



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen

Faculté des Sciences

Département de Physique

Unité de Recherche « Matériaux et Energies Renouvelables »

Mémoire pour obtenir le Diplôme de Master 2

En Physique Energétique et Matériaux

Par

Fatima Zohra TAYAOU

Thème

Utilisation de composites à base de polymères conjugués dans les cellules photovoltaïques pour la conversion du rayonnement solaire

Soutenue publiquement le 29 / 06 /2013 devant le Jury composé de :

M^{me}. K. RAHMOUN	Professeur à l'Université de Tlemcen	Présidente
M^r. R. BENMOUNA	Maître de Conférences à de l'Université Tlemcen	Encadreur
M^{me}. N. GHELLAI	Professeur à l'Université de Tlemcen	Examinatrice
M^{me}. D. KHERBOUCHE	Maître de Conférences à l'EPST de Tlemcen	Examinatrice

Année Universitaire 2012-2013

Dédicaces

À

- Mes chers parents
- Mes chers frères et mes sœurs,
- Toute ma famille,
- Mes fidèles amies.
- Tous les étudiants du 2^{ème} Master physique Energétique et matériaux,
- Tous ceux qui me sont chers,
- Tous ceux qui ont sacrifié leur temps pour la science,
- Tous ceux qui utilisent la science pour le bien et la prospérité de l'humanité,
- Tous ceux qui militent pour une humanité solidaire et prospère.



Fatima Zohra. T

Remerciement

Je remercie **ALLAH** le Tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

J'exprime mes sincères remerciements Monsieur **R. BENMOUNA**, Maître de Conférences à l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen d'avoir accepté de m'encadrer, et je lui exprime particulièrement toute ma reconnaissance pour m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques, ses qualités humaines et sa constante disponibilité.

Je remercie sincèrement madame **K. RAHMOUNE**, Professeur à l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen, d'avoir accepté de présider le Jury de ce mémoire.

Je tiens témoigner ma profonde reconnaissance mesdames **N. GHELLAI**, Professeur à l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen et **D. KHERBOUCHE**, Maître de Conférences à l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen pour le grand honneur qu'elles m'ont fait en acceptant d'examiner ce mémoire.

En fin, je remercie tous ceux qui ont collaboré, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Sommaire générale

Liste des abréviations.....	I
Liste des figures	III
Liste des tableaux	IV
Introduction générale	1
Chapitre I : Généralités sur les cellules photovoltaïques organiques	4
I.1. Introduction	5
I.2. Technologie photovoltaïque	5
I.3. Présentation des différents types des cellules photovoltaïques.....	6
I.3.1. Les cellules à base de silicium	6
I.3.2. Les cellules à base d'arséniure de gallium	6
I.3.3. Les cellules CIS ou CIGS.....	6
I.3.4. Les cellules à base de tellure de cadmium (CdTe)	7
I.3.5. Les cellules nanocristallines à colorant ou cellules « de Graëtzl »	7
I.3.6. Cellules photovoltaïques organiques OPV	7
I.4. Paramètres électriques	8
I.4.1. Spectre solaire	8
I.4.2. Orientation et inclinaison.....	10
I.4.3. Caractéristique densité de courant / tension $J(V)$ d'une cellule photovoltaïque	11
I.4.4. Circuit équivalent	14
I.5. Principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques inorganiques.....	16
I.6. Principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques.....	18
1) L'absorption des photons et création des excitons	18
2) Diffusion des excitons jusqu' à l'interface D/A	18
3) Dissociation des excitons en porteurs libres.....	19
4) Transport de charges vers les électrodes et leur collecte	19
I.7. Avantages et inconvénients des cellules photovoltaïques à base de polymères	19
I.7.1. Les avantages.....	19
I.7.2. Les inconvénients	21
I.8. Conclusion	21
Références bibliographiques de Chapitre I.....	22
Chapitre II : Concepts physiques sur les matériaux composites à base des polymères conjugués.....	24
II.1. Introduction	25

II.2.	Différents types de polymères	26
II.2.1.	Les Homopolymères	26
II.2.2.	Copolymères	27
II.2.3.	Polymère réticulées.....	27
II.3.	Les matériaux composites à base de polymères conducteurs	27
II.4.	Les semi-conducteurs organiques.....	29
II.4.1.	Les petites molécules organiques	29
II.4.2.	Les polymères conjugués.....	31
II.5.	Principe de conduction dans les matériaux organiques conjugués	32
II.5.1.	Les liaisons π et σ	32
II.5.2.	Les structures électroniques de quelques polymères conjugués.....	34
II.6.	Mécanisme de transport de charges	36
II.6.1.	Le transport intramoléculaire (ou intr chaîne).....	36
II.6.2.	Le transport intermoléculaire (ou inter chaîne)	36
II.7.	Applications des matériaux polymères	37
II.7.1.	Batteries organiques	37
II.7.2.	Diodes électroluminescentes organiques (OLEDs)	38
II.7.3.	Transistors à Effet de Champs Organiques (OFET).....	39
II.7.4.	Cellule photovoltaïque organique OPV	40
II.8.	Structures des cellules photovoltaïques à base de polymères conjugués	41
II.8.1.	Cellule monocouche (ou de type Schottky)	41
II.8.2.	Cellule bicouche (cellule hétérojonction D/A)	42
II.8.3.	Cellule à hétérojonction en volume (réseau interpénétré)	43
II.8.4.	Cellules tandem	44
II.9.	Comment améliorer les performances de cellules à base de polymères conjugués?	46
II.9.1.	Absorption	46
II.9.2.	Transport	47
II.9.3.	Diffusion excitonique.....	49
II.9.4.	Amélioration de la collecte des charges électrode/semi-conducteur organique.....	50
II.9.5.	Stabilité du dispositif.....	50
II.10.	Conclusion.....	50
	Références bibliographiques de chapitre II	51
	Chapitre III : Exemples d'applications de cellules OPV de type Schottky et Hétérojonction	53

III.1.	Introduction	54
III.2.	Exemples de cellules de type Schottky (monocouche)	54
III.2.1.	Cellule Schottky à base de PCBM	54
III.2.1.a.	Propriété de C60 et PCBM	54
III.2.2.	Cellule Schottky à base de dipentyl pérylène (D5P).....	58
III.2.2.a.	Propriété de dipentyl pérylène (D5P)	58
III.2.2.b.	Propriétés de PEDOT	59
III.3.	Exemples de cellules de type à hétérojonction.....	60
III.3.1.	Cellule hétérojonction en volume à base de composite P3HT: PCBM.....	60
III.3.1.a.	Propriétés de P3HT.....	60
III.3.2.	Cellule hétérojonction en volume à base de composite MDMO-PPV: PCBM.....	63
III.3.2.a.	Propriétés de MDMO-PPV	63
III.3.3.	Cellule hétérojonction à base de composite P6TT : PCBM	65
III.4.	Comparaison entre tous les types de cellules.....	67
III.5.	Simulation de la cellule solaire	68
III.6.	Conclusion.....	73
	Références bibliographiques de chapitre III	74
	Conclusion général	76

