



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN PHYSIQUE

Spécialité : Physique Energétique et Energie Renouvelable

Par :

**Melle
DJELMOUDI ILHAME**

Sur le thème

Cellules solaires organiques à base de molécules : Propriétés structurales, électroniques et optiques de la P3HT — poly(3-hexylthiophène) en utilisant la méthode fonctionnelle de densité.

Soutenu publiquement le 13. Juillet 2021 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme BETTADJ Latefa
Melle BOUTASTA Amel
Mme MADANI Malika

MCA
MCB
MCB

Université de Tlemcen
Université de Tlemcen
Université de Tlemcen

Président(e)
Encadrant(e)
Examineur (trice)

Remerciements

Ce mémoire à été réalisé au sein de l'équipe du Laboratoire Automatique Tlemcen (LAT), de l'unité de Recherche Matériaux et Energie Renouvelables-URMER. Département de Physique, Faculté de sciences, Université Abou Bekr-Belkaid Tlemcen.

Avant tout, je remercie très fort mon Dieu ALLAH le tout puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

En préambule à ce mémoire, je souhaite adresser mes remerciements les plus sincères à Mon Encadrant Madame Boutasta Amel Maitre de conférences à l'Université de Tlemcen, pour avoir accepté d'être l'encadrant de mémoire et pour son soutien ainsi que sa disponibilité et ses encouragements qui m'ont été très utiles pour mener à bien ce travail, je la remercie très profondément.

Je remercie aussi Madame Bettadj Latifa et Madame Madani Malika à l'université de Tlemcen pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du jury.

Je tiens à exprimer ma gratitude à tous mes enseignants et professeurs pour la formation qu'ils m'ont dispensé pendant toute mes années d'études.

Un grand remerciement à mes parents et mes frères et mes sœurs pour leur soutien.

Je tiens à remercier tous mes amis qui m'ont aidé de loin ou de près dans la réalisation de ce travail. Enfin, j'adresse mes vives reconnaissances à tous étudiants de Master de ma promotion.

Djelmoudi Ilham

Dédicaces

Je dédie ce travail :

Au meilleur homme au monde mon chère père.

A la plus belle femme au monde ma chère maman.

A mes sœurs et mes frères.

A tout ma famille

A tout mes très chers amis

A tout mes camarades de promotion

A tout ce que connaisse et à tous ceux qui m'ont apporté leur aide

Djelmoudi ilham

RESUME

L'énergie photovoltaïque, représentent des solutions face à la croissance de la demande énergétique. Les efforts de recherche actuels se concentrent sur la réduction des coûts, l'augmentation de la durée de vie des cellules solaires et l'augmentation des rendements de conversion photovoltaïque.

Utilisées d'abord dans le domaine de l'optique, les matériaux organiques suscitent l'intérêt du fait de leur faible coût de fabrication. Ces matériaux sont basées sur les propriétés semi-conductrices de certaines molécules ou de certains polymères π -conjugués.

le P3HT connait sous le nom de Poly(3-hexyl) thiophene est parmi les petites molécules déposées par évaporation sous vide qui furent les premiers matériaux étudiés dans le domaine du photovoltaïque organique.

Dans ce présent travail théorique a l'aide du logiciel de modélisation et de simulation moléculaire : GAUSSIAN 0.9 en utilisant les méthodes HF et la DFT (Théorie de la Densité Fonctionnelle) pour obtenir les propriétés structurales et électroniques ainsi les calculs orbitaux moléculaires tels que les orbitales de liaisons naturelles (NBO), HOMO-LUMO de Poly(3-hexyl) thiophene.

Mots Clés : Cellule photovoltaïque organique, DFT, Gaussian, NBO, LUMO, HOMO.

ABSTRACT

Photovoltaic energy represents solutions to the growth in energy demand. Current research efforts are focused on reducing costs, increasing the lifespan of solar cells and increasing photovoltaic conversion efficiencies.

First used in the field of optics, organic materials arouse interest because of their low manufacturing cost. These materials are based on the semiconductor properties of certain molecules or certain π -conjugated polymers.

P3HT known as is Poly (3-hexyl) thiophene among the small molecules deposited by vacuum evaporation which were the first materials studied in the field of organic photovoltaics.

In this present theoretical work using the molecular modeling and simulation software: GAUSSIAN 0.9 using the DFT method (Functional Density Theory) to obtain structural and electronic properties as well as molecular orbital calculations such as bond orbitals natural (NBO), HOMO-LUMO from Poly (3-hexyl) thiophene.

Keywords: Organic photovoltaic cell, DFT, Gaussian, LUMO, HOMO.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	12
CHAPITRE I	3
I.1. CONTEXTE ENERGETIQUE	- 4 -
I. 2. ENERGIE SOLAIRE PHOTOVOLTAÏQUE :	- 6 -
I.4. LES FILIERES TECHNOLOGIQUES DE L'ENERGIE PHOTOVOLTAÏQUE	- 8 -
I.4.1. <i>Le silicium</i>	- 9 -
I.4.2. <i>Matériaux à base de tellure de cadmium</i>	- 11 -
I.4.3. <i>Matériaux à base de séléniure de cuivre</i>	- 12 -
I.4.4. <i>les cellules III-V multi-jonction</i>	- 12 -
I.4.5. <i>Cellules solaires hybrides à colorants (cellules de Graetzel)</i>	- 13 -
I.5. LA CONVERSION PHOTOVOLTAÏQUE	- 13 -
I.5.1. <i>Effet photovoltaïque</i>	- 13 -
I.5.2. <i>Les cellules photovoltaïques</i>	- 13 -
I.5.3. <i>Le circuit électrique équivalent</i>	- 15 -
I.5.4. <i>Caractéristique courant-tension des cellules photovoltaïques</i>	- 16 -
I.5.5. <i>Caractéristiques des cellules photovoltaïques</i> :.....	- 17 -
CONCLUSION	- 19 -
CHAPITRE II.....	20
II.1. LES SEMI-CONDUCTEURS ORGANIQUES	- 21 -
II.1.1. <i>Historique</i>	- 21 -
II.1.2. <i>Pour quoi seuls les semi-conducteurs permettent la conversion Photovoltaïque ?</i> -	22
II.2. PROPRIETES ELECTRONIQUES ET DE TRANSPORT DE CHARGE DE SEMI-CONDUCTEURS ORGANIQUES.....	- 23 -
II.2.1. <i>Définitions</i>	- 23 -
II.2.2. <i>Orbitales moléculaires et niveaux d'énergie</i>	- 24 -
II.2.3. <i>Caractéristiques du transport de charge</i>	- 25 -
II.4. POLYMERES ET PETITES MOLECULES.....	- 25 -
II.5. ARCHITECTURE DES CELLULES SOLAIRES ORGANIQUES :.....	- 27 -
II.5.1. <i>Structure monocouche</i>	- 27 -
II.5.2. <i>Structures bicouches</i>	- 27 -
II.5.3. <i>Structure à hétérojonction volumique</i>	- 28 -
II.5.4. <i>Structure P-I-N</i>	- 29 -
II.5.5. <i>Cellules tandem</i>	- 30 -
II.5.6. <i>Hétérojonction moléculaire</i>	- 31 -
II.6. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UNE CELLULE SOLAIRE ORGANIQUE.....	- 32 -
II.6.1. <i>L'absorption d'un photon</i>	- 33 -
II.6.2. <i>La diffusion de l'exciton</i>	- 33 -
II.6.3. <i>La séparation des charges</i>	- 33 -

II.6.4. Le transport des charges.....	- 34 -
II.6.5. L'extraction des charges.....	- 34 -
II.6.6. Les recombinaisons.....	- 34 -
II.7. AVANTAGES ET INCONVENIENTS.....	- 36 -
CONCLUSION.....	- 36 -
CHAPITRE III.....	- 37 -
III.1. INTRODUCTION.....	- 38 -
III.2. QUELQUES PRINCIPES DE BASE DE LA MECANIQUE QUANTIQUE.....	- 39 -
III.1. Equation de Schrödinger.....	- 39 -
III.2. Approximation de Born-Oppenheimer.....	- 41 -
III.3. Méthode de Hartree (approximation du champ moyen).....	- 42 -
III.4. Méthode de Hartree-Fock.....	- 42 -
II.3. LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT).....	- 43 -
CHAPITRE IV.....	45
IV.1. INTRODUCTION.....	- 46 -
IV.2. OPTIMISATION DE LA GEOMETRIE.....	- 46 -
IV.3. METHODES DE CALCUL.....	- 47 -
IV.4. RESULTATS ET DISCUSSION.....	- 47 -
IV.4.1 La géométrie moléculaire.....	- 47 -
IV.4.2 Analyse des charges de Mulliken.....	- 51 -
IV.4.3 Potentiel électrostatique moléculaire.....	- 52 -
IV.4.4 Effet optiques non linéaires.....	- 53 -
IV.4.5 Analyse des orbitales frontières HOMO/LUMO.....	- 55 -
IV.4.6 Analyse de la population naturelle.....	- 56 -
CONCLUSION.....	62
BIBLIOGRAPHIE.....	64
BIBLIOGRAPHIE GENERALE.....	65

Liste des tableaux

Tableau IV 1 Paramètres de liaison du P3HT	48 -
Tableau IV.2 Paramètres d'angles de valence du P3HT.....	49 -
Tableau IV.3 Les valeurs d'énergie par différentes méthodes avec différentes bases. -	51 -
Tableau IV.4 Charges atomiques Mulliken du P3HT par la méthode DFT/ B3LYP (6-31G (d,p).....	51 -
Tableau IV.5 Le moment dipolaire électrique (Debye), la polarisabilité et la première hyperpolarisabilité du P3HT par la méthode DFT/ B3LYP (6- 31G (d,p).....	54 -
Tableau IV.6 Valeurs énergétiques calculées du P3HT dans son état fondamental par la méthode DFT/ B3LYP (6- 31G (d, p).....	56 -
Tableau IV.7 Accumulation de charges naturelles, population d'électrons dans le noyau, cantonnière, orbitale Rydberg du P3HT par la méthode DFT/ B3LYP (6- 31G (d, p).	58 -
Tableau IV .8 Énergie de perturbation de second ordre ($E(2)$, kcal/mol) entre les orbitales donneur et accepteur du P3HT calculée au niveau B3LYP/6-31G (d, p) de la théorie DFT.	60 -
Tableau IV.9 Occupations et des énergies des orbitales moléculaires de liaison du P3HTcalculée au niveau B3LYP/6-31G (d, p) de la théorie DFT.....	61 -

Liste des Figures

Figure I-1 Répartition de la production mondiale par types d'énergie selon les derniers rapports de l'Agence International d'Energie (AIE) [4]	- 5 -
Figure I-2 Illustration des deux types d'énergie solaire photovoltaïque et thermique [7]..	6 -
Figure I-3 Spectre solaire [8]	- 7 -
Figure I-4 Definition de la masse d'air [9].....	- 8 -
Figure I-5 Illustration des rendements photovoltaïques record reportés en 2009 par une masse d'air AM1.5 et un spectre de 1000 W/m ² a 25 °C [4].	- 9 -
Figure I-6 Répartition de la production des cellules photovoltaïques par technologie en 2011[4].	- 9 -
Figure I-7 Module monocristallin de silicium [10].....	- 10 -
Figure I-8 Module de silicium multi cristallin [10].	- 11 -
Figure I-9 Modules verre-verre au Telluride de Cadmium, efficacité de 9 à 11% [10].	- 12 -
Figure I-10 Structure et principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque [12]. ...	14 -
Figure I-11 Schéma équivalent d'une cellule PV sous éclairement [13].....	- 15 -
Figure I-12 La caractéristique courant-tension de la cellule photovoltaïque [15].....	- 17 -
Figure I-13 Densité de courant de court-circuit et tension de circuit ouvert en fonction de l'illumination [14].....	- 18 -
Figure II-1 Changements des niveaux moléculaires de l'éthylène au polyacétylène en fonction de la longueur de conjugaison [18].....	- 24 -
Figure II-2 Structure chimique du a) MEH-PPV, b) PCDTBT, c) P3HT, d) p-DTS (FBTTh ₂) ₂ [1].....	- 26 -
Figure II-3 Structure des cellules solaires réalisées par Hiramoto [27].	- 29 -
Figure II-4 Cellule solaire P-I-N. avec le record de 5,9% [29].....	- 30 -
Figure II-5 Première cellule organique en tandem réalisée par Hiramoto [30].....	- 31 -
Figure II-6 La structure des bandes d'énergie explique les cinq étapes principales du fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique à structure directe, CTT = couche de transport de trous [1].....	- 32 -
Figure IV-1 Structure moléculaire optimisée de P3HT.	- 48 -
Figure IV-2 Carte de potentiel électrostatique moléculaire de P3HT.....	- 52 -
Figure IV-3 Présentation schématique des orbitales frontières de P3HT.....	- 57 -

ABREVIATION

Abréviations

AIE	Agence International d'Energie
OCDE	Organisation de coopération et du développement économique
ASTM	American Society for Testing Materials
AM	Air mass
ISO	l'Organisation International de Standardisation
ZEC	Zone de Charge d'Espace
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
Chl-a	Chlorophyll-a
CdTE	Tellure de cadmium
GaAs	arséniure de gallium
PPV	poly(p-phénylène vinylène)
D/A	Interface Donneur/Accepteur
MEH-PPV	Poly [2-méthoxy-5-(2-éthyl-hexyloxy)-1,4-phénylène-vinylène]
PPyV	poly(p-pyridylvinylidène)
P3HT	Poly (3-hexylthiophene).
PPV	poly(p-phénylène vinylène)
ITO	Indium thin oxyde
OLED	Organic Light Emitting Diode
E_F	Niveau de Fermi
E_{ph}	Energie du photon
E_g	Bande interdite ou band gap
L_D	Longueur de diffusion
I_{ph}	photo-courant
I_{cc}	Courant de court-circuit
V_{co}	Tension à circuit ouvert

FF	Facteur de forme
P_m	Puissance maximale
P_i	la puissance radiative incidente
μ	Mobilité des charges
μ_e	Mobilité des électrons
μ_h	Mobilité des trous
τ	Durée de vie de l'exciton
η	Rendement de conversion photovoltaïque

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE :

Eclairage, chauffage, transport, informatique et objets connectés, l'énergie électrique est aujourd'hui présente dans la plupart de nos activités du quotidien. Sa consommation est indissociable de la création de richesses et de l'amélioration de notre qualité de vie. C'est pourquoi la consommation mondiale en électricité qui s'élevait en 2018 à environ 22 315 TWh devrait encore augmenter dans les années à venir. Pour satisfaire cette demande croissante, la mixité énergétique est inévitable, tant pour sécuriser les approvisionnements en énergie que pour contribuer à la diminution du rejet de gaz à effet de serre. C'est dans ce contexte que croît chaque année la part des énergies renouvelables : géothermie, biomasse, énergie hydraulique, énergie éolienne et énergie solaire. En 2017, la capacité photovoltaïque installée dans le monde s'élevait à 415 GWp. Cette énergie provient essentiellement de la filière silicium dans la plupart des cas polycristallin, par opposition au silicium monocristallin. La fabrication de tels modules est chère, tant d'un point de vue du coût de fabrication que du coût énergétique. Une seconde génération de cellules solaires est basée sur la technologie de films mince que ce soit le silicium amorphe, les cellules au tellure de cadmium (CdTe) ou les cellules solaires au cuivre, indium, gallium et sélénium (CIGS). Néanmoins, ces cellules présentent l'inconvénient d'être basée sur des éléments rares et parfois toxiques. C'est pourquoi une troisième génération a vu le jour : les cellules solaires organiques. Plusieurs sous-familles existent en son sein tel que les cellules à colorant, les cellules hybrides organique-inorganique pérovskites et les cellules solaires organiques proprement dites. Par la suite, nous nous intéresserons seulement à ce dernier type de cellules solaires. Celles-ci présentent l'avantage d'être légères, de pouvoir être facilement produites par des techniques d'impression à basse température, de pouvoir être semi-transparentes et flexibles ainsi que d'avoir une forme facilement modifiable [1].

Cette thèse intitulé « Cellules solaires organiques à base de molécules : Propriétés structurale, électroniques et optique de la P3HT — poly(3-

hexylthiophène) en utilisant la méthode fonctionnelle de densité ». Un premier chapitre est consacré à décrire l'apport de l'énergie photovoltaïque dans le contexte énergétique actuel. On fait appel à quelques bases indispensables dans le domaine photovoltaïque, Nous aborderons ainsi en premier lieu quelques notions sur la source d'énergie photovoltaïque.

Le travail présenté dans le deuxième chapitre est plus particulièrement axé sur l'étude des cellules solaires organiques dans la première partie, tandis que les trois suivants décrivent l'architecture, le principe de fonctionnement ainsi que les avantages et les inconvénients d'une cellule solaire organique, on terminera ce chapitre par une conclusion.

Ainsi dans le troisième chapitre servant de rappel les aspects théoriques ainsi que les méthodes quantiques utilisées pour l'étude théorique, à savoir la méthode fonctionnelle de densité « DFT » s'est imposée à la communauté scientifique ces dernières années, et elle a rencontré un succès particulier. Il est utilisé pour évaluer de nombreuses caractéristiques de l'état fondamental des systèmes à grande échelle, en particulier des complexes contenant des ions métalliques, et l'introduction de méthodes théoriques de réactivité chimique [2].

Enfin dans le quatrième chapitre, nous effectuerons des simulations des performances de cellules solaires organiques à base de poly (3-hexylthiophène) à l'aide du logiciel de modélisation et simulation moléculaire GAUSSIAN 0.9. Nous avons effectué des calculs d'optimisation géométrique pour la molécule (P3HT), nous nous sommes basés sur la méthode de Hartree-Fock, et la théorie de la fonctionnelle de la densité (en anglais : DFT pour Density Functional Theory) avec la fonctionnelle B3LYP en utilisant les bases 6-31 G (d,p) et 6-31 G(d). Nous discutons également de l'étude de l'effet optique non linéaire, ainsi que de l'analyse HOMO-LUMO et d'une bonne analyse orbitale naturelle (NBO).

CHAPITRE I

Généralité sur Photovoltaïque

Les énergies renouvelables sont évoluées dans la production de l'électricité pour donner suite à la pénurie et l'éloignement de plusieurs sources d'énergie tels que le charbon, le pétrole et le gaz, entre les pays qui possèdent ces sources et les pays qui les demandent, et bien aussi suite au facteur écologique des sources de l'industrie électrique qui provoque l'émission des gaz à effet de serre dans l'atmosphère qui représente un danger pour la couche d'ozone [3].

L'énergie électrique est produite, principalement, à partir de gaz naturel. La part de la puissance installée de l'ensemble des centrales utilisant cette énergie primaire dépasse les 96%, le reste des énergies employées se répartit entre le gasoil dans les centrales Diesel et l'eau dans les centrales hydroélectriques. Le gaz est utilisé dans des centrales thermiques à vapeur, à gaz, ainsi que dans les centrales à gaz et à vapeur appelées centrales à cycle combiné [3].

