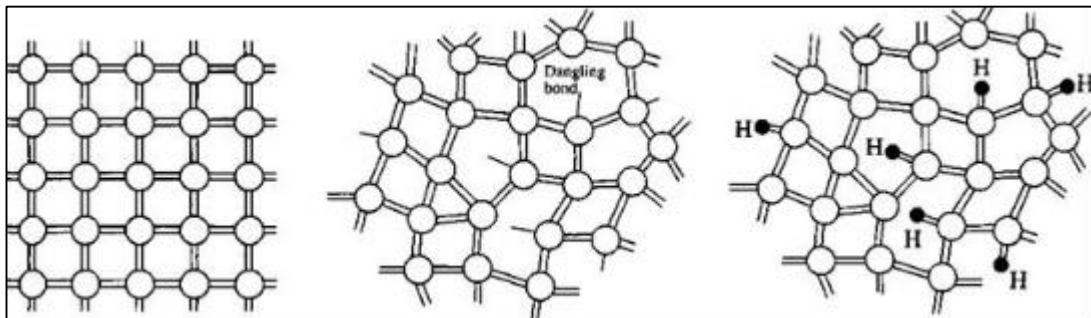


Figure I. 8 : De gauche à droite : structures cristalline, amorphe et amorphe hydrogénée du silicium [13].

Dans cette technologie, le silicium est produit directement sur une plaque de verre à partir du gaz silane SiH_4 . En fait, les plaques de verre sont placées dans une enceinte chauffée où l'on fait le vide, puis du silane est injecté et décomposé par une décharge radiofréquence ; le silicium libéré se dépose alors sur les plaques. La présence d'hydrogène est également nécessaire pour la qualité du matériau. L'adjonction des dopants est réalisée par ajout de gaz PH_3 au silane. Avec ce type de matériau peu coûteux par rapport aux autres formes de silicium, on a de faibles rendements de 5 à 6 %, et des problèmes de stabilité apparaissent rapidement quand on l'expose au soleil et aux intempéries (quelques centaines d'heures) [3].

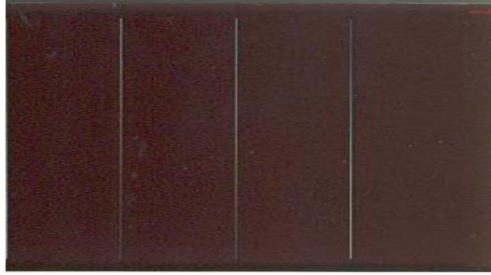


Figure 1.9 : Cellule photovoltaïque amorphe [3].

Avantages des cellules au silicium amorphe :

- Peuvent fonctionner avec des éclairagements faibles,
- Bon marché par rapport aux autres types de cellules (silicium cristallin)
- Beaucoup moins sensibles aux hautes températures que les cellules mono ou poly cristallines.

Inconvénients :

- Rendements faibles en plein soleil (60 Wc/m^2),
- Nécessitent une surface plus importante pour atteindre les rendements similaires à ceux obtenus par des cellules épaisses,
- Durée de vie courte (à peu près 10 ans) avec des performances qui diminuent remarquablement avec le temps.

1.5.2.2. Matériaux à base de tellurure de cadmium :

Cette technologie est aussi désignée par hétérojonction à base de tellurure de cadmium et sulfure de cadmium. Ces composés poly cristallin sont déposés sur substrat de verre. Les premières cellules à base de tellurure de cadmium ont été développées en 1972. Jusqu'à ces dernières années, elles ont été considérées comme les cellules solaires les plus prometteuses pour le photovoltaïque terrestre. La bande d'énergie interdite du tellurure de cadmium est de 1,45 eV, elle est idéalement adaptée au spectre solaire. En plus, son très grand coefficient d'absorption fait que la quasi-totalité du spectre est absorbé sur une profondeur de $2 \mu\text{m}$. Les rendements de conversion jusque-là obtenus sont très engageants. Cependant, les problèmes d'environnement associés à la toxicité causée par le cadmium, freinent beaucoup son développement, l'utilisation de 7g/m^2 de cadmium (une batterie NiCd de taille standard en contient 10g). L'autre problème est le tellure qui est un élément rare qui pourrait venir à manquer ou même ne plus être suffisamment disponible pour assurer l'immuabilité des filières qui l'utilisent [14]. Le tellurure de cadmium est employé en tant que semi-conducteur de type

p. Un autre matériau de type N est donc nécessaire pour réaliser la jonction p-n, à savoir du sulfure de cadmium de type n (CdS). Une telle union entre deux semi-conducteurs de type différents (l'un de type N et l'autre de type P) est appelée hétérojonction. 1 à 8 μ m de CdTe suffisent pour absorber une grande quantité de lumière, y compris lorsque celle-ci viendrait à manquer, comme par exemple par temps couvert, à l'aube, ou au crépuscule. Les panneaux solaires à base de tellurure de cadmium sont rigides et se comportent également mieux que les autres cellules lorsque la température augmente aux plus chaudes heures de la journée [15]. Les cellules au tellurure de cadmium (CdTe) présentent les avantages liés à la technologie des couches minces : elles sont légères et robustes. Elles ont pris un véritable essor spécialement grâce à leur commercialisation par l'entreprise américaine First Sol, le coût de fabrication d'une cellule serait deux à trois fois moins important que celui d'une structure cristalline, notamment grâce à l'optimisation du procédé de fabrication et à la faible main-d'œuvre requise.

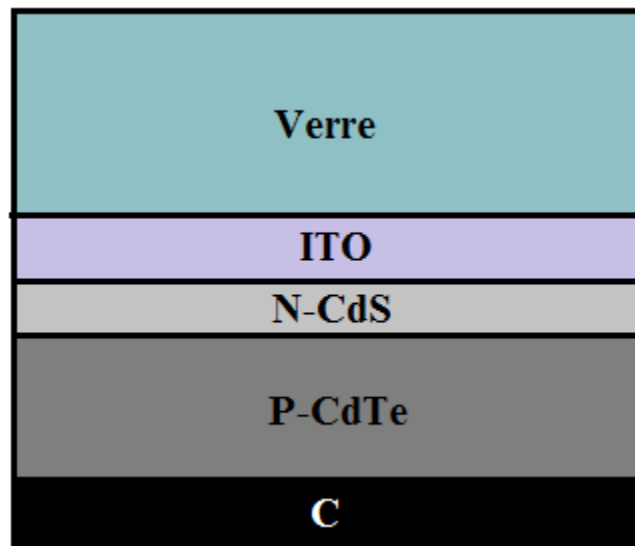


Figure I. 10 : Structure d'une cellule photovoltaïque au CdTe [12].

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

- d'une vitre protectrice ;
 - d'une couche conductrice transparente (d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) ou d'oxyde de zinc (ZnO)). Elle récolte les charges négatives sur une épaisseur de 0,2 à 0,5 μ m ;
 - de sulfure de cadmium CdS de type n (épaisseur de 0,06 à 0,2 μ m) ;
 - de tellurure de cadmium de type p (épaisseurs de 2 à 8 μ m) ;
 - de la couche conductrice inférieure métallique. Elle est parfois fabriquée à partir d'une pâte de carbone enrichie en cuivre ;
 - du substrat dont la nature peut varier selon les propriétés désirées (souple ou rigide).
- Les cellules au CdTe sont produites de différentes manières. First Solar utilise par

exemple la méthode de transport en phase vapeur, car elle permet de déposer de faibles épaisseurs de matériaux sur des substrats mobiles. Concrètement, du tellure et du cadmium sont chauffés indépendamment dans une chambre, puis un gaz inerte est utilisé pour transporter la vapeur générée. Elle sort par des orifices situés à environ 1 cm des supports. La matière se dépose alors sur le substrat qui est maintenu à une température inférieure à la température d'évaporation [14].

1.5.2.3. Le diséléniure de cuivre et d'indium (CIS ou CIGS)

Avec un coefficient d'absorption 100 à 1000 fois plus fort que celui du silicium cristallin (dans la gamme de 1,1 à 2,6 eV), le Diséléniure de Cuivre et d'Indium (CIS) est un matériau très prometteur [16]. Les cellules CIGS utilisent aussi le principe de la jonction p-n. Elles renferment un absorbant composé de cuivre, de gallium, d'indium et de sélénium. Cette couche de 1 à 2,5 μm d'épaisseur étant de type p, elle doit être recouverte d'un matériau de type n. Puisqu'il y a deux semi-conducteurs différents, les cellules CIGS sont elles aussi des hétérojonctions. De plus, leur rendement est le plus élevé à ce jour pour des cellules photovoltaïques en couches minces. Le rendement record de 22.3 % a été atteint le 8 décembre 2015 par une cellule solaire d'environ 0,5 cm^2 de Solar Frontier-Japon [16].

Les cellules en CIGS résistent mieux à l'échauffement, comparées à cellules au silicium cristallin, mais moins bien que les cellules au CdTe. En plus, elles captent un peu mieux la lumière en début et en fin de journée (quelques pour cent), comme toutes les couches minces. Les cellules CIGS peuvent être construites sur des supports en plastique, en verre de silicates sodocalcique de 1 à 3 mm d'épaisseur, ou sur des feuilles métalliques.

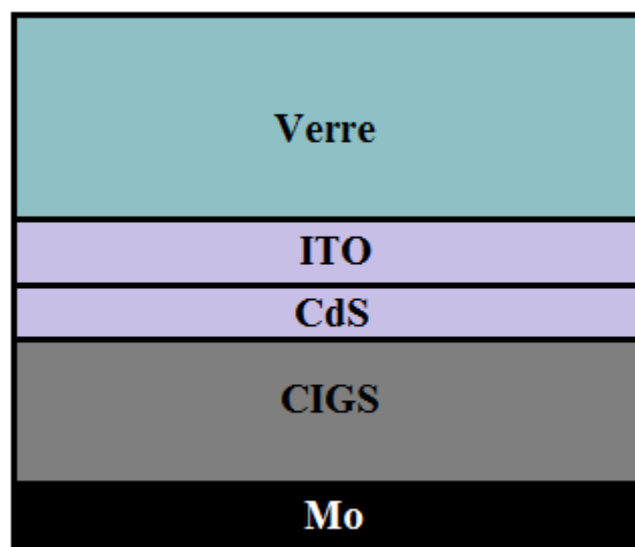


Figure I. 11 : Structure d'une cellule photovoltaïque au CIGS [17].

Elles se composent souvent :

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

Le dépôt des cellules CIGS [18] :

- Le contact arrière (couche de molybdène) est déposé par pulvérisation cathodique.
- Les techniques de dépôt de CIGS peuvent se diviser en deux catégories :
 - un dépôt simultané possible des éléments Cu-In-Ga-Se-S à chaud : alors la croissance cristalline du matériau CIGS peut être contrôlée pendant le procédé. Les techniques correspondantes sont la co-évaporation ou la co-pulvérisation réactive.
 - un dépôt à froid, suivi d'un recuit. C'est le cas de la pulvérisation cathodique, de l'électro dépôt, des techniques par impression, qui nécessitent un recuit pour obtenir un absorbeur avec une cristallinité suffisante et de bonnes propriétés optoélectroniques.
- Suivi d'une étape de recuit généralement divisée en deux étapes :
 - un recuit intermédiaire simple des alliages Cu-In-Ga, sans présence de Se. Ce recuit est facultatif, il est effectué exclusivement dans un four à recuit rapide.
 - un recuit sélénisant. Ce recuit est effectué dans l'un ou l'autre des deux fours. Dans les deux cas, une enceinte est utilisée, de façon à confiner le Se, et ainsi contrôler la pression partielle de Se par la quantité de Se introduite et la température.
- Ensuite il y a l'insertion directe du Se, via l'atmosphère du recuit (recuit réactif), selon différentes méthodes ; les plus utilisées sont [19] :
 - le système de dépôt physique par phase vapeur PVD où le composé Se est évaporé sous vide à partir d'une source, et vient se déposer sur le substrat porté à une certaine température.
 - Le système de dépôt chimique en phase vapeur CVD où le composé (ici H₂Se ou H₂S) est apporté par un flux de mélange de gaz et vient réagir avec le substrat.

H₂Se est le composé sélénisant le plus efficace mais est hautement toxique (de même, le H₂S est assez toxique).

- La poudre de Se dans une enceinte de volume réduit clos, ce qui crée une certaine pression partielle de Ce qui vient réagir avec le substrat (en général, avec présence d'une atmosphère inerte d'argon).
- Enfin ; pour compléter la cellule photovoltaïque, premièrement, un décapage en milieu cyanure est effectué pour enlever d'éventuelles phases binaires de CuxSe et nettoyer la surface du CIGSe. Ensuite un film de CdS est déposé en bain chimique (CBD) ; puis, le dépôt des couches fenêtres ZnO_i /ZnO:Al est réalisé par pulvérisation cathodique RF.

Avantages :

- Obtention de meilleurs rendements par rapport aux autres cellules photovoltaïques en couche mince,
- possibilité de s'affranchir du silicium,
- possibilité de conception sur un substrat flexible.

Inconvénients :

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

I.5.3 La filière des cellules organiques

I.5.3.1. Cellules organiques à colorant (Grätzel) :

Inspirée par la photosynthèse, l'équipe de Michael Grätzel a développé les cellules organiques à colorant au début des années 1990. La couche active de ces cellules organiques à colorant est composée d'une matrice poreuse formée de nano-cristallites d'oxyde métallique semi-conducteur tel que le TiO₂, ZnO, SnO₂, Nb₂O₅ et recouverte d'une monocouche de colorant. Suite à une absorption de photons le colorant libère un électron dans la bande de conduction de l'oxyde métallique. Le colorant oxydé va être ensuite réduit par l'électrolyte liquide qui est en général une solution d'iodure [12] [20]. Le meilleur rendement obtenu pour ce type de cellules reporté est de 10,4%. Différents tests de stabilité effectués sur ces composants montrent que leur durée de vie en fonctionnement est de 20 ans. Cependant, à cause de fuites possibles de l'électrolyte liquide, celui-ci est remplacé par des électrolytes solides pour lesquels les rendements chutent à 6,7 % [21].

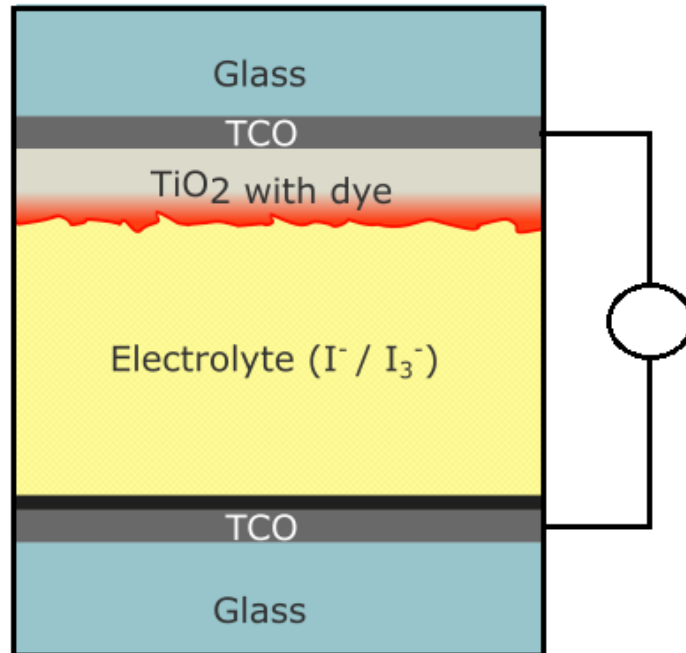


Figure I. 12 : Structure de la cellule Grätzel [20].

1.5.3.2. Différentes cellules organiques :

L'effet photovoltaïque a été observé dans les matériaux organiques depuis plus de 30 ans, L'utilisation de ces matériaux est fortement liée à leur faible coût de réalisation. On estime que les cellules solaires organiques peuvent être produites à moins de 1\$/W et peuvent atteindre des rendements de conversion photoélectrique égaux à 10% [22]. De plus, les quantités de matériaux utilisées pour leur fabrication sont assez faibles. L'ingénierie moléculaire permet en outre d'adapter les valeurs de la bande interdite et des niveaux d'énergie. Enfin, cette technologie permettrait d'accéder à des modules photovoltaïques flexibles et/ou de grandes surfaces. Heliatek [23] est un des leaders dans la technologie mondiale de développement et de production de films organiques solaires à base de petites molécules, par dépôt sous vide dans un processus continu (roll-to-roll) à basse température. Son développement à grande échelle est aujourd'hui freiné par la faible mobilité des porteurs de charges dans le matériau limitant le rendement, et la faible durée de vie de ces cellules. D'autre part, des améliorations sont attendues dans les procédés d'encapsulation afin d'éviter la dégradation des cellules, principalement due aux réactions avec l'eau et l'oxygène lors d'une exposition à l'air.

Différentes autres recherches portant sur l'optimisation d'architectures et de matériaux ont depuis été développées et testées spécifiquement pour ces cellules organiques menant à un rendement record de 7,9%, détenu par la firme SOLARMER. Les matériaux utilisés sont un dérivé du fullerène nommé PCBM et un polymère conjugué [24].

I.5.4 Filières des pérovskites :

La pérovskite est un minéral composé d'oxyde de calcium et de titane de formule CaTiO_3 et décrit pour la première fois en 1839. La pérovskite tient son nom du minéralogiste russe L. A. Perovski (1792-1856), qui l'a découverte dans les montagnes de l'Oural. C'est un minéral noir ou brun-rouge, d'aspect métallique, assez rare et que l'on retrouve associé à du métamorphisme de contact. Cette molécule est formée de 8 octaèdres dont le centre de chacun est occupé par un cation (le calcium), et les sommets par des anions (l'oxygène), le titane se trouvant au centre du cristal [25].

Les pérovskites désignent aujourd'hui un groupe de matériaux à structure cristalline de formule ABX_3 . En 2012, les scientifiques se sont aperçus que certaines pérovskites présentaient des propriétés - bonne séparation et mobilité des charges électriques mais aussi une bonne absorption de la lumière du soleil qui pourraient permettre d'améliorer les rendements des cellules photovoltaïques.

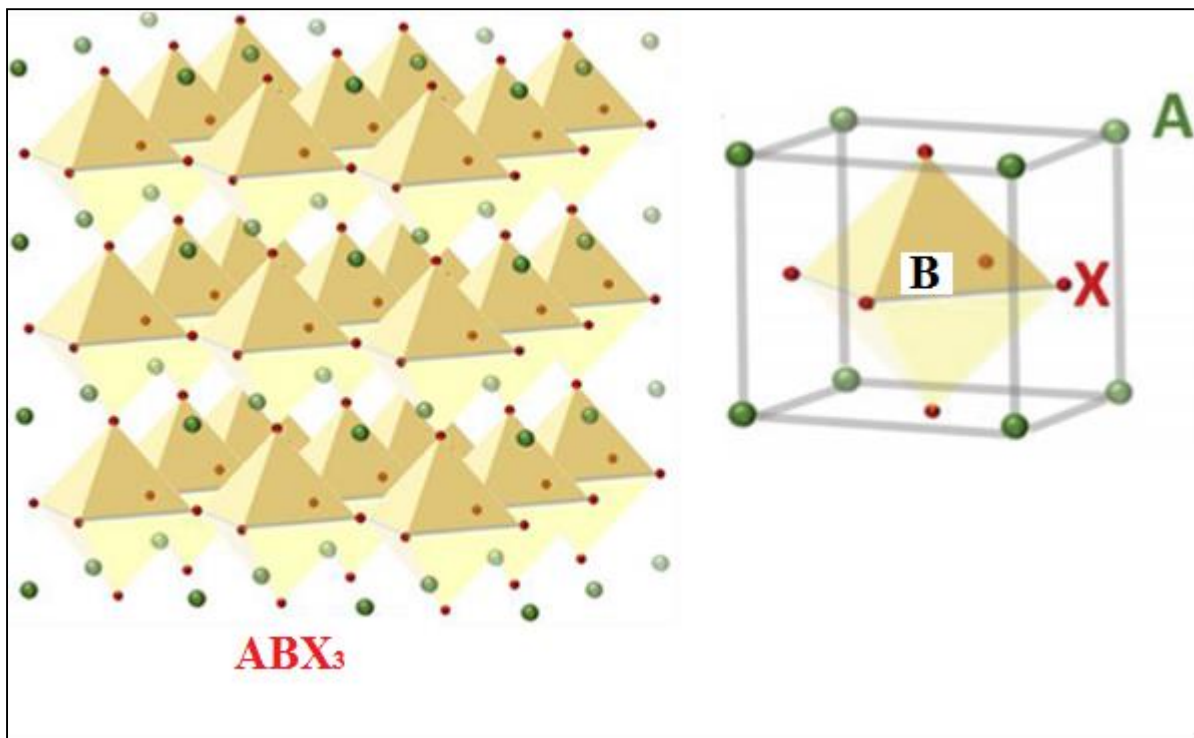


Figure I. 13: Structure d'un cristal de pérovskite ABX_3 [25].

Petit à petit, les cellules solaires à base de pérovskites semblent se rapprocher d'une future commercialisation ; ceci étant particulièrement dû à leurs possibilités d'offrir un haut rendement de conversion de la lumière en électricité et à leurs coûts de fabrication limités. Ces cellules sont extrêmement légères, flexibles, faciles à manipuler, et leur rendement atteint très rapidement un record de 23,3%. A titre de comparaison, les cellules photovoltaïques au silicium, dominant aujourd'hui avec des rendements atteignant 26,7% De nos jours la pérovskite concurrence le silicium pour la fabrication des cellules solaires, toutefois l'inconvénient majeur des pérovskites est son instabilité sur le long terme. Les cellules à base de pérovskites se révèlent très sensibles à l'oxygène, la chaleur, l'humidité et au rayonnement UV. Différentes recherches sont menées actuellement pour résoudre ces problèmes. Les scientifiques ont démontré qu'il était possible d'enlever un composé instable couramment utilisé dans la fabrication de cellules à pérovskites et qui est le méthylammonium sans pour autant diminuer leur efficacité. Ils sont également parvenus à retirer un autre élément, le brome servant à la conception d'alliages qui a pour inconvénient la limitation de l'absorption de la lumière. Malgré ces inconvénients, les cellules à pérovskites ne cessent de concurrencer le silicium [26].

Nous regroupons au tableau 1.1, différents résultats obtenus mettant en évidence l'évolution des rendements des cellules photovoltaïques pour différentes technologies. Ces résultats ont été obtenus durant 3 ans d'observation.

Tableau I. 1 : Évolution des rendements record des cellules photovoltaïques sur 3 ans, entre août 2015 et juillet 2018, d'après les données du NREL [27].

Type de cellule	Rendement (%)	
	Aout 2015	Juillet 2018
Multi jonctions sous concentration (4 jonctions)	46	46
Tandem sous éclairage standard	31.1	32.8
GaAs monocristallin	28.8	28.9
Silicium monocristallin	25.6	26.6
CIGS	21.7	22.9
CdTe	21.5	22.1
Silicium polycristallin	20.8	22.3
Pérovskite hybride (non stabilisé)	20.1	23.3
Couches minces Si	13.6	14
Cellules organiques	11.5	12.6
Cellules à particules quantiques	9.9	13.4

I.6. Modélisation et caractérisation physique des cellules photovoltaïques

En pratique, les performances d'une cellule photovoltaïque sont évaluées à partir de sa caractéristique courant-tension $I(V)$ sous illumination. De cette caractéristique on peut extraire le rendement de conversion en énergie η , la tension en circuit ouvert V_{co} , le courant de court-circuit I_{cc} et le facteur de forme noté FF . Le fonctionnement électrique de la cellule peut être expliqué par le schéma équivalent d'une diode alimentée par un générateur de photocourant :

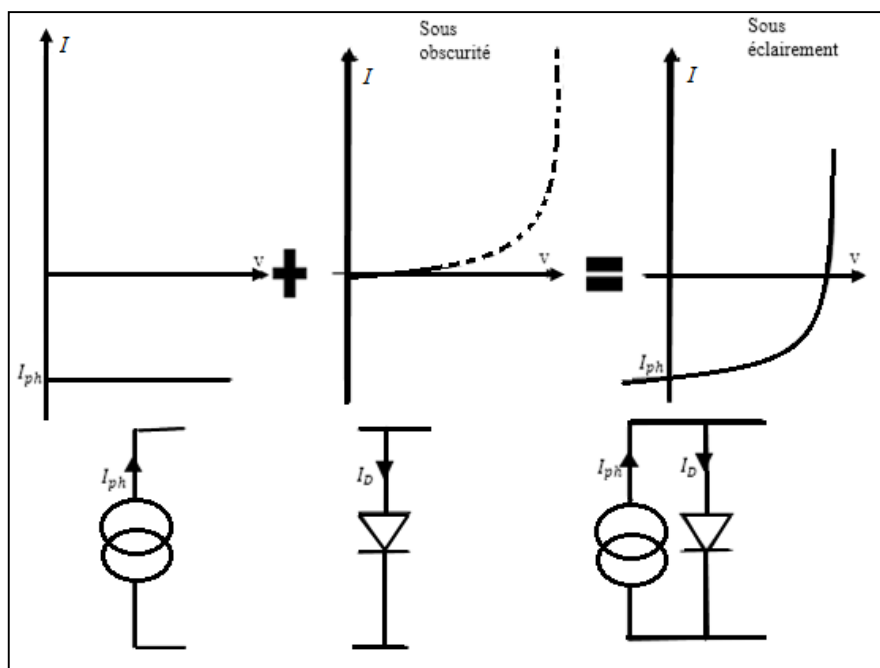


Figure I. 14 : Extraction de schéma équivalent d'une cellule solaire idéale sous illumination [28].

La caractéristique d'une cellule photovoltaïque idéale sous éclaircissement est donc la superposition d'un générateur de courant d'intensité I_{ph} et de la caractéristique de cette diode sous obscurité. Ce modèle à une diode est le modèle le plus classique de la littérature, il fait donc intervenir le générateur de courant d'intensité I_{ph} pour la modélisation du flux lumineux incident, une diode pour les phénomènes de polarisation de la cellule, deux résistances une résistance série et une résistance shunt. La cellule produit donc de l'énergie, par convention, on inverse l'axe des courants, comme illustré sur la figure ci-dessous.

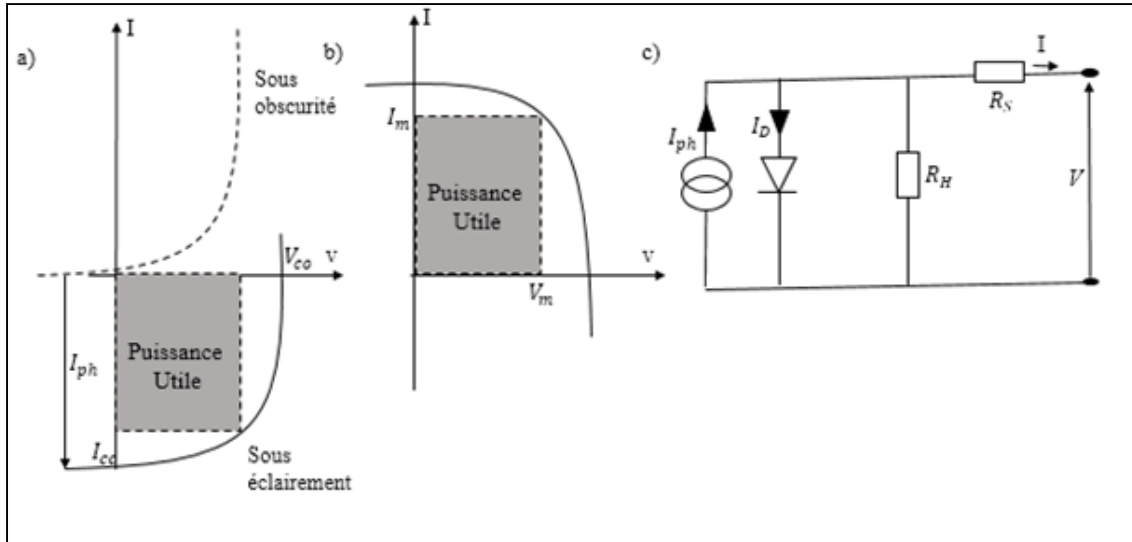


Figure I. 15 : (a) Caractéristiques courant-tension de la cellule photovoltaïque sous éclaircement et sous obscurité, (b) représentation conventionnelle de la courbe $I(V)$ et (c) schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque réelle.

Le courant délivré sur une charge par une cellule photovoltaïque idéale éclairée s'écrit :

$$I = I_{obs} - I_{ph} \quad (1.3)$$

Notons que le courant, I_{ph} est directement dépendant de l'ensoleillement et de la température.

Le courant I_{obs} est donné par la relation suivante :

$$I_{obs} = I_s \left(\exp\left(\frac{qv}{nkT}\right) - 1 \right) \quad (1.4)$$

où I_s est le courant de saturation, q : charge élémentaire ($q = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{C}$)

V : tension aux bornes de la jonction.

k : constante de Boltzmann ($k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{J.K}^{-1}$)

T : température (en degré Kelvin)

n : le facteur d'idéalité de la diode. Il tient compte des recombinaisons.

Dans le cas d'une cellule photovoltaïque réelle, d'autres paramètres tenant compte des effets résistifs, des recombinaisons, des fuites vers les bords, doivent être pris en considération. Le schéma équivalent est représenté sur la figure 18(c).