Liste des abréviations

AE	Affinité électronique.
AM	Masse d' Air (Air Mass)
Al	Aluminium
BC	Bande de Conduction
BV	Bande de Valence
c	Vitesse de propagation de la lumière dans le vide $c = 2,998 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$
C	capacité de la cellule
CdTe	Tellure de Cadmium
CIGS	Cuivre indium/gallium sélénium
CIS	Cuivre, d'indium et de sélénium
CO₂	Dioxyde de carbone
C₆₀	Fluorène
d	Coefficient de diffusion
D	Diode
D/A	Interface Donneur/Accepteur
D5P	Dipentyl pérylène
e	Epaisseur de la couche active
E	Potentiel
E_f	Energie de Fermi
E_g	Energie de bande interdite
FF	Facteur de Forme
G	Eclairement reçu par l'échantillon (W.cm^{-2}),
h	Constante de Planck $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$
H	hauteur angulaire du soleil
HJV	Hétérojonction en volume
HOMO	Orbitale moléculaire la plus haute occupée (Highest Occupied Molecular Orbital)
I	Courant électrique
IPCE	Rendement de conversion de photon incident en courant (Incident Photon to Current Efficiency)
ITO	Oxyde d'étain et d'indium (In_2O_3) ₉₀ (SnO_2) ₁₀ (Indium Tin Oxide)
J	Densité de courant
J_D	Densité de courant de la diode
J_{max}	Densité de courant maximale
J_{ph}	Densité de photo-courant
J_s	Densité de courant de court-circuit
J_{sc}	Densité de courant en court-circuit
L	Largeur de réseau interpénétré
L_{diff}	Longueur de diffusion
LUMO	Orbitale moléculaire la plus basse vacante (Lowest Unoccupied Molecular

	Orbital)
K	Constante de Boltzmann
MDMO-PPV	Poly [2-méthoxy-5-(3,7-diméthyl-octyloxy)-1,4-phénylènevinylène]
Me-PTCDI	Pérylène-3, 4, 9,10- tetracarboxylic- dianhydride
MEH-PPV	poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene]
MPc	phthalocyanines de métal par exemple CuPc la phthalocyanine de cuivre
n	Facteur d'idéalité du composant diode.
OFET	Transistor organique à effet de champ (Organic Field Effect Transistor)
OLED	Diode électroluminescent organique (Organic Light-Emitting Diode)
OPV	Cellule photovoltaïque organique (Organic Photovoltaic Cell)
P	Puissance électrique
P_{max}	Puissance maximale
PCBM	[6,6]-phénylène C ₆₁ -butyric acide méthyl ester (PCBM),
PEDOT	Polyéthylènedioxythiophène
PF	Polyfluorène
PFDTBT	Poly[2,7-(9,9-dioctyl-fluorene)-alt-5,5-(4,8,7,8-di-2-thienyl-2,8,18,38 benzothiadiazole)]
PI	Potential d'ionisation
PPV	Poly phénylènevinylène
PSS	Polystyrènesulfonate
PT	Polythiophène
PTCDA	N, N'-Diméthyl-3,4, 9,10 perylene-tetracarboxylic diimide
PV	Cellule photovoltaïque
P3HT	Poly(3-hexylthiophène)
P5	Pentacène
P6TT	Poly (3, 3''-dihexyl-2, 2':5', 2''-terthiophène)
Q	Charge élémentaire $q = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Q	Charge totale
R_c	Résistance de charges
R_p	résistance parallèle.
rr	Régiorégularité
R_s	résistance série.
S	Surface de la cellule
Si	Silicium.
STC	Standard Test Conditions
t	Temps que mettent les charges pour traverser une épaisseur e
T	Température
TiOx	Couche d'oxyde de titane
u.a	Unité arbitraire
UV	Ultra-violet
v	Vitesse de dérive d'un porteur de charge sous un champ électrique appliqué E.
V	Tension fournie par la cellule
V_{co}	Tension en circuit ouvert

V_{\max}	Tension maximale
ZCE	Zone de charge d'espace
μ	Mobilité des charges
η	Rendement de conversion
λ	Longueur d'onde
λ_{ex}	Longueur d'onde d'excitation
ϵ	Constant diélectrique du matériau.

Liste des figures

Figure I.1: Définition de l'Air Mass AM.....	9
Figure I.2: Représentation du spectre solaire, hors atmosphère AM0, au niveau de la mer avec le soleil au zénith AM1, avec le soleil à 37° par rapport à l'équateur AM1.5 [7]	10
Figure I.3: Inclinaison et orientation d'un panneau solaire. Ce panneau est incliné à 60° par rapport à l'horizontale et orienté au S-E.....	11
Figure I.4: Caractéristique J(V) d'une cellule photovoltaïque dans l'obscurité et sous..... éclairage.....	12
Figure I.5 : Circuit équivalent d'une cellule PV dans le cas réel.....	14
Figure I.6 :(a), structure, (b), diagramme énergétique de cellules photovoltaïque.....	17
Figure I.7 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique.....	18
Figure II.1: Structure chimique de polymère.....	25
Figure II.2: Exemple structure de copolymères.....	27
Figure II.3: Variation la conductivité des principales familles de polymères conducteurs [1]	28
Figure II.4: Représentation en case quantique de la couche externe de l'atome de carbone lors de son passage de l'état fondamental à l'état excité.....	33
Figure II.5 : Représentation des orbitales π et σ de la molécule d'éthylène.....	33
Figure II.6 : Diagramme de l'évolution des orbitales moléculaires avec l'accroissement de la taille du polymère conjugué.....	35
Figure II.7: Schéma des mécanismes de transfert intra/interchaîne suivant la conformation que prend une macromolécule isolée. Exemple du poly (phénylène) [5]	37
Figure II.8: A gauche la technologie OLED standard, à droite la TV OLED Ultra Haute Définition présentée par Sony au CES 2013.....	39
Figure II.9: Vision de l'utilisation du papier électronique première application de transistor organique.....	40
Figure II.10: Exemples d'utilisations des cellules photovoltaïques organiques.....	41
Figure II.11: A droite: représentation des niveaux d'énergie ITO/matériau organique/Al et à gauche: Schéma de la structure d'une cellule de type Schottky.....	42
Figure II.12: A droite: représentation des niveaux d'énergie d'un contact ITO/donneur / accepteur /Al et à gauche: schéma de la structure d'une cellule bicouche.....	43
Figure II.13: Structure d'une cellule à réseau interpénétré (hétérojonction en volume HJV) et mécanisme de transfert de charge (photogénération)	44