I.1. Contexte énergétique

Selon une déclaration publiée par l'Agence internationale de l'énergie (AIE), le dernier rapport «World Energy Outlook» (2014) d'ici 2040, la demande mondiale d'énergie atteindra 37% [4].

Cependant, les trois quarts de l'offre mondiale (soit 2040) sera toujours alimenté par des combustibles fossiles (c'est-à-dire le pétrole, gaz naturel et le charbon). Concernant les énergies renouvelables, son utilisation est toujours inférieure à bien que des progrès significatifs aient été accomplis dans les pays suivants, des objectifs sont toujours assignés organisation de coopération et de développement économiques (OCDE). Cet investissement est encore trop faible. Selon le dernier rapport les subventions de l'Agence internationale de l'énergie pour les combustibles fossiles comprennent atteint 550 milliards de dollars américains en 2013, et en faveur d'énergie renouvelable [4].

Actuellement, 82% des besoins énergétiques sont satisfaits les combustibles fossiles (31,4% de pétrole, 29% de charbon et 21,3% de gaz naturel), Quant au reste, il

est couvert d'énergies renouvelables (à travers 10%) et l'énergie nucléaire (contribuant 4,8%) (Figure I-1) [4].

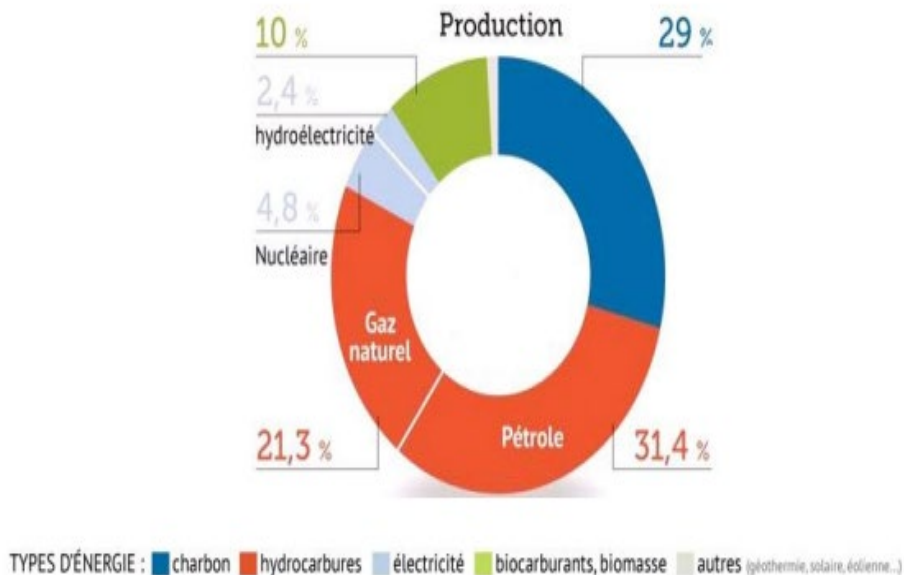


Figure I-1 Répartition de la production mondiale par types d'énergie selon les derniers rapports de l'Agence International d'Énergie (AIE) [4]

Il ressort clairement de la distribution d'énergie de la figure (I-1) que le combustible fossile est toujours la principale source d'énergie utilisée par l'humanité. Mais vu l'épuisement de cette ressource et ses effets néfastes sur l'environnement (surtout l'effet de serre)¹, des énergies alternatives doivent être utilisées. Par exemple, l'énergie nucléaire a connu un développement au cours des 30 dernières années.

Cependant, compte tenu de l'augmentation des catastrophes, comme celles : Mir Island (aux États-Unis), Tchernobyl (en Ukraine) et récemment Fukushima (au Japon) est liée à l'épineuse question de l'élimination des déchets radioactif, le gouvernement est contraint de revoir sa direction énergétique.

¹ L'effet de serre : est un phénomène naturel provoquant une élévation de la température à la surface de notre planète.

Autres sources, en particulier les énergies renouvelables. Tout cela est défini comme l'énergie produite par les processus naturels (rayonnement soleil, marées, vent ...). Contrairement aux combustibles fossiles, ils sont inépuisables aucun effet sur la nature. Parmi ces sources d'énergie renouvelables on peut citer: l'énergie (vent), l'énergie (marémotrice), (géothermie) ou l'énergie solaire photovoltaïque, qui fait l'objet de cette recherche [4].

I. 2. Energie solaire photovoltaïque :

L'énergie solaire est partout sur la terre, représentant $(1.56 \times 10^{18} \text{ KWh / an})$ plus de 10 000 fois la consommation d'énergie mondiale. Alors elle est une énergie inépuisable et peut répondre pleinement à nos besoins énergétiques [5].

L'énergie solaire photovoltaïque est obtenue par conversion directe du rayonnement lumineux (solaire ou autre). Pour cela, nous utilisons des modules photovoltaïques composés des cellules solaires ou des photopiles. Elle est très différente de l'énergie solaire thermique utilisée pour chauffer l'eau ou de l'air et générer de la chaleur grâce au rayonnement solaire infrarouge. Dans ce cas, en utilisant un capteur thermique, il appartient à une tout autre technologie figure (I-2) [6].

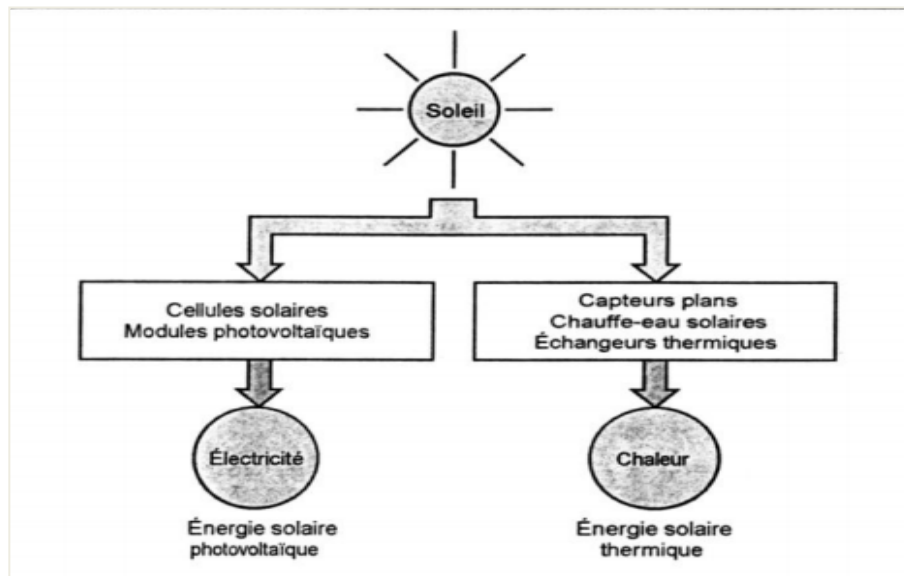


Figure I-2 Illustration des deux types d'énergie solaire photovoltaïque et thermique [7].

Le soleil est la principale source de lumière sur notre planète. Le même caractère la lumière est des ondes électromagnétiques se propageant dans le vide, sa vitesse est de 3×10^8 m/s. Rappelez-vous, les ondes lumineuses y compris la lumière visible, les rayons ultraviolets et infrarouges, c'est le spectre solaire figure (I-3) [4].

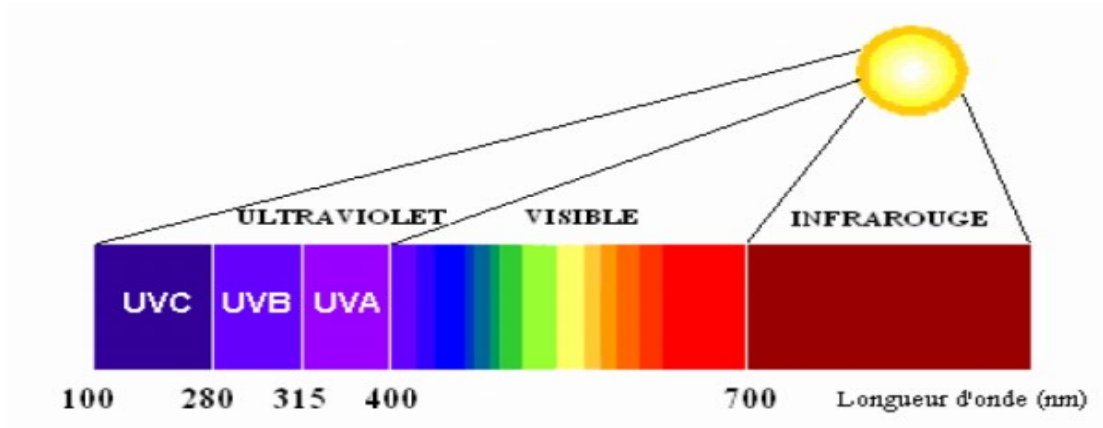


Figure I-3 Spectre solaire [8]

Lorsque le soleil est bas l'horizon, ses rayons traversent une épaisseur importante d'atmosphère et subissant des transformations.

La masse d'air où (Air mass en anglais) est le rapport entre l'épaisseur de l'atmosphère traversant par le rayonnement direct pour atteindre le sol et l'épaisseur traversée au vertical du lieu.

La masse d'air dépend beaucoup de la hauteur angulaire du soleil. Avec les points O, A et M et l'angle h . la longueur du trajet du soleil à travers l'atmosphère est définie par [9]:

$$OM = \frac{OA}{\sin h}$$

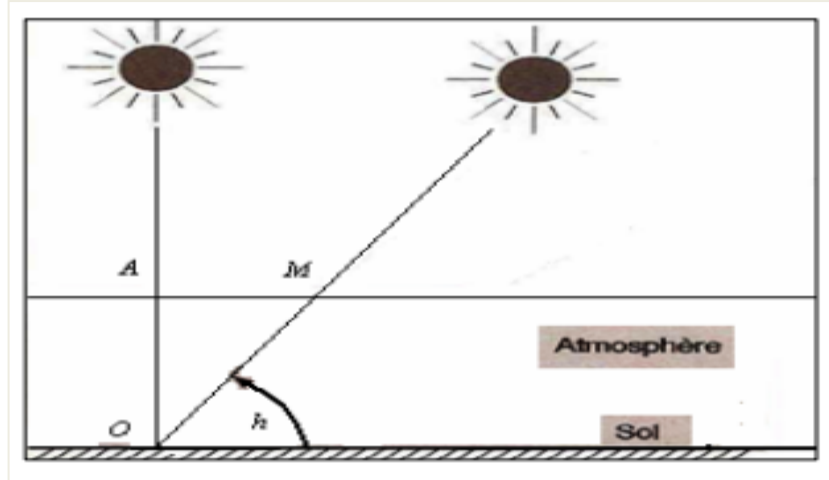


Figure I-4 Definition de la masse d'air [9].

La masse d'air est exprimé par AM_x , où x désigne le rapport :

$$\frac{OM}{OA} = \frac{1}{\sin h}$$

Exemple :

Soleil au Zénith (au niveau de la mer) : AM_1

Soleil à 30° : AM_2

Soleil à 48° : $AM_{1.5}$

Par convention, AM_0 est le rayonnement solaire hors atmosphère [9].

I.4. Les filières technologiques de l'énergie photovoltaïque

Il existe de nombreux domaines techniques dans le domaine de l'énergie photovoltaïque. Ils se caractérisent également par les matériaux utilisés au lieu de suivre ses principes de mise en œuvre. Dans la figure (I-5), nous indiquons revenus records actuels dans les principales industries [4].

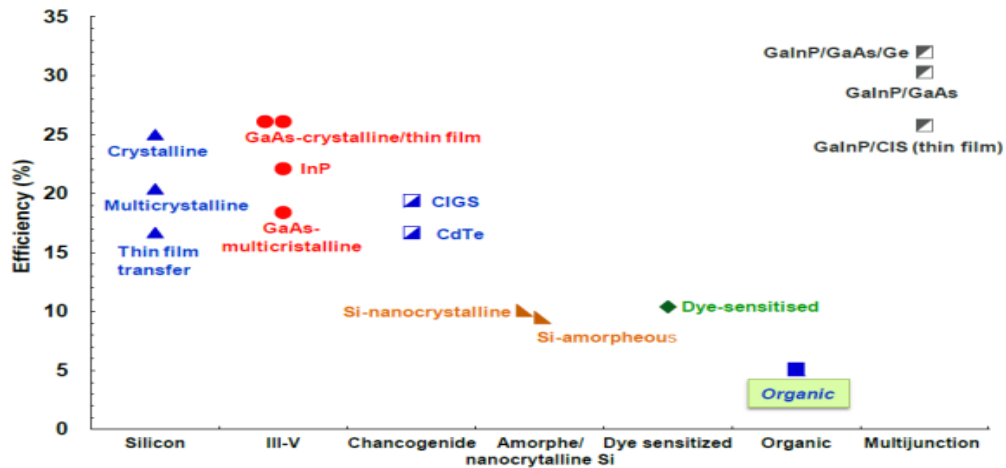


Figure I-5 Illustration des rendements photovoltaïques record reportés en 2009 par une masse d'air AM1.5 et un spectre de 1000 W/m² à 25 °C [4].

I.4.1. Le silicium

L'industrie du silicium représente actuellement l'essentiel de la production des panneaux photovoltaïques (Figure I-6). Il est divisé en plusieurs technologies correspondant aux propriétés ou méthodes du silicium fabrication [4].

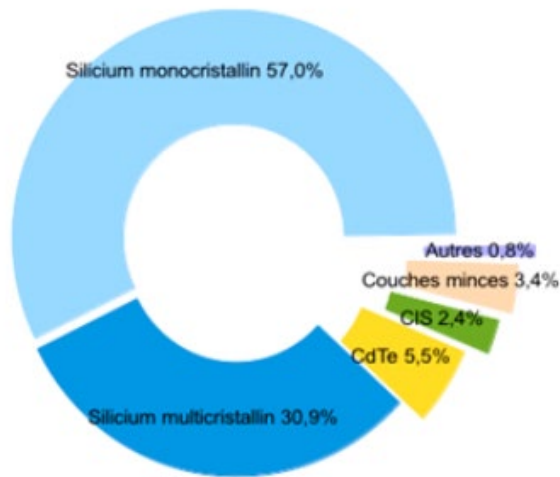


Figure I-6 Répartition de la production des cellules photovoltaïques par technologie en 2011[4].

I.4.1.1 le silicium monocristallin

Cette technologie a créé une valeur de sortie record dans le laboratoire, ($\eta > 25\%$). Ce matériau peut être obtenu par deux méthodes de fabrication :

La méthode « *Czochralski* », qui consiste en la croissance de monocristaux lingot de silicium provenant d'un creuset de silicium fondu, et la méthode de la "*float zone*" donne des résultats plus performants en matière de pureté puisqu'elle s'effectue sous vide (c'est-à-dire pas de pollution par l'oxygène). Cependant, les coûts de production sont toujours élevés et la faible luminosité reste faible [2].



Figure I-7 Module monocristallin de silicium [10].

I.4.1.2. Le silicium multi cristallin

Les méthodes de fabrication sont beaucoup moins onéreuses que celles utilisées pour le silicium monocristallin. Cette technologie permet un rendement attractif (11% à 15%). Poly-silicium souvent produit en mettant du silicium fondu dans un creuset. En contrôlant la vitesse avec le refroidissement, nous pouvons contrôler la taille des cristaux formés pendant le processus de formation de solidification. Ce contrôle est très important car les joints de grains ont une influence négative sur les performances des cellules photovoltaïques [4].

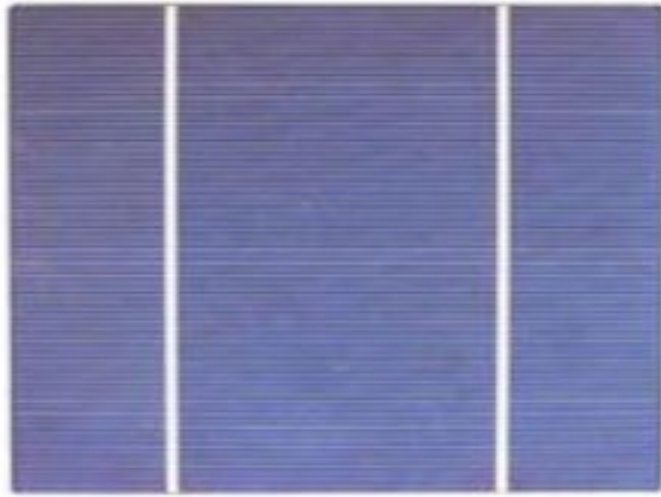


Figure I-8 Module de silicium multi cristallin [10].

I.4.1.3. Le silicium nanocristallin et amorphe

Depuis les années 1970, ce matériau a fait l'objet de nombreuses études, Il présente trois avantages principaux, à savoir un coefficient d'absorption élevé, faible consommation d'énergie pendant la production. Il peut être déposé sur une plus grande surface unitaire. Mais ça présente Il y a aussi deux faiblesses, c'est-à-dire le support et l'efficacité de conversion dégradé sous la lumière [4].

I.4.2. Matériaux à base de tellure de cadmium

Industrie du sulfure de cadmium et du tellurure de cadmium (CdS-CdTe) l'une des perspectives les plus prometteuses pour le photovoltaïque est présentée. En raison de sa valeur de bande interdite ($E_g=1,45$ eV), CdTe est très approprié s'adapter au spectre solaire. De plus, son coefficient d'absorption est très élevé presque tout le spectre est absorbé à une profondeur de $2 \mu\text{m}$. Le taux de conversion obtenu est d'environ 10%, soit ne peut pas être ignoré. Cependant, les enjeux environnementaux qui y sont liés l'utilisation du cadmium freine le développement de ce secteur [4].



Figure I-9 Modules verre-verre au Telluride de Cadmium, efficacité de 9 à 11% [10].

I.4.3. Matériaux à base de sélénure de cuivre

Le diséléniure d'indium de cuivre (CIS) a un coefficient d'absorption 100 à 1000 fois plus résistant que le silicium cristallin intéressant. Ce composé de type I-III-VI, de structure chalcopyrite, possède un rendement théorique d'environ 25% pour l'hétérojonction (n)CdS-(p) CuInSe₂. Les cellules à base de composés chalcopyrites quaternaires du type Cu (Ga,In)(Se,S)₂ ont atteint des rendements de conversion record de 18.8% en laboratoire. Cependant, il est encore difficile de saisir le travail de ce département à grande échelle, car la production obtenue au niveau industriel est environ 12,8% [4].