Le courant délivré sur une charge par une cellule photovoltaïque réelle éclairée s'écrit donc :

$$I = -I_{ph} + I_s \left(\exp\left(\frac{V - R_S I}{nkT/q}\right) - 1 \right) + \frac{1}{R_{sh}} (V - R_S I) \quad (1.5)$$

- ✓ La résistance série R_s modélise la résistance interne de la cellule et elle est due à la résistivité des différentes couches aux interfaces (métal/semi-conducteur). Sa valeur est déterminée par l'inverse de la pente de la caractéristique $I(V)$, quand le courant I est nul, la tension V est égale à V_{oc} , V_{oc} est très supérieure à kT/q on a donc en simplifiant l'expression de la dérivée en tenant compte de cette condition :

$$r_s^{-1} = \left[\frac{dI}{dV} \right]_{I=0} \quad (1.6)$$

Afin de limiter son influence sur le courant de la cellule, R_s doit être minimisée en optimisant les contacts métal/semi-conducteur et en diminuant la résistivité du matériau [29].

- ✓ La résistance parallèle R_{sh} modélise les courants de fuite existant dans la structure. Elle est égale à l'inverse de la pente de la caractéristique au point de court-circuit ($V=0$ V), Lorsque la cellule est en court-circuit, la tension à ses bornes est nulle. Lorsque la résistance R_s est faible et si $R_s \ll R_{sh}$, la dérivée se simplifie et on obtient :

$$r_{sh}^{-1} = \left[\frac{dI}{dV} \right]_{V=0} \quad (1.7)$$

La valeur de la résistance parallèle R_{sh} doit être la plus élevée possible.

Le cas d'une cellule photovoltaïque idéale est représenté par une résistance série égale à zéro et une résistance shunt égale à l'infini.

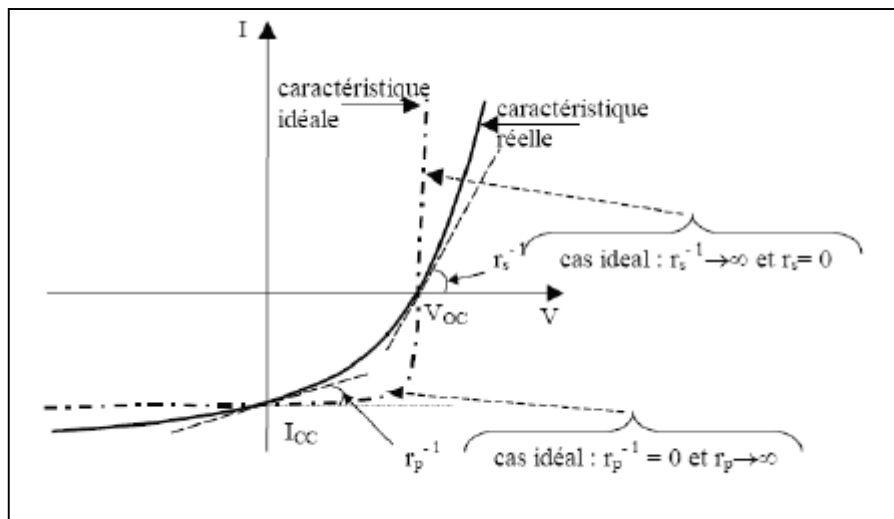


Figure 1.16 : Résistances série et shunt [30]

I.6.1 Paramètre des cellules photovoltaïques :

- Courant de court-circuit I_{CC} :

Le courant de court-circuit est le courant qui circule à travers la jonction sous illumination sans application de tension (obtenu pour $V=0$). Il croît avec l'intensité d'illumination de la cellule

et dépend de la surface éclairée, de la longueur d'onde du rayonnement, de la mobilité des porteurs et de la température.

- Tension à circuit ouvert V_{oc} :

La tension de circuit ouvert est la tension mesurée lorsqu'aucun courant ne circule dans le dispositif photovoltaïque (obtenu pour $I=0$). Elle dépend essentiellement du type de cellule solaire (jonction pn, jonction Schottky), des matériaux de la couche active et de la nature des contacts (couche active-électrode). Elle dépend de plus de l'éclairement de la cellule. A partir de l'expression du courant total de la cellule sous illumination, dans le cas d'un courant nul, on obtient son expression :

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \log \left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1 \right) \quad (1.8)$$

Deux régimes peuvent être observés suivant le degré d'éclairement (figure 20) :

- Régime des faibles flux lumineux : dans ce cas, $I_{ph} \ll I_s$, ce qui permet d'écrire :

$$\log \left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1 \right) \approx \frac{I_{ph}}{I_s}, \text{ d'où : } V_{oc} = \frac{kT}{q} \frac{I_{ph}}{I_s} \quad (1.9)$$

C'est la zone de comportement linéaire de la cellule. La formule précédente peut s'écrire aussi

$$V_{oc} = R_0 I_{ph} \text{ en posant } R_0 = \frac{kT}{q} \frac{1}{I_s}$$

R_0 : La résistance interne de la diode en polarisation externe nulle (circuit ouvert) et sous faible flux lumineux.

- Régime des flux lumineux suffisamment intenses pour que $I_{ph} \gg I_s$, soit $\frac{I_{ph}}{I_s} \gg 1$ c'est le domaine du comportement logarithmique d'où :

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \log \left(\frac{I_{ph}}{I_s} \right) \quad (1.10)$$

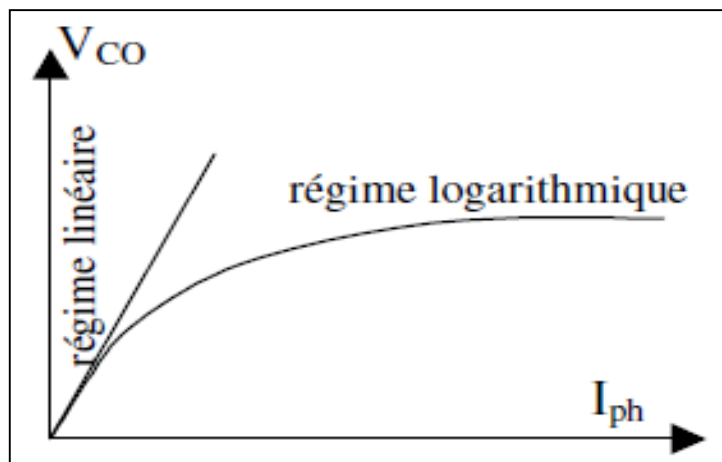


Figure I. 17 : Différents régimes selon la puissance d'éclairement [31].

- Courant à la puissance maximale de fonctionnement de la cellule I_m
- Tension à la puissance maximale de fonctionnement de la cellule V_m
- facteur de forme tel que ff :

On définit alors le facteur de forme comme étant le rapport de la puissance maximale disponible sur la puissance maximale dans le cas idéal. La puissance fournie au circuit extérieur par la cellule sous éclairement, dépend de la résistance de charge (résistance externe placée aux bornes de la cellule) ; cette puissance est maximale notée P_m , elle correspond à la puissance délivrée lorsqu'on se place à un point de fonctionnement optimal (I_m, V_m), elle est inférieure à la puissance maximale dans le cas idéal donnée par $P_M = V_{oc}I_{cc}$ [32].

$$ff = \frac{P_m}{P_M} = \frac{I_m V_m}{V_{oc} I_{cc}} \quad (1.11)$$

Le facteur de forme théorique est compris entre 0.25 et 1, il peut aussi donner des informations sur la qualité des interfaces matériau/électrode. Lorsque sa valeur descend en dessous de 25%, cela traduit généralement la présence d'un contact non-ohmique ou d'une couche oxydée et/ou isolante à l'interface matériau/électrode [33].

- Le rendement η :

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

$$\eta = \frac{V_m I_m}{P_{inc}} = \frac{ff V_{co} I_{cc}}{P_{inc}} \quad (1.12)$$

Ces paramètres électriques varient avec l'intensité lumineuse ; la convention est d'utiliser pour les tests sous éclairements, les conditions d'ensoleillement standard AM1.5 et une température de 25°C. On exprimera alors la puissance maximale en Watt - crête (Wc) pour spécifier que les mesures ont été réalisées sous ces conditions standards.

- Réponse spectrale et cartographie en photo courant :

La réponse spectrale R_s permet d'évaluer le rendement quantique d'une cellule solaire en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente. Cette mesure consiste à illuminer la cellule solaire avec un spot monochromatique que l'on fait varier dans la plage d'absorption de la couche active. La mesure du courant débité par la cellule en fonction de la longueur

d'onde permet alors de connaître la réponse spectrale de la cellule à l'aide de la relation suivante :

$$R_s(\lambda) = \frac{J(\lambda)}{P(\lambda)} \quad (I.13)$$

▪ Rendement quantique externe (RQE) :

Pour caractériser les performances des cellules photovoltaïques, on utilise le rendement quantique externe qui correspond au nombre de charges collectées aux électrodes divisé par le nombre de photons incidents. Selon la longueur d'onde du rayonnement incident, le courant mesuré sera plus ou moins élevé en fonction du rendement quantique externe de la cellule. Pour connaître celui-ci, il faut multiplier R_s par un facteur :

$$RQE(\lambda) = R_s(\lambda) \frac{hc}{q\lambda} \quad (I.14)$$

Ceci permet d'obtenir le pourcentage d'électrons participant au photocourant par rapport au nombre de photons incidents, avec :

RQE(λ) : Rendement Quantique Externe (%)

RS(λ) : Réponse spectrale ($A.W^{-1}$)

h : Constante de Planck ($kg.m^2.s^{-1}$)

c : Célérité de la lumière dans le vide ($m.s^{-1}$)

q : Charge élémentaire (C)

λ : Longueur d'onde (m)

Le rendement quantique externe est aussi égal au produit du rendement de chaque étape de la conversion photovoltaïque :

▪ Le Rendement Quantique Interne (RQI) :

Pour étudier les mécanismes internes à la cellule, il est nécessaire de considérer uniquement les photons absorbés dans le dispositif. On sépare alors du calcul de rendement quantique les photons réfléchis ou transmis, ainsi que ceux absorbés dans les couches non actives. Le rendement quantique interne donne ainsi le pourcentage d'électrons participant au photocourant par rapport au nombre de photons qui ont été réellement absorbés dans la cellule :

$$RQI(\lambda) = \frac{RQE(\lambda)}{1 - R(\lambda)A(\lambda)T(\lambda)} \quad (I.15)$$

RQI(λ) : Rendement Quantique Interne (%)

$RQE(\lambda)$: Rendement Quantique Externe (%)

$R(\lambda)$: Réflectivité de la cellule (%)

$A(\lambda)$: Absorption dans les couches non actives (%)

$T(\lambda)$: Rayonnement transmis à travers la cellule (%)

Conclusion

Le photovoltaïque, aussi bien au niveau de la recherche qu'au niveau industriel, subit depuis quelques années un développement considérable ; en effet l'intérêt croissant pour cette énergie verte la démarque des autres énergies renouvelables utilisées dans le monde.

Ce chapitre nous a permis de passer en revue le principe de la conversion photovoltaïque ainsi que les différentes technologies utilisées pour y parvenir. Des aspects aussi bien technologiques qu'électriques ont été abordés afin de mieux comprendre l'ensemble des mécanismes intervenants dans la conversion photovoltaïque. Différentes possibilités d'innovation s'ouvrent donc aux chercheurs en vue d'améliorer les filières existantes mais surtout d'en trouver de nouvelles et d'assurer la pérennité des anciennes, le progrès s'annonce notamment dans les matériaux et les structures des cellules solaires.

References:

- [1] Helali Kamelia « Modélisation D'une Cellule Photovoltaïque: Etude Comparative », these de magister 2012.
- [2] Akassewa Tchapo Singo « Système d'alimentation photovoltaïque avec stockage hybride pour l'habitat énergétiquement autonome ». Thèse de doctorat, Université de Henri Poincaré, Nancy-I, 2010.
- [3]: HONSBURG C. and BOWDEN S. Photovoltaic: Devices, Systems and Applications Sydney, Australia: University of New South Wales, 1998.
- [4] : A. RICAUD. L'électricité photovoltaïque. Document de synthèse 2009.cythelia.
- [5] : P. PAPET. nouveaux concepts pour la réalisation de cellules photovoltaïques a contacts interdigites sur substrats minces en silicium cristallin insa de Lyon thèse de doctorat 2007.
- [6] : http://www.appropedia.org/Open_source_solar_spectrum_project.
- [7] : <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/matiere-semi-conducteur-3875/>
- [8] : L. Peres « Cristaux photoniques bidimensionnels pour l'absorption de la lumière dans les cellules solaires organiques » thèse de doctorat 2014.
- [9] : Photovoltaic Report 2018, ISE Fraunhofer : www.ise.fraunhofer.de
- [10] : B. DRIDI REZGUI. Etude des propriétés optiques, électriques et structurales de nanoparticules de silicium insérées dans une matrice diélectrique et étude de leur intégration pour des cellules photovoltaïques à haut rendement. insa de Lyon thèse de doctorat 2010.
- [11] : K.Yoshikawa, H. Kawasaki, W. Yoshida, T. Irie, K. Konishi, Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%, NATURE ENERGY 2, 17032 (2017).
- [12]:www.futura-sciences.com/magazines/environnement/infos/dossiers/d/developpementdurable-cellules-photovoltaïques-coeur-panneaux-solaires-1688/
- [13]: http://www.wikiwand.com/fr/Silicium_amorphe
- [14]:M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa et W. Warta, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 2008, 16, 61.
- [15]: M. Aggour, Systèmes Photovoltaïques raccordés au réseau électrique, cours école supérieur de technologie de salé, octobre 2015.
- [16] : R.R. King, D.C. Law, K.M. Edmondson, C.M. Fetzer, G.S. Kinsey, H. Yoon, R.A. Sherif et N.H. Karam, *Applied Physics Letters* 2007, 90, 183516.
- [17]: <http://www.solar-frontier.com/eng/news/2015/C051171.html>
- [18] : L.RIBEAUCOURT, Electrodepôt et sélénisation d'alliages Cu-In-Ga en vue de la synthèse de couches minces de Cu(In,Ga)Se₂ pour cellules solaires, thèse, Université Sorbonne 2011.
- [19] : F. OLIVA, Modélisation, caractérisation et optimisation des procédés de traitements thermiques pour la formation d'absorbeurs CIGS, thèse, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, 2014.
- [20] : Florent Monestier « Amélioration de l'absorption photonique dans les cellules photovoltaïques organiques » Micro and nanotechnologies/Microelectronics. Université Paul Cézanne - Aix-Marseille III, 2008.

- [21] : P. Wang, Q. Dai, S.M. Zakeeruddin, M. Forsyth, D.R. MacFarlane et M. Gratzel, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 13590.
- [22]: J.C. Brabec, J.A. Hauch, P. Schilinsky, and C. Waldauf. Production aspects of organic photovoltaics and their impact on the commercialization of devices. Mrs. Bull., 30:50, 2005.
- [23]: www.prnewswire.com/news-releases/heliatek-etablit-un-nouveau-record-de-rendement-avec-des-cellules-photovoltaiques-organiques-a-132--568000051.html
- [24]:
http://www.pvtech.org/news/_a/solarmer_breaks_organic_solar_pv_cell_conversion_efficiency_record_hits_nre/
- [25]: L. CHEN, Z. TSENG, ZnO-Based Electron Transporting Layer for Perovskite Solar Cells, Nanostructured Solar Cells, 2017.
- [26]: S. LOGEAN Les pérovskites, bientôt sur nos toits, le temps journal, octobre 2018.
- [27] : www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart-20180716.jpg
- [28] : Roshanak Radbeh «Réalisation et caractérisation de cellules solaires organiques à couches composites polymères incluant des nanotubes de carbones »thèse doctorat limoges 2008.
- [29] : J.C. Brabec, J.A. Hauch, P. Schilinsky, and C. Waldauf. Production aspects of organic photovoltaics and their impact on the commercialization of devices. Mrs. Bull., 30:50, 2005.
- [30]: Roshanak Radbeh «Réalisation et caractérisation de cellules solaires organiques à couches composites polymères incluant des nanotubes de carbones »thèse doctorat limoges 2008.
- [31] : José Miguel Navarro « Cellules Photovoltaïques Organiques Transparentes Dans Le Visible », thèse de doctorat *Université Toulouse III - Paul Sabatier* 2008.
- [32]: B. P. Rand, D. P. Burk, S. R. Forrest. Offset energies at organic semiconductor heterojunctions and their influence on the open-circuit voltage of thin-film solar cells. Physical Review B 75, 115327, 2007
- [33] A. Guen-Bouazza, B. Bouazza, H. Guen, N.E. Chabane-Sari , B. Benyoucef , " Etude, Prédimensionnement et Dimensionnement d'une Installation Solaire Autonome Alimentant un Poste (E/R) Rev. Energ. Ren. : Valorisation (1999) 167-170.

Chapitre II :
Cellules solaires
photovoltaïques organiques

Chapitre II : Cellules solaires photovoltaïques organiques

II.1 Introduction

Depuis leurs apparitions, les cellules solaires composées de semi-conducteurs organiques ne cessent de se développer dans le but de remplacer les cellules inorganiques. Bien que leurs performances soient encore très inférieures à celles des cellules à base de silicium cristallin, elles offrent de multiples avantages. Tout d'abord, au niveau des conditions de fabrication et du coût financier. Contrairement au silicium cristallin dont la production nécessite de très hautes températures, leur fabrication implique un faible coût énergétique et un faible impact environnemental (arguments non négligeables quand on parle d'énergie renouvelable), flexibilité, légèreté ainsi que leur facilité d'intégration dans les infrastructures existantes, qui ouvrent de nouvelles perspectives d'applications (couverture de grandes surfaces, ainsi que des substrats flexibles exemples : emballages, vêtements, écrans flexibles, recharge de téléphones cellulaires ou d'ordinateurs portables).

Les cellules solaires organiques (CSO) ouvrent donc de vastes possibilités d'extension des applications de la conversion photovoltaïque (PV). Ces cellules tirent parti de leur plasticité et de leur légèreté qui n'est rien d'autre que celle des matériaux organiques, leur intérêt potentiel majeur réside dans une diminution imparable du coût de l'électricité comparé aux cellules à base de silicium. Une CSO repose sur la création d'une hétérojonction à l'interface de deux matériaux respectivement donneur et accepteur d'électrons. Un atout majeur des matériaux actifs organiques réside dans leur possible mise en œuvre par voie humide, ce qui permet de réduire fortement l'empreinte carbone de la fabrication par rapport à la filière silicium.

A l'heure actuelle, ces nombreux avantages ont stimulé la recherche ; ce qui a mené à un investissement massif dans la recherche de nouveaux matériaux semi-conducteurs organiques

conjugués plus performants et plus stables ; et différentes architectures ont été développées ce qui a abouti à des rendements de plus en plus performants.

Seul problème, la synthèse de ces matériaux organiques, chargés d'absorber la lumière, s'avère compliquée. La purification, le contrôle de la structure et des masses moléculaires des polymères sont également des problématiques de recherche actuelles, et doivent faire l'objet d'améliorations.

Les semi-conducteurs organiques peuvent être classés en trois catégories selon leurs propriétés mécaniques : solubles, insolubles et cristaux liquides qui sont classés à leurs tours en oligomères (molécules avec une structure qui se répète régulièrement et constituée de quelques unités), en monomères (molécules avec une structure constituée d'une seule unité) ou en polymères (molécules qui ont plus de 10 unités) [1]. Les oligomères et les monomères absorbent de la lumière visible, ceux sont des chromophores ; soit ils sont des colorants (solubles) soit des pigments (insolubles). Les différents types des matériaux organiques sont donnés en figure II.1.

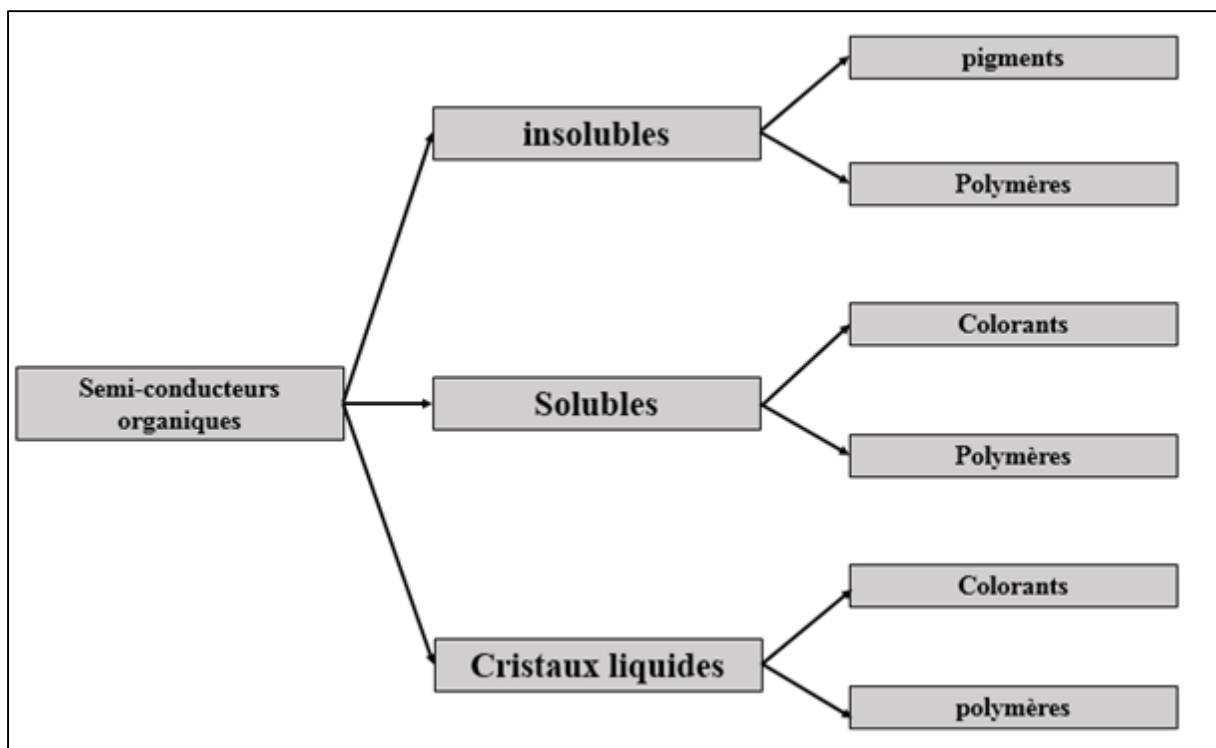


Figure II. 1 : Les différents types des matériaux organiques [2].

Présentons brièvement les différents matériaux organiques donnés dans la figure II.1.

- ✓ Les pigments : On peut citer le pérylène, le phthalocyanine, fullerène (C60) et le pentacène qui sont utilisés dans le domaine du photovoltaïque. Mais dans l'industrie, la fabrication des cellules solaires organiques à base de ces pigments nécessite une

technique très compliquée (méthode d'évaporation sous vide). Alors ces pigments peuvent être synthétisés par l'ajout des solubles adaptés aux chaînes de molécules (colorants).

- ✓ Les colorants : Comme les dérivés de fullerène soluble tel que le PCBM, qui peuvent être synthétisés et utilisés dans les cellules solaires organiques obtenues par Spin-on (tournette). Ils sont en fait synthétisés par l'ajout des solubles adaptés aux chaînes de molécules (colorants).
- ✓ Les polymères : Selon leur structure moléculaire et leur composition chimique, ils peuvent être solubles, insolubles ou des cristaux liquides ; ils sont utilisés aussi dans les cellules solaires organiques comme donneur ou accepteur d'électrons.

II.2 Les semi-conducteurs organiques

Au sens le plus large, les matériaux «organiques» sont des matériaux principalement basés sur des atomes de carbone. Durant ce travail, les matériaux organiques sont limités à ceux qui possèdent des structures moléculaires conjuguées et présentent des propriétés semi-conductrices. Contrairement aux semi-conducteurs inorganiques conventionnels à base de silicium ou à base de matériaux III-V liés par covalence, les matériaux organiques sont des solides moléculaires faiblement liés, maintenus ensemble par de faibles interactions de van der Waals ; cela a un effet considérable sur leurs propriétés électriques. Ces derniers ont donné naissance à l'électronique organique.

Tableau II. 1 : Comparaison entre les semi-conducteurs organiques et inorganiques.

Semi-conducteur inorganique	Semi-conducteur organique
Haut de la bande de valence	HOMO
Bas de la bande de conduction	LUMO
Gap d'environ 1eV pour les éléments simples	Gap entre 1,5eV et 3 eV
Excitation \longrightarrow e/trous	Excitation \longrightarrow excitons liés
Dopage par impuretés	Dopage par réaction d'oxydoréduction ou injection via un champ électrique
Mobilité des charges importante	Faible mobilité des charges
Dépôt sur substrat rigide	Dépôt sur substrat souple

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

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

L'atome de carbone, élément principal de la structure des matériaux organiques appartient à la classe des semi-conducteurs, ses quatre électrons de valence se répartissent entre l'orbitale 2s et les trois orbitales 2p (2px ; 2py ; 2pz). Ainsi à l'état excité un électron de la couche externe va passer de l'orbitale 2s à l'orbitale 2p.

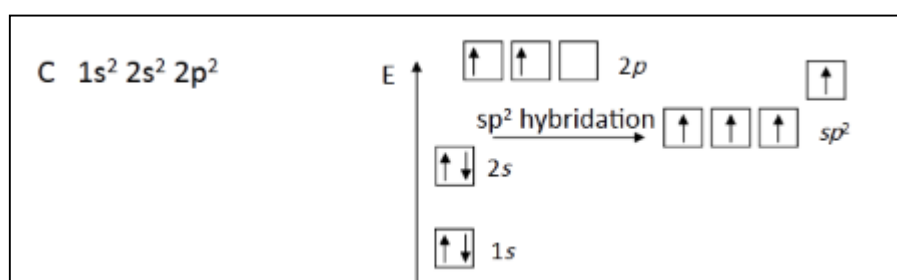


Figure II. 2 : Configuration électronique et case quantique du carbone.

Les semi-conducteurs organiques diffèrent des autres matériaux organiques du fait que leurs molécules possèdent deux types de liaisons, une liaison simple de type π et une liaison double (liaison σ). La liaison π permet une certaine liberté de mouvement des électrons ; la différence de longueur des liaisons permet d'envisager deux formes résonnantes énergétiquement équivalentes origine de la conductibilité de ces matériaux.

On définit l'orbitale atomique comme une zone de l'espace où la probabilité de trouver un électron autour du noyau est de 95%. Les orbitales atomiques dépendent de la fonction d'onde de l'électron qui est déterminée par l'équation de Schrödinger. Pour une molécule, les états électroniques moléculaires sont développés en combinaisons linéaires de produits antisymétriques de fonctions à un électron. Les composantes spatiales de ces fonctions à un électron sont appelées orbitales moléculaires et sont exprimées sous forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques. Prenons l'exemple de la molécule de l'éthylène (figure 23) constituée de deux atomes de carbone et de quatre atomes d'hydrogène. Chaque atome de carbone possède quatre électrons de valence dont l'un forme une liaison σ avec l'autre atome de carbone, deux autres forment des liaisons sp^2 avec les atomes d'hydrogène et le quatrième électron est disponible pour participer à la liaison π . La formation de la liaison π est assurée par les électrons des orbitales atomiques de type 2pz centrées sur les atomes de carbone. Le

recouvrement partiel de deux orbitales $2p_z$ dans la molécule d'éthylène est schématisé sur la (figure 23). Ce recouvrement d'orbitales de même énergie mène à la création de deux orbitales moléculaires ; en termes d'énergie on parle de phénomène d'hybridation des niveaux énergétiques. L'orbitale moléculaire la plus stable sera peuplée par les deux électrons partagés par les deux atomes de carbone et l'autre sera vide.

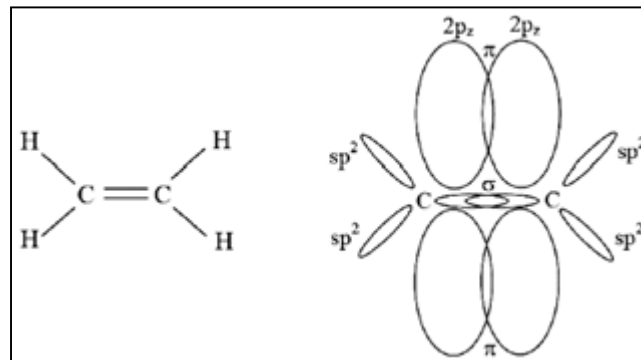


Figure II. 3 : Recouvrement des orbitales $2p_z$ dans la molécule de polyéthylène [3].

Les électrons σ sont peu mobiles et les liaisons qui en résultent sont rigides et constituent le squelette plan saturé de la molécule. Par conséquent, ils ne peuvent pas se déplacer et participer à la conduction, par contre ceux de la liaison π peuvent le faire. L'existence dans la molécule organique d'une alternance de liaisons simples et doubles entre les atomes de carbone le long de la chaîne carbonique, entraîne la formation d'un système d'orbitales délocalisées ou système conjugué. Ce système d'orbitales délocalisées est à l'origine de la conduction dans les matériaux organiques.