Figure II.14: Première cellule organique en tandem [24]	45
Figure II.15: Structure d'un dispositif à base de polymère en architecture tandem.....	46
Figure III.1: Structures moléculaires du C60 (à gauche) et du PCBM (à droite)	55
Figure III.2: Spectres d'absorption en UV- Visible du PCBM [11].....	56
Figure III.3: Bandes d'énergie des polymères conjugués utilisés dans les cellules photovoltaïques [12,13]	56
Figure III.4 : Schémas de configuration des cellules monocouches considérées.....	57
Figure III.5: Caractéristique de la cellule Schottky ITO/PCBM/Al [14].....	57
Figure III.6: Structure chimique du D5P	58
Figure III.7: Spectre UV-visible du D5P [15].....	58
Figure III.8: Poly (3,4-ethylenedioxydthiophene:polystyrene sulfonic acid (PEDOT:PSS).....	59
Figure III.9 : Caractéristique de la cellule Schottky ITO/PEDOT/D5P/A [15].....	60
Figure III.10 : Structure chimique du P3HT.....	61
Figure III.11 : Spectres d'absorption en UV-Visible du P3HT –RR [11]	62
Figure III.12 : Schémas de configuration de cellule HJV à base de P3HT : PCBM considérée....	62
Figure III.13 : Caractéristiques J(V) de cellule ITO/ PEDOT: PSS/ P3HT: PCBM /Al [21].....	63
Figure III.14 : Structure chimique de MDMO-PP	64
Figure III.15 : Spectres d'absorption UV-visible du MDMO-PP [27]	64
Figure III.16 : Caractéristique de la cellule ITO/ MDMO-PPV: PCBM /Al [27].....	65
Figure III.17 : Structure chimique	65
Figure III.18 : Spectre UV-visible du P6TT [28].....	66
Figure III.19 : Caractéristique de la cellule ITO/ PEDOT: PSS /P6TT: PCBM /Al [28].....	66
Figure III.20 : Organigramme du simulateur des paramètres de la caractéristique J(V).....	69
Figure III.21 : Les caractéristiques J(V) pour la (a) structure hétérojonction (b) structure monocouche. Les points représentent les résultats expérimentaux obtenus par la littérature [27,28] et les courbes continues représentent les résultats théoriques obtenus par simulation.....	72

Liste des tableaux

Tableau II.1: Exemple du polyéthylène.....	26
Tableau II.2 : Différentes familles d'homopolymères.....	26
Tableau II.3: Différents types de copolymères.....	27
Tableau II.4: Exemples de petites molécules conjuguées couramment utilisées comme accepteur dans les cellules photovoltaïques organiques.....	30
Tableau II.5: Les petites molécules conjuguées utilisées comme donneur d'électrons.....	31
Tableau II.6: Exemples de polymères conjugués couramment utilisés comme donneurs dans les cellules photovoltaïques organiques.....	32
Tableau III.1: Caractéristiques physico-chimiques du P3HT -RR [19] (Eg: Gap énergétique, PD : Polydispersité, Tg : Température de transition vitreuse, M : Masse molaire).....	61
Tableau III.2: Principales caractéristiques des cellules considérées.....	67
Tableau III.3 : Formules et équations utilisées pour écrire le programme de simulation.....	68

Introduction générale

Pourquoi de l'énergie renouvelable à partir de l'organique ?

L'**énergie solaire** est l'énergie renouvelable par excellence. Il est vrai que les grandes installations destinées à l'alimentation électrique commerciale connaissent quelques contraintes : la superficie nécessaire, le coût initial, etc. L'**énergie solaire** pour les populations rurales est un synonyme de développement et de protection environnementale. Non seulement les **panneaux photovoltaïques** peuvent générer de l'électricité dans les endroits isolés, mais en plus, elle peut remplacer des **combustibles naturels** comme le charbon de bois pour la cuisson des plats. C'est la solution idéale pour la déforestation.

Une cellule photovoltaïque est un composant électronique qui permet la conversion de l'énergie solaire incidente en énergie électrique par l'effet photovoltaïque. Le principe de l'effet photovoltaïque repose sur la technologie des semi-conducteurs avec la création d'électricité à partir de photons.

Les matériaux utilisés dans un premier temps par ces cellules photovoltaïques étaient essentiellement inorganiques : aujourd'hui encore le matériau le plus couramment utilisé reste le silicium, malgré la concurrence toujours plus rude des tellures de cadmium et autres arséniures de gallium. Cependant dès le début des années 80, un nouveau type de matériau voit le jour : l'effet photovoltaïque peut en effet être obtenu à partir de molécules organiques. Ces nouveaux matériaux portent de grands espoirs : ils sont peu onéreux à fabriquer en grande quantité et ouvrent la voie à des volumes de production bien plus importants que leurs cousins inorganiques. Pour cette raison, une recherche intense s'effectue à l'heure actuelle sur des plastiques capables de conduire l'électricité aussi bien que les métaux. Les molécules organiques et les polymères semi-conducteurs offrent une alternative intéressante avec de nouvelles techniques de mise en œuvre. Les cellules photovoltaïques à base de polymère peuvent être déposées sur des surfaces flexibles et donc permettre de réaliser des cellules photovoltaïques à bon marché. Pour l'instant ce type de cellules présentes des rendements ne dépassant pas 10% en laboratoire (contre 25% pour les cellules à base de silicium) et doivent donc être sensiblement améliorées avant de pouvoir jouer un rôle important dans la production d'énergie photovoltaïque.

Les matériaux polymères comme le polyaniline, le polypyrrole, le polythiophène ou le polyparaphénylène, les polycarbazoles sont des systèmes formés par des enchaînements de grand nombre de motifs monomères identiques ou différents. La majorité des polymères conjugués sont dans leur état neutre des semi-conducteurs et leur conductivité est de l'ordre

de 10^{-12} S/m à 10^{-7} S/m. Ces polymères semi-conducteurs trouvent leur application en tant que couche active dans des dispositifs de type diodes électroluminescentes, cellules photovoltaïques, transistors, capteurs.

Pour qu'un polymère peut conduire l'électricité, il doit comporter un système de doubles liaisons conjuguées. Il doit aussi être dopé, ce qui consiste à enlever des électrons par oxydation ou à en ajouter par réduction. Ces trous ou électrons supplémentaires peuvent se déplacer tout le long de la molécule qui devient ainsi conductrice d'électrons.

Les systèmes de conversion photovoltaïque organique les plus performants nécessitent l'utilisation d'une couche active, contenant un mélange de deux matériaux polymères de conceptions différentes. L'un est un donneur d'électrons absorbant dans le visible et l'autre généralement un dérivé de fullerène jouant le rôle d'un accepteur d'électron.