I.4.4.les cellules III-V multi-jonction

Le domaine des dispositifs multi-jonctions dit de « troisième génération » c'est un moyen de générer des revenus record pour le secteur de l'énergie photovoltaïque. Le concept est très simple, il est basé sur plusieurs unités de bande interdite différentes, chaque unité pour différentes parties du spectre solaire, ce qui permet une plus grande absorption, tout en limitant les pertes par chauffage. Rendement minimum utilisez une structure basée sur une pile pour obtenir de meilleurs résultats synthèse de composés III-V en épitaxie, mais cette filière est actuellement cantonnée aux applications spatiales [4].

Des chercheurs à l'institut Fraunhofer pour les systèmes d'énergie solaire (ISE) ont réussi à transformer la lumière du soleil en utilisant la cellule photovoltaïque multi-jonction d'une surface de 5 mm², composée de trois semi-conducteurs type III-V (GaInP / GaInAs / Ge) pour produire de l'électricité avec un rendement de 41,1% [4].

I.4.5. Cellules solaires hybrides à colorants (cellules de Graetzel)

Inspirées de la photosynthèse, ces cellules sont au début des années 1990, le professeur Graetzel et son équipe, depuis l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne a remporté de nombreux succès. *Sharp Corporation*² a réalisé plus de 10% de son chiffre d'affaires [11].

I.5. LA CONVERSION PHOTOVOLTAÏQUE

I.5.1. Effet photovoltaïque

L'effet photovoltaïque est la conversion directe de la lumière en énergie électrique. Lorsque des photons avec une énergie supérieure ou égale à initiale sont absorbés un matériau semi-conducteur qui transfère une partie de son énergie aux électrons par collisions. L'électron entre dans la bande de conduction à partir de la bande de valence et laisse un trou il est donc l'apparition de paires électron-trou et la génération de charge gratuite [12].

I.5.2. Les cellules photovoltaïques

Les cellules photovoltaïques sont basées sur un phénomène physique appelé effet photovoltaïque, il comprend l'établissement de la force électromotrice, lorsque la

² *Sharp Corporation* : est un fabricant japonais d'électronique. Son siège est à Osaka, au Japon.

surface des cellules sont exposées à la lumière. La tension générée peut varier en fonction du matériau utilisation et autres paramètres. Les cellules photovoltaïques sont généralement constituées de deux couches, une couche est dopée au P et un autre dopée avec N pour créer une jonction P-N avec une barrière de potentiel. Cette jonction peut être le même matériau (homojonction P-N) ou entre deux matériaux (Hétérojonction) [12].

Cette conversion photovoltaïque repose sur les trois mécanismes suivants :

- Le matériau constituant le matériau absorbe l'énergie du photon équipement.
- La conversion de l'énergie photonique en énergie électrique équivaut à générer des paires électron-trou dans le matériau semi-conducteur.
- Collecter les particules produites sous l'influence de la zone neutre N et P
Champ électrique interne.

La figure (I-10) montre le principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques.

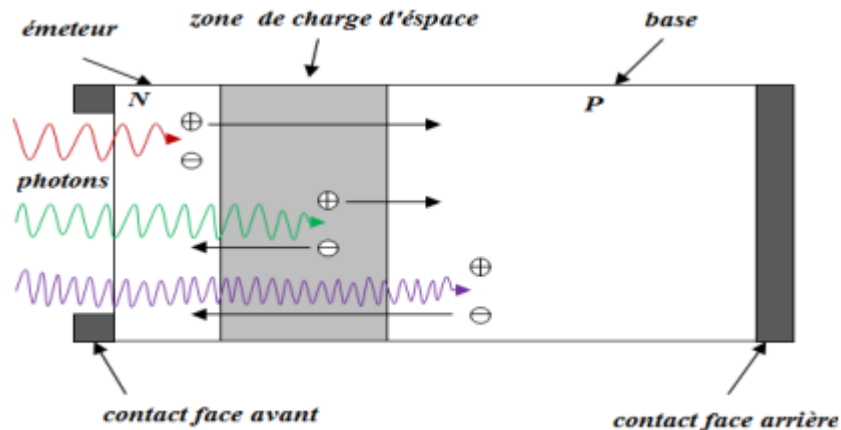


Figure I-10 Structure et principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque [12].

Dans ZCE (Space Charge Zone), les paires électron-trou créées par les photons incidents sont dissociées par le champ électrique. L'électron va aller vers la zone N et le trou menant à la zone P.

Dans la zone N, les trous qui atteignent la ZCE sont envoyés par le champ électrique dans la zone P, cependant dans la zone P c'est l'inverse. Ces deux procédures sont à l'origine du photocourant I_{ph} , c'est un courant de porteurs minoritaires [12].

L'ensemble des porteurs de charge crée une tension interne, on l'appelle tension de circuit ouvert V_{co} [12].

I.5.3. Le circuit électrique équivalent

Le circuit équivalent de la cellule PV est le suivant :

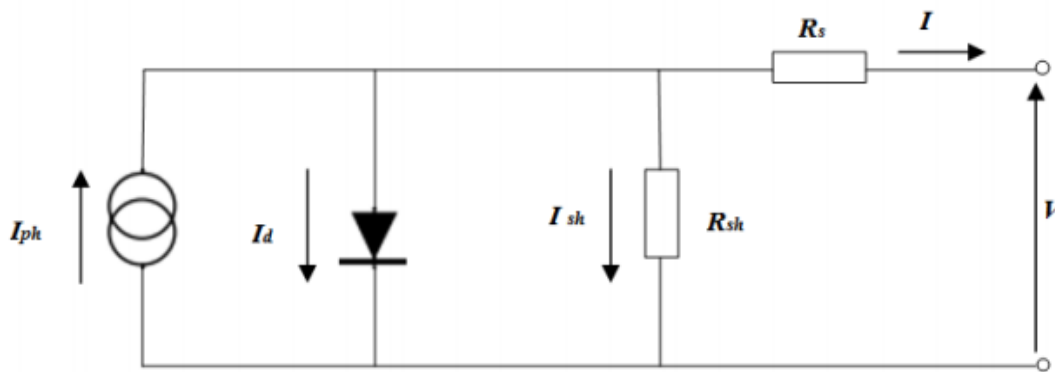


Figure I-11 Schéma équivalent d'une cellule PV sous éclairage [13].

La cellule PV se comporte comme un générateur hybride, qui fournit du courant et tension.

Le circuit équivalent se compose de quatre composants, générateur de courant connecté en parallèle sur une diode qui a un facteur d'idéalité n varie de 1 à 2, et deux résistances de fuite, l'une en série et l'autre en parallèle.

La résistance série R_s est liée à l'impédance de l'électrode et du matériau, il en résulte que la tension V aux bornes de la cellule est différente de la tension aux bornes de la jonction PN.

La résistance shunt R_{sh} correspond à la fuite de courant entre les deux régions N et P de la jonction. Par conséquent, une partie du courant I_{ph} sera dérivée de cette résistance et il ne peut pas être livré moyennant des frais [12].

Le facteur idéal de la cellule dépend du mécanisme de recombinaison dans ZCE. Dans une situation idéale, nous prenons $n = 1$ [12].

I.5.4. Caractéristique courant-tension des cellules photovoltaïques

Caractéristique courant-tension réelle a mathématiquement la forme suivante [12] :

$$I = I_{ph} - I_d - I_{sh}$$

$$I = I_{ph} - I_s \left[\exp \frac{q(V + R_s I)}{nKT} - 1 \right] - \frac{V + R_s I}{R_{sh}}$$

Pour le cas idéal ($R_s = 0$ et R_{sh} infini), la caractéristique devient :

$$I = I_{ph} - I_s \left[\exp \frac{qV}{nKT} - 1 \right] \quad (I.2)$$

Avec :

I_{ph} Photocourant (A)

I_d Courant directe (A)

I_{sh} Courant de la résistance shunt (A)

I_s Courant de saturation (A)

K Constante de Boltzmann (J/K)

n Facteur d'idéalité

q Charge élémentaire (C)

R_s Résistance série (Ω)

R_{sh} Résistance shunt (Ω)

T Température (K)

La représentation graphique de cette caractéristique est illustrée à la figure (I- 12).

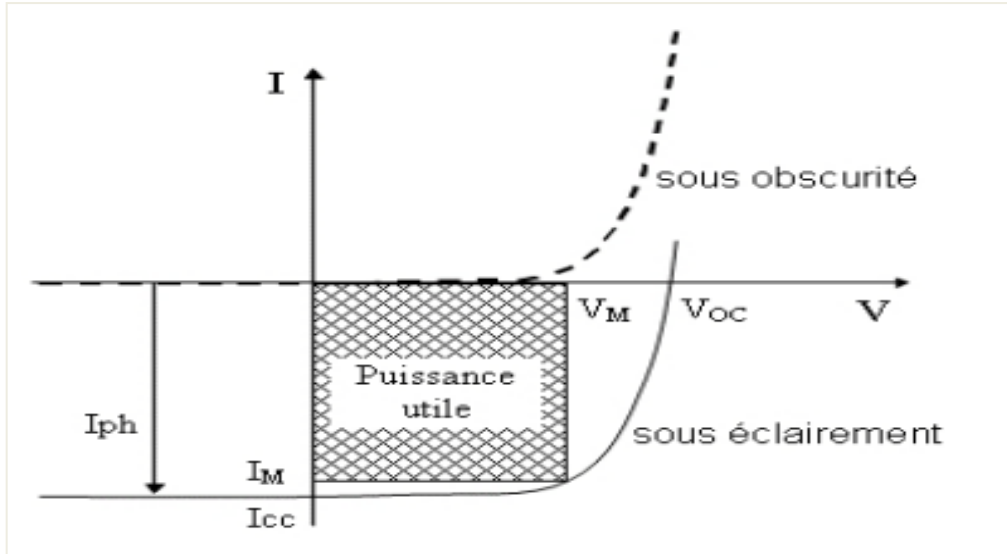


Figure I-12 La caractéristique courant-tension de la cellule photovoltaïque [15].

Si on met une charge non nulle et non infinie sur les bornes de la cellule PV sous éclairement, ce dernier fonctionne au milieu entre les courts-circuits (générateur de courant) et circuit ouvert (générateur de tension). Points clés le meilleur fonctionnement de la batterie est la batterie qui fournit la puissance maximale, c'est dit le courant maximum et la tension maximum [12].

I.5.5. Caractéristiques des cellules photovoltaïques :

I.5.5.1. Courant de court-circuit (I_{cc})

C'est le courant dans le circuit lorsque la charge est nulle. Il peut être en connectez les pôles positif et négatif avec des fils de cuivre. En pratique $I_{cc} = I_{ph}$ il évolue linéairement en fonction de l'éclairage Figure (I-13) [14].

I.5.5.2. Tension en circuit ouvert (V_{co})

C'est la tension qui doit être appliquée à la diode dans le sens de la conduction pour générer un courant égal au photocourant. Il est obtenu en mettant ($I = 0$) dans l'expression courante (I.2) [14].

$$V_{co} = \frac{nKT}{q} \ln \left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1 \right) \quad (I.3)$$

Donc la variation de V_{co} est logarithmique en fonction de l'éclairement figure (I-13).

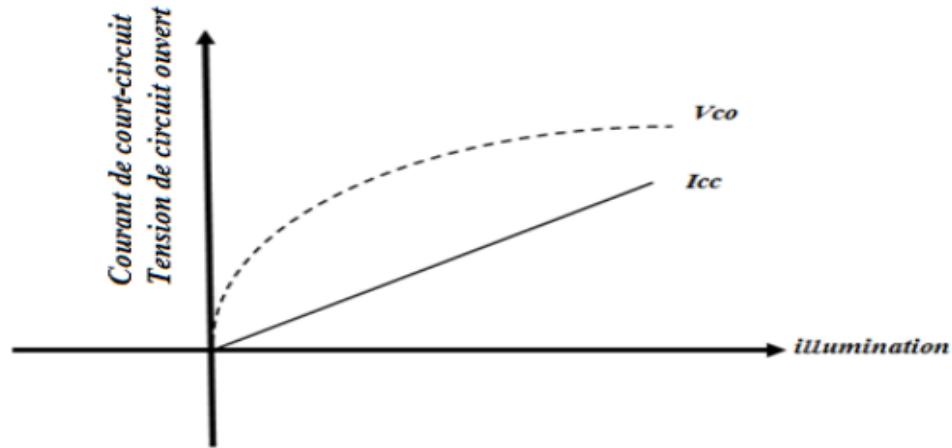


Figure I-13 Densité de courant de court-circuit et tension de circuit ouvert en fonction de l'illumination [14].

I.5.5.3. Facteur de forme (FF)

Le facteur de forme FF représente le degré idéal des caractéristiques courant-tension, c'est donc le rapport de la puissance de sortie maximale $P_m = V_m I_m$ à la puissance idéale $V_{co} I_{cc}$ [14].

$$FF = \frac{P_m}{V_{co} I_{cc}} = \frac{V_m I_m}{V_{co} I_{cc}} \quad (I.4)$$

I.5.5.4. Le rendement de la conversion PV :

La caractéristique la plus importante des cellules photovoltaïques est l'efficacité de conversion. Elle est définie comme le rapport de la puissance générée par la batterie à la puissance rayonnante incidente à la surface de cette dernière [14].

$$\eta = \frac{P_m}{P_i} = \frac{FF \cdot V_{co} I_{cc}}{P_i} \quad (I.5)$$

Où :

P_i : Est la puissance radiative incidente.

CONCLUSION

La principale ressource énergétique utilisée actuellement dans le monde est les énergies fossiles (non renouvelable) : le charbon, le pétrole, le gaz. De nombreuses voies de recherches se sont donc orientées vers l'utilisation de l'énergie solaire, cette dernière est différente des autres sources d'énergies elle est abondante, propre et inépuisable.

CHAPITRE II

Les cellules solaires organiques

II.1. Les semi-conducteurs organiques

II.1.1. Historique

Edmond Becquerel a démontré cet effet pour la première fois en 1839 l'électricité produite par les rayons du soleil dans une batterie constituée par des électrodes en platine et oxyde de cuivre dans l'électrolyte acide.

Dès les années 1870, *Heinrich Hertz* a étudié cet effet dans ce solide sélénium, *Smith* et *Adams* ont étudié le même matériau les premiers rapports sur la photoconductivité ont été rédigés en 1873 et 1876. Attendez 1905 et la théorie d'*Einstein* selon laquelle le phénomène PV est expliqué correctement. Depuis, la découverte par *Russell* de la cellule silicium à jonction **P-N** et son amélioration en 1941 écrit par *Chapin, Fuller et Pearson* en 1954, la technologie photovoltaïque n'a jamais cessé développement personnel. L'antracène est le premier composé organique, dont *Pochettino* a observé la photoconductivité en 1906 et *Volmer* en 1913.

L'intérêt scientifique et le potentiel commercial ont conduit à recherche accrue sur la photoconductivité et les disciplines connexes. Au début dans les années 1960, les gens ont découvert les caractéristiques des semi-conducteurs colorants courants, tels que le bleu de méthylène. D'autre part le photovoltaïque a été observé dans plusieurs biomolécules important comme le carotène, la chlorophylle et Phtalocyanine. L'engouement pour cette technologie n'a été efficace qu'en 1986. L'équipe de Tang a montré que près de 1% du rendement est selon la prédiction de *Merrit* en 1978 peut être réalisée. Ensuite, la cellule est composée d'une double couche de molécules évaporées sous vide obtenez une efficacité de conversion de 0,95%. Depuis le développement des progrès significatifs ont été réalisés dans la technologie photovoltaïque organique grâce à divers usages matériaux et structures pour améliorer le taux de conversion. En conséquence, l'actionnariat d'*Heliatek* a atteint aujourd'hui un record de 12% avec une cellule de 1,1 cm² [4].

Les matières organiques peuvent être des alternatives prometteuses. Les raisons du silicium sont multiples : faible coût, matières premières illimitées, facile à mettre

en forme, technologie basse température, grand volume surface, appareil flexible... . Malgré des progrès significatifs, le photovoltaïque organique est encore en phase de développement.

Au stade de la recherche en laboratoire, son avenir industriel n'est pas encore établi, mais peut ouvrir la voie à des modules photovoltaïques à faible coût [4].

II-1.2. Pour quoi seuls les semi-conducteurs permettent la conversion Photovoltaïque ?

Lorsqu'un photon interagit avec un électron, le photon transfère complètement son énergie à l'électron à condition que le niveau énergétique final de l'électron soit autorisé et libre [5].

•**Pour les métaux**, tous les niveaux supérieurs à *Fermi Energy* (E_f) sont autorisés, et gratuit (0 K) à température ambiante, presque tous ces niveaux sont inoccupés. Par conséquent, toutes les longueurs d'onde peuvent être absorbées, mais cet électron reviendra dans un court laps de temps (10^{-12} à 10^{-13} s) pour retrouver son énergie initiale converti en chaleur immédiatement. L'énergie que le rayonnement apporte au métal. Donc, il est perdu sous forme de phonons à travers le processus dit thermique électronique. Par conséquent, le métal absorbera le rayonnement mais c'est impossible utilisez l'énergie reçue par les électrons au lieu de l'énergie sous forme de chaleur [5].

•**Pour les isolants**, les photons ne peuvent fournir que des électrons pour interagir avec eux énergie continue supérieure à la largeur de bande interdite (par exemple) pour la faire atteindre autorisation de premier niveau et gratuite. Pour les isolateurs, $E_g \geq 5-6$ eV. Par conséquent, l'énergie du photon $E_{ph} \geq 5-6$ eV est la longueur d'onde $\lambda \leq 250$ nm. En fait, les isolants n'absorbent pas une petite partie du rayonnement solaire. Pour utiliser ces matériaux pour la conversion photovoltaïque, il faut ajouter colorant (cellules mixtes) [5].

•**Pour les semi-conducteurs**, la largeur de bande interdite est plus petite que pour les semi-conducteurs. Les isolants, pour les matériaux, sont compris entre 0,6 et 2 ou 3 eV environ. Comme dans un isolant, capable d'absorber les photons du spectre solaire, Le photon E_{ph} doit être supérieur à E_g . Exemple : pour le silicium, tous les

photons énergie $E_{ph} > 1,12$ eV ou longueur d'onde $\lambda < 1100$ nm peut fournir l'énergie est transférée à l'électron, l'amenant de la bande de valence à la bande de conduction [5].

En bref, seuls les matériaux semi-conducteurs ont des structures électroniques spéciales cela permet de générer des paires électron-trou qui peuvent être utilisées pour l'émission d'électrons à partir du rayonnement solaire conversion photoélectrique [5].

II.2. PROPRIETES ELECTRONIQUES ET DE TRANSPORT DE CHARGE DE SEMI-CONDUCTEURS ORGANIQUES

Les cellules solaires organiques sont basées sur des caractéristiques photoélectriques et transport de charges dans les semi-conducteurs organiques. Ce dernier constitue le noyau de ces composants. Leur nom vient des semi-conducteurs organiques il a un squelette de carbone au lieu d'un semi-conducteur inorganique, tel que silicium, germanium, arséniure de gallium (GaAs) ou tellurure de cadmium (CdTe) [1].