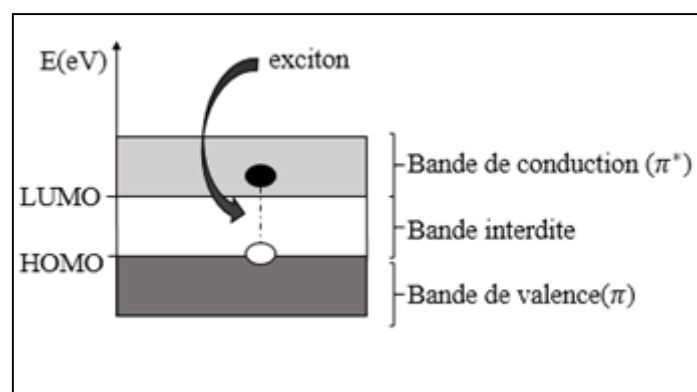


Figure II. 4 : Structure de bandes des matériaux organiques

Les molécules des matériaux organiques utilisés possèdent des liaisons π - π^* [6]. La structure de bande est caractérisée par deux orbitales atomiques associées qui donnent naissance à une orbitale moléculaire. Celle-ci peut avoir deux niveaux d'énergie distincts. Pour la liaison π (liante), elle permet la formation d'une bande de valence appelée conventionnellement par HOMO. Alors que la plus haute énergie π^* (anti-liante) qui permet la création d'une bande de conduction, est appelée LUMO. L'énergie nécessaire pour amener un électron du haut de la bande de valence au bas de la bande de conduction est notée E_g ($E_{LUMO} - E_{HOMO}$) et appelée gap. Par rapport aux semi-conducteurs inorganiques, les matériaux organiques tels que les polymères et les petites molécules présentent plusieurs avantages parmi eux des coefficients d'absorption très élevés (susceptibles de dépasser 10^5 cm^{-1}) par rapport au silicium polycristallin, ce qui permet donc d'utiliser de très minces films de matériaux organiques actifs d'épaisseur variant entre 50 et 200 nm et d'absorber des photons de manière plus efficace. En outre, les matériaux organiques ont des densités beaucoup plus faibles que les semi-conducteurs inorganiques (poly (3-hexylthiophène) = $1,1 \text{ g/cm}^2$ contre $2,33 \text{ g/cm}^2$ pour le silicium) [4]. La combinaison de ces deux facteurs garantit que la quantité de matière utilisée dans les cellules solaires organiques est considérablement plus faible que pour cellules solaires inorganiques, réduisant ainsi leur coût et leur poids.

Actuellement, les semi-conducteurs organiques sont utilisés dans différents domaines tels que les diodes électroluminescentes organiques (OLED, Organic Light Emitting Diode) avec lesquelles on peut fabriquer des dispositifs d'affichage concurrents des LCD (Liquid Crystal Display) actuels, les panneaux solaires et les transistors à effet de champ ou FET (Field Effect Transistor).

a) Les excitons :

Lorsqu'un photon absorbé par un matériau organique possède une énergie supérieure ou égale au gap, une paire électron-trou appelée exciton est créée. Contrairement au cas des cellules solaires inorganiques dans lesquelles l'énergie thermique suffit pour dissocier ces charges, les excitons sont fortement liés dans les matériaux organiques (l'énergie thermique ne suffit pas pour les dissocier) [5]. Cette propriété provient du fait que les matériaux organiques possèdent des constantes diélectriques faibles (≈ 2 ou 3) par rapport aux matériaux inorganiques (≈ 10). Les énergies nécessaires pour séparer les paires électrons-trous conditionnent les structures des cellules photovoltaïques organiques. Les états des excitons se trouvent dans la bande interdite comme ceux des polarons. L'énergie de liaison d'un exciton varie de $0,2 \text{ eV}$ à

1 eV dans le cas des semi-conducteurs organiques. Le champ électrique nécessaire pour séparer les excitons est estimé à 10^6 V/cm [6]. Pour des valeurs inférieures, la probabilité de dissociation des excitons est faible. Le champ électrique n'atteint pas cette valeur loin des interfaces. C'est pourquoi les rendements sont faibles lorsqu'on utilise une structure avec une seule couche d'un matériau organique entre deux électrodes de natures différentes ($\eta \approx 0,01$ %). Une autre structure a été développée en 1986 [7] et est couramment utilisée, il s'agit d'une jonction de deux matériaux organiques différents. A l'interface formée par ces deux matériaux règne un champ électrique élevé conduisant à une probabilité de dissociation des excitons, importante. Ce nouveau genre de structure a permis d'obtenir un rendement de 0,95 %.

Les excitons peuvent être de deux types. S'ils sont localisés sur une seule molécule, ils sont nommés excitons de Frenkel. Par contre s'ils sont délocalisés sur plusieurs unités moléculaires, on parle alors d'excitons de type Mott-Wannier [8]. Dans le cas des matériaux organiques, ces excitons sont presque toujours de type Frenkel [9].

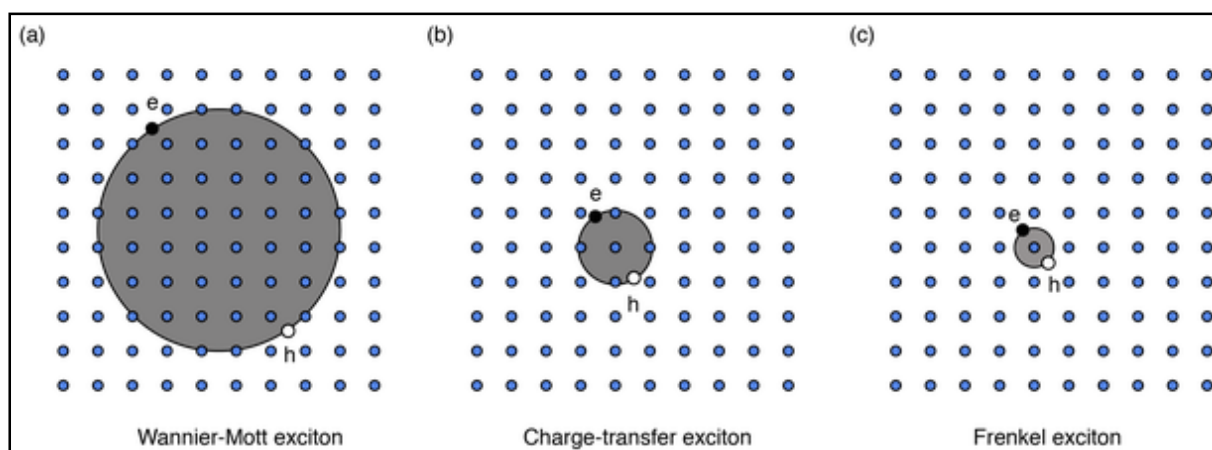


Figure II. 5 : Illustration de la différence entre un exciton de type Wannier (gauche) et un exciton de type Frenkel (droite) [8-9].

L'énergie de liaison d'une paire électron-trou dans le silicium est comparée à celle de différents matériaux organiques dans le tableau ci-dessous. On remarque que l'énergie de liaison dans le MEH-PPV et dans le CuPc est beaucoup plus élevée que celle du silicium.

Tableau II. 2 : Energie de liaison de paire électron-trou pour quelques matériaux organiques [6].

Matériaux	Energies de Liaison des excitons (meV)
Si	14.7
Alq ₃	400
MEH-PPV	350

CuPc	600
PTCDA	400

b) Les polarons :

Contrairement au cas des semi-conducteurs inorganiques, il existe de fortes interactions entre les électrons et les atomes du réseau dans les semi-conducteurs organiques [7]. Ces interactions conduisent à l'attraction ou à la répulsion d'atomes, résultant en la formation de quasi-particules appelées polarons. Un polaron est une charge mobile (électron ou trou) qui déforme le réseau localement. La déformation résultante conduit à la création de niveaux d'énergie dans la bande interdite du semi-conducteur. Ces niveaux d'énergies résultent du rapprochement des niveaux HOMO et LUMO des molécules suite à leur déformation. Les bandes polaroniques sont présentées dans la figure ci-dessous :

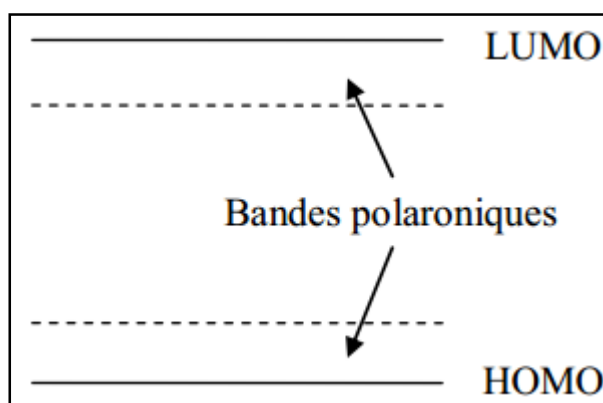


Figure II. 6 : Les bandes polaroniques dans le schéma de bandes.

Les états polaroniques peuvent être créés par plusieurs procédés :

- par injection des charges par des électrodes, c'est le cas des OLEDs,
- par injection de charges par effet de champ, comme dans le cas des transistors organiques,
- par dopage qui peut s'effectuer soit en ajoutant des atomes accepteurs ou donneurs d'électrons comme dans le cas du dopage des semi-conducteurs inorganiques [10]. Les électrons ou les trous apportés par le dopage interagissent avec le réseau conduisant à la création de polarons.

La formation des polarons qui assure le transport de charges dans les semi-conducteurs organiques non dopés s'effectue comme suivant :

Après la photo-excitation, l'exciton produit peut se désexciter soit par photoluminescence soit par transfert de charge vers la chaîne voisine ou vers le segment voisin de la chaîne conjuguée, le transfert de charge entraîne une réorganisation de la structure du polymère et la création d'un défaut appelé polaron qui va modifier la structure des bandes d'énergie. Dans le cas du transfert de charge à la suite de la création d'un exciton, il y aura formation d'une paire de polarons constituée d'un polaron positif et d'un polaron négatif [10] qui correspondent à la formation de charges localisées sur quelques chaînes de polymère ou sur quelques segments conjugués voisins. Cette paire de polarons issue du même exciton est appelée paire géminée. La force d'interaction de la paire de polarons s'étend généralement sur quelques unités seulement.

La figure ci-dessous illustre la réorganisation de la structure du polythiophène suite à la formation d'un exciton et d'un polaron positif et négatif.

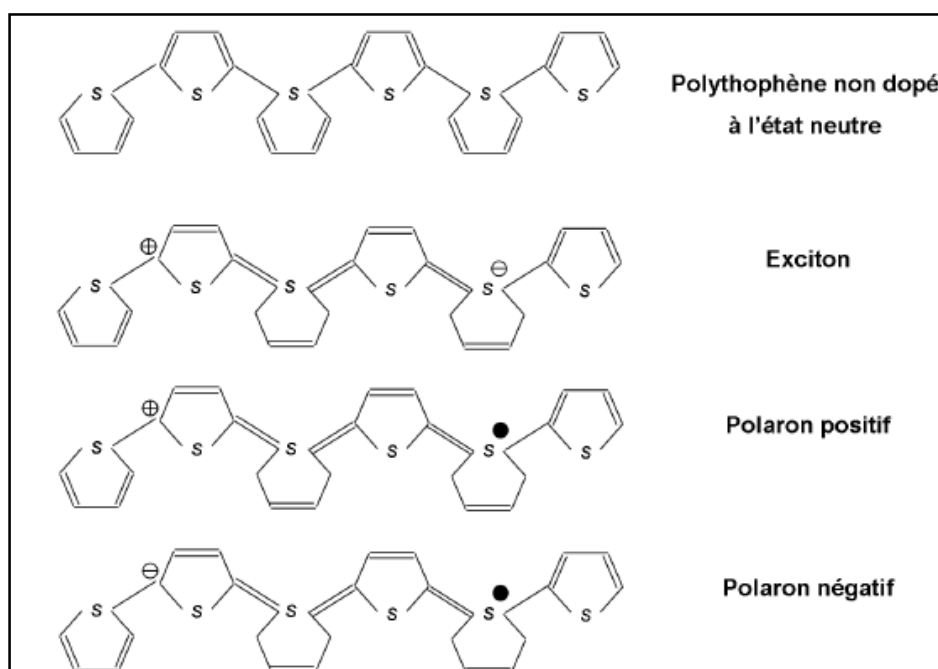


Figure II. 7 : Modifications de la structure chimique du polythiophène suite à l'apparition d'un exciton puis de la formation d'un polaron positif et négatif [3].

La première étape se définit par dissociation de l'exciton et formation de la paire de polarons, ensuite les charges électriques doivent traverser les couches actives pour être collectées aux électrodes. Contrairement au modèle de transport des semi-conducteurs inorganiques, le transport électronique dans les semi-conducteurs organiques est assuré par le saut des polarons. Cette conduction le long de la chaîne de polymère se fait principalement grâce aux liaisons π et

la conduction entre différentes chaînes de polymère par le recouvrement des orbitales pz de plusieurs chaînes voisines. Les électrons participants aux liaisons π présentes entre les atomes de carbone de la chaîne carbonée se déplacent à l'intérieur du nuage d'électrons issu des liaisons π et confère aux polymères conjugués leurs propriétés conductrices à l'inverse des électrons de valence participants aux liaisons σ qui assurent la rigidité de la chaîne de polymère.

c) Dopage :

De manière générale le dopage permet de modifier la densité de porteurs de charge sur plusieurs ordres de grandeur, c'est-à-dire en ajoutant délibérément des impuretés au semi-conducteur intrinsèque. Ce concept sera également important pour les cellules solaires organiques (OSC). Bien que le mécanisme soit différent, le dopage des polymères conducteurs se révèle être un processus différent de celui des semi-conducteurs inorganiques. En effet, les impuretés dopantes, appelées dopants ou contre ions, sont introduites à proximité des chaînes de polymères et non insérées dans le réseau cristallin comme pour les semi-conducteurs classiques. Le dopage équivalent des polymères conducteurs peut être très élevé, il peut ainsi permettre d'augmenter considérablement la conductivité pour atteindre des valeurs comparables à celles des métaux. En plus de l'augmentation de la conductivité, le dopage peut avoir un rôle important dans la mise en solution polymère et dans l'organisation structurale de celui-ci [11-12]. Les impuretés dopantes n'étant pas liées directement à la chaîne, le processus de dopage des polymères conducteurs est réversible. Ceci peut conduire à un dé-dopage du matériau et peut avoir des effets sur la stabilité.

On peut avoir deux types de dopage : de type N lorsque les impuretés dopantes sont donneuses d'électrons comme les métaux alcalins, les alcalino-terreux ou les composés organo-alcalins ; il s'agit de contre-ions du type Li^+ , Na^+ , K^+ ; ou bien alors de type P, grâce à des halogènes (I_2 , Br_2) ou des sels de métaux de transition (FeCl_3). Notons que les polymères dopés P sont généralement plus stables que ceux dont le dopage est de type N [13].

Il existe différentes méthodes de dopage : le dopage chimique, le dopage électrochimique ou encore le dopage par implantation ionique.

- Le dopage chimique : Il peut se faire en phase gazeuse. Les agents dopants et le polymère sont alors introduits dans une enceinte sous vide primaire. Ce type de dopage est difficilement contrôlable. Il peut aussi être réalisé en phase liquide, en mélangeant en solution le polymère conducteur et les agents dopants. Il peut aussi se faire par trempage d'un dépôt de polymère dans une solution de dopants, comme c'est le cas pour le poly (3-Octyl) thiophène [14].

- Le dopage électrochimique : Le polymère à doper est placé sur une électrode métallique et plongé dans une solution organique. L'application d'une tension entre cette électrode et l'électrode de référence (Li, Pt), entraîne par passage du courant, l'ionisation du polymère et par conséquent, son dopage. Ce type de dopage est plus homogène et plus facilement contrôlable, que le dopage chimique. De plus, il peut permettre le dépôt d'un film mince de polymère dopé ou non sur une électrode métallique [15].
- Le dopage par implantation ionique : Il s'agit de bombarder les films de polymères par des ions alcalins (Na^+ , Cs^+ ...) et de générer ainsi, des défauts par rupture des liaisons chimiques. Cette technique, peu utilisée car coûteuse et destructive, a permis de doper le poly parphénylène [16].

II.3 Les systèmes conjugués linéaires

Un système conjugué linéaire est défini comme un système présentant une alternance de liaisons carbone simples (σ) et liaisons doubles ($\sigma+\pi$). Si l'on parle en termes d'orbitales atomiques, c'est l'hybridation des orbitales $2p_z$ du carbone (perpendiculaires à la liaison plane σ) qui forme la liaison π . On peut distinguer deux familles de systèmes conjugués linéaires : les polymères et les petites molécules.

II.3.1 Les polymères conjugués

Les atomes de carbone constituent l'essentiel du squelette des polymères. Par définition, un polymère est une macromolécule dont la structure se répète régulièrement en de longues chaînes constituées d'entités élémentaires (les monomères).

La majorité des polymères conjugués sont des donneurs d'électrons. Dans la famille des polymères conjugués, on distingue trois familles principales :

- **Les poly (p-phenylene vinylene) (PPV)**

Le poly (para-phenylene vinylene) (PPV) est largement utilisé à l'état non dopé. Cette molécule a été d'abord utilisée pour la fabrication des diodes organiques électroluminescentes [17-18]. Par la suite, des études ont montré qu'il était possible de l'essayer sur les photovoltaïques organiques grâce à ses propriétés photoélectriques mais avec un très faible rendement. Les faibles performances obtenues avec la structure ITO/PPV/Al sont principalement dues à la faible mobilité des trous dans ce type de polymère conjugué. La synthèse directe du PPV se produit principalement par polymérisation de type polycondensation

basée sur des réactions de couplage bien connues sous le nom de réaction de Wittig (par exemple, couplage entre un sel de bisphosphonium et un bisaldéhyde), couplage de Mc. Murray (par exemple, couplage désoxygénant d'un dialdéhyde aromatique), condensation de Knoevenagel par exemple, couplage entre dialdéhyde aromatique et dinitrile) [19]. Le PPV peut également être préparé de manière directe par une polymérisation électrochimique de différents types de composés monomères [19]. Essentiellement, ces voies mènent à un matériau insoluble, infusible et de faible poids moléculaire, ce qui ne les rend pas intéressants pour les applications commerciales.

Une approche alternative a consisté à travailler avec des polymères analogues solubles qui peuvent être transformés en un polymère conjugué. Ces méthodes dites méthodes précurseurs permettant de synthétiser le PPV, font actuellement l'objet de nombreuses recherches. Les avantages des méthodes précurseurs, c'est leur possibilité de traiter des polymères conjugués. Un de leurs principaux avantages est le changement de solubilité lors de la transformation du polymère analogue non conjugué en matière conjuguée. Les polymères conjugués solubles peuvent être facilement affectés en appliquant une autre couche de polymère à partir de la solution. D'autre part, un polymère précurseur devient insoluble après la conversion, permettant ainsi l'application d'une couche supplémentaire extraite de la solution. Cette fonctionnalité rend les techniques de précurseur extrêmement intéressantes, en particulier lors de la construction de périphériques multicouches. Outre ces avantages généraux des méthodes de précurseurs, certaines approches de précurseurs synthétiques permettent un meilleur contrôle des réactions chimiques [20].

Les dérivés les plus connus du PPV sont le poly [2methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene] (MEH-PPV) et le poly [2methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylene vinylene] (MDMO-PPV), et le poly [methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylene vinylene] (OC1C10-PPV).

- **Les polythiophènes (PT)**

Les polythiophènes (PT) résultent de la polymérisation des thiophènes et qui sont des hétérocycles de soufre. Les dérivés les plus connus sont le poly (3-hexylthiophene (P3HT) et le poly (α -sexithiophene).

- **Les polyfluorènes**

On trouve parmi les polyfluorènes le poly [2,7-(9,9-dioctyl-fluorene)-alt-5,5-(4,8,7,8-di-2-thienyl-2,8,18,38-benzothiadiazole)] (PFDTBT) qui est un dérivé.

II.3.2 Petites molécules :

Les petites molécules se caractérisent par leur faible masse moléculaire qui ne dépasse pas quelques milliers d'unités de masse atomique. Les petites molécules sont généralement déposées par évaporation thermique. Il existe peu de matériaux accepteurs d'électrons utilisables dans les cellules photovoltaïques organiques. Cela s'explique par le fait que ces matériaux contribuent à la fois à la dissociation des excitons et au transport des charges électriques. Les semi-conducteurs accepteurs d'électrons doivent posséder à la fois :

- Une mobilité des électrons élevée.
- affinité électronique (χ_A) plus importante que celle du semi-conducteur donneur :

$$\chi_{\text{accepteur}} > \chi_{\text{donneur}}$$

- Une affinité électronique (χ_A) très proche du travail de sortie de la cathode W_{cathode}

$$\chi_A \approx W_{\text{cathode}}$$

Les matériaux qui répondent à ces critères sont les suivants :

- **Le fullerène :**

Le fullerène est une molécule composée de 60 atomes de carbone et dont la forme sphérique est proche de celle d'un ballon de football. Depuis sa découverte en 1985 par Kroto, Curl et Smalley qui leur a valu le prix Nobel en chimie en 1996 [21], l'essor des recherches sur les fullerènes n'a cessé de croître ; le C₆₀ est le composé le plus étudié car il est à la fois le plus abondant (85%) au regard des méthodes actuelles de production et aussi le plus stable. Le fullerène et ses dérivés sont actuellement considérés comme des accepteurs idéaux dans les cellules solaires organiques, sur le plan énergétique et celui du transport de charges.

- ✓ **Production du fullerène :**

En 1990 Kratschmer et Huffman [22] sont les premiers à avoir mis au point la technique permettant la production de fullerènes. Cette méthode est fondée sur la vaporisation de carbone sous une atmosphère d'hélium, pour former une suie. Cette matière première est formée d'un mélange fullerène soluble (C_n, n<100), de fullerènes di-géants (C_n, n>100), de nanotubes et de carbone amorphe. Ensuite par des techniques d'extraction et des méthodes chromatographiques, il est alors possible d'isoler les fullerènes solubles de la suie, et de séparer les différents fullerènes.

✓ **Structure des fullerènes :**

Le buckminsterfullerène (C₆₀) est le plus petit fullerène stable. Il est sous forme d'un icosaèdre tronqué, c'est en fait la réplique exacte d'un ballon de football, formé de 12 pentagones et 20 hexagones, chaque pentagone étant entouré de 5 hexagones. Le C₆₀ est une molécule très symétrique et obéit à la règle des pentagones isolés. Cette dernière prédit que les structures de type fullerène dont tous les pentagones sont isolés par des hexagones, sont plus stables que celles possédant deux pentagones adjacents. Il existe deux types de liaison carbone-carbone dans cette molécule : les liaisons situées à la jonction de deux hexagones (liaisons 6-6) et celles situées à la jonction d'un hexagone et d'un pentagone (liaisons 5-6). Les liaisons 6-6 sont des liaisons doubles, plus courtes que les liaisons 5-6 qui sont des liaisons simples. La localisation des électrons π résulte de la pyramidalisation des atomes de carbone Sp².

✓ **Propriétés physicochimiques et électroniques du C₆₀ :**

La solubilité du C₆₀ dans les solvants organiques, bien que suffisante pour permettre sa manipulation, a vite été jugée trop faible pour envisager de réaliser des dispositifs incorporant du C₆₀ pur. Les solvants les plus appropriés à la solubilisation du C₆₀ sont les solvants aromatiques. Quelques valeurs de ces solubilités sont indiquées dans le tableau suivant :

Tableau II. 3 : Solubilité de C₆₀ dans divers solvants [23].

Solvants	[C ₆₀] en mg/ml
N-methyl-2-pyrrolidone	0.89
Toluène	2.8
1-chloronaphtalène	51
Chlorobenzène (CB)	7
1,2 di Chlorobenzène	27
Tétraline	16
1 méthynaphtalène	33
Carbon disulfide	7.9

Les propriétés électroniques du C₆₀ résident du fait qu'il possède une orbitale moléculaire inoccupée, triplement dégénérée, assez basse en énergie. Cette molécule a un caractère accepteur d'électrons et pourrait accepter jusqu'à 6 électrons, par six réductions mono-électroniques successives [24]. Par ailleurs, toutes ces réductions demeurent des processus

réversibles et les anions obtenus sont stables à basse température. Donc le C_{60} est facile à réduire (du moins pour la première réduction à l'anion C_{60}^-), il est aussi difficile à oxyder. En effet, son électronégativité laisse supposer que cette molécule est de type n.

- **Le PCBM**

Le problème important du C_{60} est que ses molécules s'associent les unes aux autres, ce qui modifie ses propriétés. C'est essentiellement pour ces raisons, que la chimie du fullerène s'efforce à trouver des dérivés plus solubles comme le PCBM. Le PCBM [6,6]-phényl-C61-butanoate de méthyle est un semi-conducteur organique de type n (accepteur d'électrons) dérivé du fullerène dont la structure chimique fut modifiée le rendant plus soluble, substitué avec un groupe phényle $-C_6H_5$ d'un côté ainsi qu'avec un ester d'acide butyrique $-(CH_2)_3-COOH$ et de méthanol $HOCH_3$, formant, de l'autre côté, un groupe butyrate de méthyle $-(CH_2)_3-COO-CH_3$. Le PCBM est activement étudié dans le cadre de cellules photovoltaïques en polymères 2, 3 permettant de former des jonctions p-n avec des polythiophènes comme le P3HT, le PEDOT ou encore des composites tels que le PEDOT : PSS.

Le fullerène et le PCBM sont les deux matériaux accepteurs d'électrons les plus utilisés en électronique organique. Il existe aussi des petites molécules donneuses d'électrons comme par exemple le pentacène (P5) et le phthalocyanine de métal (MPC).

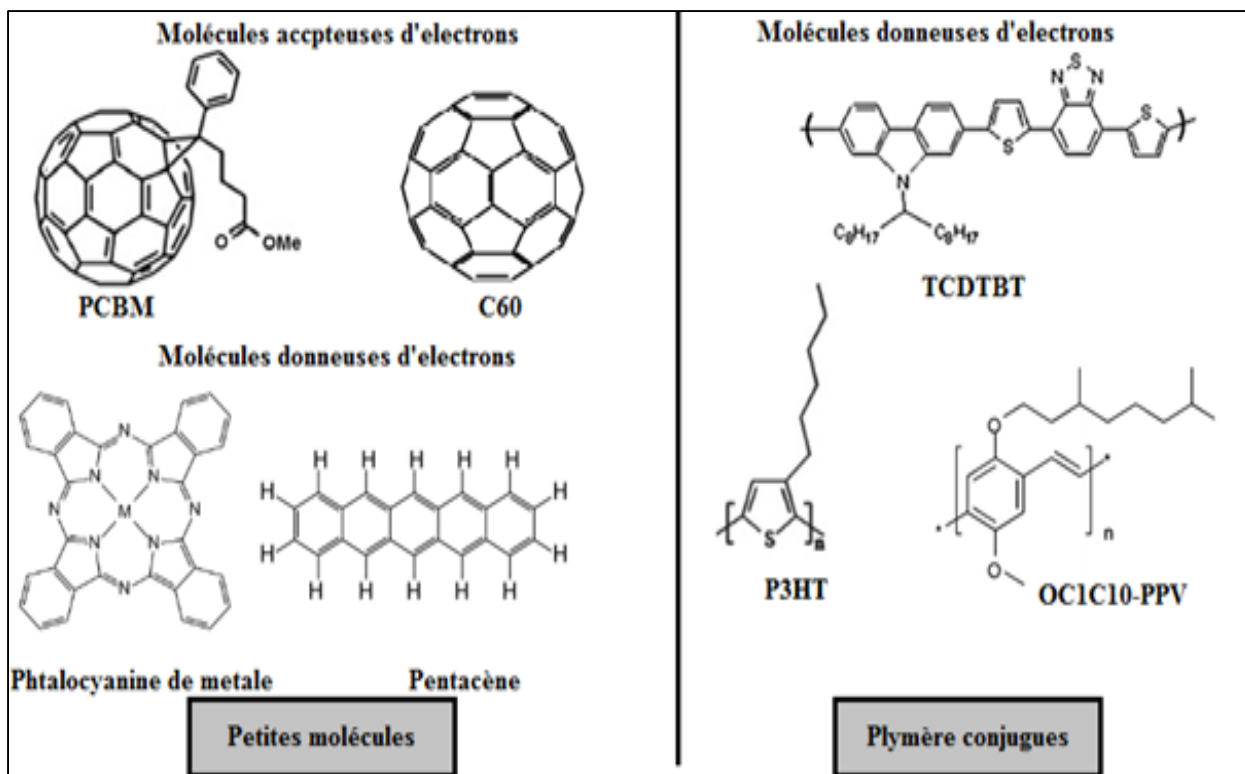


Figure II. 8 : Exemples de systèmes conjugués linéaires utilisés dans les cellules photovoltaïques organiques.

II.4 Cellules solaires organiques "CSO"

Une cellule solaire organique comprend une couche active organique formée à base de polymères ou de petites molécules d'une épaisseur de l'ordre d'une centaine de nanomètres placée entre deux électrodes, dont l'une est semi-transparente permettant la pénétration de la lumière dans la couche active. Une seconde électrode transparente formant l'anode, notée ITO usuellement en oxyde d'indium et d'étain, est déposée sur un substrat transparent comme du verre ou du plastique. Pour former la cathode, généralement de l'aluminium est déposé par évaporation sur la couche active qui est composée de deux matériaux, l'un transporteur de trous, l'autre transporteur d'électrons.

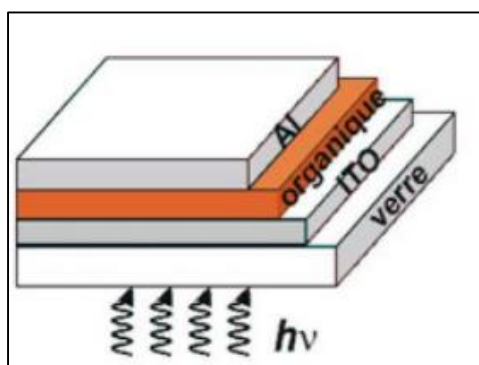


Figure II. 9 : Schéma général d'une cellule solaire organique.