L'objectif de ce travail est d'étudier différents matériaux à base de polymères susceptibles d'être utilisés dans les dispositifs pour la conversion photovoltaïque afin d'augmenter le rendement en améliorant l'interface donneur/accepteur. Le contrôle de la morphologie de la couche active est difficile et de nombreuses études ont été réalisées sur la base de l'utilisation de nouvelles architectures comme les réseaux interpénétrés de polymères conjugués et les copolymères en diblocs. Ce travail comprend trois chapitres.

- Le premier chapitre est consacré à des généralités sur les cellules photovoltaïques inorganique et organique. Nous présentons le principe de fonctionnement des deux cellules inorganique et organique.
- Le deuxième chapitre est plus particulièrement axé sur la conception des polymères conjugués et les différentes filières technologiques des cellules solaires. Le principe de base de la conversion photovoltaïque est expliqué et les différentes structures des cellules photovoltaïques organiques à base de polymères sont présentées.
- La troisième partie de ce travail de mémoire sera consacrée à l'étude de la caractéristique courant-tension des cellules photovoltaïques organiques à base de polymère. Plusieurs exemples de matériaux ont été considéré dans le but de comparer les différents types de cellules et de montrer le matériau qui présente les meilleurs caractéristiques.

En conclusion nous passerons en revue les paramètres qui contribuent directement aux performances photovoltaïques des cellules.

***Chapitre I : Généralités sur les cellules
photovoltaïques organiques***

I.1. Introduction

Dans ce premier chapitre, le contexte énergétique mondial sera présenté pour montrer l'importance de l'énergie photovoltaïque. Les différents types de cellules photovoltaïques permettant la production de l'électricité à partir de l'énergie solaire seront proposés. Nous présenterons ensuite l'énergie photovoltaïque inorganique et organique, puis le principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques. Enfin, nous finirons par une comparaison entre les cellules photovoltaïques inorganiques et organiques.

I.2. Technologie photovoltaïque

A partir des années 70 à nos jours le monde a connu un doublement de la consommation d'énergie. Cette augmentation de la consommation tient au développement exponentiel des économies des pays émergents, petits consommateurs d'énergie aujourd'hui, mais grands consommateurs de demain du fait de leur forte croissance et de leur industrialisation. A cette demande énergétique s'ajoutent la différence de répartition des sources de la production d'énergie dans les pays. Les pays émergents ont recours essentiellement aux énergies fossiles alors que par exemple l'Europe ou l'Amérique du nord ont misé sur l'énergie nucléaire, et commencent à se tourner vers les énergies renouvelables.

Les gisements fossiles ne sont pas les seuls à pouvoir soutenir la demande croissante du monde en énergie. De plus, l'urgence de réduire les émissions de CO₂ pousse les nations à développer les énergies renouvelables, peu ou pas émettrices de gaz à effet de serre. Les gisements éolien et solaire devraient être les principales sources d'énergie renouvelables dans le siècle à venir, et pourraient répondre en partie à ces problématiques.

Aujourd'hui la production mondiale de cellules photovoltaïques est totalement dominée par la filière silicium. Si la production photovoltaïque est composée à 90% de cellules photovoltaïques à base de silicium, la part des autres technologies comme les cellules à base de diséléniure de cuivre et d'indium (CIS), de tellure de cadmium (CdTe) ou de couches minces de silicium est en augmentation constante. Notamment les cellules constituées de matériaux organiques sont l'objet de recherche de point dans plusieurs laboratoires de renommée internationale.

I.3. Présentation des différents types des cellules photovoltaïques

Dans cette partie, nous présentons les différents types des cellules photovoltaïques en donnant leurs caractéristiques principales selon le type de matériaux utilisés.

À l'heure actuelle, les cellules photovoltaïques présentant les meilleurs rendements de photo-conversion reposent sur l'utilisation de matériaux inorganiques. Il convient d'en distinguer plusieurs types :

I.3.1. Les cellules à base de silicium

On distingue au sein même de cette famille, plusieurs types de cellules utilisant des “qualités” de silicium différentes: les cellules à base de Si monocristallin (rendement de l'ordre de 25%, coût de fabrication élevé), les cellules à base de Si poly-cristallin (rendement de l'ordre de 20%, coût de fabrication moindre) et les cellules à base de Si amorphe (rendement et coût plus faibles que le mono ou le poly-cristallin).

I.3.2. Les cellules à base d'arséniure de gallium

Il convient de distinguer deux types de cellules incorporant l'arséniure de gallium. D'un côté, les cellules de type “ III.V ” dont le composant principal est l'arséniure de gallium (rendement de l'ordre de 18 à 25%). De l'autre côté, les cellules multi-jonctions (de type GInP/GaAs/Ge) qui constituent les cellules les plus efficaces (rendement de l'ordre de 32%) mais présentent un coût de mise en forme très élevé.

I.3.3. Les cellules CIS ou CIGS

Le Diséléniure de Cuivre et d'Indium (CIS) est un matériau I-III-VI possédant une structure chalcopyrite. Il possède un coefficient d'absorption entre 100 et 1000 fois supérieur à celui du silicium amorphe. Les cellules à base de matériau chalcopyrite quaternaire comme les CIGS (pour $\text{Cu}(\text{Ga},\text{In})(\text{Se},\text{S})_2$) possède également des performances extrêmement intéressantes.

En utilisant des matériaux toxiques ou non recyclables n'est pas une option c'est ce qui limite ce type de cellule dans leur développement. Un autre facteur limitant c'est la disponibilité des matériaux. Ainsi un des inconvénients majeurs des cellules CIGS provient du fait que le sélénium, l'indium et le gallium sont des matériaux dont les ressources sont limitées. Cela entraîne évidemment des couts de fabrications plus importantes car ces matériaux étant rares et chers.

I.3.4. Les cellules à base de tellure de cadmium (CdTe)

L'avantage de ces cellules réside dans la forte absorption du tellure de cadmium. Cependant la toxicité du matériau freine le développement de cette technologie et les rendements obtenus sont de l'ordre de 17%.

I.3.5. Les cellules nanocristallines à colorant ou cellules « de Graätzel »

Inspirée par la photosynthèse, l'équipe de Michel Grätzel a développé au début des années 1990 des cellules solaires fonctionnant selon un principe différent de celui décrit précédemment [1]. Ces cellules sont composées d'un électrolyte, d'un colorant et d'un oxyde semiconducteur inorganique. Le meilleur rendement certifié reporté est de 10.4% pour une cellule de 1 cm² et est à mettre au profit de la société Sharp[2, 3].

Des tests de stabilité effectués montrent que la durée de vie des cellules est de 20 ans en fonctionnement. Cependant, à cause de fuites possibles de l'électrolyte liquide, celui-ci est remplacé par des électrolytes solides pour lesquels les rendements chutent alors à 6.7% [2, 4].