II.2.1. Définitions

Les propriétés semi-conductrices des molécules organiques ou des polymères sont autorisées la succession de liaisons π -conjuguées dans sa structure. En d'autres termes, cela est dû à alterner les liaisons chimiques simples (σ) et doubles ($\sigma + \pi$). Cette alternance permet la délocalisation des électrons des semi-conducteurs organiques traversent les orbitales π recouvrant les électrons les atomes désignent, par exemple, le carbone, l'azote, l'oxygène et le soufre [16]. Ce déménagement a entraîné la rigidité de la molécule, mais le plus important est de permettre une influence électrique le long de la "conductivité" de la chaîne principale, c'est-à-dire qu'elle permet aux électrons de la molécule de conduire l'électricité [17].

II.2.2. Orbitales moléculaires et niveaux d'énergie

Afin de s'intégrer aux cellules solaires organiques, ces matériaux doivent afficher les propriétés photoélectriques spéciales. En effet, les semi-conducteurs sont définis, en partie par sa bande interdite d'énergie, par exemple. Ce dernier doit être suffisamment bas pour absorber les plus gros photons. Ce groupe la définition de l'interdiction est la différence entre les orbitales moléculaires vides les plus basses (en anglais LUMO pour *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) et celle occupée la plus haute (en anglais HOMO pour *Highest Occupied Molecular Orbital*). Dans un système à deux atomes les niveaux d'énergie d'HOMO et LUMO sont connus et fixes. Dans un système pluriatomique plus important, la différence entre les niveaux HOMO et LUMO est réduite et le nombre d'orbitales moléculaires π ou π^* augmente avec l'augmentation de la longueur de conjugaison. Réduisez la différence d'énergie entre les deux orbitales. Dans un système polymère infini, cas idéal, elles finissent par constituer une bande d'énergie [17]. La figure suivante montre ces différents cas en utilisant l'éthylène comme exemple.

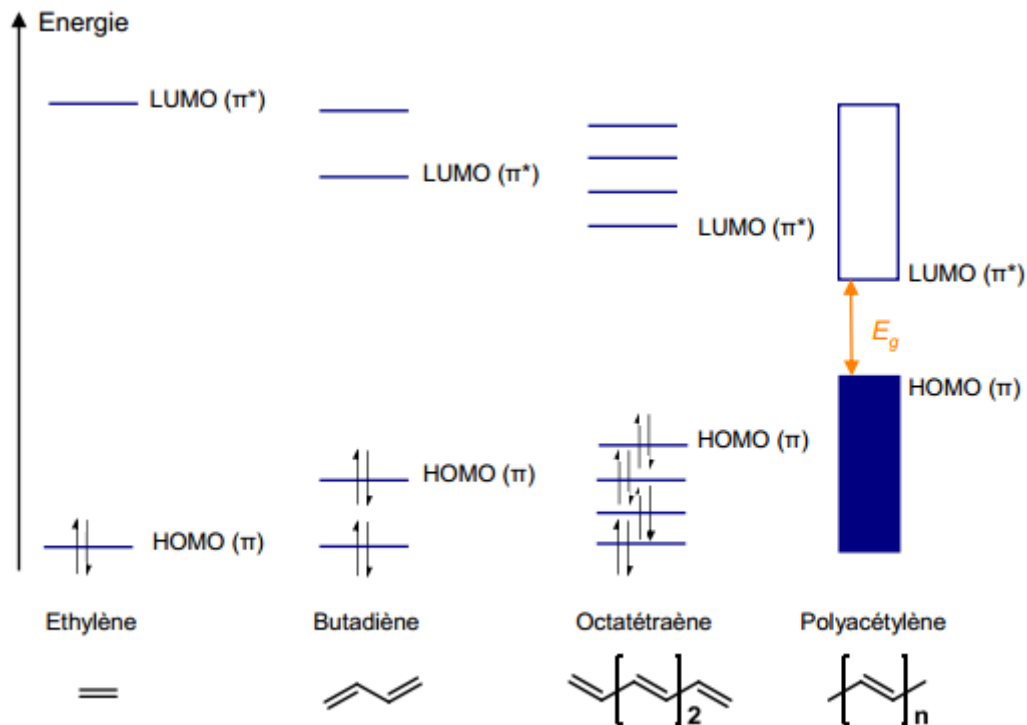


Figure II-1 Changements des niveaux moléculaires de l'éthylène au polyacétylène en fonction de la longueur de conjugaison [18].

Il convient de noter que bien que la structure des bandes de fréquences soit importante pour représenter HOMO et LUMO est clairement défini et peut être comparé aux produits électroniques inorganiques. Situation idéale, de manière plus réaliste, les niveaux HOMO et LUMO montrent une distribution statistique [1].

II.2.3. Caractéristiques du transport de charge

Les semi-conducteurs présentent également des caractéristiques de transport de charge. Ceux-ci la charge est un électron d'une part, et un trou d'autre part. Celles-ci correspondent à il n'y a pas d'électronique. Un paramètre pour définir et expliquer la transmission de la charge l'efficacité est la mobilité notée μ , exprimée en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. À propos de la vitesse du mouvement les porteurs sous l'action d'un champ électrique. En raison de la délocalisation précédemment décrite des électrons π , ce transport peut être intramoléculaire, et dans les molécules, cela est dû au chevauchement des orbitales π . Dépend du chevauchement entre les orbitales moléculaires, les semi-conducteurs sont plus ou moins propices à électrons ou trous [19]. L'existence de pièges à électrons ou de trous dans le semi-conducteur affecte également ce transport. Dans les semi-conducteurs organiques non dopés, cette transmission est décrite comme une plage variable de transmission de sauts entre états localisés [17].

II.4. POLYMERES ET PETITES MOLECULES

Dans l'histoire, les petites molécules déposées par évaporation sous vide ont été les premiers matériaux étudiés dans le domaine du photovoltaïque organique [20]. Rapidement, les polymères sont le premier choix car ils ont de meilleures propriétés filmogènes, ce qui est le dépôt liquide est essentiel. De nombreux polymères ont été étudiés [21]-[22], tel que le MEH-PPV³ [23], le P3HT⁴ [24] ou le PCDTBT⁵ [25]. En

³ Poly[2-méthoxy-5-(2-éthyl-hexyloxy)-1,4-phénylène-vinylène].

⁴ Poly(3-hexyl)thiophene.

⁵ Poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)].

2012, G. Bazan a relancé intérêt pour les petites molécules semi-conductrices pouvant être déposées par dépôt liquide résultat sur p -DTS(FBTTh₂)₂⁶. Combiné avec PC₇₁ BM⁷, cellule solaire le composé fabriqué à partir de cette molécule a montré un rendement de 7,0% [26]. Puisque le rendement des cellules solaires constituées des petites molécules ou des polymères continués d'augmenter.

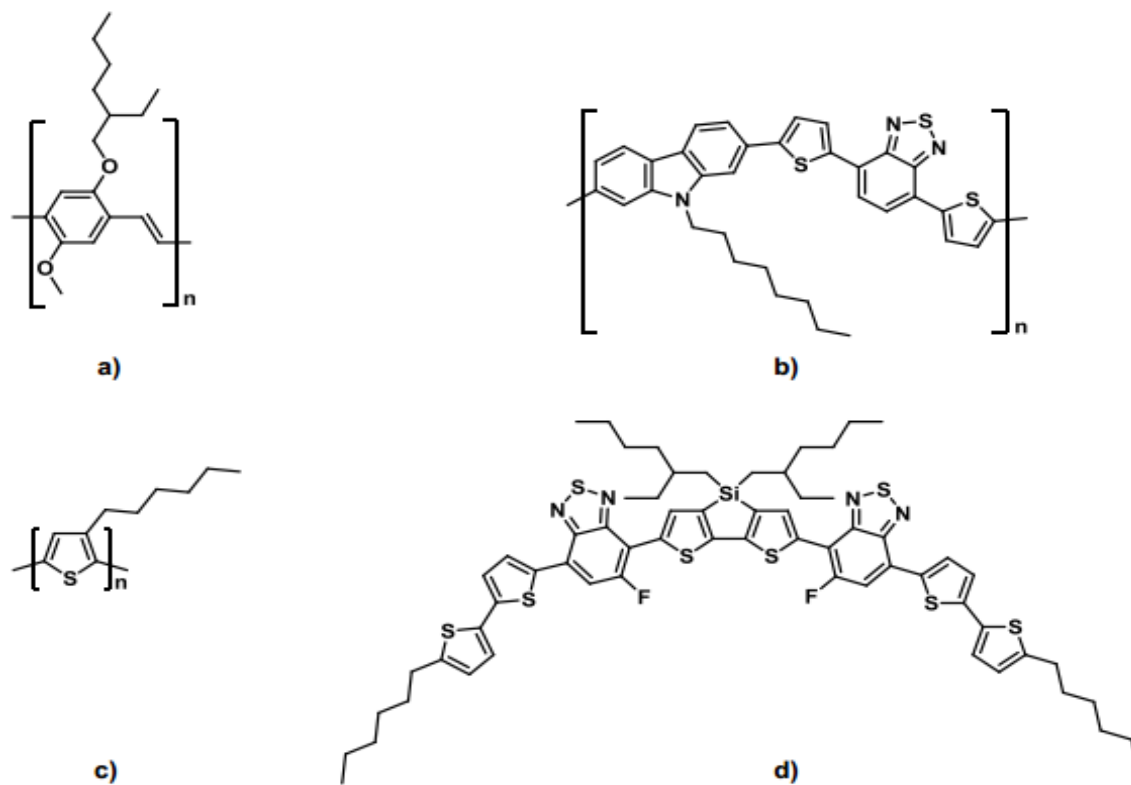


Figure II-2 Structure chimique du a) MEH-PPV, b) PCDTBT, c) P₃HT, d) p -DTS (FBTTh₂)₂ [1].

⁶ 7,7'-[4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4H-silolo[3,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl]bis[6-fluoro-4-(5'-hexyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole].

⁷ [6,6]-phényl-C₇₁-butanoate de méthyle.

II.5. ARCHITECTURE DES CELLULES SOLAIRES ORGANIQUES :

Ce paragraphe présente les différentes architectures de cellules développées jusqu'à présent. Celle-ci dépend principalement de la composition de la couche active [5].

II.5.1. Structure monocouche

Initialement, les cellules solaires organiques étaient simplement placées par la couche photosensible prise en sandwich entre deux électrodes. C'est la structure la plus simple [5].

Les porphyrines et les phtalocyanines sont la première famille à être utilisée comme couches actives dans les cellules solaires. En 1958, *Kearns* et *Calvin* ont démontré l'effet photovoltaïque d'une cellule à base de MgPh. En 1975, *Tang* et *Albrecht* ont mené une étude approfondie de l'effet photovoltaïque de la *chlorophylle-a* (Chl-a) [5].

Les polymères conjugués dans le photovoltaïque ont été largement étudiés. Les premiers polymères mis en œuvre comme couche photosensible est le polyacétylène et polythiophène. Au début des années 1990, l'intérêt des gens s'est déplacé vers le poly (p-phénylène vinylène). L'avantage de ce type de structure est la simplicité de fabrication, pourtant le rendement de ces structures monocouches est encore très faible [5].

II.5.2. Structures bicouches

La structure bicouches est formée en empilant deux matériaux différents : donneur et un autre accepteur d'électrons. Les excitons photogénérés diffusent vers l'interface D/A où ils se trouvent se décomposent en électrons et trous. Les électrons sont transportés dans l'accepteur, et des trous traversent le matériau donneur pour être collectés au niveau de l'électrode correspondant. Avec cette forme géométrique, des charges de signes opposés se déplacent dans différents matériaux qui limitent la probabilité de recombinaison.

Le principal inconvénient de cette structure vient du fait que la zone photogénique est située à l'interface D/A et ne s'étend que plus de dix nanomètres, car la longueur de diffusion des excitons est 5-20 nm. Par conséquent, les excitons sont générés loin l'interface ne joue aucun rôle dans le processus de conversion photovoltaïque. Les rendements obtenus avec ce type d'architecture dépendent de l'épaisseur des couches, de leur morphologie et bien évidemment de la nature des matériaux utilisés. Améliorer les performances peut augmentation de la longueur de diffusion des excitons (zone agrandie active), amélioration de la mobilité de la charge et optimisation du spectre absorber [5].

La première structure à deux couches composées de deux polymères a été produite par *Tada et al.* Une couche de poly(p-pyridylvinylidène) (PPyV), qui est soluble dans l'acide formique et non-soluble dans le chloroforme, est déposée sur une couche de P3HT solubilisé dans le chloroforme [5].

II.5.3. Structure à hétérojonction volumique

Le but de cette structure est de pallier les principaux défauts de la structure à double couche augmenter la surface de contact entre les matériaux donneurs et accepteurs d'électrons. Il s'agit de réaliser deux réseaux continus qui interpénètrent les deux matériaux (D et A). D'un point de vue technique, cette structure peut être réalisée par dépôt rotatif ou évaporation sous vide. Les films minces déposés par centrifugation peuvent être fabriqués par deux polymères, deux petites molécules ou un polymère et petites molécules [5].

En 1991, *Hiramoto* a co-sublimé de la phtalocyanine de type p (phtalocyanine sans métal) et pérylène de type n (dérivé d'acide pérylène tétracarboxylique) afin d'obtenir un mélange donneur : accepteur. L'auteur a prouvé que le rendement photovoltaïque est amélioré en raison de la multiplication des contacts D/A. Avec cette structure, le rendement est de 0,7% obtention d'éclairement 100 mW/cm² [5].

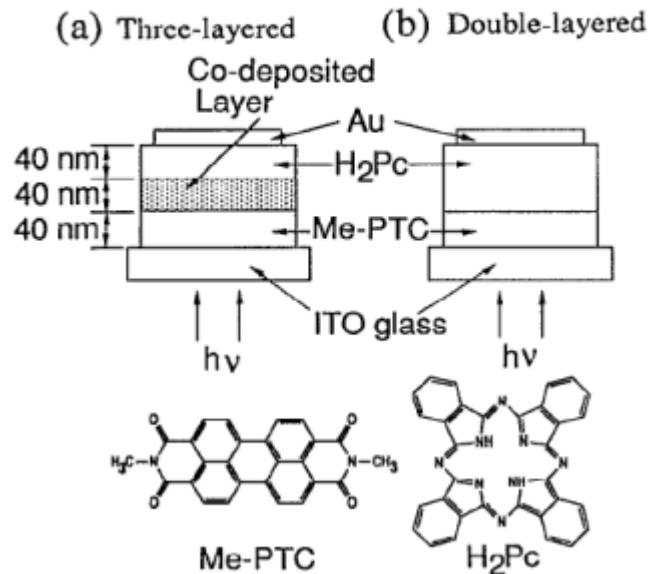


Figure II-3 Structure des cellules solaires réalisées par Hiramoto [27].

L'avantage de la structure volumétrique à hétérojonction est qu'il est facile de développer mélanger deux produits dans la même solution en tenant compte de la miscibilité des deux composés particulièrement pour les polymères. Malgré tout, le contrôle de la séparation de phase et de sa stabilité dans le temps demeure des facteurs limitants [5].

II.5.4. Structure P-I-N

Un des problèmes associés aux cellules bulk-hétérojonctions (ou réseaux interpénétré) est qu'il est difficile de contrôler la façon dont le donneur et l'accepteur s'organisent. Une solution consiste à associer les avantages de la structure bicouche à l'hétérojonction volumique en jouant à la fois sur la dissociation des excitons et le transport des charges aux électrodes tout limitant les mécanismes de recombinaisons. Une solution consiste donc à utiliser les techniques développées dans le cadre des OLEDs et des semiconducteurs inorganiques à savoir l'architecture PIN [5].

Récemment, les trois partenaires de l'alliance *Heliatek*, *BASF* et l'Institut de photovoltaïque appliquée (IAPP) de l'Université technique de Dresde ont développé des

cellules solaires P-I-N efficacité approuvée 5,9% sur 2 cm² de surface active : nouveau record à l'échelle mondiale [28].

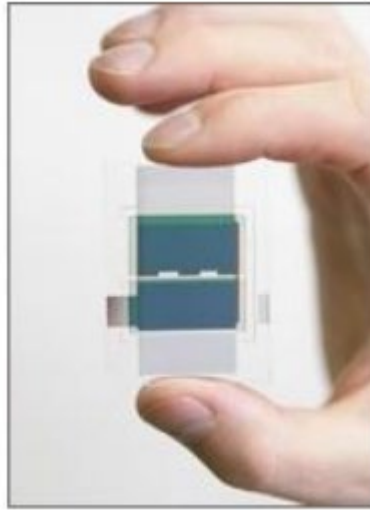


Figure II-4 Cellule solaire P-I-N. avec le record de 5,9% [29].

II.5.5. Cellules tandem

Des améliorations peuvent encore être apportées en empilant les cellules les unes sur les autres. L'objectif est d'absorber la majeure partie du spectre solaire tout en limitant les pertes par le chauffage dépasse la limite Shockley-Queisser [5].

Pour faire une cellule tandem, le plus simple est d'empiler les deux batteries ensemble deux substrats différents. Cependant, pour des raisons évidentes de coût, cette solution n'est pas réalisable. Par conséquent, il est nécessaire d'envisager de séparer ces batteries [5].

La première structure monolithique « tandem » dans le domaine du photovoltaïque organique est développé par *Hiramoto et al.* En 1990 c'est une structure composée d'empilements deux cellule séparées par une couche métallique (Au). Chaque cellule est une jonction double couche est composée de 50 nm de H₂Pc (phtalocyanine) et de 70 nm de dérivé perylene tetracarboxylic (Me-PTC) (Figure II.5) [5].

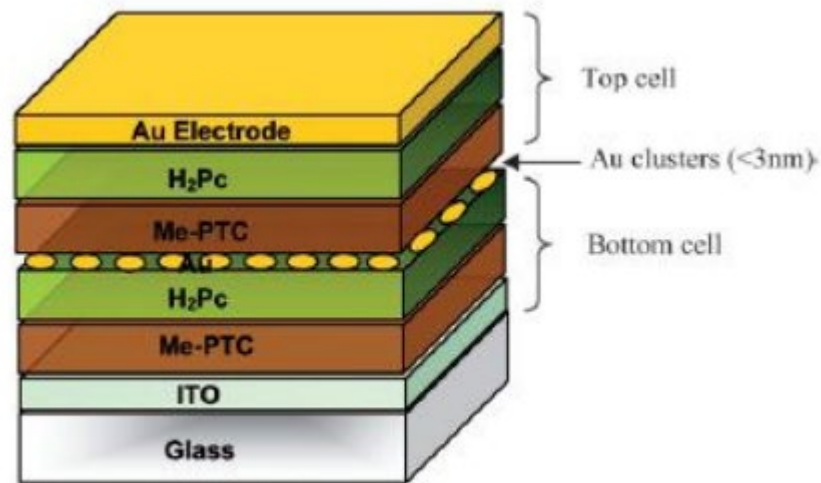


Figure II-5 Première cellule organique en tandem réalisée par Hiramoto [30].