II.5 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique

La conversion de l'énergie solaire en électrique dans les cellules solaire est basée sur l'effet photovoltaïque qui consiste en l'apparition d'une différence de potentiel due à la génération de charges électriques suite à une excitation du matériau semi-conducteur, engendrée par l'absorption de photons. Les charges photo-générées diffusent ensuite du matériau vers un circuit électrique extérieur par le biais d'électrodes. Les différentes étapes de la conversion photovoltaïque dans une OPV sont résumées dans la figure suivante :

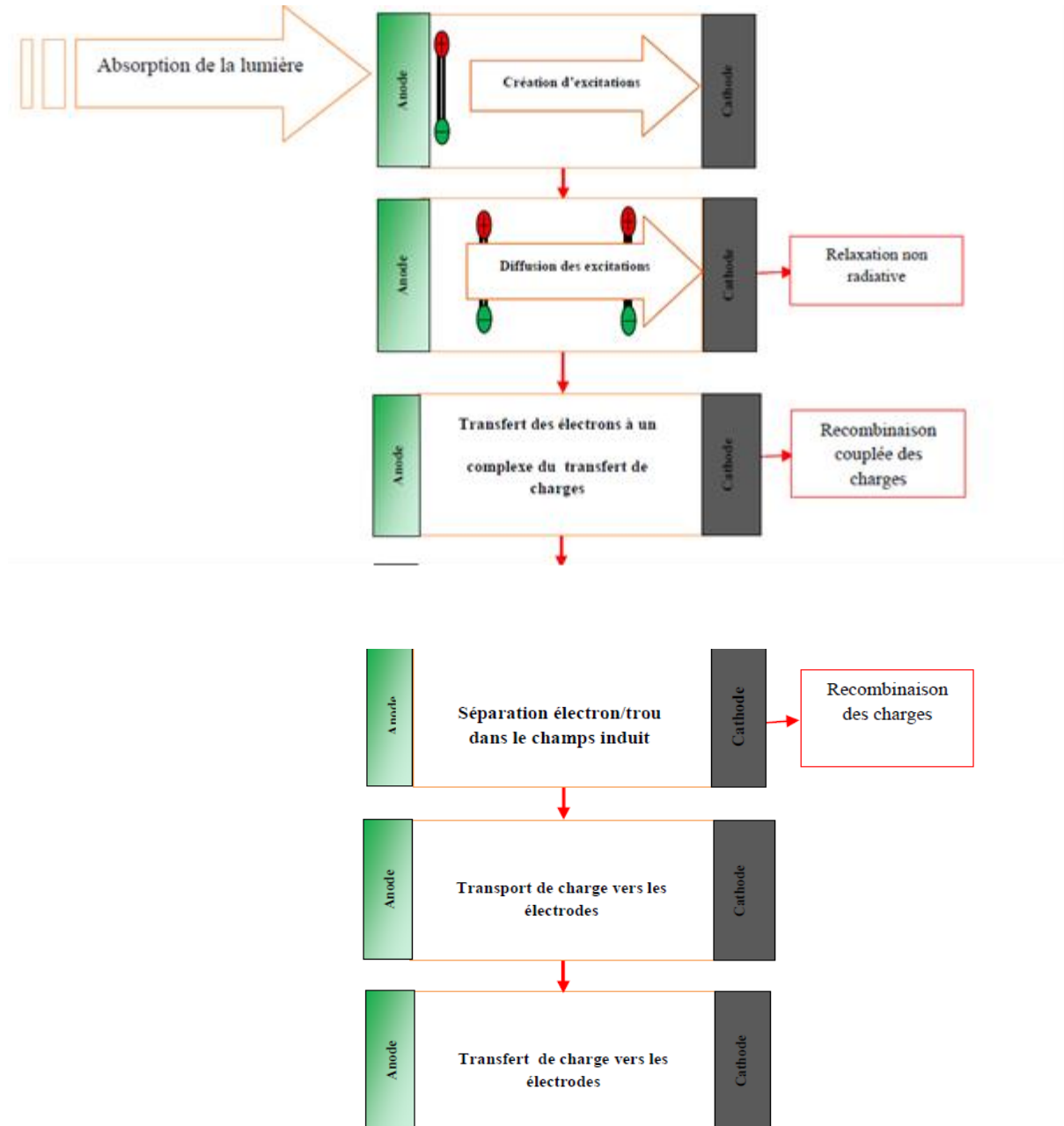


Figure II. 10 : Les différentes étapes de la conversion photovoltaïque dans une CSO [25].

II.6.Mécanismes physiques mis en jeu dans le fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques :

II.6.1 Absorption d'un photon :

Quand la lumière traverse la couche active de la cellule photovoltaïque, un photon peut être absorbé par cette couche produisant une paire électron-trou nommée exciton. La formation de l'exciton se traduit par la transition d'un électron du niveau HOMO d'une molécule vers son niveau LUMO, grâce à l'apport en énergie du photon absorbé. Dans cet état excité, la molécule possède donc un électron dans sa LUMO et un trou (une lacune électronique) dans son niveau HOMO qui demeure lié par attraction Coulombienne à l'électron de LUMO, ce qui maintient la neutralité de l'ensemble de la molécule. Ce qui veut dire que l'excitation provoquée par l'absorption de la lumière ne conduit pas de manière directe à la création de porteurs de charges électriques libres. Ces effets sont pris en compte par l'intermédiaire d'un taux de génération $G\chi$ des excitons dans la couche active, provenant essentiellement d'une modélisation optique de la cellule [17, 18,26]. Notons aussi que ces excitons peuvent être de type Frenkel ou de type Mott-Wannier.

II.6.2 Diffusion de l'exciton :

Dans les semi-conducteurs inorganiques, la dissociation de l'électron et du trou est immédiate. En effet, la permittivité de ces derniers étant élevée, donc l'énergie de liaison coulombienne entre les deux porteurs de charges est faible et largement inférieure à l'énergie thermique à température ambiante.

Cela donne une délocalisation importante de l'exciton sur plusieurs unités cristallographiques (exciton de type Mott-Wannier).

Le cas des matériaux organiques est plus complexe. Leur permittivité diélectrique est généralement largement inférieure à celle des matériaux inorganiques. Ceci entraîne une dissociation de la paire électron-trou très difficile, l'énergie thermique (quelques meV) ne suffisant plus à briser l'énergie de liaison de l'exciton, comprise entre 0,1 et 1,4 eV [27]. La probabilité de recombinaison dans les matériaux organiques est donc extrêmement importante. La solution pour cela est que les excitons doivent atteindre un site de dissociation pour les séparer en porteurs de charges puis les collecter. Cette capacité à atteindre le site de dissociation est caractérisée par la longueur de diffusion de l'exciton L_D . La distance entre le lieu de création

d'un exciton et son lieu de dissociation ne doit pas dépasser L_D car il y aurait alors recombinaison. Cette grandeur varie d'un matériau à l'autre et elle est comprise entre 5 et 20 nm dans les matériaux organiques [28].

II.6.3 Dissociation de l'exciton

La dissociation des excitons dans les matériaux organiques est très difficile ; ce problème peut néanmoins être résolu en utilisant deux composés avec des niveaux énergétiques HOMO/LUMO différents. En effet cette différence des niveaux énergétiques à l'interface entre les deux composés permet la formation d'un champ électrique fort capable d'assurer la dissociation des porteurs de charges.

Donc l'efficacité de la dissociation dépend de la différence d'énergie entre le niveau LUMO du donneur d'électrons (matériau possédant le niveau HOMO le plus haut des deux composés) et le niveau LUMO de l'accepteur d'électrons (matériau possédant le niveau HOMO le plus faible des deux composés). Si la différence entre ces deux niveaux n'est pas d'au moins 0,3 eV, la dissociation est peu probable. En revanche ; au-delà de cette valeur, le transfert de charge s'effectue normalement et l'exciton est dissocié.

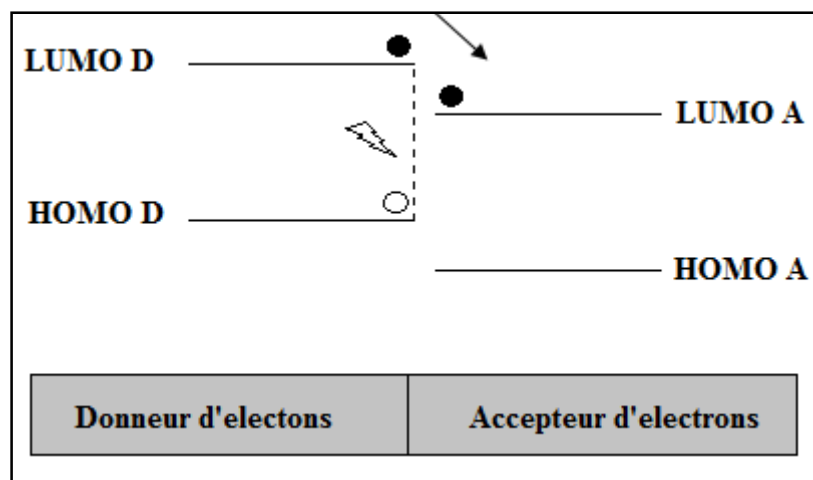


Figure II. 11 : Dissociation de l'exciton à l'interface entre donneur accepteur [27].

Dans cette figure l'exciton se trouvant à l'interface (créé ici dans le matériau donneur d'électron) se dissocie car la différence d'énergie $E_{LUMO\ accepteur} - E_{HOMO\ donneur}$ est inférieure à l'énergie de l'exciton, le transfert résulte alors en une perte globale d'énergie pour les deux particules.

II.6.4 Transport et collecte des porteurs de charges

- Le transport des porteurs de charges :

Ce transport est assuré par le donneur d'électrons (pour les trous) et par l'accepteur d'électrons (pour les électrons). Différencier les matrices (matériaux) de transports permet d'éviter les phénomènes de recombinaison. Si ces derniers sont très importants, ils peuvent entrainer des performances médiocres. La mobilité des trous dans le matériau donneur d'électrons et la mobilité des électrons dans le matériau accepteur d'électrons doivent être les plus grandes possibles afin d'assurer le transport des porteurs de charge au mieux. Elles doivent aussi être proches afin d'assurer une bonne balance des charges. Une plus grande organisation moléculaire est souvent facteur de bonnes mobilités, ces dernières peuvent être influencées négativement par les impuretés qui jouent le rôle de piège (centre de recombinaisons).

- Collecte des porteurs de charges :

Le choix des électrodes chargées de collecter les porteurs de charges est primordial pour obtenir de bonnes performances photovoltaïques. En effet, les travaux de sortie de ces électrodes doivent permettre un contact ohmique pour les électrons à l'interface accepteur/cathode et pour les trous à l'interface donneur/anode.

Ces électrodes doivent de plus être bloquantes pour les porteurs de charges opposés à ceux qu'elles doivent collecter (électron pour l'anode et trou pour la cathode). Il faut aussi qu'une des deux électrodes soit transparente pour pouvoir laisser passer la lumière jusqu'à la couche active.

- ✓ La collecte des trous : La collecte des trous se fait au niveau de l'anode. L'ITO (oxyde d'indium et d'étain) est un oxyde métallique qui, non seulement conduit le courant, mais offre la propriété d'être relativement transparente à partir de 350 nm. Son travail de sortie de l'ordre de 4,9 eV en fait un excellent candidat pour collecter les trous. L'ITO est déposé par pulvérisation cathodique, et cela sur n'importe quel substrat, y compris souple. L'ITO est le matériau le plus couramment utilisé pour collecter les trous dans les OPV. Cependant l'ITO présente l'inconvénient d'être cassant.
- ✓ Collecte des électrons : La collecte des électrons se fait au niveau de la cathode. L'aluminium, l'argent ou encore le calcium ont des travaux de sortie faibles de l'ordre de 4,28 ; 4,26 ; 2,87 eV respectivement, ce qui permet d'assurer une bonne ohmicité et les désignent comme collecteurs d'électrons. Mais ils présentent l'inconvénient d'être opaques.

II.7 Les différentes structures des cellules solaires organiques :

II.7.1 Structure monocouche (jonction Schottky) :

C'est la plus simple des cellules photovoltaïques organiques. Il s'agit d'une simple couche de polymère semi-conducteur déposée entre deux électrodes. Une première électrode offre un contact ohmique avec le polymère, tandis que la seconde électrode doit offrir des propriétés rectifiantes (redressement du courant). C'est le champ électrique généré à la surface bloquante qui permet la dissociation des excitons en formant une barrière de potentiel. Différents polymères ont ainsi été testés sans résultat probant (rendement inférieur à 0,1%) [29]. Cette structure possède de grandes faiblesses, vu l'application visée. L'exciton créé doit pouvoir rejoindre l'interface métal/organique rectifiante, ce qui signifie que l'épaisseur de la couche ne doit pas dépasser la longueur de diffusion de l'exciton. Celle-ci étant comprise entre 5 et 20 nm dans les polymères semi-conducteurs, ces cellules présentent en général des absorptions très limitées. Les mobilités des porteurs sont généralement faibles dans de tels matériaux, ce qui a tendance à augmenter la valeur de la résistance série. Enfin, l'hétérogénéité de la distribution des porteurs de charge et leur accumulation à l'interface nuisent aux performances globales des cellules.

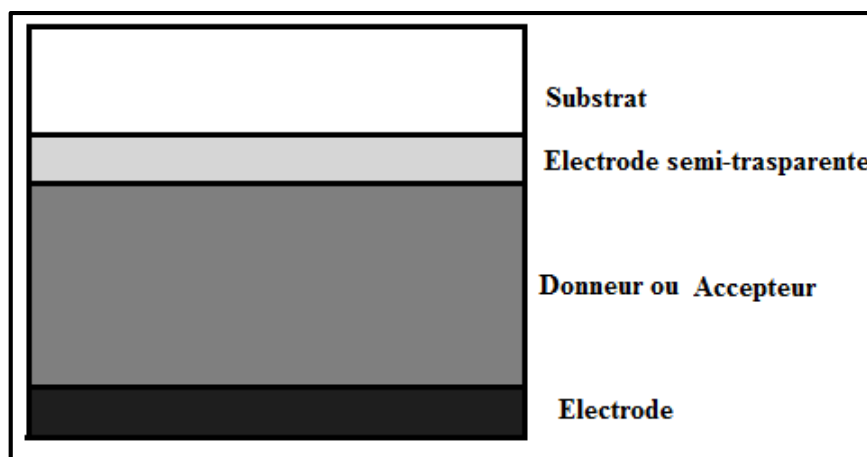


Figure II. 12 : Structure monocouche (Schottky) [29].

II.7.2 Structures bicouches (jonction p-n) :

Cette structure utilise deux matériaux semi-conducteurs organiques. L'un d'entre eux est un accepteur d'électrons tandis que l'autre est un donneur d'électrons avec des niveaux HOMO et LUMO adaptés au transfert et au transport de charges. Ces deux couches organiques sont mises en contact entre deux électrodes présentant des contacts ohmiques à l'interface avec

les matériaux organiques. L'anode est en contact avec le donneur d'électrons et la cathode avec l'accepteur d'électrons. L'exciton sera dissocié par le champ électrique présent à l'interface entre les deux semi-conducteurs.

- ✓ On peut donc espérer doubler l'épaisseur de la couche active par rapport à une jonction Schottky, améliorant ainsi l'absorption des photons.
- ✓ Ces cellules souffrent néanmoins d'une faible absorption dans le cas de couches dont l'épaisseur est de l'ordre de grandeur de la longueur de diffusion de l'exciton. Dans le cas où ces couches sont plus épaisses et absorbent mieux, il n'en reste pas moins que seule l'interface entre les deux matériaux permet la conversion photovoltaïque. Ainsi de nombreuses recombinaisons peuvent avoir lieu.

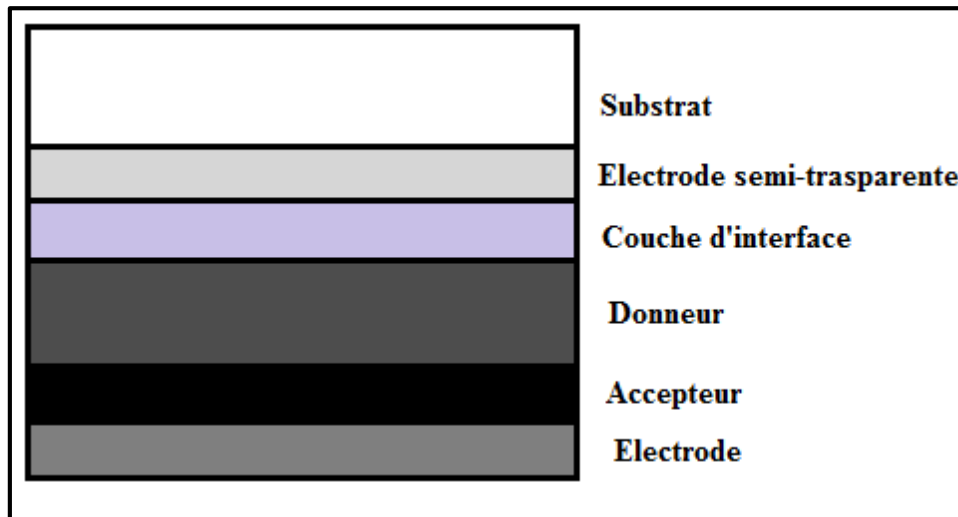


Figure II. 13 : Structure bicouche [29].

II.7.3 Structures à hétérojonction en volume :

Une autre configuration de cellules solaires est possible, c'est l'hétérojonction en volume (bulk-heterojunction BHJ). Dans cette structure, la couche active est constituée d'un mélange physique entre le donneur et l'accepteur d'électrons. Ce type de cellules permet de multiplier les zones interfaciales entre le matériau donneur et le matériau accepteur et de réduire ainsi les problèmes de pertes par recombinaison des excitons générés loin de l'interface. Les performances des cellules photovoltaïques à base de polymères ont été grandement améliorées grâce à l'introduction du concept BHJ car l'épaisseur de la couche active n'est plus limitée à 20 nm comme pour les cellules bicouches, mais peut atteindre 100 nm ou plus, permettant ainsi une meilleure absorption des photons. Ce type de réseaux interpénétrés a été tout d'abord préparé par co-évaporation sous vide [30], puis par dépôt en voie liquide [31] ; mais cette

nouvelle structure nécessite le contrôle de la morphologie de la couche active afin d'avoir des domaines continus car cela assure le transport des charges aux électrodes et conserve une surface de contact très élevée.

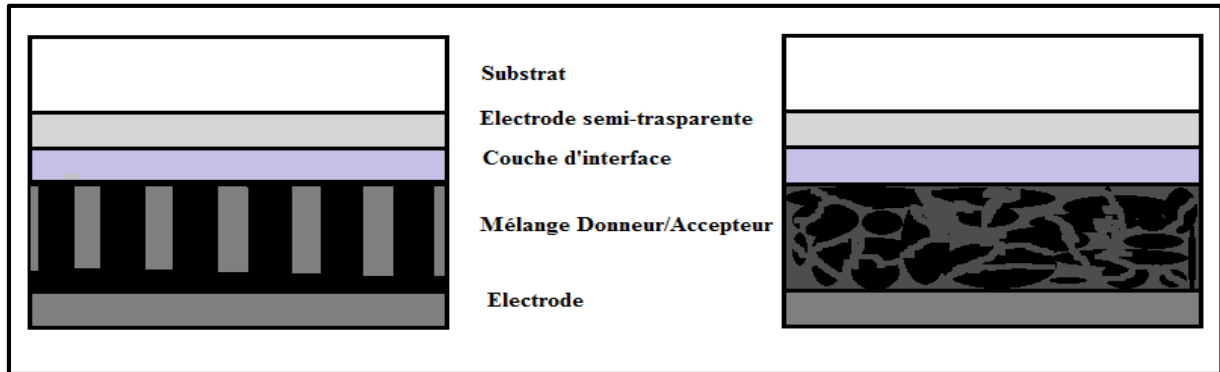


Figure II. 14 : à gauche structure BHJ idéal, à droite structure typique BHJ [29, 32, 33].

Cette structure a été développée parallèlement par les équipes d'A. Heeger [32,33] ; elles ont utilisé comme couche active un mélange de MEH-PPV comme donneur et du CN-PPV comme accepteur, avec un rendement énergétique de 0,9%. Depuis, plusieurs équipes de recherche se sont intéressées à cette dernière afin d'améliorer ses performances ; en effet, Yin et al. [34] ont suggéré un autre arrangement de la BHJ (figure 32) qui a conduit à de meilleures performances. Des domaines donneurs et accepteurs hautement ordonnés assureront un excellent transport de charges. Il a été démontré qu'une largeur de domaine égale à 2 fois la longueur de diffusion de l'exciton permet de générer simultanément une charge efficace. Cette morphologie à nano-motifs est très difficile à préparer et la fabrication du dispositif repose fréquemment sur la séparation de phase des matériaux donneur et accepteur lors de la formation du film absorbant. Moulé et al. [35] ont utilisé un matériau P3HT possédant une mobilité plus élevée par rapport à OC1C10-PPV et ont obtenu un rendement maximal lorsque l'épaisseur de la couche active dépassait 100 nm. Une série de dispositifs P3HT: PCBM et OC1C10-PPV: PCBM avec différentes épaisseurs de couche active allant de 50 nm à 300 nm et avec différents rapports de concentration donneur-accepteur ont été fait pour observer l'effet d'épaisseur de la couche active et des rapports de concentration du dispositif sur le courant de court-circuit (I_{sc}) et les différents rendements de la cellule. Dans leurs travaux, Gao et al. [36] ont décrit une stratégie de conception d'une structure visant à réduire le taux de recombinaison dans des dispositifs à semi-conducteurs organiques. Ils ont ainsi pu extraire des quantités importantes de charge jusqu'à une heure après la photoexcitation. Il est évident que de nombreux efforts ont

été déployés pour améliorer les performances des BHJ, mais quelles que soient les améliorations récentes, l'efficacité de tels dispositifs n'est pas suffisamment élevée pour être commercialement viable [7].

II.7.4 Structure tandem :

L'amélioration des performances des cellules photovoltaïques organiques passe directement par l'absorption de la plus grande partie du spectre solaire ; pour atteindre cet objectif une nouvelle structure dite « tandem » a vu le jour depuis 2006. C'est un empilement de deux cellules déposées l'une sur l'autre. Ces deux cellules sont mises en série grâce à une couche de recombinaison des porteurs de charges. La tension de circuit ouvert du dispositif est donc la somme des tensions de circuit ouvert des cellules si elles étaient prises seules, et le courant de court-circuit est le plus faible des deux cellules [37]. Cette structure offre l'avantage de pouvoir utiliser deux matériaux avec des bandes interdites différentes. Ainsi elle est donc en mesure d'absorber la somme des deux spectres. Les couches actives peuvent être composées de mélanges polymère/fullerène ou de petites molécules. On peut par ailleurs utiliser différents types de matériaux dans les deux couches. La première des cellules tandem était composée d'une couche de petites molécules évaporées, et d'une couche polymère déposé en voie humide pour la seconde [38]. Par la suite, plusieurs cellules tandem utilisant différents matériaux et plusieurs jonctions ont été testées. Actuellement, des cellules à double et triple jonction ont été réalisées [39]. Ces dernières présentent des rendements supérieurs à 13% mais leur fabrication est nettement plus complexe de par le dépôt de près d'une quinzaine de couches dans certains cas [40]. Cependant, cette structure reste jusqu'à présent l'une des meilleurs compromis entre augmentation des performances et facilité de fabrication.

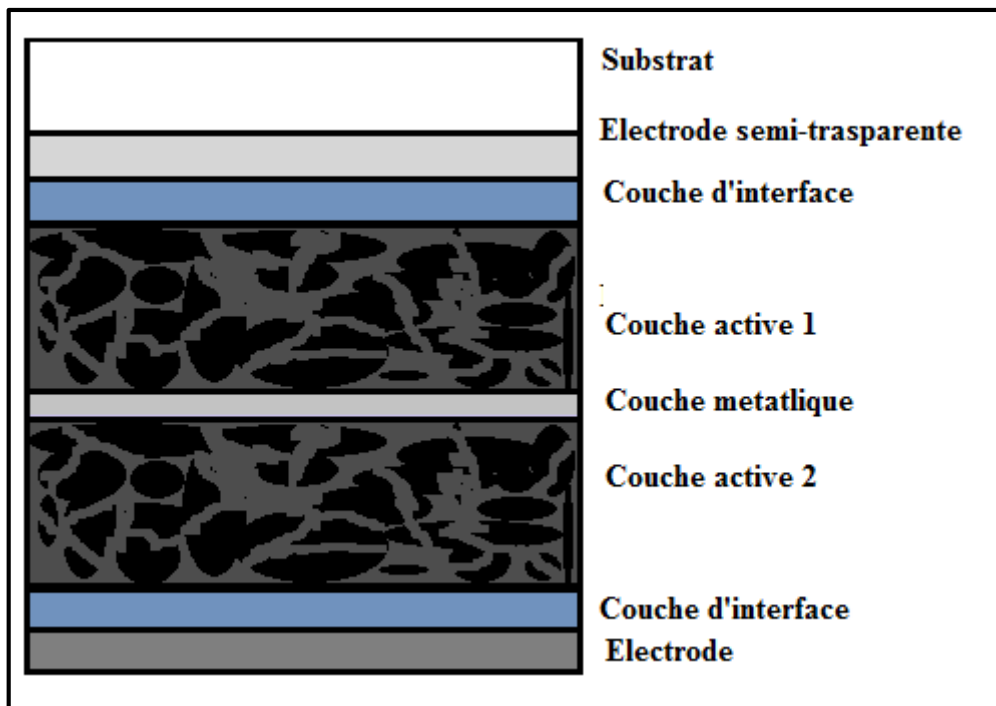


Figure II. 15 : Structure tandem [39].

II.8 Avantages et inconvénients des cellules solaires organiques :

Avantages :

Tout d'abord les semi-conducteurs organiques sont flexibles et très légers, ce qui peut être pratique pour des installations de grandes envergures. En plus, ils sont moins fragiles que les semi-conducteurs inorganiques, qui doivent être déposés sur des substrats plans et rigides.

Les matières organiques utilisées sont peu coûteuses exigeant moins d'investissement que les techniques de fabrication pour les dispositifs basés sur le Silicium. Elles présentent des coefficients d'absorption optique très élevés, elles sont réalisées à basses températures, ce qui les rend compatibles avec les substrats en plastique. En raison du potentiel pour la fabrication industrielle de modules à base de cellules solaires organiques, le photovoltaïque organique peut être considéré au niveau industriel comme une technologie émergente.

Inconvénients :

- Limite du rendement de collecte : les cellules photovoltaïques basées sur une hétérojonction dans le volume sont limitées par le transport des charges. La recombinaison électron-trou s'opérant dans le volume ne permet seulement qu'aux charges proches des électrodes de contribuer au photocourant.

- Mobilité réduite : la mobilité des porteurs de charge est très faible dans les matériaux organiques plutôt que dans les matériaux inorganiques.
- Instabilité dans le temps : une cellule solaire doit être capable de produire de l'électricité pendant vingt ans au moins sans baisse de rendement significative.

Conclusion :

Parmi les divers types de cellules solaires, les cellules solaires organiques présentent une excellente alternative pour la production et l'exploitation de l'énergie solaire. Les cellules solaires organiques sont devenues un sujet de recherche très intéressant, dû à leur énorme potentiel tel que leur faible coût de fabrication car les matériaux organiques utilisés sont peu coûteux, leurs réalisations peuvent s'étendre sur de grandes surfaces sans oublier leur flexibilité. En raison du potentiel pour la fabrication industrielle de modules à base de cellules solaires organiques, un certain nombre de questions clés doivent être surmontées afin d'optimiser la performance globale des dispositifs photovoltaïques organiques. Le faible rendement dans les dispositifs photovoltaïques organiques monocouche est dû au faible courant de court-circuit I_{cc} . Cet inconvénient peut être corrigé par l'augmentation de l'absorption des polymères dans l'infrarouge (IR), l'utilisation de polymères à faible bande interdite comme matériau donneur pour améliorer la mobilité ainsi que collection des porteurs de charge.