I.3.6. Cellules photovoltaïques organiques OPV

Depuis 30 ans plusieurs recherches s'intéressent aux matériaux semi-conducteurs organiques, l'effet photovoltaïque a connu cette dernière décennie un grand essor. Initialement donnant des valeurs très faibles de rendement de conversion, cette application particulière des semi-conducteurs organiques commence à attirer l'attention en 1986 lorsque l'équipe de Tang montre que les rendements proches du pourcent sont atteignables [2, 3, 5]. La cellule, composée alors d'une bicouche de molécules évaporées sous vide, atteint 0,95% de rendement de conversion. D'autres matériaux et structures ont depuis été développés pour des applications testes, pour mener a une valeur record de rendement de conversion de 10%.

L'intérêt de ces cellules vient aussi du fait que, contrairement aux cellules à base de matériaux inorganiques, elles offrent l'avantage de pouvoir être déposés en grande surface, a grande vitesse, par des techniques d'impression classiques. Elles ouvrent également la voie aux applications légères, nomades et souples. Enfin, grâce à des couts de fabrication et de matériaux plus faibles, ces cellules devraient dans l'ensemble revenir beaucoup moins chères que leurs concurrentes. Elles possèdent en revanche à l'heure actuelle des durées de vie jugées inférieures à celles des cellules inorganiques, et des rendements de conversion plus faibles.

I.4. Paramètres électriques

I.4.1. Spectre solaire

Énergie naturelle par excellence, le Soleil, cet astre incandescent dont la température de surface est voisine de 5500 °C, nous dispense chaleur et lumière. Centre de notre système planétaire, sa place est si grande dans l'activité terrestre sous toutes ses formes qu'il fut bien souvent objet de mystères et de questionnements.

La distance de la Terre au Soleil est d'environ 150 millions de kilomètres et la vitesse de la lumière est d'un peu plus de 300 000 km/s; les rayons du soleil mettent donc environ 8 min à nous parvenir. La constante solaire est la densité d'énergie solaire qui atteint la frontière externe de l'atmosphère faisant face au Soleil. Sa valeur est communément prise égale à 1360 W/m² (bien qu'elle varie de quelques % dans l'année à cause des légères variations de la distance Terre-Soleil).

Lors de la traversée de l'atmosphère, ce rayonnement de 1360 W/m² subit des déperditions, du fait de son absorption partielle par les gaz atmosphériques et la vapeur d'eau. Ainsi, le flux reçu sur la Terre est inférieur au flux « initial » et dépend de l'angle d'incidence, et donc de l'épaisseur d'atmosphère traversée. En effet, si l'on fait face au Soleil, on le voit à une certaine hauteur, qu'on appelle hauteur apparente. C'est l'angle H entre le plan horizontal situé sous nos pieds et une droite pointée vers le soleil [6].

On voit bien sur la figure I.1 que cet angle h détermine la distance parcourue par le soleil à travers l'atmosphère et donc les pertes engendrées.

On appelle m (masse atmosphérique), ou Air Mass AM, cette distance calculée en multiples de la distance parcourue si le soleil était à la verticale du lieu.

Sur notre figure, AM ou m = 1 si le Soleil entre dans l'atmosphère au point A, et m = 2 s'il y entre en M, donc [6] :

$$m = \frac{1}{\sin(H)} = AM \quad \text{I. 1}$$

Quant aux conditions normalisées de test des panneaux solaires, elles sont caractérisées par un rayonnement instantané de 1000 W/m², un spectre solaire AM 1,5 et 25 °C de température ambiante. Ces conditions sont appelées STC (Standard Test Conditions).

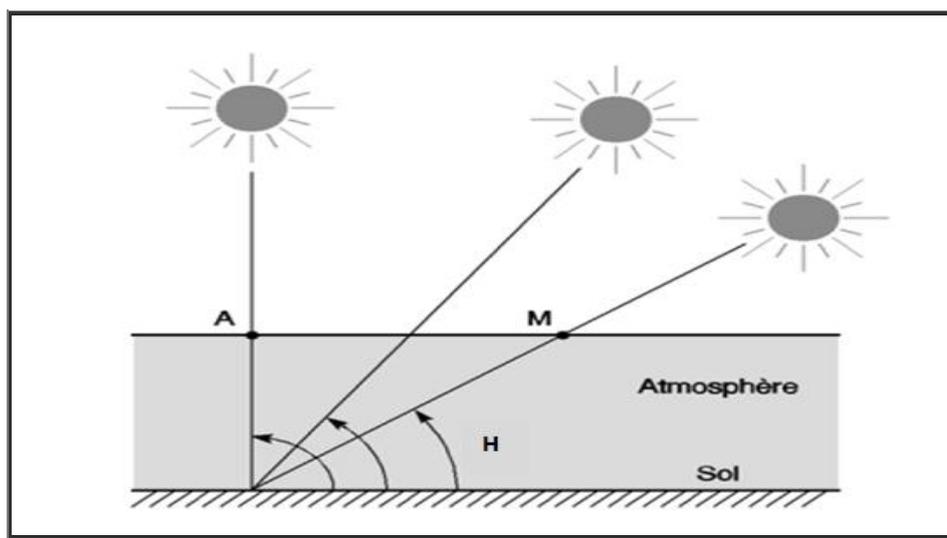


Figure I.1 : Définition de l'Air Mass AM.

Le spectre AM 1,5 normalisé : les « trous » que l'on observe correspondent aux absorptions par les gaz de l'atmosphère (figure I.2). Cela correspond à un ensoleillement assez fort, soleil au Zénith (au plus haut de sa course), ciel parfaitement dégagé. Ce n'est pas très représentatif, en tout cas dans une zone tempérée, souvent riche en nuages.

Pour résumer, le soleil dispense typiquement à un instant t sur la terre (en rayonnement global) [6] :

- $1\,000\text{ W/m}^2$ avec un soleil au zénith et un ciel parfaitement dégagé ;
- $100\text{-}500\text{ W/m}^2$ sous un ciel nuageux ;
- moins de 50 W/m^2 sous un ciel vraiment couvert.

L'éclairement solaire se compose de 5% de lumière ultraviolette, de 43% de lumière visible et de 52% de lumière infrarouge [7]. L'éclairement maximal se situe entre 450 et 700 nm (figure I.2). Pour optimiser les performances des dispositifs photovoltaïques le choix implique donc un matériau organique possédant un spectre d'absorption qui épousera au mieux le spectre d'émission du soleil. Il faut également considérer sa « force d'absorption ». C'est-à-dire sa capacité à absorber une grande quantité de lumière sur une faible épaisseur. En effet, comme nous l'avons mentionné précédemment, la dissociation des exciton s'effectue sous l'action d'un champ électrique. Or la longueur de diffusion d'un exciton, c'est-à-dire la distance qu'il peut parcourir avant la recombinaison de l'électron et du trou, est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètre. Il en est même pour la largeur de la zone de charge d'espace

dans lequel règne le champ électrique. Le film organique doit donc être en mesure d'absorber une importante quantité de lumière sur une épaisseur de quelques nanomètres.