II.5.6. Hétérojonction moléculaire

Dans le cas d'un mélange donneur : accepteur, l'organisation de la phase est difficile à contrôler, car d'une part il dépend de nombreux paramètres, d'autre part les composants du mélange ont des propriétés très différentes et présentent indépendamment l'un de l'autre, cela conduit à un arrangement très aléatoire. Afin de surmonter ces problèmes, une solution conçue réside dans la liaison covalente des groupes donneur et accepteur contrôlée pour assurer la forme correcte. D'un point de vue morphologique, le contrôle de la séparation de phase entre le donneur et l'accepteur peut être dérivé de la structure dite "double Câble" au réseau interpénétré nanométrique [5].

Le premier exemple de polymères à double câble pour le photovoltaïque est les travaux de Ramos et *al.* En 2001. La même année, Zang et *al.* Ont produit les cellules de production des panneaux solaires à base de polythiophène à double câble ont atteint un rendement de 0,6 % (inférieur à éclairage monochromatique 0,1 mW/cm²) [5].

II.6. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UNE CELLULE SOLAIRE ORGANIQUE

Maintenant que nous avons compris ce que sont les cellules solaires organiques, jetons un œil son fonctionnement. Les cellules photovoltaïques convertissent l'énergie lumineuse (les photons) en énergie électrique [1].

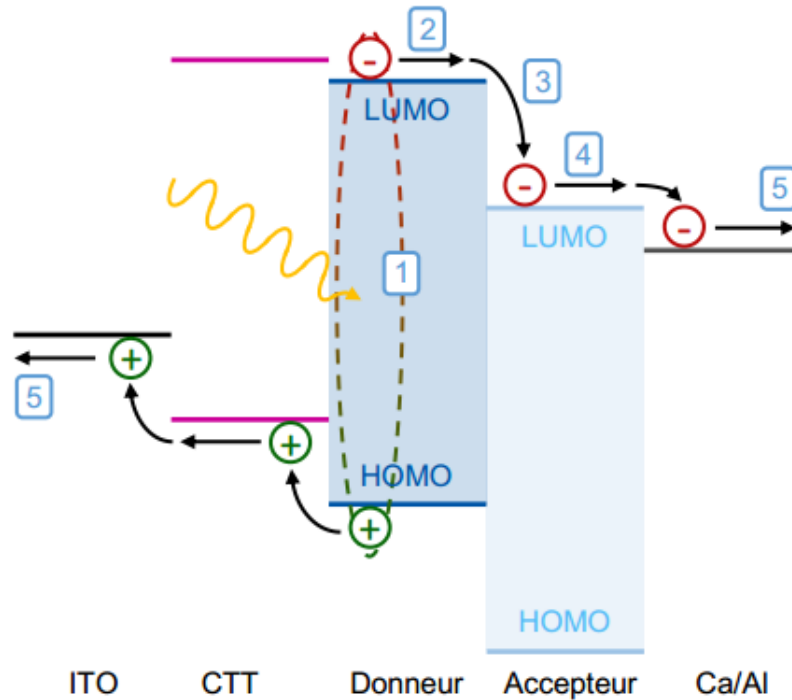


Figure II-6 La structure des bandes d'énergie explique les cinq étapes principales du fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique à structure directe, CTT = couche de transport de trous [1].

Le principe de fonctionnement des cellules solaires organiques peut être décomposé en cinq grandes étapes [31].

Les principales étapes sont résumées dans la figure (II.6) :

1. Absorption des photons et génération d'excitons.
2. Diffusion d'excitons.
3. La séparation de l'exciton en porteurs de charge libres.
4. Le transport des charges.
5. L'extraction des charges.

Dans les paragraphes suivants, nous décrirons ces cinq étapes plus en détail.

II.6.1. L'absorption d'un photon

La première étape de la conversion photovoltaïque est l'absorption d'un photon incident par un matériau de la couche active, que ce soit le donneur ou l'accepteur d'électron. L'absorption ou non d'un photon dépend de la largeur de la bande interdite E_g du semi-conducteur. Plus celle-ci est faible, plus les photons de faible énergie, et donc de grande longueur d'onde, pourront être absorbés. En effet, pour être absorbé, le photon doit avoir une énergie au moins égale à E_g . Un autre paramètre à considérer lors de cette étape est le coefficient d'absorption du semi-conducteur. Il rend compte de la profondeur de pénétration de la lumière dans la couche active. Dans les semi-conducteurs organiques, celui-ci est généralement élevé, il est donc possible de travailler avec des couches fines, de quelques dizaines à centaines de nanomètres d'épaisseur. L'absorption d'un photon entraîne l'excitation d'un électron de la HOMO vers la LUMO, le trou laissé par cet électron dans la HOMO reste lié à l'électron. Cette paire électron-trou est appelée exciton [1].

II .6.2. La diffusion de l'exciton

Ensuite, cet exciton nouvellement créé migrera dans le matériau. En tant qu'espèce neutre après déchargement, les excitons diffuseront dans tout le semi-conducteur de manière aléatoire. Quelque l'un d'eux atteindra l'interface donneur / accepteur [1].

II.6.3. La séparation des charges

La séparation des excitons en porteurs de charge libres se produit à l'interface donneur /accepteur. Dans cette partie, nous décrirons la situation simple dans laquelle se forment des excitons Il n'y a pas de donneur pour le transfert d'énergie ou les transitions de triplets. Alors comme ça la séparation des charges est efficace, il faut

mettre la force motrice en d'autres termes la différence d'énergie entre le LUMO du donneur et le LUMO de l'accepteur est simplifiée comme assez haut [32]. Cependant, en raison de quelques années plus tard, nous avons découvert que les cellules solaires peuvent interagir efficacement avec force motrice faible [33]-[34].

II.6.4. Le transport des charges

Une fois les porteurs libres créés, ils migreront dans le matériau en raison du champ électrique l'intérieur est causé par la différence de puissance de sortie entre les deux électrodes de la cellule solaire. Les trous migrent vers le donneur et les électrons vers l'accepteur. Deux types de semi-conducteurs il doit y avoir un chemin de pénétration vers la couche d'interface pour vous pouvez retirer des frais. Enfin, la meilleure forme d'hétérojonction l'augmentation du nombre est due à un compromis sur la taille de son domaine. L'efficacité du transport des charges dépend de la mobilité des trous μ_h pour le matériau donneur et de la mobilité des électrons μ_e pour le matériau accepteur [1].

II.6.5. L'extraction des charges

Enfin, la charge est extraite au niveau de l'électrode pour passer dans le circuit externe. Le choix de l'électrode et de la couche d'interface est très important. Il va en effet favoriser ou non la polarisation de la cellule solaire et le transport des charges ainsi que leur extraction. Une électrode avec un faible travail de sortie sera utilisée en contact avec la couche servant à extraire les électrons tandis qu'une électrode avec un travail de sortie plus élevée sera favorisée du côté du donneur d'électrons pour extraire les trous.

II.6.6. Les recombinaisons

Pour les cellules solaires non idéales, plusieurs processus de recombinaison peuvent être nécessaires se produit dans les différentes étapes mentionnées ci-dessus. Ceux-ci limiteront la performance des cellules solaires. Il existe trois grandes familles de

recombinaisons : les recombinaisons de premier ordre, les recombinaisons de deuxième ordre et les recombinaisons de troisième ordre [1].

La recombinaison de premier ordre implique une seule particule. Il peut s'agir des recombinaisons géminées, par exemple, la recombinaison d'un électron et d'un trou liés [35]. Cette au fur et à mesure que les photons sont absorbés et que des excitons sont produits, ce processus se produira très rapidement car la relation de la force gravitationnelle de Coulomb entre deux charges non séparées. Réduire les recombinaisons géminées va de pair avec l'optimisation de la morphologie de la couche active. Ceci peut se faire en réduisant la taille de domaines donneur et accepteur ainsi qu'en augmentant la surface des interfaces entre ces deux matériaux afin de favoriser la dissociation de l'exciton. Le second type de recombinaisons du premier ordre est de type *Shockley-Read-Hall* [36]-[37]. Il s'agit de recombinaisons assistées par piège. C'est-à-dire par exemple par une molécule qui aurait une LUMO un peu plus basse que la molécule excitée. L'exciton perdrait une partie de son énergie en émettant un ou plusieurs photons pour atteindre ce niveau, avant de retourner à l'état fondamental et de se recombiner.

La recombinaison de second ordre ou bimoléculaire fait référence à la recombinaison type de *Langevin* [38]-[39]. C'est la recombinaison des trous libres et des électrons interface donneur / accepteur. La raison d'utiliser le "type Langevin" est qu'il s'agit d'une recombinaison contrôlée par la diffusion de porteurs de charge libres [40].

D'autre part, le troisième ordre de recombinaison, Auger implique trois particules, deux électrons dans l'atome, un trou dans LUMO et HOMO. Les électrons seront désexcités et se recombineront avec des trous. De cette façon, il fournira de l'énergie au deuxième électron, le faisant, il va donner son énergie au second électron lui permettant d'accéder à de plus hauts niveaux énergétiques. L'incidence de cette dernière réorganisation est beaucoup plus élevée plus bas que précédemment cité [1].

II.7. AVANTAGES ET INCONVENIENTS

Les matériaux utilisés appartiennent à la famille des molécules et polymères de faible masse molaire. La large gamme de matières organiques possibles est un avantage important de se placer.

Ces matériaux peuvent être modifiés synthétiquement pour obtenir une meilleure propriété physique et chimique. La mise en forme à l'aide de procédés en solution, particulièrement pour les polymères, permet de couvrir de grandes surfaces et des substrats flexibles/souples. De nos jours, plusieurs procédés de fabrication de films à base de polymères sont nécessaires : enduction centrifuge, enduction goutte à goutte, impression jet d'encre, procédé d'enduction au rouleau, sérigraphie, tampographie, doctor blade, spray coating. Recherche sur le développement industriel futur [5].

De plus, ces procédés de fabrication ne nécessitent pas la température très élevée requise pour produire du silicium cristallin, et seulement à faible coût.

Cependant, ces matériaux organiques ont deux faiblesses : la durabilité et la performance, la durée de vie des modules photovoltaïques organiques ne doit pas être aussi longue que les modules systèmes photovoltaïques traditionnels avec une durée de vie de plus de 20 ans. Par conséquent, l'amélioration de la durabilité des batteries organiques est un domaine de recherche important [5].

CONCLUSION

Les cellules solaires organiques présentent des réelles perspectives d'avenir obtenues très simplement, à faible coût et avec un faible impact environnemental. Dans ce chapitre nous avons étudié quelques généralités sur les cellules organiques, leur architecture et le principe de fonctionnement ainsi que les caractéristiques de ces cellules.

CHAPITRE III

ASPECTS THEORIQUES

III.1. Introduction

Depuis que *Max Planck* à découvert la quantification de l'énergie en 1900, Au cours du XXe siècle, il est devenu clair que la mécanique classique ne pouvait pas décrire correctement les systèmes atomiques et moléculaires. Une sorte de puis une nouvelle théorie est apparue et elle a été appelée mécanique quantique. Afin de calculer l'énergie de la structure moléculaire (ou toute autre propriété), donc s'est-il est nécessaire d'utiliser cette théorie [2].

En mécanique quantique, une description d'un système à N particules l'interaction (ou problème à N corps) a toujours été physique théorique et chimie, en ce qui concerne il décrit au mieux la structure électronique d'un solide. Problème de N-corps n'acceptant pas les solutions analytiques, plusieurs méthodes ont été proposées pour résoudre l'équation de *Schrödinger*, qui forme mécanique quantique. C'était à l'origine la méthode ab-initio ou le premier principe le plus couramment utilisé est basé sur l'approximation *Hartree-Fock* (HF). Mais ceux-ci ont été progressivement abandonnés ces restrictions la méthode réside principalement dans la nécessité d'utiliser des repères de taille il est important d'obtenir des résultats avec une précision appropriée comme théorie fonctionnelle de la densité, appelée DFT (Théorie de la fonction de densité) [2].

La théorie fonctionnelle de la densité est un sujet utile et intéressant. Mais Qu'est-ce que c'est exactement ? Nous observons d'abord le progrès scientifique le plus profond du XXe siècle est le développement mécanique quantique et observations expérimentales répétées Confirme que cette théorie de la matière décrit l'univers avec une précision étonnante nous y vivons [2].

L'objectif principal de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique (étude de la structure de la matière par les méthodes traditionnelles), par la densité électronique de charges. Les méthodes de calcul basées sur la DFT sont devenues un outil standard, souvent complémentaire d'une approche expérimentale, pour la compréhension des propriétés chimiques et physiques des molécules, des agrégats et des solides à l'échelle atomique. Les calculs basés sur la DFT sont beaucoup plus rapides que ceux utilisant les méthodes de calcul HF et donnent des résultats avec une bonne précision [2].

Cette théorie est devenue actuellement plus utilisée dans l'étude de la structure et de la réactivité des systèmes moléculaires de grande taille (200 à 300 atomes) pour un coût de calcul modeste, comparé aux méthodes HF. Avec ce développement et l'augmentation de la puissance de calcul des ordinateurs, des structures d'environ 1000 atomes sont envisageables. Les complexes organométalliques avec des centaines d'atomes peuvent alors être facilement modélisés. Les développements de chimiste théoricien *Robert Ghormley Parr* depuis 1960 sur la réactivité chimique en DFT ont permis de donner un cadre théorique fondamental à des notions jusqu'alors empiriques telles que l'affinité électronique, l'électronégativité et la dureté chimique [2].

III.2. QUELQUES principes de base de la mécanique quantique

III.1. Equation de Schrödinger

Une forme simple de l'équation de *Schrödinger*, plus précisément, est l'équation de *Schrödinger* non relativiste et indépendante du temps utilisée pour décrire le système moléculaire en mécanique quantique [2]:

$$H\Psi=E\Psi \quad (\text{III.1})$$

Avec :

H est l'Hamiltonien total du système (lié à l'énergie totale), qui est l'opérateur de l'énergie cinétique et des opérateurs d'énergie potentiels.

Ψ est la fonction d'onde, qui contient toutes les informations sur les caractéristiques dynamiques du système.

E est l'énergie totale du système à l'état fondamental.

- Pour un système contenant N noyaux et n électrons, l'Hamiltonien est égal à :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^N \frac{\nabla_k^2}{M_k} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{K=1}^N \sum_{L>K}^N \frac{Z_K Z_L e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{KL}} - \sum_{K=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_K e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Ki}} \quad (\text{III.2})$$

K et L sont les indices courants sur les noyaux, i et j ceux sur les électrons.

\hbar : est la constante de Planck divisée par 2π .

ϵ_0 : est la constance de permittivité de vide.

m_e : est la masse de l'électron.

e : est la charge de l'électron.

∇_i est l'opérateur d'énergie cinétique correspondant à l'électron i .

∇_k est l'opérateur d'énergie cinétique correspondant du noyau K .

Z_K et M_K sont le numéro atomique et la masse du noyau K respectivement.

r_{Ki} , r_{Kj} et r_{KL} sont les distances entre électrons i et j , entre noyau K et électron i et entre noyaux K et L respectivement.

Les deux premiers termes de l'équation sont l'énergie cinétique de l'électron (T_e) et du noyau (T_N). Le laplacien ∇^2 est la somme d'une partie de la dérivée seconde. En coordonnées cartésiennes, c'est :

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (\text{III.3})$$

Les trois derniers termes représentent respectivement l'énergie potentielle de répulsion électron-électron (V_{ee}), l'énergie potentielle de répulsion nucléaire-nucléaire (V_{NN}) et l'énergie potentielle gravitationnelle de Coulomb d'électrons nucléaires (V_{Ne}), respectivement. Le Hamiltonien H peut être écrit comme suit :

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{NN} + V_{Ne} \quad (\text{III.4})$$

Dans le reste de ce chapitre nous allons simplifier l'écriture des équations en utilisant les unités atomiques ($\hbar^2 = e^2 = m_e = 1$, et aussi $4\pi\epsilon_0 = 1$). Avec ces unités la forme de l'Hamiltonien H réduite

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{K=1}^N \frac{\nabla_K^2}{M_K} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{K=1}^N \sum_{L>K}^N \frac{Z_K Z_L}{r_{KL}} - \sum_{K=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_K}{r_{Ki}} \quad (\text{III.5})$$

L'équation de *Schrödinger* contient (n + N) particules ; comme il n'y a pas de méthode en mécanique quantique moderne qui puisse résoudre un problème impliquant un grand nombre de particules, il est impossible de le résoudre tel quel. Afin de trouver la solution de l'équation de *Schrödinger* du système de particules en interaction, le système doit être simplifié en un système de particules indépendant. Dans ce cas, l'équation de *Schrödinger* peut être décomposée en un système d'équations, et chaque équation ne décrit que le mouvement d'une seule particule. Pour cela, nous pouvons simplifier l'équation de Schrödinger pour la rendre facile à opérer en considérant différentes approximations [2].

III.2. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de *Born-Oppenheimer* est aussi appelée approximation adiabatique. Elle repose sur le fait que la masse de l'électron est bien inférieure à la masse du noyau (la masse du proton est 1800 fois plus grande que le noyau le plus léger et se déplace beaucoup plus vite que l'électron. Par conséquent, il peut être ignoré le mouvement du noyau par rapport à l'électron. Par conséquent, on considère que l'électron se déplace dans le champ moyen généré par le noyau fixe. Dans ce cas, l'énergie cinétique du noyau est nul ($T_N = 0$), et le coulomb dû à la répulsion entre les noyaux Energy (V_{NN}) devient une constante [2].

Le Hamiltonien peut donc être simplifié à la partie électronique :

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^n \sum_{K=1}^N \frac{Z_K}{r_{ki}} = T_e + V_{ee} + V_{Ne} \quad (\text{III.6})$$

Donc on obtient une équation très simple par rapport à l'originale, et le problème est réduit à la recherche des valeurs et des fonctions propres pour les électrons, autrement dit résoudre l'équation :

$$H_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el} \quad (III.7)$$

En utilisant l'Hamiltonien électronique et la fonction d'onde électronique Ψ_{el} (dépend évidemment des coordonnées électroniques, et les paramètres dépendent des coordonnées nucléaires) pour résoudre l'équation de *Schrödinger* est l'énergie électronique E_{el} .