References:

- [1]: https://perso.univ-rennes1.fr/jean-luc.audic/Cour_polym.
- [2] :S. Boukli Hacène thèse de doctorat « Modélisation et simulation des cellules solaires à base de P3HT:PCBM (effet de la mobilité et la vitesse de recombinaison en surface) » université Abou Bakr Belkaïd – Tlemcen 2014.
- [3] : F. Monestier « Amélioration de l'absorption photonique dans les cellules Photovoltaïques organiques » Thèse de Doctorat à l'Université Paul Cézanne Aix-Marseille III, France 2008.
- [4] : A. Leliège, Synthèse et caractérisation de molécules conjuguées pour le photovoltaïque organique, thèse de doctorat université d'Angers, 2012.
- [5]: P. Peumans, A. Yakimov, S.R. Forrest. Small molecular weight organic thin film photodetectors and solar cells. *Journal of Applied Physics*, 93 (2003), 6393.
- [6]: B. P. Rand [et al.]. Solar cells utilizing small molecular weight organic semiconductors. *Progress in photovoltaics : research and applications* 2007;15:659-676.
- [7]: L. Bailly, Cellules photovoltaïques organiques souples a grande surface, thèse de doctorat université bordeaux I 2010.
- [8]: J. Frenkel, *Physical Review* 38, 309 (1931).
- [9]: G. H. Wannier, *Physical Review* 52, 191 (1937).
- [10]: Y. Zhou [et al.]. On the doping of zinc phthalocyanine with 2,2-difluoro-1,3,2 dioxaborines derived from halo-substituted quinizarines. *Mater. Chem. and Phys* 112, 2008 pp. 577-579.
- [11]: A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Synth. Met.*, 69 (1995), 85
- [12]: R. S. Kholman, J. Joo, Y. Z. Wang, J. P. Pouget, H. Kaneto, T. Ishiguro, A. J. Epstein, *Phys. Rev. Lett.*, 74 (1995), 773.
- [13] : A. M'hammedi Bouzina, Etude et caractérisation d'un contact Polyaniline/Aluminium, thèse de Magister, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, 2011.
- [14] J.-L. Ciprelli, C. Clarisse, D. Delabouglise, *Synth. Met.*, 217-222, (1995).
- [15] N. Embale, Thèse de Doctorat de 3ème cycle, "Poly(N-alkyl 3,6 carbazolène): Electrosynthèse, caractérisation et propriétés à l'état neutre et à l'état dopé », Université Paris-Nord (1992).
- [16] C. Le Hue, C. Moreau, A. Moliton, B. Guille et G. Froyer, *Synth. Met.*, Vol55-57(1993) ,4906-4911.
- [17]: F. Monestier, J.-J. Simon, P. Torchio, L. Escoubas, F. Flory, S. Bailly, R. de Bettignies, S. Guillerez, and C. Defranoux. "Modeling the short-circuit current density of polymer solar cells based on P3HT: PCBM blend". *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(5), pp 405–410, 2007.
- [18]: L. A. A. Pettersson, L. S. Roman, and O. Inganäs. "Modeling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films". *Journal of Applied Physics*, 86(1), p487, 1999.
- [19]: Tom MUNTERS. «Physico-chemical, electrical and optical properties of regiorandom and regioregular MDMO-PPV », thèse de doctorat université de limburg, 2004.
- [20]: Gagnon, David R., "Chemical, structural, and electrical characterization of poly (p-phenylene vinylene)"/ (1986). *Doctoral Dissertations 1896 - February 2014*. 708.
- [21] : A. Rassat, "Symmetry in spheroidal alkanes, fullerenes, tubules and other column-like aggregates". *Crystallography of Supramolecular Compounds*, 181-201. Kluwer Academic Publishers, 1996.
- [22] : W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostropoulos, D. R. Huffman, *Nature* 347, 354-358, 1990.

- [23]: H. Keypour, M. Noroozi & A. Rashidi, (2013). "An improved method for the purification of fullerene from fullerene soot with activated carbon, celite, and silica gel stationary phases". *Journal of Nanostructure in Chemistry*. 3. 10.1186/2193-8865-3-45.
- [24]: Serge DELLA-NEGRA, UMRS CNRS 6424, Université Paris 11, Institut de physique nucléaire.
- [25]: D. Hatem, F. Nemmar, M.S. Belkaid « Cellules solaires organiques : choix des matériaux, structures des dispositifs, amélioration du rendement et de la stabilité ». (UMMTO). *Revue des Energies Renouvelables*, Vol12, pp 77-86 (2009).
- [26]: P. Granero, V. S. Balderrama, J. Ferre-Borrull, J. Pallares, and L. F. Marsal. "Twodimensional finite-element modeling of periodical interdigitated full organic solar cells". *Journal of Applied Physics*, 113(4), p 043107, 2013.
- [27]: B. P. Rand, D. P. Burk, S. R. Forrest. Offset energies at organic semiconductor heterojunctions and their influence on the open-circuit voltage of thin-film solar cells. *Physical Review B* 75, 115327, 2007.
- [28]: F. Ortmann, F. Bechsted, K. Hannewald, Theory of charge transport in organic crystals: Beyond Holstein's small-polaron model. *Phys. Rev. B* 79, 235206 (2009).
- [29] : Loïc Bailly « Cellules photovoltaïques organiques souples a grande surface » thèse de doctorat université bordeaux I, 2010.
- [30]: M. Hiramoto, H. Fujiwara, M. Yokoyama, *J Appl Phys*, 1992, 72, 3781-3787.
- [31]: G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science*, 1995, 270, 1789-1791. (b) Halls, J. J. M.; Walsh, C. A.; Greenham, N. C.; Marseglia, E. A.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B., *Nature* 1995, 376, 498-500.
- [32]: G. Yu, A.J. Heeger, *journal of Applied Physics*, 78, 4510, 1995.
- [33]: J. J. M. Halls, C.A. Walsh et al, *nature*, 376, 498, 1995.
- [34]: C. Yi, X. Hu, X. Gong, "Interfacial engineering for high performance organic photovoltaic", *Materials Today*, 19, 3, 2016.
- [35]: A. J. Moulé, J. B. Bonekamp, and K. Meerholz, "The effect of active layer thickness and composition on the performance of bulk-heterojunction solar cells," *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 9, pp. 094503-1–094503-7, Nov. 2006.
- [36]: Y. Gao, R.C.I. MacKenzie, Y. Liu, "Engineering Ultra Long Charge Carrier Lifetimes in Organic Electronic Devices at Room Temperature", *Advanced Materials Interfaces*, Vol. 2, 4, 2015.
- [37]: K. Kawano, N. Ito, T. Nishimori et J. Sakai, *Applied Physics Letters* 2006, 88, 073514.
- [38]: G. Dennler, H.J. Prall, R. Koeppe, M. Egginger, R. Autengruber et N.S. Sariciftci, *Applied Physics Letters* 2006, 89, 073502.
- [39]: Heliatek, "13,2% efficiency - triple junction," www.heliatek.com, 2014.
- [40]: C.-C. Chen *et al.*, "An Efficient Triple-Junction Polymer Solar Cell Having a Power Conversion Efficiency Exceeding 11%," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 32, pp. 5670–5677, Aug. 2014.

Chapitre III :
Fabrication et modélisation des
cellules solaires photovoltaïques
organiques de type hétérojonction en
volume

Chapitre III :

Fabrication et modélisation des cellules solaires organiques de type hétérojonction en volume

III.1 Introduction

La modélisation physique des cellules solaires organiques se présente sous deux modèles : le modèle électrique et le modèle optique ; notre étude va se porter essentiellement sur le modèle électrique. Les principes sur lesquels le logiciel de simulation que nous avons utilisé pour nos travaux de simulation est basé sur les lois physiques universelles c'est à dire un champ électrique est causé par une charge électrique (l'équation de Poisson, les lois de conservation et les lois de continuité) c'est ce qu'on appelle les «équations semi-conductrices». Dans ce chapitre, nous présenterons les techniques de fabrication des cellules solaires organiques à hétérojonctions en volume. Nous introduirons aussi les quelques stratégies développées afin d'améliorer le rendement de ces cellules solaires organiques, puis nous passerons à la modélisation du dispositif (cellule solaire organique à base de l'OC1C10-PPV : PCBM). En outre ; par ce modèle, nous voulons comprendre les processus physiques internes qui se produisent dans les cellules et comprendre les causes des problèmes ; si possible, fournir des lignes directrices pour améliorer l'efficacité des cellules solaires.

III.2 Réalisation des cellules solaires photovoltaïques organiques

La structure fondamentale d'une cellule photovoltaïque à base de réseaux interpénétrés est présentée sur la figure ci-dessous. Elle est constituée d'une couche de composite, formée par un donneur et un accepteur, prise en sandwich entre l'anode (ITO) et la cathode (Al).

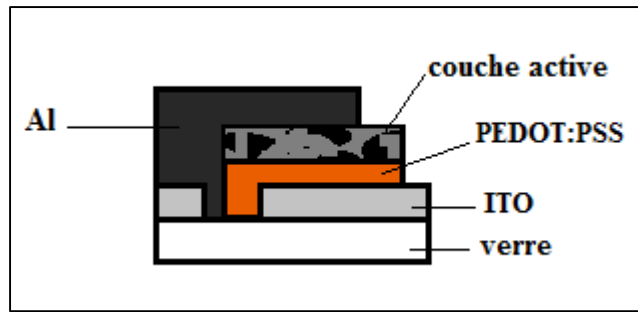


Figure III. 1 : Structure d'une cellule photovoltaïque à base d'un réseau interpénétré.

Les différentes étapes de réalisation des cellules à structure conventionnelle sont présentées comme suit :

III.2.1 Préparation des substrats :

Gravure de l'ITO :

L'oxyde d'étain et d'indium est le plus utilisé car c'est l'un des meilleurs oxydes transparents conducteurs. L'ITO présente un travail de sortie relativement grand (4,7 eV). Des plaques de verre de 1,1mm d'épaisseur recouvertes d'ITO d'une épaisseur de 150 nm, d'une résistance de $12\Omega/\square$ avec une transmittance d'environ 89 % à 550 nm sont pré - découpées en substrats carrés de 12 mm de côté. La couche d'ITO est gravée afin de réaliser une cellule de géométrie finale. Actuellement de nombreuses géométries avec une surface active circulaire ou rectangulaire sont réalisées en laboratoires, ces dernières présentent une grande incidence sur les caractérisations photovoltaïques des dispositifs [1]. A cette géométrie on ajoute une bande d'ITO du côté du substrat où l'on effectue la prise de contact sous pointe de la cathode. Cette bande d'ITO sert de couche d'accrochage à la métallisation de la cathode qui n'offre que peu d'adhérence sur les substrats de verre. Il est donc nécessaire pour cela de graver l'ITO (présent au départ sur toute la surface du substrat). Ceci sera effectué en suivant les étapes citées dans ce qui suit :

- protection de la surface non concernée par la gravure, par un ruban adhésif ;
- trempage des échantillons dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl) diluée 37 %, à 70°C pendant un temps de trois minutes. Des tests préalables doivent être effectués sur la résistance du ruban adhésif à l'acide ;
- vérification avec un ohmmètre de l'isolation des bandes d'ITO et rinçage des échantillons à l'eau courante ;
- retrait du ruban adhésif et suppression des traces de colle avec un papier absorbant trempé dans de l'acétone en frottant la surface de l'ITO délicatement.

Le schéma de gravure d'une plaque d'ITO est présenté sur la figure ci-dessous. La gravure des plaques d'ITO permet d'isoler des bandes afin d'augmenter le nombre de cellules et d'éviter les courts-circuits anode-cathode lors du dépôt de l'électrode d'aluminium.

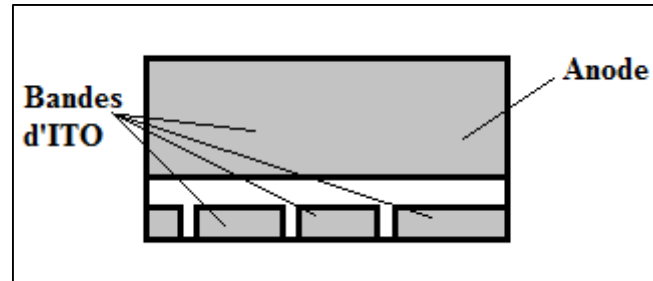


Figure III. 2 : Gravure et nettoyage de l'ITO [1].

Lavage des substrats

Les substrats de verre utilisés ont une surface de 12 mm × 12 mm. Le nettoyage s'effectue de la même façon quelle que soit la méthode utilisée. Les substrats de verre sont tout d'abord plongés successivement dans des bains d'acétone, d'éthanol et d'isopropanol, eux-mêmes placés dans un bac à ultrason, pendant quinze minutes. Ils sont ensuite séchés par pistolet à azote comprimé puis placés quinze minutes dans un bac à traitement UV-Ozone afin d'éliminer les dernières traces de contaminants organiques, et de rendre la surface du verre hydrophile [2].

III.2.2 Dépôt de la couche PEDOT-PSS :

Le dépôt de la couche de PEDOT : PSS s'effectue à partir d'une solution aqueuse des deux polymères poly(3,4-éthylènedioxythiophène) dopés par du poly(styrène sulfonate) de sodium. Le dépôt est réalisé par spin coating (tournette) avec filtration au préalable de la solution grâce à un filtre de 0.2 µm. En utilisant les paramètres suivants : accélération de 3s, vitesse de 4000 tr/min et durée de rotation de 60s. Les résistances de contact du PEDOT- PSS déposé sur substrat de verre et sur substrat verre/ITO sont mesurées par la méthode des quatre pointes. On trouve typiquement $1.5 \times 10^5 \Omega/\square$ pour le PEDOT-PSS contre $20 \Omega/\square$ pour l'ITO [3].

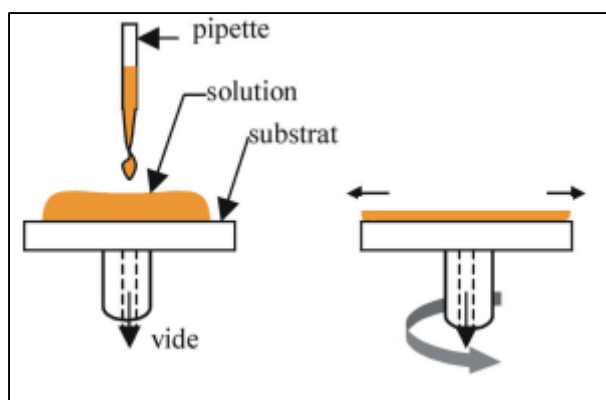


Figure III. 3 : Dépôt par spin coating (tournette) de la couche PEDOT-PSS [3].

Un film homogène qui couvre presque entièrement la surface sans bulles d'air de l'ordre de 30 nm d'épaisseur est déposé rapidement sur la plaque d'ITO après l'étape de gravure. Les épaisseurs de PEDOT-PSS sont choisies à l'aide du réglage des paramètres de tournette précédents (accélération, vitesse et temps de rotation) fournis par le fabricant et réajustés aux conditions expérimentales du laboratoire. Les échantillons recouverts de PEDOT-PSS sont recuits sur une plaque chauffante régulée en température dans la boîte à gants pendant 1 heure à 120°C. Ce recuit est nécessaire pour faire disparaître l'eau résiduelle du PEDOT [4].

III.2.3 Dépôt de la couche active

Le donneur (OC1C10-PPV) et l'accepteur (PCBM) d'électrons se présentent sous forme de poudres solubles dans certains solvants organiques. Une balance de précision permet de peser séparément ces poudres. Les solvants utilisés sont l'ortho-dichlorobenzène, le chlorobenzène ou le chloroforme.

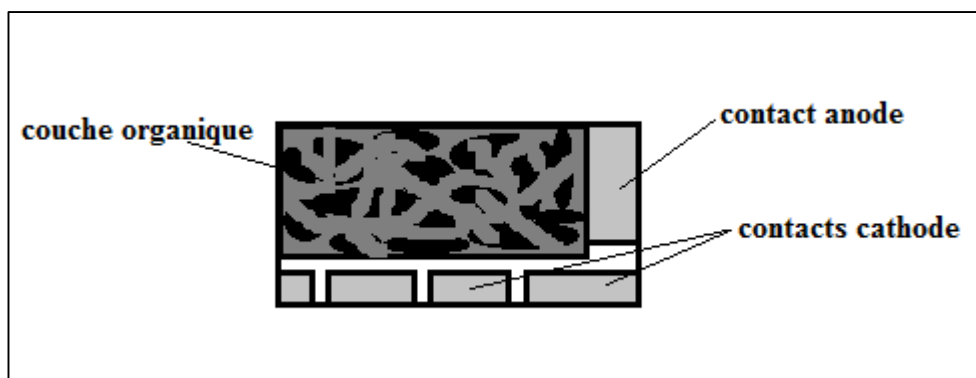


Figure III. 4 : Dépôt de la couche active [4-5].

Le dépôt des solutions est réalisé à la tournette (spin coating) en deux étapes [5] :

- la première étape consiste à déposer le matériau organique en solution sur un substrat bien nettoyé à l'aide d'une pipette et 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 répartir "uniformément" sur toute la surface du substrat grâce à la force centrifuge. Il est nécessaire de vérifier avant le dépôt la dissolution totale 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 étape 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 150°C pendant quelques minutes. L'épaisseur de la couche déposée à la tournette dépend principalement de l'accélération.

Avant que la couche ne soit complètement sèche, le substrat est placé dans une boîte de pétri fermée afin qu'un séchage lent ait lieu pendant 1 à 2 heures. Cela a pour effet d'obtenir une nano-organisation entre les domaines de donneurs et d'accepteurs.

III.2.4 Dépôt de la cathode

Pour compléter la structure, nous considérons une électrode d'aluminium comme cathode car son travail de sortie est inférieur à celui de l'ITO. Ce métal est déposé sur le film organique par évaporation sous un vide de 10^{-7} mbar son épaisseur et sa vitesse de dépôt sont 100 nm, 1 nm/s à travers un masque présenté dans la figure suivante [6].

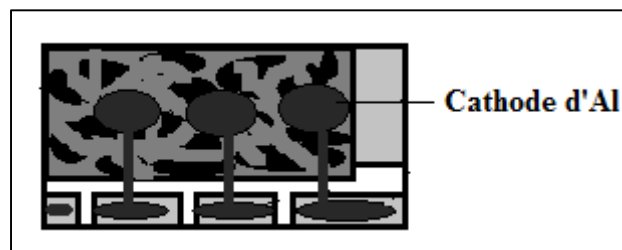


Figure III. 5 : Dépôt de la cathode (Al) [6].

Après évaporation, le dépôt va se condenser sur toutes les surfaces du bâti et en particulier sur le substrat et sur une balance de quartz. Cette balance permet de contrôler l'épaisseur de la

couche à déposer et la vitesse de dépôt. L'épaisseur de la cathode est comprise entre 70 nm et 100 nm.

III.3 Étude de la structure de la cellule solaire organique hétérojonction en volume

III.3.1 choix du matériau

Le choix de la couche active est décisif dans les cellules solaire organiques, plusieurs propriétés des polymères, en plus de leur facilité de mise en œuvre, sont obligatoires pour l'obtention de bons rendements : faible gap, bon transport de charges, bonne convenance des différents couples donneur-accepteur. Les niveaux d'énergies de chacun d'entre eux doivent être adaptés pour avoir un bon transfert d'électrons d'un matériau à l'autre. Ces paramètres dirigent les valeurs de VOC, JSC et FF. Des mélanges polymère/petite molécule sont très étudiés et conduisent aujourd'hui à de meilleurs rendements de conversion.

Parmi les polymères ayant une bonne mobilité de porteurs de charge, le poly (2-methoxy-5-(3', 7'-dimethyloctyloxy)-p-phenylene vinylene) (OC1C10-PPV) ; il fait parti de la classe des matériaux thermoplastiques et sa formule moléculaire est (C₁₉H₂₈O₂)_n. C'est un produit sous forme de solide rouge ou orange [7], sa température de transition vitreuse est comprise entre 48 et 50°C. La stabilité de ce polymère dépend de la température ; en effet à partir de 315°C il commence à perdre de son poids initial. Au-delà de 330-450°C la dégradation de la chaîne latérale de ce dernier commence à être observée [8]. L'OC1C10-PPV est soluble dans le THF, le toluène, le xylène et chlorobenzène ; avec ce solvant on obtient de meilleurs résultats pour les cellules photovoltaïques et les transistors à effet de champ [8, 9, 10]. Il présente une photoluminescence et électroluminescence dans la région du spectre orange-rouge avec L_{max} à environ 600 nm et une bande interdite d'environ 2.2 eV [9, 11]. La production de l'OC1C10-PPV commercialisé se fait généralement par la méthode de Gilch à partir de 1,4-bis (halométhyl) -2-méthoxy-5- (3a, 7a-diméthyl-octyloxy) benzène avec tert-BuOK, ou par voie sulfinyle de 1- (chlorométhyl) -2- (3a, 7a-diméthyl-octyloxy) -5-méthoxy-4- (alkylsulfoxy-méthyl) benzène [12]. La voie sulfinyle aurait une plus grande efficacité dans les mélanges (donneur/accepteur d'électrons) destinés pour les cellules photovoltaïques [13], mais le polymère produit par la méthode de Gilch présente moins de défauts [14].

III.4 modélisation des cellules solaires organiques

III.4.1 Modèles électriques

Pour modéliser le phénomène de transport régissant les cellules solaires organiques, il est essentiel de choisir des modèles physiques adaptés. Pour cela, le logiciel GPVDM utilise différents modèles physiques permettant de comprendre les processus physiques internes qui se produisent dans les cellules et de définir les relations entre les propriétés des matériaux et les caractéristiques électriques de la cellule.

Un modèle physique est un ensemble d'équations permettant de décrire l'état d'un matériau ou d'un assemblage de matériaux. Dans le cas d'un semi-conducteur, l'état de la structure est caractérisé par plusieurs paramètres tels que la concentration des porteurs, leur vitesse, leur énergie etc. en tout point du volume sans oublier la durée de vie porteur de charge. La première étape pour effectuer une simulation est de choisir certains modèles par rapport à d'autres qui pourtant décrivent les mêmes phénomènes physiques. L'autre étape sera de choisir les modèles en concordance avec les mécanismes physiques mis en jeu pour les conditions d'utilisation du dispositif.

Pratiquement n'importe quel dispositif à base de semi-conducteurs est représenté par un ensemble fondamental d'équations. Ces dernières sont résolues via des logiciels spécifiques de simulation, elles sont dérivées des équations de Maxwell comme l'équation de Poisson, les équations de continuité et les équations de transport telles que :

- L'équation *de Poisson lie les variations dans le potentiel électrostatique aux densités locales de charge.*
- Les équations de continuité ou de transport décrivent le mode par lequel les densités d'électrons et des trous se comportent en fonction des processus de transport, de génération et de recombinaison.

III.4.1.1 Equation de Poisson

L'équation de Poisson est donnée par la relation suivante :

$$\text{div}(\varepsilon \nabla \psi) = -\rho \quad (\text{III.1})$$

Où ψ représente le potentiel électrostatique, ε la permittivité électrique ($\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$), ε_0 est la permittivité du vide et est ε_r la permittivité relative du matériau), ρ est la densité volumique nette de charges libres.

Le champ électrique s'exprime par :

$$\vec{E} = \overrightarrow{grad}\psi \quad (III.2)$$

III.4.1.2 Equations de continuité

Les équations de continuité décrivent la vitesse de variation en fonction du temps des concentrations des porteurs. Les causes de la variation des concentrations des trous ou des électrons sont :

- les générations dues aux causes externes de paires électron-trou (excitons) ;
- les générations-recombinaisons internes (pièges) ;
- les phénomènes de transport (par la présence des courants de conduction ou de diffusion).

Les équations de continuité s'expriment par :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \text{div}\vec{J}_n + G_n - R_n \quad (III.3)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{1}{q} \text{div}\vec{J}_p + G_p - R_p \quad (III.4)$$

G_n et G_p sont les taux de génération pour les électrons et les trous externes, R_n et R_p sont respectivement les taux de recombinaisons (internes) pour les électrons et les trous, J_n et J_p sont les densités des courants des électrons et des trous.

III.4.1.3. Equations de transport

Les théories de base des équations de la physique des semi-conducteurs (champ magnétique extérieur nul, température homogène dans toute la structure) ; les origines de l'apparition des courants électriques sont le champ électrique et le gradient des concentrations des porteurs de charge. Les courants déterminés par le champ électrique s'appellent courant du champ ou courant de drift, et les courants déterminés par le gradient de concentration des porteurs s'appellent courant de diffusion. Dans le cas hors équilibre thermodynamique, nous définissons deux quasi-niveaux de Fermi, un pour les électrons et un pour les trous, Φ_n et Φ_p qui expriment la modification de la probabilité d'occupation des états. Ainsi, les densités des courants des équations de continuité peuvent être approximées à l'aide de la théorie de transport de Boltzmann par le modèle de drift-diffusion [15]. Le transport des charges se fait sous l'effet du champ électrique et de la diffusion. Ce modèle est basé sur la présence de structure de bande et des états délocalisés dans les matériaux organiques. Le déplacement des électrons et des trous est décrit par les équations de continuité, des courants de conduction et de diffusion qui sont

couplées avec l'équation de Poisson [14]. Dans ce modèle, les densités de courants sont exprimées par :

$$\vec{J}_n = qn\mu_n E + qD_n \nabla n \quad (\text{III.5})$$

$$\vec{J}_p = qp\mu_p E - qD_p \nabla p \quad (\text{III.6})$$

Avec q est la charge électrique, μ_n et μ_p sont les mobilités des électrons et des trous, D_n et D_p sont les coefficients d'Einstein qui ont pour expression :

$$D_n = \left(\frac{kT}{q}\right)\mu_n \quad (\text{III.7})$$

$$D_p = \left(\frac{kT}{q}\right)\mu_p \quad (\text{III.8})$$

III.4.2 Mécanismes de recombinaison

Recombinaison SRH (Shockley-Read-Hall)

Le processus de recombinaison fut pour la première fois explicité par Shockley, Read et Hall [16]. Ce processus fait appel à des niveaux d'énergie voisins du milieu du gap : niveaux appelés pièges, dus à certains défauts cristallins ou même à la présence de certaines impuretés dans le cristal qui facilitent la recombinaison des porteurs par un mécanisme en deux étapes. Un électron de la BC va premièrement se relaxer sur un niveau énergétique intermédiaire lié à un défaut. Une seconde relaxation lui permettra de se recombiner avec un trou de la BV. L'efficacité de ce processus dépend de la densité des niveaux profonds et de la qualité du matériau utilisé ainsi que de sa technologie d'élaboration. La recombinaison Schokley-Read-Hall est modélisée par :

$$R_T = \frac{np - n_i^2}{\tau_{p0} \left[n + n_i \exp\left(\frac{E_t - E_i}{kT}\right) \right] + \tau_{n0} \left[p + n_i \exp\left(\frac{E_i - E_t}{kT}\right) \right]} \quad (\text{III.9})$$

Où E_T est la position énergétique des états de piège, E_i est le niveau de Fermi dans le semi-conducteur intrinsèque, τ_{p0} et τ_{n0} sont respectivement la durée de vie pour les électrons et les trous, n_i est la concentration intrinsèque, k est la constante de Boltzmann et T la température en Kelvin.

Recombinaison de Langevin

Un des modèles les plus utilisés pour l'étude la recombinaison dans les semi-conducteurs organiques est le modèle biomoléculaire de la recombinaison de Langevin. Dans ce modèle, le coefficient de recombinaison de Langevin est donné par :

$$r_L(x, y, t) = a. \text{ langevin} \frac{q[\mu_n(E) + \mu_p(E)]}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (\text{III.10})$$

Où E est le champ électrique alors que le taux de recombinaison de Langevin est donné par :

$$R_{L,n,p} = r_L(x, y, t)(n_p - n_i^2) \quad (\text{III.11})$$

III.4.3 Modèle optique

A partir des équations de continuité (III.3) et (III.4) qui sont induites par des facteurs externes qui est la lumière dans notre cas, cela conduit à une génération optique. Sous l'effet de la lumière, des porteurs de charge sont générés dans le semi-conducteur par des transitions d'une bande à l'autre dans le cas des semi-conducteurs intrinsèques, ou par des transitions qui impliquent des états dans le gap pour le cas des semi-conducteurs extrinsèques. Le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque sous lumière consiste à appliquer une source incidente constante et uniforme de lumière de puissance P qui permettra de fournir un nombre de photons par unité de temps. A l'instant t et à l'interface de la surface du semi-conducteur, une partie de la lumière incidente est transmise, une autre réfléchiée et une autre absorbée à la surface.

III.5 Facteurs limitant le rendement dans les dispositifs photovoltaïques organiques

III.5.1. Vieillessement

Malgré les nombreux avantages que présentent les cellules photovoltaïques organiques par rapport aux cellules photovoltaïques à base de silicium (faible coût, matières illimitées, flexibilité, facilité de mise en œuvre, technologie basse température, grandes surfaces, etc.), elles présentent aussi un inconvénient : la durée de vie de ces composants est courte, à cause de la faible stabilité des matériaux organiques causée par l'humidité et l'oxygène. Les études sur la stabilité des cellules photovoltaïques organiques se sont fortement insistées sur l'optimisation des couches d'encapsulation. Mais, la plupart des technologies d'encapsulation à faible coût

offrent seulement une protection limitée contre l'attaque de l'eau et de l'oxygène. La durée de vie des cellules solaires est donnée par le temps que prend le dispositif sous illumination continue pour que la valeur de rendement atteigne la moitié de sa valeur initiale. La dégradation des cellules solaires est due à plusieurs mécanismes [14] :

- Vieillessement interne des matériaux : dans ce cas c'est le matériau qui vieillit sans exposition à l'eau et à l'oxygène, mais sous éclairage.
- Vieillessement externe des matériaux : l'oxygène O₂ et l'eau H₂O peuvent réagir avec les matériaux organiques et les métaux des électrodes. Le principal mécanisme de vieillissement est la photo-oxydation.
- Vieillessement de la cellule : ce vieillissement est dû à la dégradation des interfaces suite à la mise en contact de matériaux différents comme par exemple la couche active/électrode avec pour conséquence la diffusion d'impuretés de part et d'autre de l'interface. Ces dégradations sont accélérées en présence de l'eau, de l'oxygène et sous illumination. Une autre cause du vieillissement est due aussi au fonctionnement du dispositif et à la dissipation thermique due à l'exposition au soleil et au passage du courant dans la cellule photovoltaïque.

III.5.2 Dégradations interne des cellules solaires organiques

La dégradation de la couche active des cellules solaires organiques est principalement causée par les réactions entre les couches organiques (couche active, PEDOT : PSS) et les électrodes (cathode en aluminium, l'anode en ITO) en l'absence d'oxygène et d'eau.

Côté cathode

Une cathode en Aluminium peut réagir énergiquement avec les molécules de fullerène et les polymères conjugués de l'OPV, allant jusqu'à créer avec ces molécules, des liaisons de covalence. R. Lazzaroni et al [18] ont travaillé sur les réactions entre l'aluminium et le poly(p-phenylenevinylene) PPV et ses dérivés, et les étapes initiales de formation de l'interface métal/polymère conjugué, dans le cas des OLEDs. L'aluminium réagit et forme des liaisons covalentes avec les ponts vinyliène dans le PPV. Dans tous les cas, l'aluminium induit des modifications importantes sur les chaînes du polymère. Cela se traduit par un transfert d'électrons des atomes d'aluminium vers ces dernières ainsi il devient plus réactif à l'oxygène ou à l'eau.