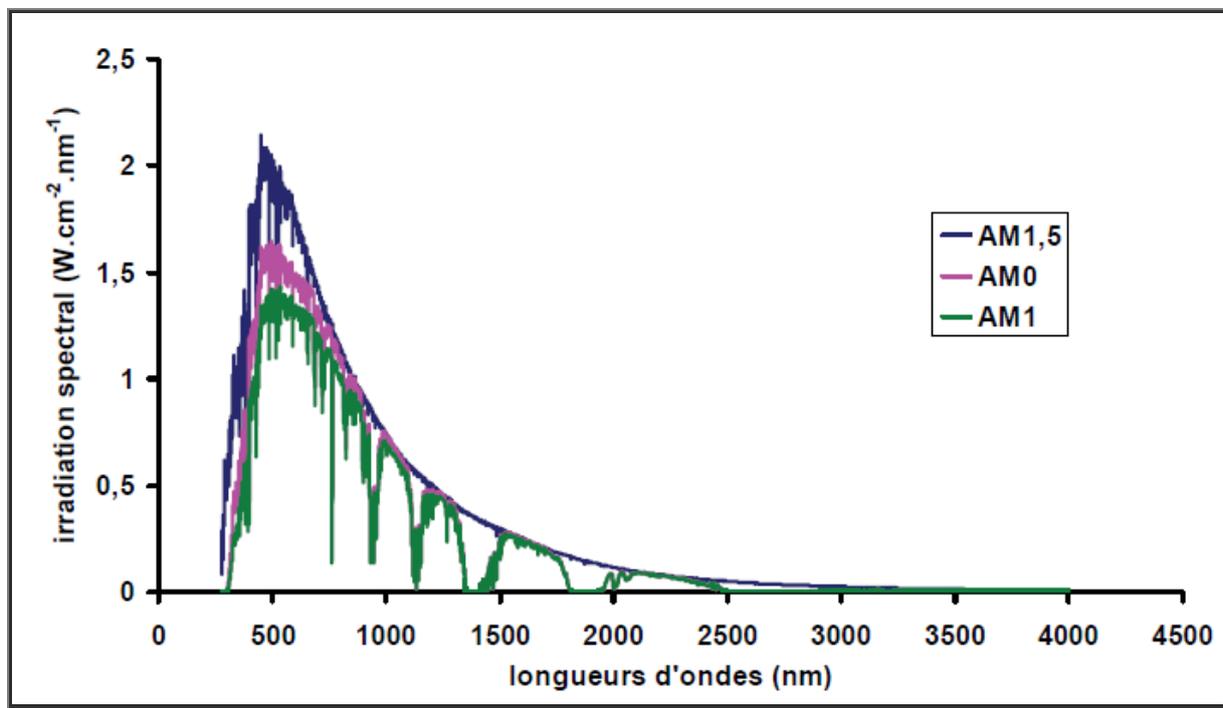


Figure I.2: Représentation du spectre solaire, hors atmosphère AM0, au niveau de la mer avec le soleil au zénith AM1, avec le soleil à 37° par rapport à l'équateur AM1.5 [7].

I.4.2. Orientation et inclinaison

Une question vient immédiatement à l'esprit après maintenant : comment placer les panneaux solaires pour récupérer un maximum de rayonnement solaire et comment savoir quelle énergie on va récupérer ?

On doit se préoccuper à la fois de l'orientation et de l'inclinaison (figure I.3). L'orientation indique tout simplement vers quel point cardinal un panneau est exposé : il peut faire face au Sud, au Nord, à l'Est, à l'Ouest... tout comme la façade d'une maison. L'inclinaison, quant à elle, est l'angle que fait le panneau avec le plan horizontal [6].

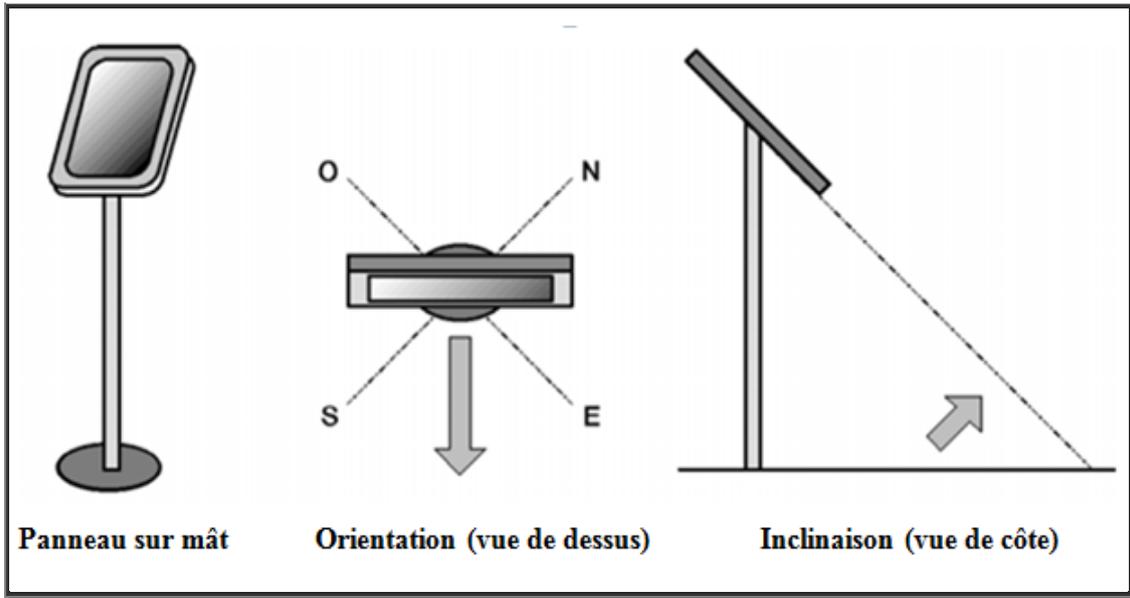


Figure I.3 : Inclinaison et orientation d'un panneau solaire. Ce panneau est incliné à 60° par rapport à l'horizontale et orienté au S-E.

I.4.3. Caractéristique densité de courant / tension $J(V)$ d'une cellule photovoltaïque

La densité de courant J représente le courant I délivré par la cellule PV divisé par sa surface. Elle est exprimée en mA/cm^2 . La courbe en pointillés de la figure I.4 représente $J(V)$ dans l'obscurité et montre une augmentation exponentielle du courant en fonction de la tension sous une forme caractéristique d'une diode [8]. Lorsque la cellule est illuminée, la caractéristique $J(V)$ est décalée vers le bas. Mathématiquement, ces courbes peuvent être décrites par les équations suivantes.