L'énergie totale du système sera égale à la somme de l'énergie électronique et du terme constant de répulsion nucléaire.

$$E_{tot} = E_{el} + \sum_{K=1}^N \sum_{L>K}^N \frac{Z_K Z_L}{r_{KL}} \quad (III.8)$$

III.3. Méthode de Hartree (approximation du champ moyen)

L'approximation de Hartree comprend l'utilisation tous les autres électrons interagissent avec le champ moyen généré par le noyau (en supposant qu'il est fixe) et tous les autres appareils électroniques, peuvent être remplacés potentiel à deux électrons (V_{ee}) qui exprime la répulsion entre l'électron i et les autres électrons j par un potentiel monoélectronique moyen de l'électron i de la forme $V(i)$. Par conséquent, sur la base du théorème d'électrons indépendant, nous la fonction de volatilité totale peut être écrite comme le produit de la fonction de volatilité unique produits électroniques, appelés produits Hartree Ψ_{HP} [2]:

$$\Psi_{HP}(1,2, \dots, n) = \psi_1(1) \psi_2(2) \dots \psi_n(n) \quad (III.9)$$

III.4. Méthode de Hartree-Fock

La fonction d'onde dans l'approximation de Hartree a deux défauts principaux : elle ne tient pas compte de l'indiscernabilité des électrons, et elle ne suit pas le principe

de poly exclusion, car elle n'est pas antisymétrique pour l'échange de deux électrons. En 1930, Fokker a remplacé la fonction d'onde par le déterminant de Slater [2].

$$\Psi(1,2, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \overline{\psi_1}(1) & \dots & \overline{\psi_n}(1) \\ \psi_1(2) & \overline{\psi_1}(2) & \dots & \overline{\psi_n}(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(n) & \overline{\psi_1}(n) & \dots & \overline{\psi_n}(n) \end{vmatrix} \quad (III. 10)$$

où :

$\frac{1}{\sqrt{n!}}$ est le facteur de normalisation pour la fonction, n étant le nombre d'électrons.

$$\psi_1(1) = \phi_1(1)\alpha(1) \quad (III. 11)$$

$$\psi_1(1) = \phi_1(1)\beta(1) \quad (III. 12)$$

ϕ est l'orbitale moléculaire mono-électronique.

α et β sont les spins (+1/2) et (-1/2) respectivement.

II.3. LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT)

La principale entité de calcul de la méthode *Hartree-Fock* est la fonction d'onde multi-électrons. Compte tenu du nombre de variables dont il dépend (pour un système à n électrons, cette variable est de $3n$ variables spatiales + n variables de spin), ces méthodes de calcul deviennent très lourdes et ne peuvent même pas être appliquées aux grands systèmes. Ce n'est qu'à la naissance de la théorie fonctionnelle de la densité dans les années 1960 que ce problème a commencé à être résolu [2].

La théorie fonctionnelle de densité DFT est issue du modèle développé par *Thomas* et *Fermi* à la fin des années 1920. Selon ce modèle, les propriétés électroniques du système peuvent être décrites par une fonctionnelle de densité. Vers un système électronique homogène.

En 1964, *Pierre Hohenberg* et *Walter Kohn*, ont repris la théorie de *Thomas Fermi* et ont montré que l'énergie E , la fonction d'onde Ψ et toutes les autres propriétés électroniques de l'état fondamental non dégénéré, peuvent être déterminées uniquement par la connaissance de la densité électronique $\rho(r)$. Des applications pratiques de la DFT en chimie quantique ont ensuite été possibles grâce aux travaux de *Kohn* et *Sham* (KS) qui ont proposé en 1965, un ensemble d'équations mono-électroniques analogues aux équations de *Hartree-Fock*, à partir desquelles il est en

principe possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale. En DFT, l'énergie d'un système électronique peut être définie en termes de sa probabilité de densité électronique ρ . Pour un système comportant n électrons : $\rho(\mathbf{r})$ représente toute la densité électronique en un point de l'espace \mathbf{r} [2].

Selon DFT, l'énergie électrique E est fonction de la densité $E[\rho]$. Sa fonction d'onde aura trois coordonnées pour chaque électron. De plus, si le spin est inclus, il sera décrit par un total de $4n$ coordonnées, mais la densité électronique n'est fonction que de trois variables, ce qui réduit considérablement les calculs de temps et permet d'étudier systèmes à grande échelle inaccessibles par d'autres méthodes basées sur des fonctions de volatilité [2].

CHAPITRE IV

Résultats et Discussion

IV.1. Introduction

Les chimistes utilisaient des balles et des bâtons pour fabriquer des modèles moléculaires, ce qui est devenu particulièrement fastidieux pour représenter de grosses molécules telles que des protéines. L'idée de remplacer ces modèles désordonnés par une liste des coordonnées spatiales de chaque atome permet de ramener des informations structurelles et de visualiser la molécule sur un ordinateur [41].

La modélisation moléculaire est l'application de méthodes théoriques et informatiques pour résoudre des problèmes impliquant la structure moléculaire et la réactivité chimique.

Les performances des cellules solaires sont représentées par la caractéristique courant-tension I-V. Ces cellules sont basées sur des matériaux semi-conducteurs organiques. Récemment, l'efficacité de conversion des cellules solaires organiques a atteint 17,3% en améliorant les paramètres de l'appareil, et l'efficacité de conversion des cellules solaires organiques à base de P3HT « poly 3-hexylthiophène » a atteint 3,5 ~ 5% [42].

L'objectif de la simulation de cellule solaire est de trouver le lien entre les propriétés du matériau et les propriétés électriques de la cellule solaire [42]. Dans ce chapitre, nous utilisons le simulateur de cellules solaires « GAUSSIAN 09 » pour effectuer une simulation numérique de cellules solaires à base de P3HT « poly 3-hexylthiophène ». Le logiciel utilise les méthodes DFT (B3LYP) et Hartree-Fock pour effectuer des calculs précis.

IV.2. Optimisation de la géométrie

Optimisation géométrique est une technique utilisée par tous les scientifiques. C'est une méthode d'utiliser des approximations géométriques grossières et de les combiner rendez-le aussi précis que possible. C'est une série d'itérations sur la molécule jusqu'à ce que l'énergie de la molécule atteigne un minimum [41].

Pour démarrer le processus, vous devez déterminer la géométrie initiale, puis exécuter calculs de séries. Deux types de calculs peuvent être effectués : L'approximation Hartree-Fock et la théorie fonctionnelle de la densité DFT (fonctionnelle hybride B3LYP).

Chacun de ces calculs vise à optimiser la géométrie et dépend de la méthode d'utilisation déterminera la précision de cette optimisation. Ces calculs nous permettent non seulement a donné une nouvelle géométrie, mais a également donné une nouvelle énergie moléculaire. Répétez ce processus jusqu'à ce que l'énergie moléculaire atteigne un minimum [41].

IV.3. Méthodes de calcul

Tous les calculs ont été effectués avec le package Gaussian 0.9. La méthode de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) a été utilisée avec la fonctionnelle B3LYP [6-31G (d,p)/6-31G (d)], et la méthode Hartree-Fock [6-31G (d,p)/6-31G (d)] . Les énergies HOMO et LUMO correspondantes ont ensuite été utilisées pour estimer certains paramètres de réactivité chimique globale, tels que le potentiel chimique (μ), l'électronégativité (χ), l'indice d'électrophilicité (ω) et la dureté chimique (η) et la mollesse (S). De plus, la carte du potentiel électrostatique moléculaire (MEP), et le moment dipolaire de P3HT ont été calculés de manière similaire. L'analyse NBO de structures spécifiques a également été réalisée pour les espèces optimisées [43].

IV.4. Résultats et discussion

IV.4.1 La géométrie moléculaire

Les paramètres géométriques ont été optimisés de la molécule « poly 3-hexylthiophène » par les méthodes HF et DFT B3LYP, les valeurs calculées optimisées ont été données dans les tableaux IV.1.et IV.2 La structure moléculaire optimisée représentée par le logiciel Gaussian 0.9 est illustrée à la figure IV.1 [43].

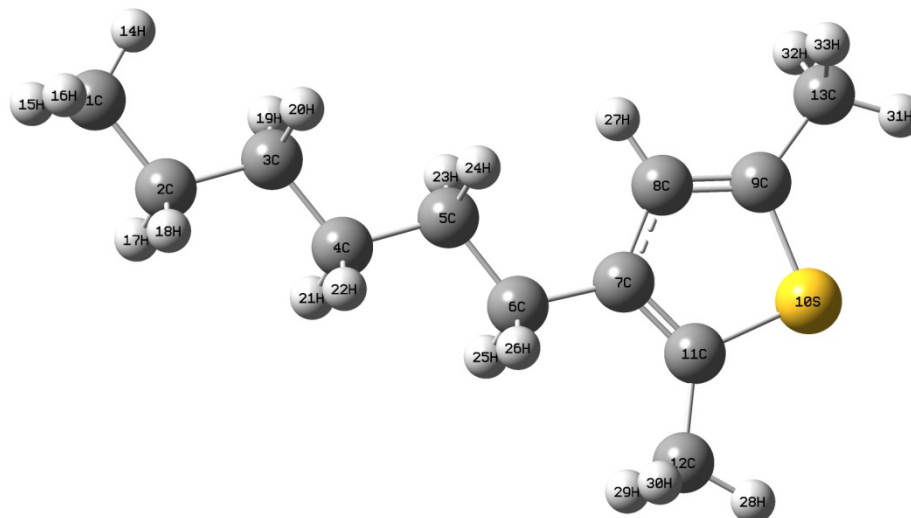


Figure IV-1 Structure moléculaire optimisée de P3HT.

Tableau IV 1 Paramètres de liaison du P3HT

Liaison	Valeurs Initiales	Valeurs Finales		Liaison	Valeurs Initiales	Valeurs Finales	
		DFT B3LYP (6-31G (d,p))	DFT B3LYP (6-31G (d))			DFT B3LYP (6-31G (d,p))	DFT B3LYP (6-31G (d))
C1-C2	1.3309	1.5469	1.5475	C6-H25	1.07	1.1001	1.1009
C1-H14	1.07	1.0954	1.0965	C6-H26	1.07	1.1001	1.1009
C1-H15	1.07	1.0941	1.0952	C7-C8	1.33	1.4338	1.4338
C1-H16	1.07	1.0941	1.0952	C7-C11	1.3272	1.3761	1.3761
C2-C3	1.3349	1.5344	1.5349	C8-C9	1.3301	1.3694	1.3695
C2-H17	1.07	1.0973	1.0981	C8-H27	1.07	1.0845	1.0852
C2-H18	1.07	1.0973	1.0981	C9-S10	1.3272	1.7426	1.7427
C3-C4	1.3308	1.5325	1.5331	C9-C13	1.3272	1.5035	1.5041
C3-H19	1.07	1.0994	1.1003	S10-C11	1.3347	1.7451	1.7451
C3-H20	1.07	1.994	1.1003	C11-C12	1.3301	1.5014	1.502
C4-C5	1.3272	1.5331	1.5337	C12-H28	1.0699	1.0931	1.0942
C4-H21	1.07	1.0995	1.1004	C12-H29	1.07	1.0972	1.0982
C4-H22	1.07	1.0995	1.1004	C12-H30	1.07	1.0972	1.0982

CHAPITRE IV

Liaison	Valeurs Initiales	Valeurs Finales	
		DFT B3LYP (6-31G (d,p))	DFT B3LYP (6-31G (d))
C5-C6	1.3326	1.5336	1.5344
C5-H23	1.07	1.0983	1.0991
C5-H24	1.07	1.0983	1.0991
C6-C7	1.3272	1.5151	1.5157

Liaison	Valeurs Initiales	Valeurs Finales	
		DFT B3LYP (6-31G (d,p))	DFT B3LYP (6-31G (d))
C13-H31	1.07	1.0932	1.0944
C13-H32	1.07	1.0959	1.097
C13-H33	1.07	1.0959	1.097

Tableau IV.2 Paramètres d'angles de valence du P3HT

Angle	Valeurs Initiales	Valeurs Finales	
		DFT B3LYP (6-31G (d,p))	DFT B3LYP (6-31G (d))
C2-C1-H14	109.472	111.3411	111.3268
C2-C1-H15	109.4683	111.9909	111.9706
C2-C1-H16	109.4683	111.9909	111.9706
H14-C1-H15	109.4709	107.0162	107.0405
H14-C1-H16	109.4709	107.0162	107.0405
H15-C1-H16	109.4768	107.1849	107.1958
C1-C2-C3	119.7465	113.5466	113.4985
C1-C2-H17	104.537	109.9726	109.9795
C1-C2-H18	104.537	109.9726	109.9795
C3-C2-H17	104.5338	108.7367	108.7391
C3-C2-H18	104.5338	108.7367	108.7391
H17-C2-H18	119.9946	105.5554	105.5909
C2-C3-C4	119.7474	113.6285	113.5938
C2-C3-H19	104.5338	109.1469	109.1497
C2-C3-H20	104.5338	109.1469	109.1497
C4-C3-H19	104.5366	109.3542	109.3519

Angle	Valeurs Initiales	Valeurs Finales	
		DFT B3LYP (6-31G (d,p))	DFT B3LYP (6-31G (d))
C5-C6-H25	104.4376	108.6947	108.6511
C5-C6-H26	104.4376	108.6947	108.6511
C7-C6-H25	104.4376	109.1539	109.2072
C7-C6-H26	104.4376	109.1539	109.2072
H25-C6-H26	119.9932	105.0912	105.0875
C6-C7-C8	126.1037	125.4013	125.4193
C6-C7-C11	125.988	122.4199	122.4173
C8-C7-C11	107.9083	112.1788	112.1634
C7-C8-C9	108.198	114.5076	114.5252
C7-C8-H27	125.9023	123.4054	123.349
C9-C8-H27	125.8997	122.087	122.1257
C8-C9-S10	107.9057	109.8762	109.8612
C8-C9-C13	126.1063	128.734	128.7398
S10-C9-C13	125.988	121.3899	121.399
C9-S10-C11	107.994	92.5964	92.6006
C7-C11-S10	107.994	110.8411	110.8496

CHAPITRE IV

Angle	Valeurs Initiales	Valeurs Finales		Angle	Valeurs Initiales	Valeurs Finales	
		DFT B3LYP (6-31G (d,p))	DFT B3LYP (6-31G (d))			DFT B3LYP (6-31G (d,p))	DFT B3LYP (6-31G (d))
C4-C3-H20	104.5366	109.3542	109.3519	C7-C11-C12	126.1063	127.9382	127.9443
H19-C3-H20	119.9946	105.9226	105.9616	S10-C11-C12	125.8997	121.2207	121.2062
C3-C4-C5	119.8535	113.4916	113.4576	C11-C12-H28	109.4715	111.7752	111.7722
C3-C4-H21	104.5118	109.2661	109.2656	C11-C12-H29	109.4676	111.354	111.3819
C3-C4-H22	104.5118	109.2661	109.2656	C11-C12-H30	109.4676	111.354	111.3819
C5-C4-H21	104.5093	109.3099	109.3083	H28-C12-H29	109.4721	107.482	107.4697
C5-C4-H22	104.5093	109.3099	109.3083	H28-C12-H30	109.4721	107.482	107.4697
H21-C4-H22	119.9988	105.9192	105.9627	H29-C12-H30	109.4765	107.1574	107.1256
C4-C5-C6	120.1893	112.9131	112.8608	C9-C13-H31	109.4724	11.6822	111.6831
C4-C5-H23	104.4357	109.2356	109.2375	C9-C13-H32	109.4702	111.2461	111.28
C4-C5-H24	104.4357	109.2356	109.2375	C9-C13-H33	109.4702	111.2461	111.28
C6-C5-H23	104.4376	109.4979	109.5097	H31-C13-H32	109.4696	107.4516	107.432
C6-C5-H24	104.4376	109.4979	109.5097	H31-C13-H33	109.4696	107.4516	107.432
H23-C5-H24	119.9932	106.2409	106.2707	H32-C13-H33	109.4753	107.5502	107.5163
C5-C6-C7	120.1852	115.5405	115.5251	H32-C13-H33	109.4753	107.5502	107.5163

D'après les calculs que nous avons faits avec les différentes méthodes, nous concluons que la meilleure méthode est DFT/B3LYP (6-31G (d,p)), car elle gagne une petite énergie. Les résultats de l'énergie de la molécule sont regroupés dans le tableau IV-3.

Tableau IV.3 Les valeurs d'énergie par différentes méthodes avec différentes bases.

Energie	(6-31G (d,p))	6-31G (d)
HF	-863.599583	-863.5681131
DFT B3LYP	-867.541962	-867.5179325

IV.4.2 Analyse des charges de Mulliken

La population atomique et la distribution de charge dans la molécule peuvent être obtenues à partir de l'analyse de Mulliken, et cette distribution de charge a été calculée par B3LYP /6-31G(d,p) [44]. Les atomes de carbone sont également chargés négativement, à l'exception l'atome C (7) chargé positivement. Les grandeurs des atomes d'hydrogène ont à la fois des valeurs positives et l'atome de soufre à une charge positive (0.215874).

Tableau IV.4 Charges atomiques Mulliken du P3HT par la méthode DFT/ B3LYP (6- 31G (d,p)).

Atome	Charge	Atome	Charge	Atome	Charge	Atome	Charge
1C	-0.331584	9C	-0.163930	17H	0.093852	25H	0.103985
2C	-0.173419	10S	0.215874	18H	0.093852	26H	0.103985
3C	-0.177701	11C	-0.200054	19H	0.090467	27H	0.078777
4C	-0.175833	12C	-0.352810	20H	0.090467	28H	0.116332
5C	-0.185501	13C	-0.352418	21H	0.088649	29H	0.125009
6C	-0.231413	14H	0.105083	22H	0.088649	30H	0.125009
7C	0.125840	15H	0.105624	23H	0.096993	31H	0.117949
8C	-0.081037	16H	0.105624	24H	0.096993	32H	0.128345

IV.4.3 Potentiel électrostatique moléculaire

Le MEP a été généralement utilisé pour tenir compte des interactions électrostatiques dans une variété de systèmes chimiques. A tout point \vec{r} , le potentiel moléculaire électrostatique $V(\vec{r})$ correspond à la force agissant sur une charge de test positive (un proton) située à \vec{r} travers le nuage de charge généré par les électrons et les noyaux de la molécule [43].

$$V = \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}|} - \int \frac{p(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}' \quad (IV.1)$$

Z_A : est la charge du noyau A, situé en \vec{R}_A , et $p(\vec{r}')$ est la fonction de densité électronique de la molécule.