Côté anode

L'anode est fabriquée à base d'oxydes métalliques transparents, les plus utilisés sont l'oxyde d'indium et d'étain (ITO) et l'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO). Malheureusement, la surface des films à base d'oxyde conducteur transparent est polaire et hydrophile, ce qui n'est pas favorable à une bonne mouillabilité et donc à une bonne adhésion de la couche active organique lorsqu'elle est directement déposée sur l'oxyde conducteur transparent [19]. De ce fait, la faible adhésion entre les deux couches entraîne une délamination et une résistance série élevée. Une solution pour améliorer l'adhésion entre ces deux couches, et donc la stabilité de l'interface couche active/anode, est de modifier la surface de l'oxyde conducteur transparent soit par un traitement plasma soit par l'accrochage covalent de groupements polaires à la surface [20], ou encore en utilisant une couche tampon. Les couches tampons les plus communément utilisées entre l'anode et la couche active d'une cellule photovoltaïque organique sont le PEDOT-PSS (poly éthylène dioxythiophène dopé avec du polystyrène sulfonate) [21], ou des oxydes de métaux de transition comme V_2O_5 ou MoO_3 [22]. Cependant, le PEDOT-PSS peut être l'origine de la dégradation des cellules photovoltaïques organiques, principalement du fait de sa nature hygroscopique [23]. Premièrement, l'absorption d'eau par le PEDOT-PSS peut mener à la formation d'espaces isolants distribués de manière inhomogène à l'interface PEDOT-PSS/couche active, qui résultent probablement de la réaction des espèces acides PSS avec l'eau. Ceci provoque une diminution de la zone couche active/électrode et donc une diminution proportionnelle du photocourant et du facteur de forme [24].

On a donc, la dégradation de l'interface entre l'ITO et le PEDOT-PSS, c'est-à-dire la dégradation de l'anode va directement affecter les performances de la CSO.

III.5.3 Dégradations des cellules en présence d'eau et d'oxygène

L'exposition à l'air et à l'humidité a une conséquence néfaste sur la stabilité des cellules organiques, car l'air et l'humidité peuvent dégrader les matériaux organiques et les métaux des électrodes. L'oxygène et l'eau diffusent principalement à travers les électrodes.

Côté cathode

Une étude antérieure sur la dégradation [25] a montré qu'un dispositif photovoltaïque organique exposé à une atmosphère avec une teneur calibrée en isotopes $^{18}O_2$ et H_2O^{18} , avec ou sans illumination, conduit à la dégradation de ce dispositif. On peut conclure que l'oxygène atmosphérique diffuse à travers la cathode en aluminium, menant à une augmentation de la

quantité de l'oxygène dans la couche active près de l'interface. Par la suite, cette électrode se dissout de façon progressive dans la couche active et se diffuse dedans. Cela a été confirmé par des études plus récentes sur une cellule à base de P3HT : PCBM utilisant un marquage isotopique à la fois $^{18}\text{O}_2$ et H_2O^{18} [26]. Une des explications de la dégradation réside dans le fait que les chaînes latérales de solubilisation, ajoutées au squelette du polymère conjugué pour assurer la solubilité au cours du traitement, donnent lieu à une couche active molle dans laquelle les matériaux peuvent diffuser.

Une hypothèse consisterait à penser que si le matériau polymère pouvait être rendu plus dur en augmentant la température de transition vitreuse, le dispositif serait plus stable. Cela impose de sévères exigences au matériau polymère actif, car il doit être possible de l'intégrer à la structure du dispositif. La méthode actuellement utilisée consiste à substituer des chaînes latérales solubilisantes sur le squelette du polymère. Il a été également mis en évidence que l'aluminium ayant diffusé dans la couche active réagit avec les molécules d'oxygène. Cela implique donc deux mécanismes de dégradation simultanés : la photo-oxydation (l'oxygène réagit avec la couche active) et la photo-réduction, dans ce cas l'aluminium diffuse dans la couche active et réagit avec l'oxygène [27]. Ces études montrent également que l'oxygène et la vapeur d'eau diffusent entre les joints de grains de l'électrode d'aluminium dans la couche active, mais de manière différente ; alors que pour l'oxygène la contamination reste confinée à proximité des microporosités à l'interface cathode/couche active, l'eau diffuse dans la totalité du dispositif [28] ; cette diffusion dégrade toutes les interfaces à l'obscurité ou sous éclairage.

Côté anode

K. Kawano et al. [29] ont travaillé sur la durée de vie des cellules photovoltaïques ITO/PEDOT:PSS/MDMO-PPV:PCBM/Al avec ou sans PEDOT:PSS, sans encapsulation, sous atmosphère contrôlée (0% O_2 et plus de 40% d'humidité) et à l'obscurité. Ils ont constaté que l'exposition à l'air d'une cellule solaire organique, quelle que soit l'illumination, mène à une dégradation du rendement de cette cellule. Les études sur les cellules contenant la couche PEDOT-PSS indiquent que la dégradation est associée à l'absorption d'eau par cette dernière car le PEDOT:PSS a une forte capacité d'absorption de la vapeur d'eau de l'environnement et le PSS diffuse très facilement dans les autres couches organiques.

Les mesures de mobilité sur la couche de PEDOT:PSS ont montré que l'eau augmente la résistance série sans affecter la mobilité des charges dans la couche active. On a donc une dégradation non homogène de la couche PEDOT:PSS, cela peut conduire à la formation de

zones isolantes ayant pour résultat la diminution de la collecte des trous et donc de l'efficacité du dispositif. Ainsi, l'insertion de couches tampon au niveau de l'anode comme le PEDOT:PSS améliore les performances des cellules organiques, et cela au détriment de leur stabilité. Une des causes de la dégradation des polymères est également la diffusion d'oxygène provenant de l'anode (ITO). Ce problème peut être résolu par l'intercalation de la couche barrière PEDOT:PSS entre l'ITO et les polymères, mais cette interface ITO/PEDOT:PSS n'est pas stable car l'ITO est très sensible au caractère acide du PSS.

III.5.4 Dégradation des cellules sous illumination

La méthode la plus efficace pour observer le vieillissement des dispositifs dans leur globalité est le suivi de l'évolution des caractéristiques I(V) au cours du temps des cellules solaires sous illumination.

Suivant ce principe, les membres de l'équipe de T.S. Jones [30] ont réalisé des cellules organiques bicouche à base de petites molécules (ITO/Pentacène /C60/BCP/Al). Ils ont étudié la durée de vie de ces cellules à l'air libre et sous vide dans diverses conditions de mesure, et ils ont montré la présence de deux mécanismes distincts ; une photo-oxydation entraînant une perte rapide de photocourant, et un mauvais contact de l'électrode entraînant l'apparition d'un effet Kink dans les courbes J-V. L'analyse sous vide avec lumière UV-filtrée a conduit à des performances stables sous éclairage constant.

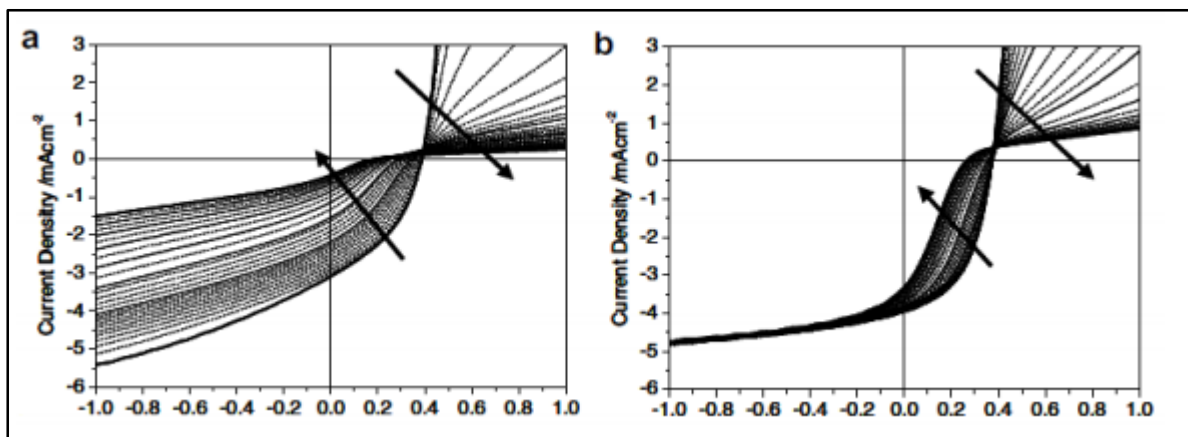


Figure III. 8 : Variation J(V) pour cellule hétérojonction (ITO/ Pn (43nm)/ C60 (40nm)/ BCP(10nm)/ Al) (a) à l'air (b) sous vide [30].

Dans des études antérieures et dans le cas de cellules à base de CuPc-C60, la même expérience montre que la variation de J(V) en fonction du temps à l'air libre et sous vide n'est sensible qu'à l'oxygène avec un effet de dégradation de la couche active, mais que l'illumination ne

conduit pas à une diminution du rendement [31]. Ces deux études montrent l'importance du choix des matériaux constituant la couche active de la cellule, le CuPc se montrant beaucoup plus stable que le pentacène.

III.4.5 Dégradation des cellules par la température

La température est un paramètre important dans le fonctionnement des CSO car les propriétés électriques d'un semi-conducteur sont affectées par la température. La température peut se révéler être un facteur précipitant la dégradation des cellules solaires organiques. Les cellules solaires organiques présentent des durées de vie de quelques heures seulement quand elles sont exposées à l'air. Quand le processus d'affaiblissement des paramètres photovoltaïques qui est de nature chimique suit le modèle Arrhenius, ce modèle peut être appliqué pour prédire l'augmentation du taux de dégradation résultant d'une augmentation de la température [32]. Ce taux de dégradation se calcule par :

$$K_{deg} = Ae^{\frac{-E_a}{kT}} \quad (III.12)$$

Avec, T la température en Kelvin, E_a l'énergie d'activation et A la constante de réaction, k constante de Boltzmann.

Deux mécanismes de dégradation liés à la température s'imposent : si la température est faible, c'est la dégradation par la lumière UV qui domine ; si la température est élevée, c'est le processus de diffusion qui domine.

Lorsque la loi d'Arrhenius est utilisée, les tests accélérés sont réalisés à deux différentes températures que nous notons T_1 et T_2 afin de déterminer E_a et A . Ainsi, le facteur d'accélération AF_T pour une dégradation thermique entre les températures T_1 et T_2 est donné par la relation suivante :

$$AF_T = \frac{K_{deg1}}{K_{deg2}} = e^{\frac{E_a}{K}(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1})} \quad (III.13)$$

Si un module se dégrade et change de couleur, dû à la dégradation avec une perte des propriétés mécaniques, les deux processus de dégradation présenteront deux taux de dégradation à temps distincts.

L'énergie d'activation E_a dépend fortement de la température globale en présence ou même en l'absence de lumière, elle est constante quelle que soit la température. Par ailleurs seules les énergies d'activation pour le vieillissement accéléré de quelques matériaux sont connues, ainsi cette énergie elle généralement estimée à partir de celles connues pour les matériaux similaires, ou déterminée à partir d'expérimentation.

III.6 Techniques pour amélioration de la durée de vie des cellules solaires organiques

III.6.1 Encapsulation

Pour une commercialisation des cellules solaires organiques, des améliorations concernant l'efficacité et la durée de vie doivent encore être réalisées, pour cela on doit :

- Trouver la bonne composition des matériaux organiques qui peuvent réagir avec le maximum des couleurs du spectre solaire et qui peuvent être déposés par des techniques peu coûteuses.
- Trouver les électrodes adéquates, particulièrement les transparents qui peuvent laisser passer le maximum des couleurs du spectre solaire et qui peuvent être déposés par des techniques peu coûteuses.
- Trouver les meilleurs matériaux d'encapsulation qui permettront d'empêcher l'infiltration de l'oxygène sans influencer le passage de la lumière.

L'encapsulation des dispositifs organiques suscite l'intérêt de beaucoup de chercheurs, cela a mené des solutions efficaces pour la réalisation d'écrans OLEDs mais ne sont pas forcément applicables aux cellules solaires organiques.

Les couches barrières employées pour les OLEDs sont coûteuses, ce qui n'est pas envisageable dans le cas des cellules solaires qui doivent rester un produit bas coût, et aussi les surfaces envisagées pour les panneaux solaires sont beaucoup plus importantes que celles des produits à base d'OLEDs [33]. Généralement il faut déterminer au début la fonction de la cellule à encapsuler. Si cette cellule est réalisée sur un substrat rigide tel que le verre, il suffira d'utiliser une protection en verre, collée sur la cellule à l'aide d'une résine époxy et qui constitue la meilleure couche barrière [34].



Figure III. 9 : Une technique d'encapsulation efficace mais laborieuse consiste à sceller dans une ampoule en verre sous vide [34].

Si le substrat est flexible, il faut le sceller à une barrière flexible soit le même matériau que le substrat, au-dessus de la cathode.

Les matériaux polymères présentent de bonnes caractéristiques pour l'encapsulation des OPV du fait de leur grande diversité (faible coût, légèreté, flexibilité, transparence, facilité de mise en œuvre...). Pourtant leurs propriétés barrières nécessitent une amélioration conséquente. En 2006 G. Dennler et al. [35] ont essayé une technique d'encapsulation des cellules photovoltaïques organiques à base de MDMO-PPV:PCBM. Cette technique consiste à sceller une barrière flexible (le même matériau que le substrat) au-dessus de la cathode à l'aide d'une résine époxy. Cette barrière souple est une multicouche organique-inorganique PEN/(SiO_x/PEN)*5, développée par Novaplasma (start-up du Canada), d'une épaisseur de 500 nm pour une transmission dans le visible d'environ 85 %.

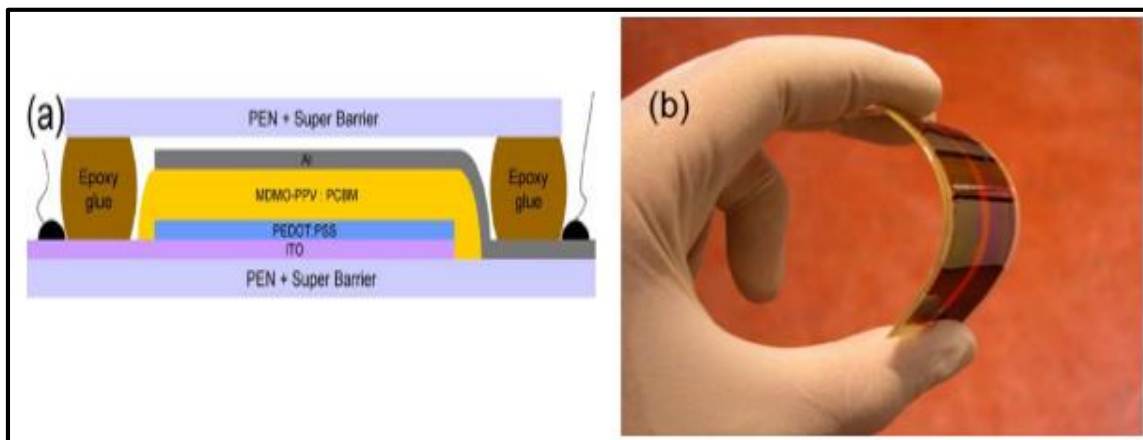


Figure III. 10 : a) Coupe transversale de la cellule étudiée, (b) Image de la flexibilité de cellule [32].

III.6.2 Couche tampon entre la couche active et la cathode

La couche tampon est une fine couche insérée entre l'électrode et la couche organique dans différents dispositifs organiques (OLED, CSOs ...). Elle permet d'augmenter la stabilité des CSOs en empêchant la réaction chimique entre la cathode en aluminium et la couche organique et d'éviter la pénétration des atomes d'aluminium dans la couche active. Initialement ces couches ont été employées pour limiter la diffusion des excitons vers la cathode [33] ou en tant que couche dipolaire pour faciliter l'extraction des charges [37].

a) Couche tampon en Alq3

Plusieurs équipes utilisent l'Alq3 comme couche tampon insérée entre la couche de C60 et la cathode. Comme les niveaux LUMO et HOMO de l'Alq3 sont plus élevés que ceux du C60, il est possible que l'Alq3 (Tris(8-hydroxyquinolinato) aluminium) agisse comme couche de blocage des excitons.

Q. L. Song et al. [38] ont montré que le BCP se dégrade beaucoup plus rapidement que la couche tampon Alq3 en présence de l'oxygène et de l'eau. Il est important de noter dans cette comparaison entre le BCP et l'Alq3 que la durée de vie du dispositif est multipliée par un facteur 100 lorsque la couche tampon Alq3 est employée. La couche tampon d'Alq3 a été employée par P. Vivo et al. [39] avec le double objectif d'utiliser une cathode en or beaucoup moins réactive à l'air ambiant que l'aluminium et de bloquer la diffusion d'atomes de cette cathode ainsi que l'oxygène et l'eau vers les couches organiques. La durée de vie à l'air ambiant de cellules CSO à couche active CuPc/C60 a été augmentée, dans ce cas, d'un facteur 60 par rapport aux cellules sans Alq3 et avec une cathode d'aluminium (7 semaines dans le cas d'Al et 61 h pour la cathode d'Al). Le rôle d'Alq3 est de réduire le travail de sortie de l'or, ce qui facilite l'extraction des électrons par cette cathode.

b) Structure inversée (Couche tampon C60) :

Il est intéressant au niveau de la stabilité de faire des cellules de structure inversée, l'anode étant plus stable à l'air que la cathode du fait que son travail de sortie est plus élevé [40]. Il est alors nécessaire d'insérer une couche d'Alq3 (2 nm) entre la couche de C60 et l'ITO pour réduire le travail de sortie de l'ITO (qui fait office de cathode), ce qui améliore la performance de la cellule inversée. Dans ce type de cellule, l'évolution du rendement en fonction du temps montre qu'il y a d'abord augmentation d'environ 10% de ce rendement due au dopage de CuPc par l'oxygène durant les premières heures de fonctionnement, puis une diminution progressive de ce rendement [41].

L'utilisation d'un oxyde semi-conducteur inorganique comme l'oxyde de titane (TiOX) peut être une solution intéressante. Cet oxyde est en effet très stable en présence d'air ou d'humidité et présente également l'avantage d'être transparent dans la région visible du spectre. L'insertion d'une couche de TiO₂ (remplaçant la couche de PEDOT-PSS) entre la couche active et l'anode a été utilisée [42] pour réduire le risque de diffusion d'indium dans le polymère conjugué. Avec cette couche TiO₂ au-dessus de l'ITO, tous les paramètres photovoltaïques ainsi que la durée de vie de la cellule ont été améliorés.

La couche de TiOX située entre la cathode d'Al et le polymère conjugué constitue une couche interfaciale de protection dans le cas où cette couche est un isolant de faible épaisseur. L'équipe de K. Lee [42] a montré que la couche interfaciale de TiOX a deux rôles dans les dispositifs organiques :

- Amélioration de la durée de vie des dispositifs organiques (cellule photovoltaïque organique) à l'air libre, grâce la stabilité de TiOX par rapport à l'oxygène et l'eau [43].
- Amélioration des paramètres. Le spectre d'IPCE montre un rendement quantique externe plus important pour la cellule avec TiOX, cette couche devant jouer le rôle de confinement optique dans la couche active [44].

c) Couche tampon LiF :

La couche tampon la plus utilisée est une couche très fine (≈ 1 nm) de LiF [44] ; avec cette couche on obtient :

- Un abaissement du travail de sortie de l'aluminium.
- Une dissociation du LiF, avec dopage chimique de la couche organique.
- Une formation de dipôle menant à une courbure favorable du niveau du vide entre la couche organique et l'aluminium.
- Une protection de la couche organique des atomes chauds d'aluminium au cours du dépôt thermique. Néanmoins ; la faible épaisseur requise pour cette couche de LiF rend sa croissance difficilement contrôlable, au détriment de la reproductibilité des dispositifs.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons entrevu les techniques de fabrication des cellules solaires organiques à structure hétérojonctions en volume puis nous avons abordé la modélisation du dispositif. Enfin nous avons introduit les principales stratégies développées afin d'améliorer ces cellules solaires organiques.

References:

- [1] Myung-Su Kim, Myung-Gyu Kang, L.Jay. Guo, and Jinsang Kim, "Choice of electrode geometry for accurate measurement of organic photovoltaic cell performance", *Applied physics letters* 92, (2008), 133301.
- [2] Leo Peres. *Cristaux photoniques bidimensionnels pour l'absorption de la lumière dans les cellules solaires organiques*. Département d'Electroniques. Université de Bordeaux, 2014.
- [3] F. Zhang, M. Johansson, M.R. Andersson, J.C. Hummelen, and O. Inganäs, "Polymer photovoltaic cells with conducting polymer anodes", *Adv. Mater.* 14, (2002), 662-665.
- [4] Li, G. et al. « Solvent Annealing » Effect in Polymer Solar Cells Based on P3HT and Methanofullerenes. *Adv.Funct.Mater.* 17, 1636-1644 (2007).
- [5] Salima Alem-Boudjemline. « REALISATION ET CARACTERISATION DE CELLULES PHOTOVOLTAIQUES PLASTIQUES ». Matière Condensée . Université d'Angers, 2004. Français.
- [6] A.C. Arias, J.D. MacKenzie, I. McCulloch, J. Rivnay, and A. Salleo. *Chemical. Reviews*, 110, 3-24 (2010).
- [7] L.S. Roman, M.R. Andersson, T. Yohannes et O. Inganäs, *Advanced Materials* 1997, 9, 1164
- [8] B. Ellis, R. Smith, "Polymers a property database", book of CRC Press, Taylor & Francis Group, an informa business, 2009.
- [9] Lutsen, L., Adriaensens, P., Becker, H., Van Breemen, A.J., Vanderzande, D. and Gelan, J., *Macromolecules*, 1999, 32, 6517.
- [10]: Rispens, M.T., Meetsma, A., Riffberger, R., Brabec, C.J., Sariciftci, N.S. and Hummelen, J.C., *Chem. Comm.*, 2003, 2116.
- [11] Geens W, Shaheen S.E, Wessling B, Brabec C.J, Poortmans J. and Sariciftci N.S, *Organic Electronics*, 2005, 3, 105.
- [12] Hontis L, Vrindts V, Vanderzandre D and Lutsen L, *Macromolecules*, 2003, 36, 3035
- [13]: Mozer A.J, P Scharber, Neugebauer H., Sariciftci N.S, Wagner P, Lutsen L and Vanderzande D, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 5235.
- [14] Munters T, Martens T, Goris L, Vrindts V, Manca J and Brabec C.J., *Thin Solid Films*, 2005, 474, 201
- [15] Becker H, Spreitzer H, Ibrom K and Kreuder W, *Macromolecules*, 1999, 32, 4925.
- [16] R. C. I. MacKenzie, "General-purpose Photovoltaic Device Model (gpvdm) manual", 2018.
- [17] F.J. Esselink, G. Hadziioannou, *Synthetic Metals* 1995, 75, 209.
- [18] R. Lazzaroni, M. Logdlund, A Calderone, J L Brédas, P Dannetun, "Chemical and Electronic Aspects of Metal/Conjugated polymer interfaces. implications for electronic devices", *Synth. Met.* 71, 2159 (1995).
- [19] J.S. Kim, R.H. Friend, F. Cacialli, *Journal of Applied Physics* 86/5 (1999) 2774.
- [20] N.R. Armstrong, C. Carter, C. Donley, A. Simmonds, P. Lee, M. Brumbach, B.
- [21] K. Book, H. Bassler, A. Elschner, S. Kirchmeyer, *Organic Electronics* 4/4 (2003) 227.
- [22] V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, C.-W. Chu, Y. Yang, *Applied Physics Letters* 88/7 (2006) 073508.
- [23] A.M. Nardes, M. Kemerink, M.M. de Kok, E. Vinken, K. Maturova, R.A.J. Janssen, *Organic Electronics* 9/5 (2008) 727.

- [24] K. Kawano, R. Pacios, D. Poplavskyy, J. Nelson, D.D.C. Bradley, J.R. Durrant, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90/20 (2006) 3520.
- [25] K. Norrman, F.C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90 (2005) 213.
- [26] K. Norrman, J. Alstrup, M. Jørgensen, N.B. Larsen, M.Lira-Cantu, F.C. Krebs, *Proc. SPIE* 6334 (2006) 63340O.
- [27] T. Kietzke, H.H. Horhold et D. Neher, *Chem. Mater.* 2005, 17, 6532.
- [28] E. Zhou, Z. Tan, Y. Yang, L. Huo, Y. Zou, C. Yang et Y. Li, *Macromolecules* 2007, 40, 1831.
- [29] K. Kawano, R. Pacios, D. Poplavskyy, J. Nelson, D.D.C. Bradley, J.R. Durrant, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90/20 (2006) 3520.
- [30] P. Sullivan, T.S. Jones, «Pentacene/fullerene (C60) heterojunction solar cells: Device performance and degradation mechanisms », *Organic Electronics* 9 (2008) 656–660.
- [31] S. Heutz, P. Sullivan, B.M. Sanderson, S.M. Schultes, T.S. Jones, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 83 (2004) 229–245.
- [32] M. Jørgensen, K. Norrman, F. C. Krebs, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 (2008) 686–714.
- [33] Moro, Lorenza & Boesch, Damien & Zeng, Xianghui. (2015). OLED Encapsulation. 10.1201/b18485-5.
- [34] F. C. Krebs, « Encapsulation of polymer photovoltaic prototypes », *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2006 ; 90(20) : 3633-3643.
- [35] G. Dennler, C. Lungenschmied, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, M. Latrèche, G. Czeremuszkin, M.R. Wertheimer, *Thin Solid Films* 511 – 512 (2006) 349 – 353.
- [36] P. Peumans, S. R. Forrest, *App. Phys. Lett.*, 79, 126 (2001).
- [37] C. J. Brabec, S. E. Shaheen, C. Winder, N. S. Sariciftci, P. Denk, *Appl. Phys. Lett* 80 (2002) 1288.
- [38] Q.L. Song, F.Y. Li, H. Yang, H.R. Wu, X.Z. Wang, W. Zhou, J.M. Zhao, X.M. Ding, C.H. Huang, X.Y. Hou, *Chemical Physics Letters* 416 (2005) 42–46.
- [39] SAHIN Yücel; ALEM Salima; DE BETTIGNIES Rémi; NUNZI Jean-Michel; *Thin Solid Films*, 2005, vol. 476, no2, pp. 340-343.
- [40] Q.L. Song, M.L. Wang, E.G. Obbard, X.Y. Sun, X.M. Ding, X.Y. Hou, C.M. Li, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 251118.
- [41] M.L. Wang, Q.L. Song, H.R. Wu, B.F. Ding, X.D. Gao, X.Y. Sun, X.M. Ding, X.Y. Hou, *Organic Electronics* 8 (2007) 445–449.
- [42] K. Lee, J. Y. Kim, S. H. Park, S. H. Kim, S. Cho, and A. J. Heeger, *Adv. Mater.* 2007, 19, 2445–2449.
- [43] J. Y. Kim, S. H. Kim, H. Lee, K. Lee, W. Ma, X. Gong, and Alan J. Heeger, *New Architecture for High-Efficiency Polymer Photovoltaic Cells Using Solution-Based Titanium Oxide as an Optical Spacer* *Adv. Mater.* 2006, 18, 572–576.
- [44] C. J. Brabec, S. E. Shaheen, C. Winder, N. S. Sariciftci, P. Denk, *Appl. Phys. Lett* 80 (2002) 1288.

Chapitre IV : Résultats de simulations et interprétations

Chapitre IV : Résultats de simulations et interprétations

IV.1 Introduction

Dans ce travail, une cellule solaire organique BHJ (OC1C10-PPV : PCBM) est étudiée. Afin d'optimiser les paramètres de la cellule considérée dans cette étude et d'obtenir de bonnes performances, il est impératif d'étudier l'impact des différents paramètres tels que la nature et l'épaisseur des électrodes et plus particulièrement l'électrode arrière (la cathode), ainsi que la résistance série et les fluctuations de la température sur les caractéristiques électriques (la tension en circuit-ouvert V_{oc} , le courant de court-circuit I_{cc} , le facteur de forme FF et finalement le rendement η).

IV.2 Cellules solaires organiques à base d'OC1C10-PPV : PCBM

Le principe de fonctionnement de base du dispositif à hétérojonction en volume est relativement simple, reposant sur les caractéristiques de la structure à séparation de phase dans la couche active ; cette dernière est formée de molécules d'accepteurs d'électrons et de donneurs d'électrons. En tant que donneurs, on utilise généralement des polymères conjugués, oligomères ou pigments, tandis qu'on utilise le plus souvent en tant qu'accepteur des dérivés de fullerène. Ces matériaux organiques sont bien connus pour leurs propriétés optiques exceptionnelles et leur capacité à transporter des charges. L'hétérojonction en volume utilisée dans ce travail, est un mélange interpénétrant de donneur (OC1C10-PPV) et d'accepteur (PCBM). Ces phases, donneurs et accepteurs, sont mélangées à l'échelle nanométrique afin de garantir que les excitons générés par l'absorption de la lumière puissent atteindre une interface avant de se recombiner. Les excitons sont spatialement dissociés au niveau d'une interface donneur / accepteur. Ensuite, les porteurs de charges sont transportés vers les électrodes du dispositif [1].