Sous éclairement, nous avons

$$J = J_s \left[\exp\left(\frac{qV}{nKT}\right) - 1 \right] - J_{ph} \quad \text{I.2}$$

Alors que dans l'obscurité, l'équation devient

$$J = J_s \left[\exp\left(\frac{qV}{nKT}\right) - 1 \right] \quad \text{I.3}$$

J_{ph} représente la densité du photo-courant, J_s la densité du courant de saturation, q la charge de l'électron, K est la constante de Boltzmann, T est la température et n le facteur d'idéalité du composant diode.

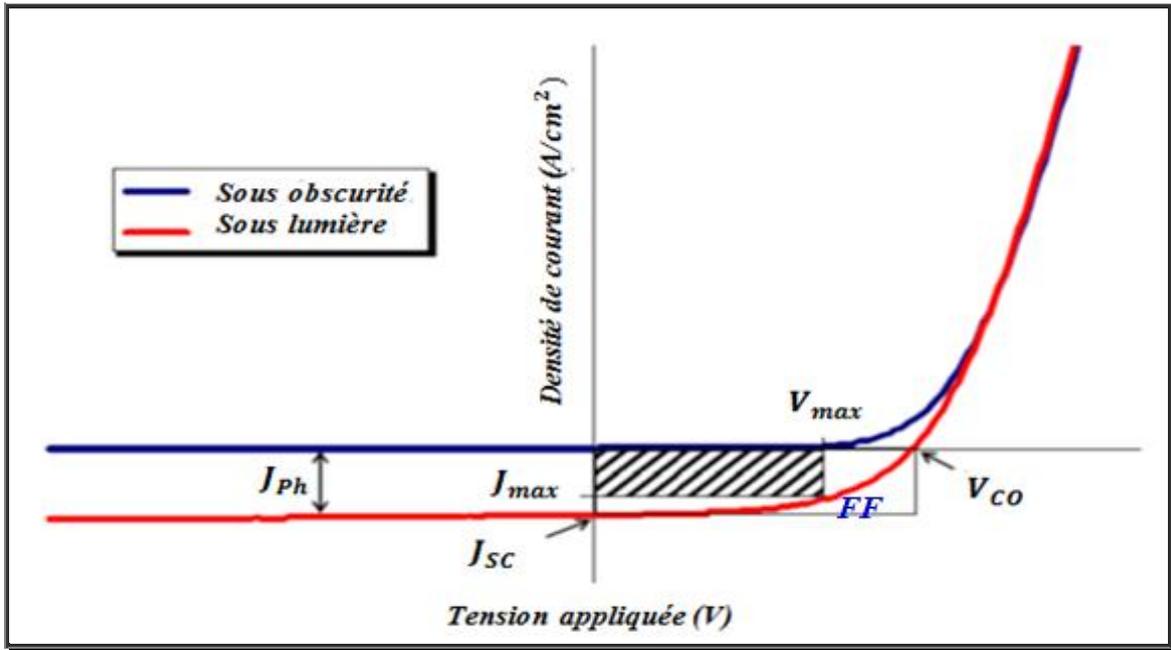


Figure I.4 : Caractéristique $J(V)$ d'une cellule photovoltaïque dans l'obscurité et sous éclairage.

Les paramètres importants de cette figure sont comme suit.

➤ **La densité de courant de court-circuit** (J_{SC}) est la densité de courant délivrée par la cellule lorsque la tension à ses bornes est nulle. D'après l'équation I.1 J_{SC} est obtenue en posant $V=0$.

$$J_{SC} = J(V = 0) = -J_{ph} \quad \text{I.4}$$

Cette quantité dépend principalement de la densité des porteurs de charge photogénérés et de l'efficacité de collecte des charges par les électrodes. La densité des porteurs photogénérés dépend des taux de génération et de recombinaison ainsi que du transport des charges.

➤ **La tension de circuit ouvert** V_{OC} est obtenue à l'intersection avec l'axe des abscisses. V_{CO} est la tension maximale qu'une cellule solaire peut atteindre sous éclairage. Elle est mesurée en reliant la cellule solaire sous éclairage à un voltmètre. Sa valeur se situe typiquement entre 0,5-1,5V. Elle dépend des travaux de sortie des électrodes [9,10] et de la différence entre le niveau HOMO du donneur et LUMO de l'accepteur [11, 12, 13]. On peut l'exprimer comme suit.

$$V_{CO} = V(J = 0) \approx \ln \left[\frac{J_{ph}}{J_s} \right] \times \frac{nkT}{q} \quad \text{I.5}$$

De l'équation I.4 :

$$J_{ph} = -J_{sc}$$

$$J_s = -\frac{J_{sc}}{\left(\exp\left(\frac{qV_{CO}}{nKT}\right) - 1\right)} \quad \text{I. 6}$$

La puissance de la cellule s'écrit.

$$P = J \times V = J = J_{ph} \times V - J_s \times V \left[\exp\left(\frac{qV}{nKT}\right) - 1 \right] \quad \text{I. 7}$$

➤ V_{max} et J_{max} sont définis de telle sorte que la puissance maximale délivrée par la cellule photovoltaïque soit $|V_{max} \times J_{max}| = P_{max}$ et donc la surface hachurée.

➤ **Le facteur de forme (FF)** est le rapport de (P_{max}) sur le produit de (V_{CO}) et de (J_{sc}) :

$$FF = \frac{V_{max} \times J_{max}}{V_{OC} \times J_{sc}} = \frac{P_{max}}{V_{CO} \times J_{sc}} \quad \text{I. 8}$$

FF est une mesure de la qualité de la courbe courant-tension caractéristique de la cellule solaire.