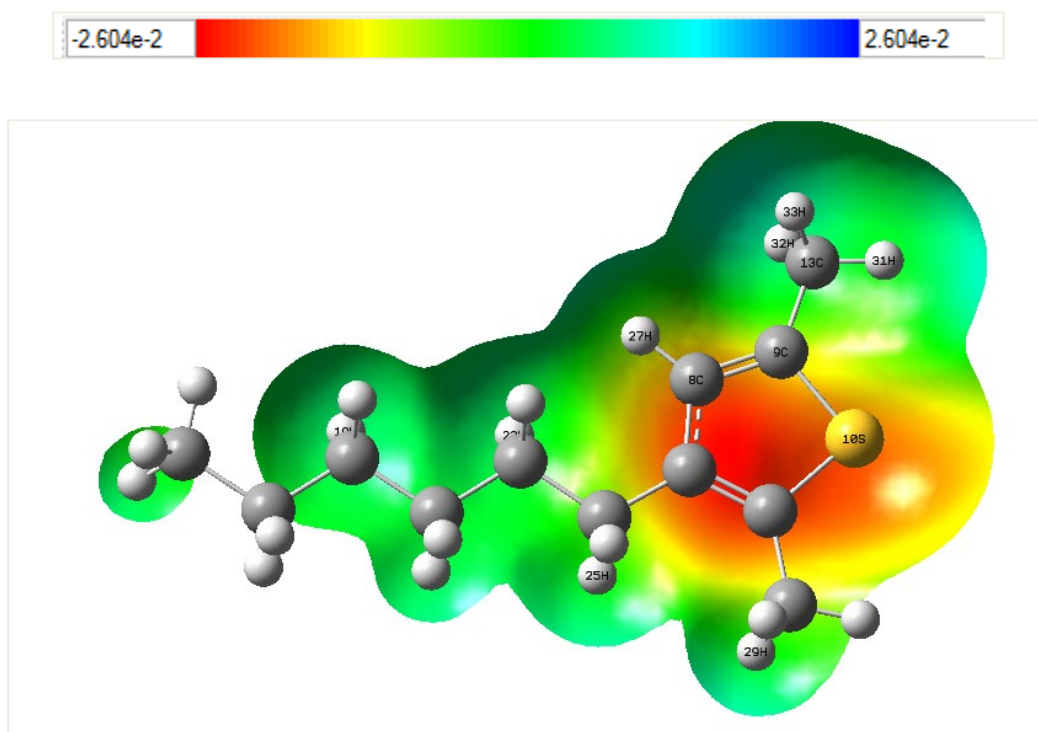


Figure IV-2 Carte de potentiel électrostatique moléculaire de P3HT.

Le MEP de P3HT utilisant la géométrie optimisée DFT-B3LYP / 6-31G (d,p) a été calculé, et sa carte de surface est illustrée à la figure IV.2. Cette figure montre les

valeurs de potentiel électrostatique en utilisant un schéma de code couleur. La valeur la plus négative est caractérisée par le rouge qui suggère les sites privilégiés pour une éventuelle attaque électrophile. Les régions les plus chargées positivement apparaissent en bleu foncé, ce qui indique à son tour les sites favorisés pour une attaque nucléophile. Les limites déterminées sont $-2.604e^{-2}$ (rouge le plus profond) et $+ 2.604e^{-2}$ (bleu le plus profond), avec l'échelle intermédiaire des couleurs passant du rouge à l'orange, au jaune, au vert et au bleu dans l'ordre. [43].

IV.4.4 Effet optiques non linéaires

Les propriétés optiques non linéaires d'une molécule se sont avérées être une ligne directrice importante pour établir la structure moléculaire et l'assemblage des matériaux organiques. Ces propriétés jouent un rôle dans les technologies actuelles telles que la communication et les processus informatiques. Les effets OLN résultent des interactions des champs électromagnétiques avec divers milieux qui modifient les caractéristiques des champs incidents tels que la phase, la fréquence, l'amplitude ou d'autres aspects de propagation. Les effets OLN sont importants pour assurer les fonctions clés des décalages de fréquence, de la modulation optique, de la commutation optique, de la logique optique, de la mémoire optique et des technologies émergentes dans les télécommunications, le traitement du signal et les interconnexions optiques. Par conséquent, le DFT a été largement utilisé pour étudier les matières organiques OLN [43].

Les propriétés telles que le moment dipolaire totale (μ), la polarisabilité moyenne ($\langle\alpha\rangle$), l'hyperpolarisabilité moyenne du premier ordre (β_{tot}), sont liées à des propriétés optiques non linéaires. Cette méthode DFT utilisée à nos fins a déjà fait ses preuves dans l'étude des matières organiques. Nos valeurs dérivées sont résumées dans le tableau IV.5. Les équations utilisées pour dériver la valeur du moment dipolaire total (μ_{tot}), la polarisabilité moyenne ($\langle\alpha\rangle$), et le premier ordre de l'hyperpolarisabilité (β_{tot}), respectivement, sont les suivantes [43] :

$$\mu_{tot} = \sqrt{(\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)} \quad (IV.2)$$

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (IV.3)$$

$$\beta_{tot} = \sqrt{(\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)} \quad (IV.4)$$

Où :

$$\beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz}$$

$$\beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx}$$

$$\beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy}$$

Les valeurs de polarisabilité (α) et d'hyperpolarisabilité (β) de Gauss 0.9 sont en unités atomiques (a.u), et les valeurs calculées ont été converties en unités électrostatiques (esu) (pour α ; 1a. u = 0.1482×10^{-24} esu), (pour β ; 1a.u = 8.639×10^{-33} esu).

Tableau IV.5 Le moment dipolaire électrique (Debye), la polarisabilité et la première hyperpolarisabilité du P3HT par la méthode DFT/ B3LYP (6- 31G (d,p).

μ	Valeur	α	Valeur	β	Valeur
μ_x	-0.8945	α_{xx}	-91.2301	β_{xxx}	-2.0033
μ_y	0.1060	α_{yy}	-82.5634	β_{yyy}	-12.0842
μ_z	0.0000	α_{zz}	-90.5732	β_{zzz}	0.0000
$\mu_{Tot}(D)$	0.9007	α_{xy}	-0.2409	β_{xyy}	20.9569
		α_{xz}	0.0000	β_{xxy}	0.6290
		α_{yz}	0.0000	β_{xxz}	0.0000
		Total (a.u)	-264.6076	β_{xzz}	-7.5786
				β_{yzz}	2.3520
				β_{yyz}	0.0000
				β_{xyz}	0.0000
				β_{tot}	2.2718

IV.4.5 Analyse des orbitales frontières HOMO/LUMO

L'HOMO et LUMO sont des paramètres très importants pour la réaction chimique. L'HOMO est l'orbitale qui agit principalement comme un donneur d'électrons et le LUMO est l'orbitale qui agit en grande partie comme accepteur d'électrons. L'écart énergétique $\Delta E_{HOMO-LUMO}$ est par conséquent un indice de stabilité important et les produits chimiques avec des valeurs plus élevées ont tendance à avoir une stabilité plus élevée. La présentation schématique des orbitales frontières est représentée sur la figure IV.3 [45]. Les différences entre les énergies des orbitales sont présentées dans le tableau IV.6. Les valeurs d'énergie de l'orbitale HOMO et de l'orbitale LUMO se situaient à une valeur d'énergie de -0.20202 eV et 0.00403 eV respectivement. Un écart d'énergie HOMO-LUMO plus élevé implique une énergie cinétique plus importante et une réactivité chimique élevée.

Le potentiel électrochimique (μ) qui est un descripteur global, est lié à l'électrophilie et la nucléophilie d'une molécule. Il est l'inverse de l'électronégativité de Mulliken (χ). En tenant compte des énergies de l'HOMO et de la LUMO correspondant au théorème de Koopmans, le potentiel électrochimique peut être en fonction de l'énergie du potentiel d'ionisation (PI) et de la première affinité électronique (AE) comme suit [45] :

$$\mu = \frac{1}{2}[PI + AE] = \frac{1}{2}[HOMO - LUMO] = -\chi \quad (IV.5)$$

La dureté globale (η), exprime la résistance de la molécule au transfert de charge qu'il s'agit d'un gain ou d'une perte, elle mesure donc la stabilité de la molécule [45].

$$\eta = \frac{1}{2}[HOMO - LUMO] \quad (IV.6)$$

La mollesse (S) est donnée par l'équation suivante :

$$S = \frac{1}{\eta} \quad (IV.7)$$

De plus, l'indice global d'électrophilie (ω) est un autre paramètre important qui définit la capacité d'une molécule à accepter et / ou donner des électrons, où une valeur élevée de (ω) indique un bon électrophile (accepteur), alors qu'une petite valeur de (ω)

suggère un bon nucléophile (donneur). Autrement dit c'est la capacité d'acquérir des électrons pour se stabiliser [45].

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (\text{IV.8})$$

Tableau IV.6 Valeurs énergétiques calculées du P3HT dans son état fondamental par la méthode DFT/ B3LYP (6-31G (d, p)).

Niveau	Energie	Niveau	Energie	Niveau	Energie
E _{LUMO+1} (ev)	0.03257	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ (ev)	-0.20606	Dureté globale (η)	0.103025
E _{HOMO} (ev)	-0.20202	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO+1}}$ (ev)	-0.2346	Potentiel chimique électronique (μ)	-0.09899
E _{HOMO-1} (ev)	-0.23209	$\Delta E_{\text{HOMO-1-LUMO}}$ (ev)	-0.23612	Indice global d'électrophilie (w)	0.04755
E _{LUMO} (ev)	0.00403	$\Delta E_{\text{HOMO-1-LUMO+1}}$ (ev)	-0.26466		

IV.4.6 Analyse de la population naturelle

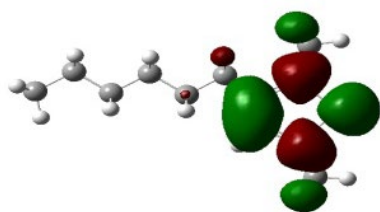
Analyse de la population naturelle réalisée sur les structures électroniques de P3HT, clairement décrit la distribution des électrons dans diverses sous-couches de leurs orbitales atomiques [46]. L'accumulation de charges sur l'atome individuel et l'accumulation d'électrons dans le noyau, la valence et les sous-couches de Rydberg sont également présentés dans le tableau IV.3. La charge la plus électronégative de -0.71207 e est accumulée sur l'atome C (12). D'après un point de vue électrostatique de la molécule, ces atomes électronégatifs ont tendance à donner un électron. Considérons que, les atomes les plus électropositifs tels que : l'atome de soufre S (10) et l'atome H (32) ont tendance à accepter un électron.

Analyse de la population naturelle à montrer que 108 électrons dans la molécule de P3HT sont répartis sur les sous-couches comme suit :

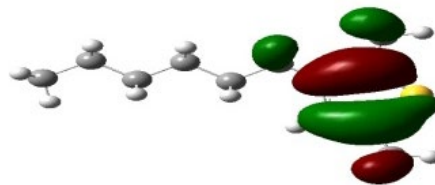
Core : (99.9688% de 34)

Valence : (99.7236% de 74)

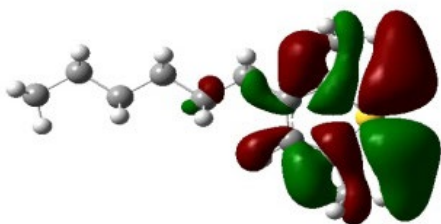
Rydberg : (0.1992% de 108)



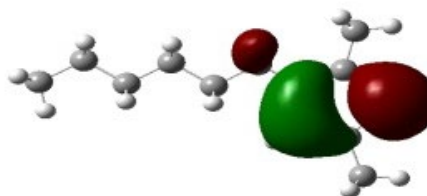
LUMO (0.00403 eV)



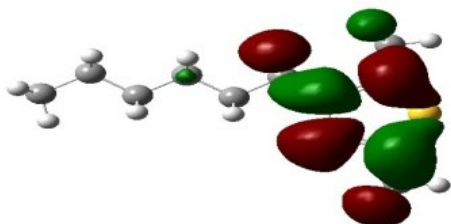
HOMO (-0.20202)



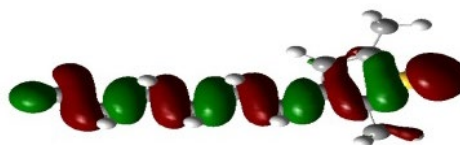
LUMO+1 (0.03257 eV)



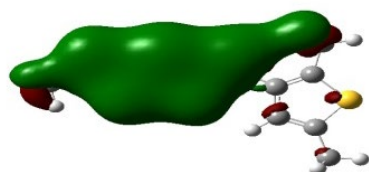
HOMO-1 (-0.23209 eV)



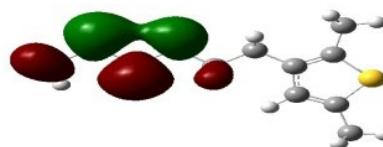
LUMO+2 (0.07398 eV)



HOMO-2 (-0.30223 eV)



LUMO+3 (0.08864 eV)



HOMO-3 (-0.31559 eV)

Figure IV-3 Présentation schématique des orbitales frontières de P3HT.

CHAPITRE IV

Tableau IV.7 Accumulation de charges naturelles, population d'électrons dans le noyau, cantonnière, orbitale Rydberg du P3HT par la méthode DFT/ B3LYP (6- 31G (d, p)).

Atome	N	Charge(e)	Population Natural(e)			Total
			Core	Valence	Rydberg	
C	1	-0.69146	1.99948	4.68492	0.00706	6.69146
C	2	-0.46478	1.99937	4.45517	0.01052	6.46478
C	3	-0.45434	1.99934	4.44516	0.00984	6.45434
C	4	-0.45573	1.99934	4.44570	0.01070	6.45573
C	5	-0.45602	1.99935	4.44621	0.01046	6.45602
C	6	-0.46978	1.99927	4.46019	0.01032	6.46978
C	7	-0.07121	1.99888	4.05666	0.01568	6.07121
C	8	-0.28103	1.99886	4.26977	0.01240	6.28103
C	9	-0.21871	1.99898	4.20146	0.01828	6.21871
S	10	0.44731	1.99898	5.51369	0.04002	15.55269
C	11	-0.21486	1.99886	4.19909	0.01691	6.21486
C	12	-0.71207	1.99935	4.70432	0.00841	6.71207
C	13	-0.71034	1.99935	4.70241	0.00859	6.71034
H	14	0.22897	0.00000	0.76964	0.00139	0.77103
H	15	0.23432	0.00000	0.76442	0.00126	0.76568
H	16	0.23432	0.00000	0.76442	0.00126	0.76568
H	17	0.23100	0.00000	0.76707	0.00192	0.76900
H	18	0.23100	0.00000	0.76707	0.00192	0.76900
H	19	0.22762	0.00000	0.77016	0.00222	0.77238
H	20	0.22762	0.00000	0.77016	0.00222	0.77238
H	21	0.22815	0.00000	0.76959	0.00226	0.77185
H	22	0.22815	0.00000	0.76959	0.00226	0.77185
H	23	0.23182	0.00000	0.76593	0.00225	0.76818
H	24	0.23182	0.00000	0.76593	0.00225	0.76818
H	25	0.24179	0.00000	0.75601	0.00221	0.75821
H	26	0.24179	0.00000	0.75501	0.00221	0.75821
H	27	0.24248	0.00000	0.75610	0.00142	0.75752
H	28	0.24947	0.00000	0.74918	0.00135	0.75053
H	29	0.24746	0.00000	0.75088	0.00166	0.75254
H	30	0.24746	0.00000	0.75088	0.00166	0.75254
H	31	0.24735	0.00000	0.75127	0.00138	0.75265
H	32	0.25022	0.00000	0.74822	0.00156	0.74978
H	33	0.25022	0.00000	0.74822	0.00156	0.74978

IV.4.7 L'analyse NBO :

L'analyse NBO a été effectuée pour montrer l'interaction entre le NBO de type donneur « rempli » et NBO de type accepteur « vide » dans la molécule. Les transitions électroniques dans le composé ont été calculées en utilisant des procédés DFT-B3LYP. La représentation de l'orbitale moléculaire (HOMO) et des l'orbitale moléculaire (LUMO) a été calculée aux mêmes niveaux et avec la même base de référence. Les niveaux de DFT ont également été utilisés pour calculer le moment dipolaire, la polarisabilité moyenne et l'hyperpolarisabilité.

De plus, la propriété thermodynamique du composé étudié a été calculées en utilisant les méthodes de la chimie quantique. L'attribution des fréquences vibratoires a été réalisée en combinant le résultat du programme Gauss view. L'analyse NBO est réalisée en examinant toutes les interactions possibles entre les NBO de type Lewis remplis (donneurs) et les NBO non vides de Lewis (accepteurs), et en estimant leur énergie importante par la théorie des perturbations du 2ème ordre. Puisque ces interactions conduisent à une perte d'occupation du NBOS localisé de la structure de Lewis idéalisée dans les orbitales vides non-Lewis, elles sont appelées des corrections de délocalisation à la structure de Lewis naturelle d'ordre zéro. Pour chaque donneur NBO (i) et accepteur NBO (j) avec délocalisation $i \rightarrow j$ est estimé comme [47] :

$$E = \Delta E_{ij} = q_i \frac{F(i,j)^2}{\epsilon_j - \epsilon_i} \quad (IV.9)$$

Où q_i est l'occupation orbitale du donneur ϵ_i et ϵ_j sont les éléments diagonaux des énergies orbitales

$F(i, j)$ est l'élément matriciel non diagonal NBO Fock.

Plus la valeur E est grande, plus l'interaction entre donneurs d'électrons et accepteurs est intense, c'est-à-dire plus tendance du don des donneurs d'électrons aux accepteurs d'électrons est grande et plus grande est la portée de la conjugaison de l'ensemble du système. Le calcul de niveau DFT (B3LYP/6-31G (d, p)) est utilisé pour étudier les différentes interactions de second ordre entre les orbitales pleines d'un sous-système et les orbitales vacantes d'un autre sous-système, qui est une mesure de la

délocalisation ou hyper-conjugaison. Les NBO sont des orbitales de paires d'électrons localisées pour des paires de liaisons et des paires solitaires.

Tableau IV .8 Énergie de perturbation de second ordre ($E(2)$, kcal/mol) entre les orbitales donneur et accepteur du P3HT calculée au niveau B3LYP/6-31G (d, p) de la théorie DFT.