Afin de créer un photocourant, un exciton doit être dissocié ; puis le trou et l'électron doivent être collectés au niveau des contacts électriques appropriés, les matériaux des électrodes doivent être soigneusement sélectionnés par exemple l'anode doit être choisie avec un niveau d'énergie bien supérieur à la bande de valence de la couche active du dispositif. Aussi il est essentiel d'utiliser des polymères à faible bande interdite avec des compensations de bande d'énergie optimisées car ces derniers ont le potentiel d'absorber plus de lumière solaire, ce qui entraîne une densité de courant de court-circuit plus élevée [1-2]. Le transfert de charge du donneur d'électrons poly (2-méthoxy-5- (3', 7'-diméthyl-octyloxy) -p-phénylène vinylène) OC1C10-PPV ($E_{LUMO} = -2,9 \text{ eV}$) vers l'accepteur [6,6]-phényl-C61-ester méthylique de l'acide butyrique PC₆₀BM ($E_{LUMO} = -3.8 \text{ eV}$) présente un décalage d'énergie suffisant pour la dissociation des excitons et le transfert de charges entre OC1C10-PPV et PCBM. Le modèle utilisé pour simuler nos cellules solaires organiques à hétérojonction en volume nous a permis de déterminer les propriétés électriques et optiques, et de simuler les caractéristiques courant-tension ainsi que les propriétés optiques de la cellule visée par cette étude.

Tous les résultats de simulation que nous vous présentons dans ce travail sont obtenus par le biais de la simulation sous environnement GPVDM.

GPVDM (General Purpose photoVoltaic Device Model) est un free software permettant de simuler principalement les structures organiques et tout particulièrement les OLED et les OPV. La structure ainsi conçue est présentée dans la figure ci-dessous.

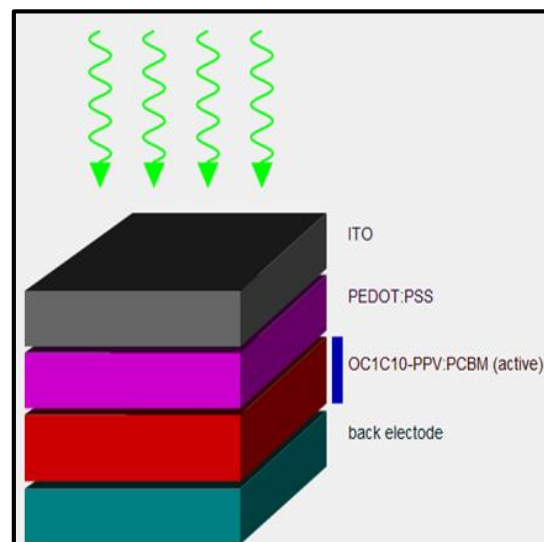


Figure IV. 1 : Structure du dispositif simulé.

Le dispositif simulé est composé de BHJ (OC1C10-PPV/PCBM) prise en sandwich entre deux électrodes ayant des travaux de sortie différents. L'électrode supérieure, l'anode, est en oxyde

d'indium et d'étain ITO (100 nm) ; l'électrode arrière est en argent Ag ou en aluminium Al (100 nm), la couche intermédiaire située entre l'anode (ITO) et la couche active Poly (3,4éthylène dioxythiophène) polystyrène sulfonate (PEDOT: PSS) est typiquement d'épaisseur 100 nm. Elle a été insérée pour minimiser la recombinaison des porteurs de charges libres, c'est une couche de blocage des électrons et des trous [2].

IV.2.1 Résultats de simulation de la cellule solaire organique à base d'OC1C10-PPV : PCBM :

Le rendement η (%), le facteur de forme FF (%), la tension de circuit ouvert V_{oc} (V) et le courant de court-circuit I_{cc} (mA) sont généralement utilisés pour caractériser les cellules solaires. Le photocourant est généré avec une source de simulateur solaire AM 1.5 de 100 $mWcm^{-2}$. Afin d'optimiser ces paramètres pour des performances élevées, il est impératif d'étudier l'impact des différents paramètres tels que de la nature et l'épaisseur des électrodes ainsi que la résistance série et les fluctuations de température sur les caractéristiques électriques du dispositif.

VI.2.1.1 Effet de la nature et de l'épaisseur de l'électrode arrière (cathode)

Pour comprendre les effets de la nature de l'électrode arrière (cathode) sur les performances de notre cellule et en particulier sur son rendement, deux métaux, l'Ag et l'Al, ont été utilisés. De manière générale, il est préférable que l'interface de la cathode du dispositif ait un contact de travail de sortie réduit permettant une extraction électronique efficace. L'aluminium "Al" et l'argent "Ag" sont les matériaux d'électrode les plus couramment utilisés pour les cellules CSO. Le calcium (Ca) ou le magnésium (Mg) sont également des candidats appropriés pour les cathodes mais, malheureusement, s'oxydent facilement [3].

L'épaisseur de la cathode est également un paramètre important qui doit être optimisée afin d'améliorer les performances de notre cellule CSO. Les résultats obtenus dans cette étude et permettant de montrer l'influence de l'épaisseur de l'électrode sur les performances de nos cellules, en utilisant une cathode en argent et une cathode en aluminium, sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau IV. 1 : Résultats obtenus pour différentes épaisseurs d'électrode en Ag et d'électrode en Al.

Epaisseur (nm)	Nature de Cathode	η (%)	FF(%)	V_{oc} (V)	JSC(mA/cm ²)
0.1	Ag	8.70	61.88	1.14	3.9
	Al	7.85	62.58	1.13	3.52
10	Ag	8.74	61.77	1.14	3.93
	Al	8.00	61.58	1.13	3.61
100	Ag	8.67	61.87	1.14	3.89
	Al	7.95	61.87	1.13	3.58
120	Ag	8.58	61.59	1.14	3.87
	Al	7.84	61.59	1.13	3.56
1000	Ag	7.61	60.07	1.13	3.53
	Al	6.96	59.86	1.13	3.25

Dans les cellules solaires organiques, le processus de collecte des porteurs de charges est l'un des paramètres les plus importants permettant de contrôler les caractéristiques électriques du dispositif et en particulier son rendement. Il est alors important de noter que la modification des électrodes peut indéniablement et incontestablement conduire à de mauvaises ou à de bonnes performances. Afin d'expliquer les comportements des cellules solaires organiques, la modélisation J-V est essentielle car elle permet d'optimiser les paramètres de ces dispositifs organiques. Les caractéristiques J-V sont contrôlées par injection de porteurs de charge des électrodes dans le matériau organique. Les caractéristiques J-V sont ensuite contrôlées par échange d'interface. La figure ci-dessous montre la courbe JV pour différentes épaisseurs de la cathode en aluminium et en Ag.

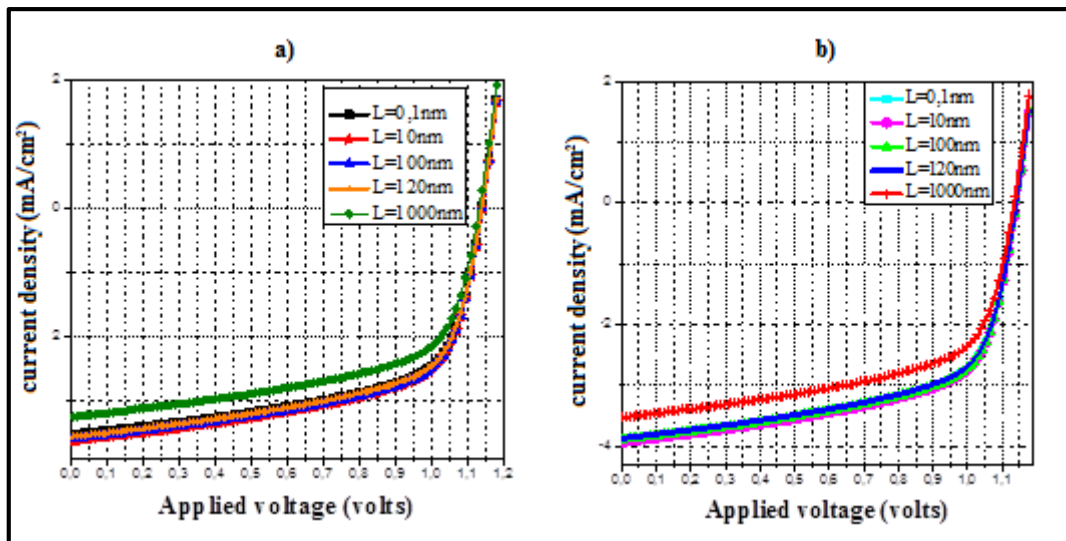


Figure IV. 2 : a) Caractéristiques JV pour différentes épaisseurs de la cathode en Al, b) caractéristiques IV pour différentes épaisseurs de la cathode en Ag.

Nos résultats donnés dans le tableau VI.1 permettent d'observer l'impact de la nature des électrodes et de son épaisseur sur les caractéristiques JV des dispositifs ITO / Ag et ITO / Al étudiés. La différence de rendement entre les électrodes arrière en argent et en aluminium des cellules solaires organiques est justifiée. Le plus faible rendement est obtenu pour l'électrode en aluminium, ce qui peut être attribuée à son travail de sortie.

Nos résultats permettent de conclure que pour une épaisseur de cathode égale à 0,1 nm, le rendement obtenu est plus élevé pour une cellule d'argent ITO/Ag par rapport à celle d'aluminium ITO / Al. En ce qui concerne le facteur de forme obtenu, nous avons observé qu'il est plus élevé pour les cellules ITO / Al que pour ITO/Ag. Les tensions en circuit ouvert restent inchangées et le courant de court-circuit pour la cellule ITO/Ag est meilleur que celui ITO/Al. Nous pouvons conclure que lorsque l'épaisseur de la cathode augmente, l'efficacité η (%) augmente pour les deux cellules ITO/Ag et ITO/Al, mais cette efficacité est supérieure avec une cathode en argent Ag. Comme le montre le tableau VI.1, la nature du métal de l'électrode arrière (cathode) a un impact sur les performances du dispositif. En fait, le travail de sortie des métaux a une influence directe sur l'extraction des électrons à l'interface organique / métal.

Afin d'obtenir une extraction optimale, il est essentiel de faire correspondre le travail de sortie de cette électrode à l' LUMO de l'accepteur dans le matériau photo actif. Par conséquent, le choix des métaux de cathode dépendra du matériau photo actif utilisé. Pour les cellules solaires organiques BHJ, un métal ayant un travail de sortie supérieure à celui de l'LUMO de l'accepteur permet de former une barrière d'interface pour les électrons, ce qui réduit l'extraction. Un métal dont le travail de sortie est inférieur à l'LUMO de l'accepteur réduira la tension en circuit ouvert notée V_{co} . Différentes recherches sont en cours pour modifier le fonctionnement des travaux de sortie des métaux en fonction de l'LUMO de l'accepteur. L'aluminium est couramment utilisé comme cathode pour les cellules solaires organiques [30]. De nombreuses améliorations ont été obtenues en utilisant l'Ag comme électrode arrière. En effet le rendement est meilleur pour le métal Ag et est d'environ 8,74% par rapport au métal Al où ce rendement est d'environ 8% pour une épaisseur de l'électrode arrière égale à 10 nm [4-5].

Nos résultats permettent également d'observer l'importance de l'épaisseur de la cathode. Nous pouvons observer que l'épaisseur de la cathode affecte les performances du dispositif, comme le montre la «figure VI.3», où le rendement est plus grand avec la cathode Ag et diminue lorsque l'épaisseur de la cathode augmente, que ce soit pour la cathode Ag ou Al. À la fin, nous pouvons alors conclure que les matériaux utilisés pour les électrodes sont l'un des paramètres critiques qui influencent les performances des cellules solaires organiques. Il est également important d'ajouter que l'utilisation de la cathode (Au) est souhaitable en raison de la résistance de l'or à

l'oxydation. Cependant, étant donné que son travail de sortie est supérieur au LUMO des accepteurs classiques, elle donne des cellules solaires organiques moins performantes est plus chères [6].

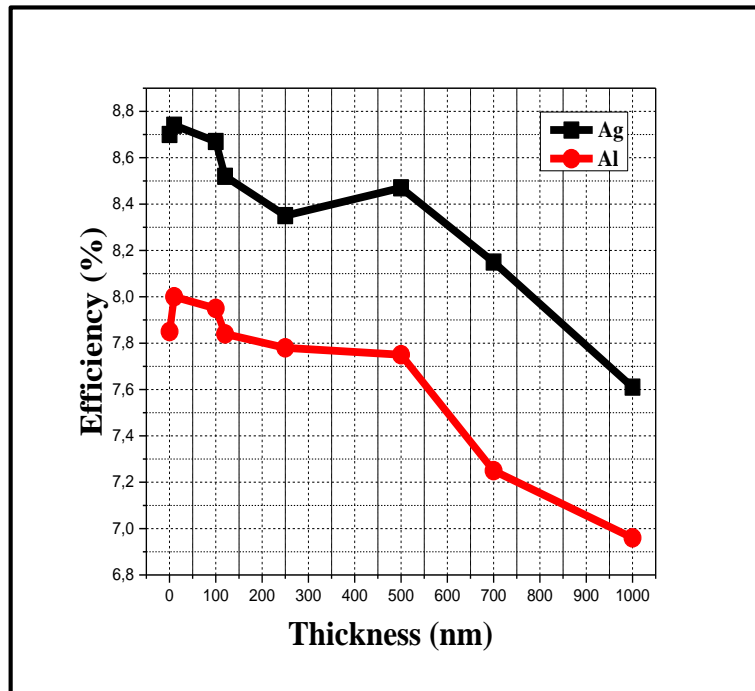


Figure IV. 3 : Variation du rendement en fonction de la nature de la cathode.

VI.2.1.2 Effet de la résistance série :

Une cellule solaire idéale peut être décrite par une diode avec une source de courant I_{ph} connectée en parallèle. Dans le cas réel on a la résistance série R_s c'est-à-dire la résistivité des différentes couches aux interfaces est supérieure à 0, et la résistance parallèle R_{sh} qui modélise les courants de fuites et qui est inférieure à l'infini. La cellule solaire organique à BHJ est modélisée par un circuit électronique contenant cinq paramètres physiques :

Une diode non idéale avec son courant de saturation inverse I_s et son facteur d'idéalité "n", résistance série R_s , résistance shunt R_{sh} et générateur de photocourant I_{ph} [7] :

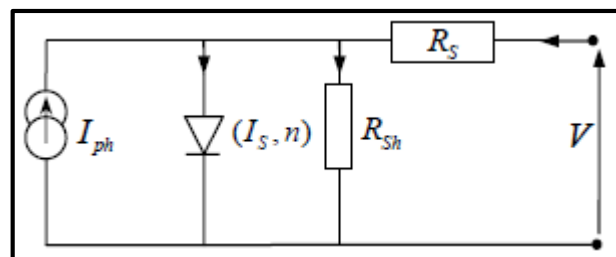


Figure IV. 4 : Circuit équivalent modélisant notre cellule solaire

Ce modèle de circuit équivalent à une diode simple est exprimé par la formule :

$$I = -I_{ph} + I_s \left(\exp \left(\frac{V - R_s I}{nV_{th}} \right) - 1 \right) + \frac{1}{R_{sh}} (V - R_s I) \quad (IV.1)$$

Pour des valeurs de résistance série plus élevées, le courant de court-circuit diminue. Généralement, R_s est estimée à partir de la pente de la courbe J-V des caractéristiques courant-tension. Toutefois, on ne peut ignorer que les processus contribuant à R_s dépendent de la tension par le biais de mécanismes physiques mis en place au niveau de différentes couches ou interfaces au sein de l'appareil. Des couches de contact transparentes telles que ITO et différents types d'intercalaires de transport de supports peuvent augmenter notablement la résistance série R_s . Les interfaces entre la couche active et les couches tampon ou les contacts métalliques peuvent ajouter une plus grande résistance en série, ce qui est dû au fait que l'alignement partiel du niveau d'énergie conduit à un transfert de charge optimal de l'interface. De plus, le transport de porteurs de charge dans la couche active du dispositif pourrait également être une source pour augmenter la résistance en série. Enfin, il a été constaté que les mécanismes de transport électronique ont des effets dramatiques lorsque des films de couche active relativement plus épais sont utilisés pour améliorer la récupération de la lumière [8]. D'autre part, des films plus minces peuvent présenter une conversion pratiquement à 100% des photons absorbés en supports collectés. De ce fait, les mécanismes de transport ne limitent pas le photocourant réalisable [9]. La figure suivante présente la caractéristique courant-tension de la cellule étudiée pour différentes valeurs de la résistance séries R_s .

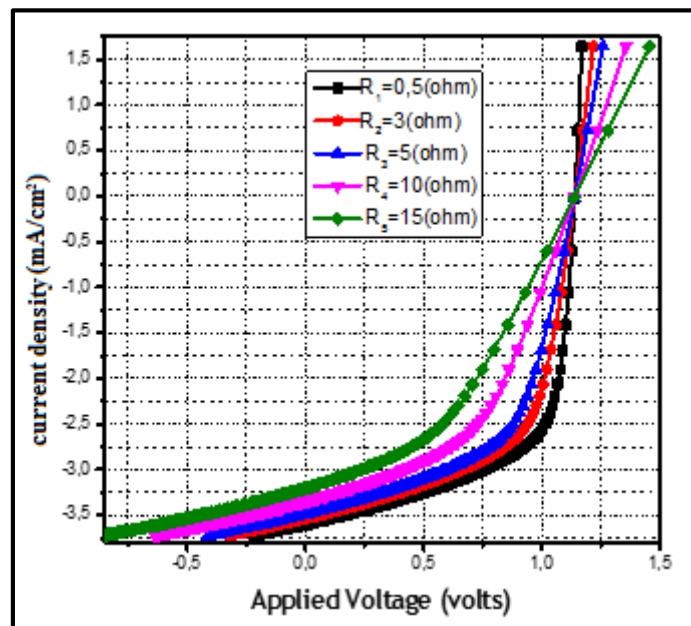


Figure IV. 5 : Caractéristique JV pour différentes résistances séries R_s .

La résistance série R_s a une grande influence sur le courant I_{sc} , car quand R_s augmente, I_{sc} diminue. En fait, la densité de courant électrique est principalement limitée par une utilisation incomplète de la lumière incidente en raison d'une mauvaise concordance du spectre d'absorption de la couche active de cellules solaires avec le spectre d'émission solaire et de faibles mobilités de porteurs de charge des semi-conducteurs organiques ou polymères. La résistance série affecte fortement le rendement η et les performances de notre dispositif en réduisant son facteur de forme noté FF [10]. Nous pouvons immédiatement conclure de nos courbes J-V que les meilleures cellules solaires organiques sont celles qui présentent de faibles résistances séries R_s .

VI.2.1.3 Effet de la température :

Tous les résultats permettant d'examiner l'effet de la température sur les performances de notre cellule organique sont résumés au niveau du tableau IV.2.

Tableau IV. 2 : Résultats obtenus pour différentes températures.

Temperature (K)	Nature Cathode	η (%)	FF (%)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)
250	Ag	7.98	61.88	1.17	3.49
	Al	7.28	61.32	1.17	3.22
275	Ag	8.39	61.77	1.15	3.72
	Al	7.76	61.53	1.15	3.42
300	Ag	8.74	61.87	1.14	3.93
	Al	8.00	61.58	1.14	3.61
400	Ag	9.5	61.59	1.07	4.57
	Al	8.72	61.48	1.07	4.18
500	Ag	9.45	60.07	1.00	3.93
	Al	8.66	60.63	1.00	4.49
600	Ag	8.95	58.72	0.94	5.11
	Al	8.03	59.55	0.94	4.55

Nous pouvons observer que les performances des cellules solaires organiques dépendent fortement de la température. Plus précisément, on peut observer que le rendement de la cellule solaires organique étudiée ITO / Al est inférieur à celle d'ITO / Ag à $T = 250$ K.

Les paramètres des cellules ITO / Ag et ITO / Al sont tous deux influencés par les variations de température. Les meilleurs résultats sont obtenus avec la cellule ITO / Ag. En effet, la tension V_{co} des deux cellules reste la même, mais le courant de court-circuit obtenu pour la cathode Ag est supérieur au courant de court-circuit obtenu pour l'aluminium.

Le courant de court-circuit augmente lorsque la température augmente. Cela est dû au fait que le transport de charges dans les couches organiques se fait via des états localisés, où la transmission des charges d'un site à un autre est assistée par les phonons. La mobilité est donc activée thermiquement. Elle augmente lorsque la température augmente (mécanisme de saut activé par le phonon) [11]. Ceci est justifié en considérant que les matières organiques obéissent à une autre loi de la conductivité qui s'exprime alors comme suivant [12] :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{2kT}\right) \quad (\text{IV.2})$$

$$\mu = \frac{\sigma}{qn} \quad (\text{IV.3})$$

Avec : σ est la conductivité ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$), q est la charge nette des porteurs de charges, n est la concentration des porteurs de charges, σ_0 est la conductivité expérimentale, et ΔE est l'énergie d'activation.

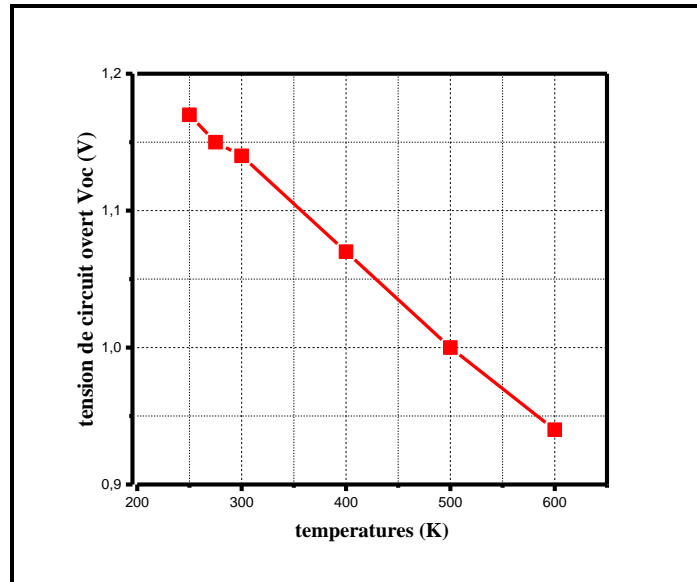


Figure IV. 6 : Variation de la tension de circuit ouvert avec la température.

La tension de circuit ouvert V_{co} est la même pour les deux cathodes et décroît linéairement avec la température . Ici, nous utilisons le modèle de cellules solaires à semi-conducteurs inorganiques classiques pour expliquer le comportement obtenu de la tension de circuit ouvert.

Pour une cellule solaire à jonction p-n, la tension en circuit ouvert est donnée par :

$$V_{co} = \frac{kT}{q} \left(\ln \frac{I_{sh}}{I_0} + 1 \right) \quad (\text{IV.4})$$

Avec le courant de saturation inverse :

$$I_0 = I_{0max} \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) \quad (\text{VI.5})$$

La tension en circuit ouvert montre une diminution presque linéaire avec l'augmentation de la température, ce qui est conforme à la théorie des cellules solaires inorganiques. Nous observons que la valeur la plus élevée de tension de circuit ouvert enregistrée était égale à 1,17 V à 250 K. On remarque que l'augmentation de la température entraîne une chute importante de la tension de circuit-ouvert tandis que le courant de court-circuit ne varie que peu avec l'augmentation de la température. Globalement, une augmentation de la température entraîne une perte non négligeable de la puissance. De plus, pour toutes les intensités d'éclairage étudiées, la tension de circuit ouvert atteint une valeur maximale puis diminue avec l'augmentation de la température. Cette tension peut être considérée comme une valeur limite supérieure pour la cellule étudiée. La dépendance ne peut toutefois pas être complètement linéaire, car le modèle surdimensionné, même pour les matériaux inorganiques, ne prend pas en compte la variation de la bande interdite avec la température.

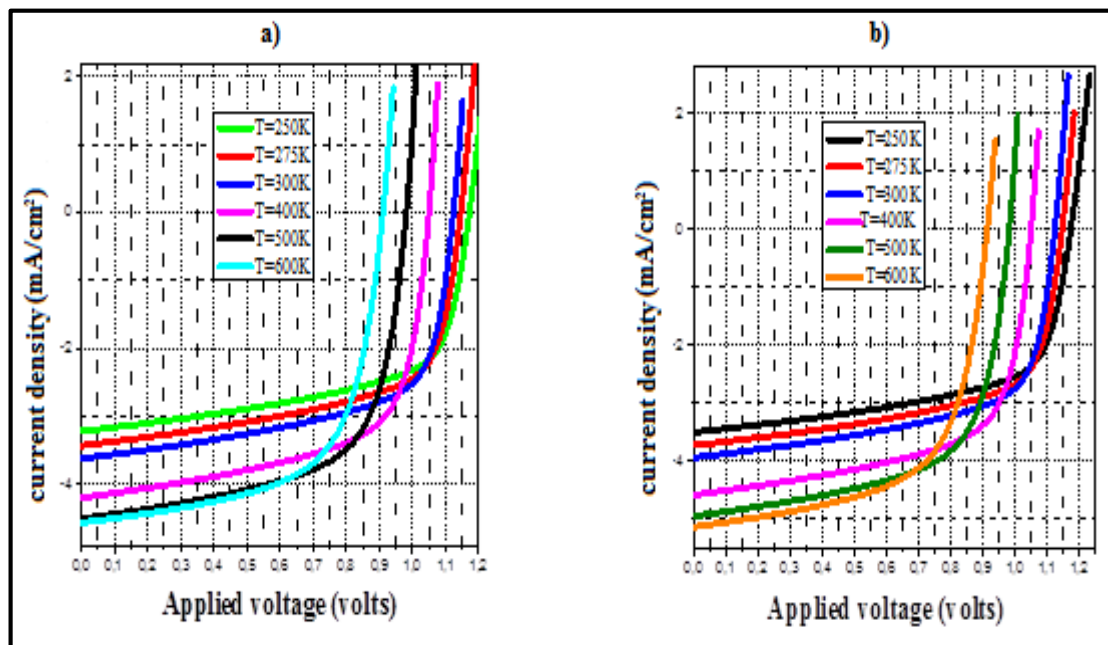


Figure IV. 7 : a) Caractéristique JV à différentes températures pour ITO/Ag ; b) Caractéristique JV à différentes températures pour ITO/Al.

le rendement et le facteur de forme sont directement liés au courant de court circuit, à la tension de circuit ouvert et à V_{co} . Le meilleur rendement est enregistré à $T = 400$ K , puis il diminue au delà de cette température.

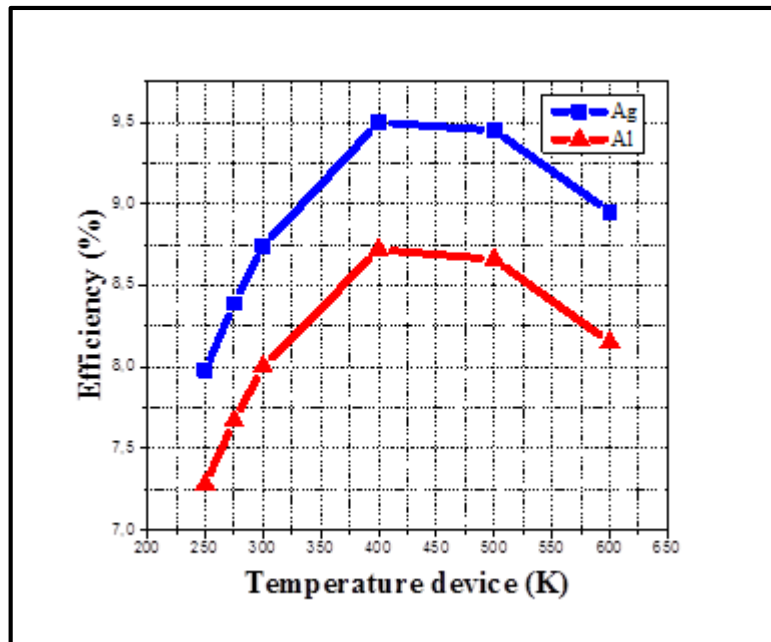


Figure IV. 8 : Variation du rendement en fonction de la température.

La simulation électrique de la cellule solaire à hétérojonction à base d'OC1C10-PPV:PCBM a été présentée. Nos résultats permettent de montrer que les caractéristiques électriques de la cellule tels que le I_{sc} , le V_{oc} , le FF et le PCE sont fortement dépendants de la nature de la cathode de la cellule solaire organique et de son épaisseur. Il a été démontré que parmi les cellules solaires organiques à base de OC1C10-PPV:PCBM utilisant Au, Ag, Al et Pd comme cathodes, l'aluminium a donné une meilleure valeur du V_{co} et du I_{sc} , en raison de l'absence de barrière énergétique pour l'extraction des électrons entre la cathode en aluminium et le matériau PCBM.

La température affecte également les caractéristiques du dispositif. En effet la tension V_{co} diminue linéairement avec l'augmentation de la température, le courant I_{cc} augmente avec la température avant d'atteindre une valeur maximale, puis diminue pour les températures les plus élevées. Le facteur de forme FF et l'efficacité sont également affectés par les fluctuations de température et la résistance série. Une courbe lisse dont l'efficacité maximale égale à $\eta = 9,5\%$ a été obtenue pour une électrode en argent d'épaisseur $L = 10$ nm, avec $R = 1 \Omega$ à $T = 400$ K.