Donor NBO (i)	Acceptor NBO (j)	E(2) kcal/m	E(j)-E(i) a.u	F (i, j) a.u
BD(1) C1-C2	RY*(3) C3	0.86	1.56	0.033
BD(1) C1-C2	BD*(1) C2-C3	0.61	0.98	0.022
BD(1) C1-C2	BD*(1) C3-C4	2.02	0.98	0.030
BD(1) C1-H14	RY*(3) C2	0.84	1.31	0.040
BD(1) C1-H14	BD*(1) C2-H17	0.83	0.95	0.025
BD(1) C1-H14	BD*(1) C2-H18	0.83	0.95	0.025
BD(1) C1-H15	RY*(1) C2	0.56	1.49	0.026
BD(1) C1-H15	BD*(1) C2-C3	0.99	0.89	0.027
BD(1) C1-H15	BD*(1) C2-H18	0.76	0.95	0.024
BD(1) C1-H16	RY*(1) C2	0.56	1.49	0.026
BD(1) C1-H16	BD*(1) C2-C3	0.99	0.89	0.027
BD(1) C1-H16	BD*(1) C2-H17	0.76	0.95	0.024
BD(1) C2-C3	RY*(1) C1	0.83	1.42	0.031
BD(1) C2-C3	RY*(3) C4	0.74	1.62	0.031
BD(1) C2-C3	BD*(1) C1-H15	0.54	1.05	0.021
BD(1) C2-C3	BD*(1) C1-H16	0.54	1.05	0.021
BD(1) C2-C3	BD*(1) C3-C4	0.76	0.99	0.024
BD(1) C2-C3	BD*(1) C3-H19	0.53	1.03	0.021
BD(1) C2-C3	BD*(1) C3-H20	0.53	1.03	0.021
BD(1) C2-C3	BD*(1) C4-C5	1.91	0.99	0.039

L'hybridation des atomes et le poids de chacun des atomes dans chaque liaison de pair d'électrons localisée sont calculés dans la structure de Lewis idéalisée. Une structure de Lewis normale ne laisserait aucune orbitale anti-liante, donc la présence d'orbitales antiliantes montre des déviations par rapport aux structures de Lewis normales. Les orbitales localisées antiliantes sont appelées NBO non Lewis. Si l'occupation est différente de 2,0, alors il y a des déviations d'une structure de Lewis idéale. Afin d'étudier les petites déviations de la structure de Lewis idéalisée, l'approche d'interaction donneur-accepteur est adoptée [47].

Le tableau IV.8. Présente les énergies de perturbation de second ordre (qui sont appelées énergies de stabilisation ou énergies d'interaction) de la plupart des NBOs en interaction de poly 3 hexylthiophène. Les énergies de perturbation du second ordre correspondant à l'hyperconjugaison.

Ainsi le tableau IV.9 représente les occupations et les énergies de liaison des orbitales moléculaires poly 3-hexylthiophène sont prédites avec la fonctionnelle B3LY/6-31G (d,p)

Tableau IV.9 Occupations et des énergies des orbitales moléculaires de liaison du P3HT calculée au niveau B3LYP/6-31G (d, p) de la théorie DFT

NBO	Occupation	Énergie	NBO	Occupation	Énergie
BD(1) C1-C2	1.99123	0.57243	BD(1) C7-C11	1.97739	-0.70086
BD(1) C1-H14	1.99288	-0.48414	BD(2) C7-C11	1.85176	-0.24716
BD(1) C1-H15	1.99278	-0.48443	BD(1) C8-C9	1.98072	-0.70556
BD(1) C1-H16	1.99278	-0.48443	BD(2) C8-C9	1.86969	-0.25119
BD(1) C2-C3	1.98560	-0.57627	BD(1) C8-H27	1.97572	-0.51033
BD(1) C2-H17	1.98433	-0.47584	BD(1) C9-S10	1.97687	-0.63840
BD(1) C2-H18	1.98433	-0.47584	BD(1) C9-C13	1.98812	-0.63605
BD(1) C3-C4	1.98406	-0.57863	BD(1) S10-C11	1.97665	-0.63616
BD(1) C3-H18	1.98095	-0.47486	BD(1) C11-C12	1.98708	-0.63383
BD(1) C3-H20	1.98095	-0.47486	BD(1) C12-H28	1.98966	-0.49891
BD(1) C4-C5	1.98355	-0.57920	BD(1) C12-H29	1.97950	-0.49406
BD(1) C4-H21	1.98087	-0.47594	BD(1) C12-H30	1.97950	-0.49406
BD(1) C4-H22	1.98087	-0.47594	BD(1) C13-H31	1.98974	-0.49898
BD(1) C5-C6	1.98404	-0.58089	BD(1) C13-H32	1.98024	-0.49475
BD(1) C5-H23	1.98072	-0.47808	BD(1) C13-H33	1.98024	-0.49475
BD(1) C5-H24	1.98072	-0.47808	CR(1) C1	1.99948	-10.04276
BD(1) C6-C7	1.97418	-0.60291	CR(1) C2	1.99937	-10.04412
BD(1) C6-H25	1.97345	-0.47810	CR(1) C3	1.99934	-10.03918
BD(1) C6-H26	1.97345	-0.47810	CR(1) C4	1.99934	-10.03949
BD(1) C7-C8	1.97115	-0.63960	CR(1) C5	1.99935	-10.04175

CONCLUSION

Dans le cadre de ce mémoire de master, nous nous sommes intéressés à l'énergie solaire photovoltaïque, elle fait partie des sources d'énergie promises à un bel avenir et aussi est différente des autres sources d'énergies elle est abondante, propre et inépuisable.

Les cellules photovoltaïques à base des matériaux organiques sont développées dans le but de remplacer les cellules inorganiques. Pour améliorer les performances des cellules organiques de nombreux types de matériaux organiques.

Les performances des cellules solaires organiques dépendent de nombreux paramètres tel que : le choix des matériaux, la morphologie de la couche active, l'absorption, le transport de charge, la longueur de diffusion des excitons, les états d'interfaces. Les cellules solaires à base de polymères organiques génèrent une immense perspective dans le domaine de l'énergie à conversion photovoltaïque.

La modélisation et la simulation des cellules solaires organiques sont nécessaires pour la conception et l'optimisation de la structure des cellules.

Dans ce présent travail théorique nous effectuerons des simulations des performances de cellules solaires organiques à base de poly (3-hexylthiophène) à l'aide du logiciel de modélisation et simulation moléculaire GAUSSIAN 0.9. En utilisant la méthode DFT/B₃LYP (Théorie de la Densité Fonctionnelle) pour obtenir les propriétés structurales et électroniques tel que les charges atomiques qui jouent un rôle important dans les études de mécanique quantique et utilisé aussi pour expliquer les moments dipolaires moléculaires, potentiel électrostatique moléculaire, ainsi les calculs orbitaux moléculaires tels que orbitales moléculaires (HOMO-LUMO) nous a permis aussi de mieux comprendre la réactivité de ces molécules. Et les orbitales de liaisons naturelles (NBO), l'analyse de la population naturelle.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE GENERALE

[1] Florence. Archet, « Cellules solaires organiques à base de molécules bio-inspirées », p. 170 Université de Bordeaux, 2018.

[2] BENHAMED Karima « Synthèse et étude structurale par diffraction des RX et par modélisation moléculaire de complexes métalliques dérivés d'acide dipicolinique » UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCEN. Disponible sur:<http://dspace.univ-tlemcen.dz/bitstream/112/1059/1/Benhamed-karima.pdf>.

[3] H. Benhamida, « Les sources d'énergie renouvelables dans la production d'électricité : Les évolutions mondiales (2000-2010) et le cas de l'Algérie », *Cah. Cread*, vol. 113, p. 31-56, 2015 University M'Hamed Bougara of Boumerdes.

[4] Guanoune Walid « simulation des performances des cellules solaires à base de matériaux organiques ». Université des Freres Mentouri de Constantine Consulté le: juin 08, 2021. [En ligne]. Disponible sur:

<https://bu.umc.edu.dz/theses/physique/GUA6844.pdf>

[5] Dang Minh Trung, « Elaboration de cellules solaires photovoltaïques à base de polymères conjugués, études des systèmes réticulables », thèse de doctorat, Université Bordeaux I, 2009.

[6] Anne Labouret, Michel Viloz, Energie solaire photovoltaïque, Le Moniteur, 5-6, 2005.

[7] O. Savadogo, « L'énergie solaire pour le développement local », p. 54.

[8] Wassim Hoheij, « Réalisation et caractérisation optoélectronique de cellules photovoltaïques organiques », thèse de doctorat, Université de Limoges, 2007.

[9]<https://www.over-view.fr/wp-content/uploads/2019/08/c121-extrait-editions-ginger.pdf>

[10] « 1059a79cf5cb4e0ca98788107f427c43.pdf ». Consulté le: juin 09, 2021. [En ligne]. Disponible sur:

<https://fr-static.z-dn.net/files/d9e/1059a79cf5cb4e0ca98788107f427c43.pdf>

[11] Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y. & Warta, W. Short Communication Solar cell efficiency tables (version 33). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 17, 85-94, 2009.

[12] Amer HAMZAOUI « Effet de l'illumination sur les paramètres caractéristiques des cellules solaires au silicium polycristallin » Université Ferhat Abbas – Sétif.pdf « introduction générale hamzaoui pdf - Recherche Google » (consulté le juin 10, 2021).

[13] W. Kim, W. Choi, A novel parameter extraction method for the one-diode solar cell model, *Solar Energy*, 2010; 84: 1008–1019.

[14] G. N. Tiwari, S. Dubey, *Fundamentals of Photovoltaic Modules and Their applications*, Cambridge, 2010.

[15] Abdelhak MAOUCHE « Etude et Identification paramétrique d'une cellule photovoltaïque organique » Université de Batna. Disponible sur : http://theses.univ-batna.dz/index.php/theses-en-ligne/doc_download/2086-etude-et-identification-parametrique-dune-cellule-phovoltaïque-organique-

[16] M. Defranceschi, « Polymères organiques conducteurs, influence de la chimie, de la formulation et de la structuration », *Tech. L'ingénieur*, vol. 33, no 0, p. 0-27, 2013.

[17] A. J. Attias, « Polymères conjugués et électronique organique », *Tech. L'Ingénieur*, vol. E 1 862v2, no 0, p. 1-24, 2017.

[18] J. L. Reddinger et J. R. Reynolds, « Molecular Engineering of π -Conjugated Polymers », *Radic. Polym. Polyelectrolytes*, vol. 145, p. 57-122, 1999.

[19] P. Destruel, « Les cellules photovoltaïques organiques par », vol. 33, no 0, p. 1-11, 2008.

[20] C. W. Tang, « Two-layer organic photovoltaic cell », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, no 2, p. 183-185, 1986

[21] C. J. Brabec, S. Gowrisanker, J. J. M. Halls, D. Laird, S. Jia, et S. P. Williams, « Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells », *Adv. Mater.*, vol. 22, no 34, p. 3839-3856, 2010.

[22] L. Lu, T. Zheng, Q. Wu, A. M. Schneider, D. Zhao, et L. Yu, « Recent Advances in Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells », *Chem. Rev.*, vol. 115, no 23, p. 12666-12731, 2015.

[23] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, et A. J. Heeger, « Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions », *Science (80-.)*, vol.270, p. 1789-1791, 1995.

[24] M. T. Dang, L. Hirsch, et G. Wantz, « P3HT: PCBM, best seller in polymer photovoltaic research », *Adv. Mater.*, vol. 23, no 31, p. 3597-3602, 2011.

[25] N. Blouin, A. Michaud, et M. Leclerc, « A low-bandgap poly(2,7-carbazole) derivative for use in high-performance solar cells », *Adv. Mater.*, vol. 19, no 17, p. 2295-2300, 2007.

[26] T. S. Van Der Poll, J. A. Love, T. Q. Nguyen, et G. C. Bazan, « Non-basic high-performance molecules for solution-processed organic solar cells », *Adv. Mater.*, vol. 24, no 27, p. 3646-3649, 2012.

[27] Hiramoto, M., Fujiwara, H. & Yokoyama, M. Three-layered organic solar cell with a photoactive interlayer of codeposited pigments. *Applied Physics Letters* 58, 1062-1064 (1991).

[28] http://www.novaled.com/news/2009_06_19_pr.html.

[29] www.heliatek.com.

[30] Ameri, T., Dennler, G., Lungenschmied, C. & Brabec, C. J. Organic tandem solar cells: A review. *Energy and Environmental Sciences* 2, 347-363 (2009).

[31] J. L. Brédas, J. E. Norton, J. Cornil, et V. Coropceanu, « Molecular understanding of organic solar cells: The challenges », *Acc. Chem. Res.*, vol. 42, no 11, p. 1691-1699, 2009.

[32] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, et C. J. Brabec, « Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells - Towards 10 % energy-conversion efficiency », *Adv.Mater.*, vol.18, no6, p.789-794,2006.

[33] J. Liu, S. Chen, D. Qian, B. Gautam, G. Yang, J. Zhao, J. Bergqvist, F. Zhang, W. Ma, H. Ade, O. Inganäs, K. Gundogdu, F. Gao, et H. Yan, « Fast charge separation in a non-fullerene organic solar cell with a small driving force », *Nat. Energy*, vol. 1, no 7, p. 1-7, 2016.

[34] S. M. Menke, N. A. Ran, G. C. Bazan, et R. H. Friend, « Understanding Energy Loss in Organic Solar Cells: Toward a New Efficiency Regime », *Joule*, vol. 2, no 1, p. 25-35, 2018.

[35] R. C. Hughes, « Geminate Recombination of Charge Carriers in Organic Solids », *Conf. Electr. Insul. Dielectr. Phenom. - Annu. Rep.* 1971, p. 8-16, 1971.

[36] R. N. Hall, « Electron-Hole Recombination », *Phys. Rev.*, vol. 87, p. 387, 1952.

[37] W. Shockley et W. T. Read, « Statistics of Recombinations of Holes and Electrons », *Phys. Rev.*, vol. 87, p. 835-842, 1952.

[38] U. Albrecht et U. Albrecht, « Langevin-Type Charge Carrier Recombination BY », vol. 455, p. 455-459, 1995.

[39] P. W. M. Blom, M. J. M. De Jong, et S. Breedijk, « Temperature dependent electron-hole recombination in polymer light-emitting diodes », vol. 930, no 1997, p. 1-4, 2006.

[40] M. Langevin, « Recombinaison et diffusion des ions gazeux », *J. Phys. Theor. Appl.*, vol. 4, no 1, p. 322-333, 1905.

[41] TAIB Nabila « Contribution théorique des bastadines : Molécules d'intérêt biologique » Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf Disponiblesur:http://www.univusto.dz/theses_en_ligne/doc_num.php?explnum_id=1509

[42] A. Abderrahmane, « Modélisation et simulation des cellules solaires à base de P3HT », Thesis, 02-02-2020, 2019. Université Abou-Bekr Belkaid – TLEMEN. Consulté le: juill. 08, 2021. [En ligne]. Disponible sur: <http://dspace.univ-tlemcen.dz/handle/112/15363>

[43]<http://www.ummisco.ird.fr/perso/bacaer/traductions/CRC/Midoune/mdn.html>

[44] www.scholarsresearchlibrary.com

[45] CHERIET. Mouna « Etude par la méthode DFT des complexes d'inclusion de deux médicaments antituberculose Pyrazinamide et Isoniazide avec la Cucurbit[7]uril » Université 8 Mai 1945 Guelma « Thèse_CHERIET_Mouna.pdf ». Consulté le: juin 20, 2021. [En ligne]. Disponible sur: https://dspace.univ-guelma.dz/jspui/bitstream/123456789/3810/1/Th%c3%a8se_CHERIET_Mouna.pdf

[46] Reed A E, Weinstock R B & Weindold F, *J chem phys*,83 (1985), 735.

[47] A. Didaoui, K. Amara, M. Zemouli, N. Benhalima, et M. Elkeurti, « Etude de la structure moléculaire, la polarisabilité, l'hyper-polarisabilité et l'analyse HOMO-

LUMO des structures monomères et dimères du N-(3-méthylphényl) -2-nitrobenzènesulfonamide C₁₃H₁₂N₂O₄S. », *Can. J. Phys.*, vol. 97, juin 2018, doi: 10.1139/cjp-2018-01

Résumé

L'énergie photovoltaïque, représentent des solutions face à la croissance de la demande énergétique. Les efforts de recherche actuels se concentrent sur la réduction des coûts, l'augmentation de la durée de vie des cellules solaires et l'augmentation des rendements de conversion photovoltaïque.

Utilisées d'abord dans le domaine de l'optique, les matériaux organiques suscitent l'intérêt du fait de leur faible coût de fabrication. Ces matériaux sont basés sur les propriétés semi-conductrices de certaines molécules ou de certains polymères π -conjugués.

Le P3HT connu sous le nom de Poly(3-hexyl) thiophene est parmi les petites molécules déposées par évaporation sous vide qui furent les premiers matériaux étudiés dans le domaine du photovoltaïque organique.

Dans ce présent travail théorique à l'aide du logiciel de modélisation et de simulation moléculaire : GAUSSIAN 0.9 en utilisant les méthodes HF et la DFT (Théorie de la Densité Fonctionnelle) pour obtenir les propriétés structurales et électroniques ainsi les calculs orbitaux moléculaires tels que les orbitales de liaisons naturelles (NBO), HOMO-LUMO de Poly(3-hexyl) thiophene.

Mots Clés : Cellule photovoltaïque organique, DFT, Gaussian, NBO, LUMO, HOMO.

Abstract

Photovoltaic energy represents solutions to the growth in energy demand. Current research efforts are focused on reducing costs, increasing the lifespan of solar cells and increasing photovoltaic conversion efficiencies.

First used in the field of optics, organic materials arouse interest because of their low manufacturing cost. These materials are based on the semiconductor properties of certain molecules or certain π -conjugated polymers.

P3HT known as is Poly (3-hexyl) thiophene among the small molecules deposited by vacuum evaporation which were the first materials studied in the field of organic photovoltaics.

In this present theoretical work using the molecular modeling and simulation software: GAUSSIAN 0.9 using the DFT method (Functional Density Theory) to obtain structural and electronic properties as well as molecular orbital calculations such as bond orbitals natural (NBO), HOMO-LUMO from Poly (3-hexyl) thiophene.

Keywords: Organic photovoltaic cell, DFT, Gaussian, LUMO, HOMO.

ملخص

الطاقة الكهروضوئية تمثل حلاً ل نمو الطلب على الطاقة. وتركز جهود البحث الحالية على خفض التكاليف وزيادة عمر الخلايا الشمسية وزيادة كفاءة التحويل الكهروضوئي تستخدم لأول مرة في مجال البصريات، والمواد العضوية تثير الاهتمام بسبب انخفاض تكلفة التصنيع. وتستند هذه المواد على خصائص أشباه الموصلات من جزيئات معينة أو، البوليمرات المترافقة π .

P3HT المعروفة باسم Thiophene. Poly (3-Hexyl) هو من بين جزيئات صغيرة تترسب عن طريق التبخر في الفراغ كانت من بين المواد الأولى التي درست في مجال الخلايا الكهروضوئية العضوية

في هذا العمل النظري الحالي باستخدام النمذجة الجزيئية وبرامج المحاكاة Gaussian باستخدام الأساليب HF و DFT (نظرية الكثافة الوظيفية) للحصول على خصائص هيكلية وإلكترونية وكذلك الحسابات المدارية الجزيئية مثل مدارات الارتباط الطبيعي (NBO) و HOMO-LUMO

الكلمات الرئيسية: العضوية الخلايا الضوئية DFT, Gaussian, NBO, LUMO, HOMO