IV.2.2 Simulation optique de la cellule solaire organique à base d'OC1C10-PPV : PCBM

Dans cette partie, nous nous intéressons aux propriétés optiques pour l'amélioration des performances de notre cellule solaire photovoltaïque organique (ITO/ PEDOT:PSS/ OC1C10-PPV :PCBM/Al), il en résulte que l'absorption de la couche active OC1C10-PPV:PCBM est plus efficace pour des longueurs d'onde entre 350 nm et 750 nm. La simulation optique est faite

à différentes épaisseurs de couche active (120 nm, 140 nm, 180 nm, 200 nm, 220 nm et 240 nm), l'épaisseur de l'ITO est de 100 nm, l'épaisseur de PEDOT:PSS est de 100 nm et l'épaisseur de Al est de 100 nm. Les absorptions à différentes épaisseurs de couche active sont représentées sur la figure IV.8 et les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau IV. 3 Résultats obtenus pour différentes épaisseurs de la couche active.

Epaisseur (nm)	η (%)	FF(%)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)
120	8.73	62.09	1.14	3.9
140	7.99	60.8	1.14	3.6
180	6.98	60.09	1.14	3.26
200	6.96	59.8	1.14	3.24
220	7.33	61.05	1.14	3.33
240	6.97	60.07	1.13	3.23

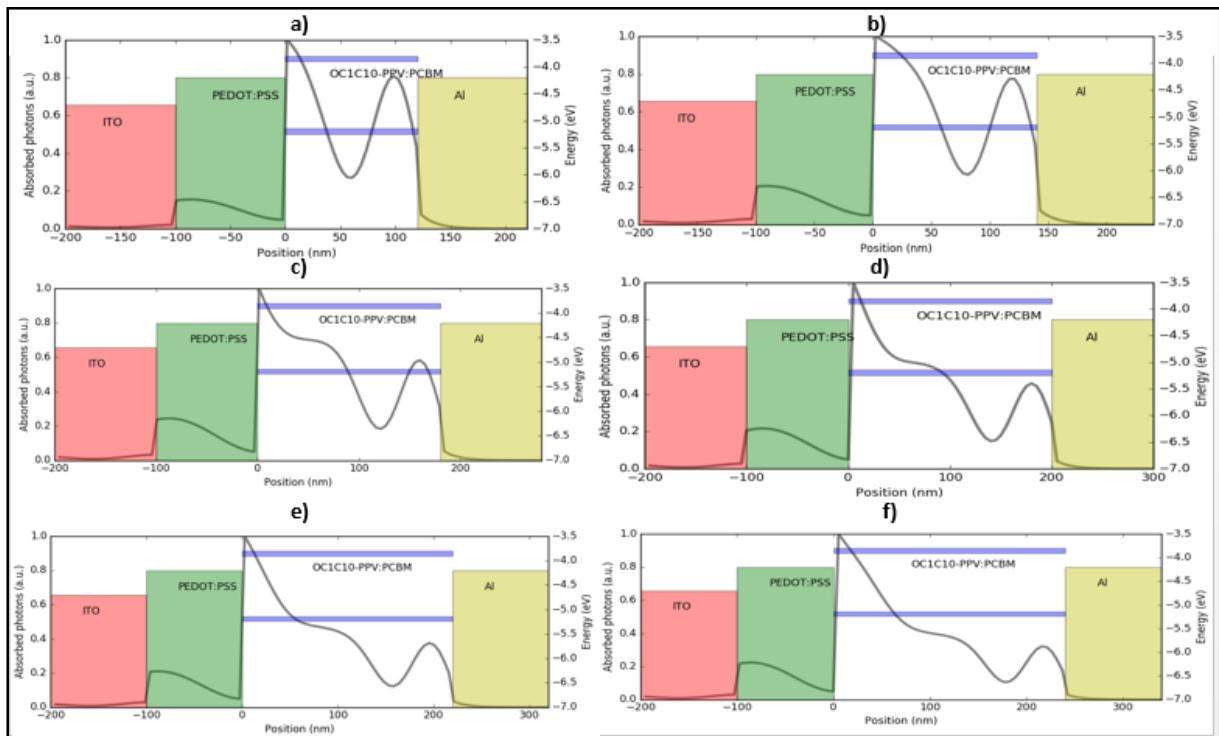


Figure IV. 9 : a) photons absorbés pour l'épaisseur de la couche active $L_{active} = 120\text{nm}$, b) photons absorbés pour $L_{active} = 140\text{nm}$, c) photons absorbés pour $L_{active} = 180\text{nm}$, d) photons absorbés pour $L_{active} = 200\text{nm}$, e) photons absorbés pour $L_{active} = 220\text{nm}$, f) photons absorbés pour $L_{active} = 240\text{nm}$.

La figure IV.8 met en évidence l'effet de la variation de l'épaisseur de la couche active de la cellule solaire à BHJ. On note que pour une épaisseur de 120 nm, un pic d'absorption est obtenu près de la cathode Al. Pour une épaisseur de 140 nm, le pic d'absorption diminue dans la couche active vers l'électrode en aluminium.

On peut ainsi conclure que pour une épaisseur de la couche active de 120 nm, la couche active absorbe plus de photons, et plus d'excitons sont générés plus près des électrodes. En raison de la faible mobilité des porteurs de charge dans les cellules solaires organiques, il est difficile pour les porteurs dissociés du milieu de la couche active de diffuser vers l'électrode. Par conséquent, les paires électron-trou dissociées dans la couche active plus près de l'électrode contribuent à une absorption efficace des photons. Pour les paires électron-trou générées au milieu de la couche active, les électrons ou les trous doivent parcourir une longue distance pour atteindre les électrodes, ce qui est généralement difficile [13].

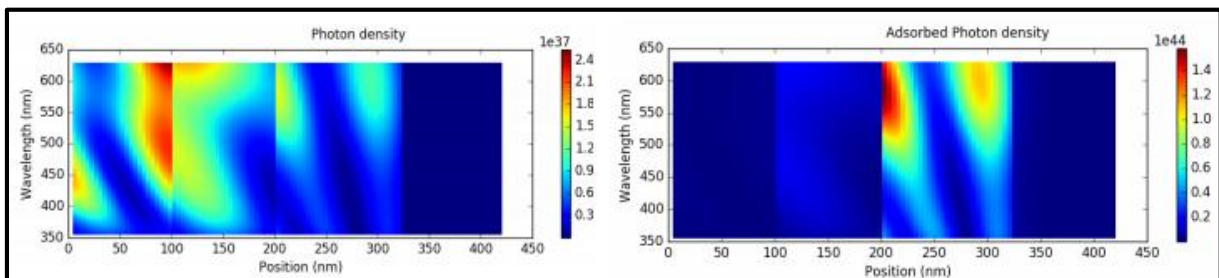


Figure IV. 10 : a) distribution des photons dans le dispositif, b) distribution des photons absorbés dans la couche active d'épaisseur 120 nm.

IV.3 Cellules solaires organiques à base de P3HT : PCBM

Cette fois si nous utilisons une couche active à base d'un mélange interpénétrant de donneur (P3HT) et d'accepteur (PCBM), les niveaux d'énergie HOMO / LUMO du P3HT sont plus élevés que ceux du PCBM.

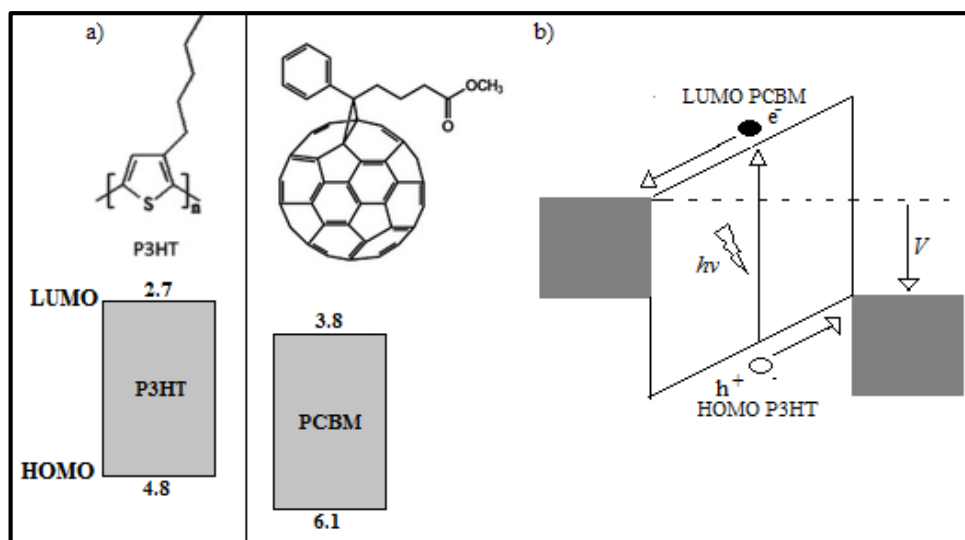


Figure IV. 11 : a) Affiche le diagramme du niveau d'énergie P3HT:PCBM, b) le modèle du dispositif étudié.

La figure IV.10 (a) montre le transfert de charge de P3HT à PC60BM avec LUMO (-2,7 eV), qui est supérieur à celui de PCBM (-3,8 eV) et présente un décalage d'énergie suffisant pour la dissociation des excitons et le transfert de charges entre P3HT et PCBM ; la figure IV.10 (b) montre le modèle du dispositif résultant dans la représentation métal-isolant-métal avec une polarisation positive appliquée V , dans des conditions de fonctionnement (V est inférieure à la tension à vide).

IV.3.1 Résultats de simulation de la cellule solaire organique à base de P3HT : PCBM :

Le dispositif présenté contient un mélange interpénétré d'un polymère conjugué donneur d'électrons « poly (3-hexyl-thiophène) (P3HT) » et de petites molécules accepteuses d'électrons « ester méthylique d'acide [6,6] -phényl-C61-butyrique (PCBM) », typiquement de 100 nm d'épaisseur (couche mince) formant la couche active se situant entre la couche de blocage d'électrons à conduction de trous Poly (3,4éthylène dioxythiophene) polystyrène sulfonate (PEDOT: PSS) d'épaisseur de 100 nm et la cathode en aluminium d'épaisseur 100 nm aussi. Le schéma de la structure du dispositif est illustré dans la figure IV.11.

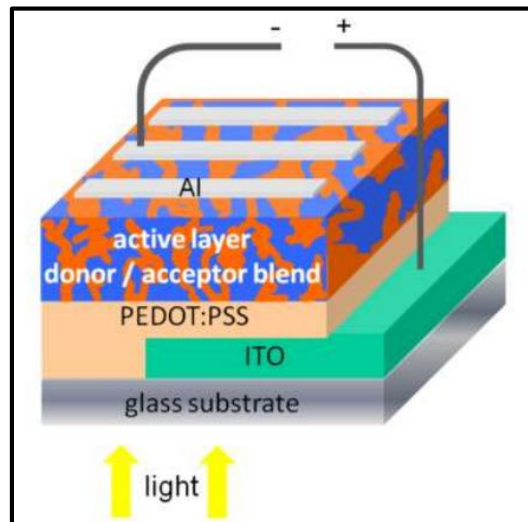


Figure IV. 12 : Structure du dispositif.

IV.3.1.1 Effet de l'épaisseur de l'électrode arrière

Afin d'observer les effets de l'épaisseur de la cathode sur les performances de notre cellule et en particulier sur son rendement, il est préférable que l'interface de cathode du dispositif ait un faible travail de sortie pour une extraction efficace des électrons. L'aluminium est le matériau d'électrode le plus courant car il présente un rendement optimale pour un prix raisonnable. L'épaisseur de la cathode est un paramètre important qui peut être optimisé pour améliorer les performances de notre cellule. Nos premiers résultats permettent de montrer

l'influence de l'épaisseur des électrodes sur les performances électriques de notre dispositif, elles sont résumées dans le tableau et la figure suivants :

Tableau IV. 4 : résultats obtenu pour différentes épaisseurs de la cathode en Al

Thickness (nm)	η (%)	FF (%)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{co} (V)
10	9.13	52.64	3.56	1.54
100	9.10	53.11	3.52	1.54
120	8.95	52.52	3.5	1.54
1000	7.89	50.94	3.2	1.53

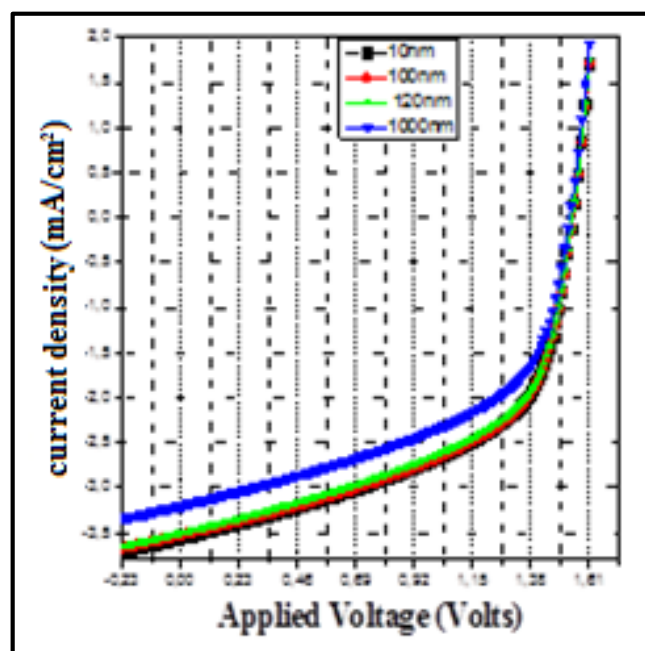


Figure IV. 13 : Caractéristiques J-V pour différentes épaisseurs de la cathode (P3HT:PCBM/Al).

Nous pouvons observer que l'efficacité diminue lorsque l'épaisseur de la cathode augmente, le travail de sortie du métal ayant une influence directe sur l'extraction des électrons à l'interface organique/métal. Pour obtenir une extraction optimale, il est essentiel d'adapter le travail de sortie de cette électrode à l' LUMO de l'accepteur dans le matériau photo actif. Par conséquent, le choix des métaux de cathode dépendra du matériau photo actif utilisé. Pour les cellules solaires organiques BHJ, un métal ayant un travail de sortie supérieur à celui de l' LUMO de l'accepteur permet de former une barrière d'interface réduisant l'extraction des électrons. Un métal dont la fonction de travail de sortie est inférieure à l' LUMO de l'accepteur réduira la tension Voc. Mihailtchi et al. [14] ont démontré que la tension Voc peut être modifiée sur plus de 0,5 V en changeant la cathode, l'aluminium est couramment utilisé comme cathode pour les cellules solaires organiques.

VI.3.1.2 Effet de la résistance série :

Comme pour la cellule photovoltaïque organique à base de l'OC1C10-PPV/PCBM, nous avons étudié l'influence de la résistance série sur les performances de cellule photovoltaïque à base du P3HT/PCBM. Nous avons comparé les résultats obtenus pour deux cellules ; nous avons constaté que l'effet de résistance série est irréfutable, ce qui nous amène à conclure que les deux cellules donnent une bonne puissance pour des faibles valeurs de la résistance série.

Tableau IV. 5 : Résultats obtenus pour différentes résistances dans les deux cellules.

R (Ω)		η (%)	FF (%)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)		η (%)	FF (%)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{co} (V)
0.5	Cellules à base de	8.11	62.7	3.6	1.14	Cellules à base du	9.23	53.04	3.57	1.54
3		7.46	58.65	3.54	1.14		9.13	52.64	3.56	1.54
10	l'OC1C10- PPV/PCBM	5.74	47.78	3.34	1.14	P3HT/PCBM	7.39	45.93	3.3	1.54
15		4.67	40.58	3.20	1.14		6.53	42.36	3.16	1.54

Le tableau IV.5 résume les résultats obtenus pour les deux cellules étudiées. On constate que la cellule à base du P3HT/PCBM présente de meilleures performances, en effet pour une résistance série de 0.5 Ω, on a enregistré un rendement maximal pour les deux cellules ; mais la cellule à base de P3HT/PCBM a un meilleur rendement que de la cellule à base de l'OC1C10-PPV/PCBM. La tension de circuit ouvert reste constante pour les deux cellules tandis que le courant de court-circuit décroît avec l'augmentation de la résistance série. Le plus faible rendement a été noté pour une résistance série égale de 15 Ω pour la cellule à base de l'OC1C10-PPV/PCBM.

Conclusion :

Dans ce dernier chapitre les simulations électrique et optique de la cellule solaire à hétérojonction en volume à base d'OC1C10-PPV/PCBM ont été réalisées. Nos résultats permettent de montrer que J_{cc} , V_{oc} , FF et le PCE dépendent fortement de la nature de la cathode de cellule solaire organique et de son épaisseur. La résistance série R_s influe sur le courant de court-circuit J_{SC} compte tenu du fait que quand R_s augmente, J_{cc} diminue. Le facteur de forme FF et le rendement sont également affectés par la résistance série et la température. Une courbe lisse dont l'efficacité maximale égale à $\eta = 9,5\%$ a été obtenue pour une électrode arrière Ag d'une épaisseur de $L = 10$ nm, $R = 1\Omega$ à $T = 400K$. Enfin une autre simulation électrique a été réalisée pour la cellule solaire à hétérojonction en volume à base de PCBM P3HT:PCBM ; cette fois aussi on a une forte dépendance des paramètres avec l'épaisseur de la cathode et la résistance série. En comparant les performances des deux cellules, on constate que la cellule à base du P3HT est plus performante que la cellule à base d'OC1C10-PPV.

Références

- [1] J.W. Rumer, I. McCulloch, "Organic photovoltaics: Crosslinking for optimal morphology and stability", *Materials Today*, 18, 8, 2015.
- [2] J. Simon and J. J. Andre, *Molecular Semiconductors—Photoelectrical Properties and Solar Cells*, Springer, Berlin, 1985.
- [3]. Mihailtchi, V.D.; Koster, L.J.A.; Blom, P.W.M. Effect of metal electrodes on the performance of polymer: Fullerene bulk heterojunction solar cells. *Appl. Phys. Lett*, vol.85, 2004.
- [3] A. Ortiz-Conde, F. J. Garcia Sanchez, J.Muci, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90-352, 2006.
- [4] S. Holliday, R. S. Ashraf, A. Wadsworth, D. Baran, "High-efficiency and air-stable P3HT-based polymer solar cells with a new non-fullerene acceptor", *NATURE COMMUNICATIONS*, DOI: 10.1038/ncomms11585, 2016.
- [5] Yin W., Dadmun M. A new model for the morphology of P3HT/PCBM organic photovoltaics from small-angle neutron scattering: rivers and streams. *ACS Nano*. 2011; 5:4756–4768.
- [6] K.Yoshikawa, H. Kawasaki, W. Yoshida, T. Irie, K. Konishi, "Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%", *NATURE ENERGY* 2, 17032 (2017).
- [7] M. Jacoby, "The future of low-cost solar cells", *Chemical & Engineering News*, Vol. 94 Issue 18, 2016.
- [8] T. Tadesse, "Application of Conjugated Organic Polymers for Photovoltaic's: Review", *Journal of Physical Chemistry and Biophysics*, DOI: 10.4172/2161-0398.1000263, 2018.
- [9] Heeger, Alan J. "Bulk Heterojunction Solar Cells: Understanding the Mechanism of Operation". *Advanced Materials*, vol.26 no.1, 10–28, January 2014.
- [10] LoïcBailly "Photovoltaic cells, organic, flexible, large area" doctoral thesis University Bordeaux I 2010.
- [11] Mikhnenko O.V., Azimi H., Scharber M.C., Morana M., Blom P.W.M., Loi M.A. Exciton diffusion length in narrow bandgap polymers. *Energy Environ Sci*. 2012;5:6960–6965.
- [12] A. J. Moulé, J. B. Bonekamp, and K. Meerholz, "The effect of active layer thickness and composition on the performance of bulk-heterojunction solar cells," *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 9, pp. 094503-1–094503-7, Nov. 2006.
- [13] Y. Gao, R.C.I. MacKenzie, Y. Liu, "Engineering Ultra Long Charge Carrier Lifetimes in Organic Electronic Devices at Room Temperature", *Advanced Materials Interfaces*, Vol. 2, 4, 2015.
- [14] Mihailtchi, V.D.; Blom, P.W.M.; Hummelen, J.C.; Rispen, M.T. Cathode dependence of the open-circuit voltage of polymer: Fullerene bulk heterojunction solar cells. *J. Appl. Phys*, 94, 6849-6854, 2003.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Les cellules solaires à base de polymères conjugués engendrent un énorme potentiel dans le domaine de l'énergie à conversion photovoltaïque. Cette technologie semble être prometteuse grâce à ces propriétés spécifiques : flexibilité, simplicité de fabrication sur de grande surface ainsi que leur faible coût. Les performances des cellules solaires organiques dépendent de beaucoup de paramètres tels que : le choix des matériaux et de la structure de la couche active, l'absorption, la longueur de diffusion des excitons, l'épaisseur des électrodes, la résistance série etc. Dans notre manuscrit, nous avons fait une étude sur les matériaux de la couche active à base de l'OC1C10-PPV : PCBM et du P3HT : PCBM. La modélisation et la simulation pour les cellules solaires sont nécessaires pour la conception et l'optimisation de la structure des cellules. L'intérêt d'un modèle pour un dispositif est de trouver une relation entre les propriétés physiques des matériaux et les caractéristiques électriques de la cellule solaire. La simulation numérique des cellules solaires est essentielle, et nous prédisons que les principes sur lesquels le logiciel de simulation utilisé dans notre travail restent valables, dont ils sont basés sur des lois physiques universelles : « l'équation de Poisson, les lois de conservation et les équations de continuité ». Ce qui n'est pas général, et même typique à chaque cellule, ce sont des relations correctes pour la charge, la recombinaison, le courant,... (C'est ce qu'on appelle les équations constitutives) et aussi découvrir les valeurs des paramètres crédibles pour la description de la cellule. Le principe de conversion des cellules photovoltaïques organiques fait appel à plusieurs étapes comme : l'absorption des photons, la génération, la diffusion, la dissociation des excitons et le transport des charges. La compréhension de tous ces mécanismes sera un élément essentiel pour le développement des cellules photovoltaïques organiques. Cela a fait l'objectif de cette thèse. Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la cathode en essayant plusieurs métaux ainsi que son épaisseur, effet de la température ainsi que la résistance série sur les performances de la cellule solaire organique à base du mélange poly (2-méthoxy-5- (3', 7'-diméthyl-octyloxy) -p-phénylène vinylène)'OC1C10-PPV et phenyl-C61-butyracide méthyle ester (PCBM). Nous avons aussi établi l'effet de l'épaisseur de la couche active et l'effet optique sur les performances de la cellule, enfin nous avons comparé l'efficacité des deux cellules OC1C10-PPV/PCBM et P3HT/PCBM.

En perspective, nous espérons essayer de réaliser la cellule OC1C10-PPV/PCBM au niveau de notre laboratoire afin de la caractériser et faire après une comparaison avec les résultats de la simulation, nous voulons aussi faire une étude sur l'amélioration de la durée de vie de la cellule

en l'encapsulant ou en insérant d'autres couches tampon sous les électrodes, ce qui permettrait peut-être la pérennité du dispositif.

Publication :

Chalabi Faliha. N, Guen-Bouazza A., “Polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells”, Electrotehnica, Electronica, Automatica (EEA), 2019, vol. 67, no. 1, pp. 05-12, ISSN 1582-5175.

Doi : http://www.eea-journal.ro/ro/d/5/p/EEA67_1_1

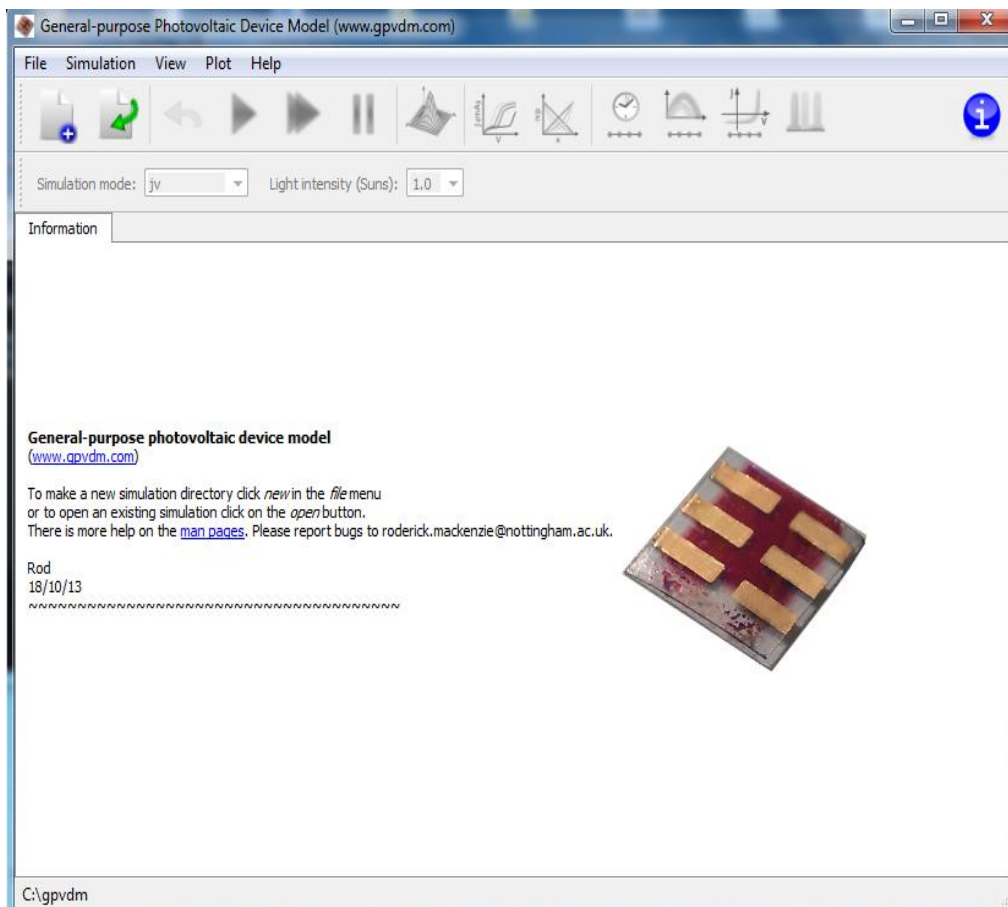
Communications

- Chalabi Faliha. N, Guen-Bouazza A, « Improvement of power conversion efficiency of Polymer/PCBM bulk heterojunction solar cells », "International conference on nanomaterials and renewable energies" icnre 2018, which will be held on 15-17 October 2018 in Skikda, Algeria.
- Chalabi Faliha. N, Guen-Bouazza A, « Rule of the thicknesses of active layer in performance of bulk heterojunction solar cell », International Conference on Renewable Energy and Energy Conversion ICREEC'2019 USTO-MB Oran, 11 - 13 November 2019

Annexes :

Logiciel GPVDM (Général-Propose Photovoltaic Device Model) :

C'est un logiciel gratuit mit la disposition des chercheurs largement utilisé pour simuler les structures organiques. Il est élaboré pour analyser, concevoir et optimiser des structures destinées pour des applications photovoltaïques, microélectroniques ou optoélectroniques. La première version de ce logiciel s'appelait OPVDM, le modèle s'appelle maintenant GPVDM parce qu'il peut simuler plus que juste les dispositifs organiques, il a été étendu pour simuler d'autres classes de dispositifs comme les cellules solaires de 1ère, 2ème et 3ème génération.



Résumé :

Les cellules solaires organiques ont beaucoup attiré l'attention au cours de ces dernières années, principalement en raison de leurs potentiels à fournir de l'énergie propre, leurs légèretés, flexibilité ainsi que leurs faibles couts de fabrication. Différentes études ont été présentées concernant ces dispositifs permettant d'obtenir de meilleures performances qui dépendent de plusieurs paramètres, tels que l'absorption, le transport, les états d'interfaces, etc. ... Le bon choix de la couche active (OC1C10-PPV/PCBM) et des électrodes métalliques est nécessaire pour obtenir un meilleur rendement de conversion. L'effet de l'épaisseur et de la température sont aussi des paramètres à considérer pour optimiser ces cellules utilisant des simulations TCAD.

Mots clés: cellule solaire organique – hétérojonction en volume – rendement –effets de la température et de l'épaisseur.

Abstract:

Organic solar cells have attracted a lot of attention in recent years, mainly because of their potential to provide clean energy, lightweight, flexibility and low manufacturing costs. Various studies have been presented concerning these devices making it possible to obtain better performances, which depend on several parameters, such as absorption, transport, interface states, etc.

The right choice of the active layer (OC1C10-PPV / PCBM) and metal electrodes is necessary to obtain a better conversion efficiency. The effect of thickness and temperature are also parameters to consider for optimizing these cells using TCAD simulations.

Keywords: Organic solar cell - Bulk heterojunction - yield - temperature and thickness effect

ملخص

لقد اجتذبت الخلايا الشمسية العضوية الكثير من الاهتمام في السنوات الأخيرة يرجع ذلك أساسا إلى قدرتها على توفير الطاقة النظيفة, الخفة, المرونة وانخفاض تكليف التصنيع. وقد تم تقديم دراسات مختلفة بشأن هذه الأجهزة للحصول على أداء أفضل يعتمد على عدة معلمات, وما إلى ذلك.

ان التجديد الصحيح للطبقة النشطة (OC1C10-PPV / PCBM) والأقطاب المعدنية ضروريات للحصول على كفاءة تحويل أفضل. كما أن تأثير السماكة ودرجة الحرارة هما معلمتان ينبغي النظر فيهما لتحسين هذه الخلايا باستخدام محاكاة TCAD.

كلمات المفتاحية

خلايا الشمسية العضوية- المرودية -تأثير الحرارة والسلك – الخلايا (OC1C10-PPV / PCBM)