➤ **Le rendement quantique externe EQE**, appelé aussi IPCE (Incident Photon to Current conversion Efficiency) est le nombre d'électrons générés par photon incident. Ce rendement ne prend pas en considération les photons réfléchis et transmis. Il est donné par la relation suivante

$$EQE = IPCE = \frac{h \cdot c}{q} \times \frac{J_{sc}}{G \cdot \lambda} = 1,24 \times \frac{J_{sc}}{G \cdot \lambda} \quad \text{I. 9}$$

G est l'éclairement reçu par l'échantillon ($W \cdot cm^{-2}$), λ est la longueur d'onde monochromatique (nm). h est la constant de Planck (J.s), c est la vitesse de la lumière ($\mu m \cdot s^{-1}$) et q est la charge électronique (C) :

➤ **Le rendement de conversion** est un paramètre essentiel qui exprime l'efficacité de conversion de l'énergie électrique. Il est défini comme le rapport de la puissance électrique et celle du rayonnement incident $P_{incident}$ en $W \cdot cm^{-2}$

$$\eta = \frac{P_{électrique}}{P_{incident}} = \frac{FF \times V_{CO} \times J_{sc}}{P_{incident}} \quad \text{I. 10}$$

C'est une grandeur importante pour évaluer les performances de la cellule. Dans une certaine mesure, on peut également comparer les performances de différentes cellules photovoltaïques simplement à partir de leur rendement. Cette comparaison n'est possible et n'a de réel intérêt

que si l'on connaît précisément le contexte dans lequel les mesures ont été effectuées (excitation polychromatique ou monochromatique, à faible ou forte intensité lumineuse, surface active de l'électrode, etc.) :

I.4.4. Circuit équivalent

Le circuit équivalent généralement employé pour décrire le comportement électrique des dispositifs photovoltaïques est représenté sur la figure I.5.

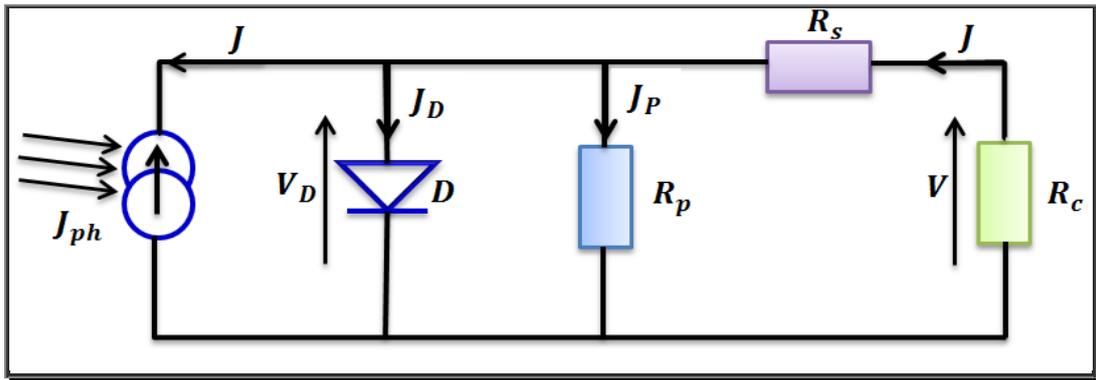


Figure I.5 : Circuit équivalent d'une cellule PV dans le cas réel.

Les composants du circuit peuvent être décrits comme suit :

- La cellule photovoltaïque produit un courant noté J_{ph} qui résulte de la dissociation des excitons en électrons et en trous après absorption de photons. Ce courant ne tient pas compte des recombinaisons de charges.
- La diode D représente la conductivité asymétrique de la cellule due au contact à l'interface semi-conducteur/électrode ou au champ induit à l'interface D/A , et J_D est la densité de courant de la diode correspondant à la densité de courant d'obscurité.

$$J_D = J_s \left[\exp \left(\frac{q(V + R_s J)}{AnKT} \right) - 1 \right] \quad \text{I. 11}$$

- J_p est la densité de courant traversant R_p , si R_p est très grande, il devient très faible est indépendant de la tension :

$$J_p = \frac{(V + R_s J_{sc})}{R_p} \quad \text{I. 12}$$

- R_p est la résistance shunt, R_s est la résistance série et R_c représente la résistance de charge quand la cellule est connectée à un circuit externe.

➤ Une cellule solaire idéale devrait avoir une résistance shunt infiniment grande (de fait supérieure à 1000Ω) et une résistance série la plus faible possible (au maximum de quelques Ω). Dans le cas des dispositifs organiques, la mobilité des porteurs est habituellement plus faible, ce qui tend à augmenter R_S .

Dans le cas d'une cellule photovoltaïque réelle, d'autres paramètres tenant compte des effets résistifs, des recombinaisons, des fuites aux bords, doivent être pris en considération.

L'équation caractéristique d'une cellule solaire s'écrit comme suivant :

$$J = J_{ph} - J_D - J_p \quad \text{I. 13}$$

$$J = J_{ph} - J_s \left[\exp \left(\frac{q(V + R_s J)}{AnKT} \right) - 1 \right] - \left(\frac{V + R_s J}{R_p} \right) \quad \text{I. 14}$$

A : Facteur de qualité

➤ Il s'agit du courant obtenu en court-circuitant les bornes de la cellule (en prenant $V = 0$ dans le schéma équivalent). Il croît linéairement avec l'intensité d'illumination de la cellule et dépend de la surface éclairée, de la longueur d'onde du rayonnement, de la mobilité des porteurs et de la température [14].

$$J_{sc} = J_{ph} - J_s \left[\exp \left(\frac{q(R_s J_{sc})}{AnKT} \right) - 1 \right] - \left(\frac{R_s J_{sc}}{R_p} \right) \quad \text{I. 15}$$

Tenant compte de l'effet des résistances R_s et R_p ; le courant de court-circuit varie en fonction de ces deux résistances et est proportionnel au flux incident.

➤ La tension à circuit ouvert est obtenue quand le courant qui traverse la cellule est nul. Elle dépend de la barrière d'énergie, et décroît avec la température et varie peu avec l'intensité lumineuse [14].

$$0 = J_{ph} - J_s \left[\exp \left(\frac{qV_{co}}{AnKT} \right) - 1 \right] - \left(\frac{V_{co}}{R_p} \right) \quad \text{I. 16}$$

➤ **La résistance série R_S** tient compte de la mobilité des porteurs de charges dans le matériau qui est particulièrement influencée par les défauts dans la zone de charges d'espace de la cellule et donc par la position des bandes de conduction et de valence du donneur et de l'accepteur. R_S varie aussi avec l'épaisseur des couches dans le cas des systèmes bicouches, avec la distance de déplacement des porteurs qui augmentent avec l'épaisseur de la couche active.

$$R_s \approx \left(\frac{\Delta V}{\Delta J} \right)_{V \approx V_{co}} \approx \left(\frac{V_{id} - V_{exp}}{J_{id} - J_{exp}} \right)_{V \approx V_{co}} \quad \text{I. 17}$$

En connaissant (J_{SC}, V_{co}) , la résistance série R_s est obtenu à partir d'une mesure expérimentale (J_{exp}, V_{exp}) au voisinage de V_{co} par :

Avec J_{id} et V_{id} sont des valeurs idéales

$$J_{id} \approx J_{SC} - J_s \left(e^{\frac{q V_{exp}}{nKT}} - 1 \right) \quad \text{I. 18}$$

Et

$$V_{id} = \frac{nKT}{q} \log \left(\frac{J_{SC} - J_{exp}}{J_s} + 1 \right) \quad \text{I. 19}$$

➤ **La résistance parallèle R_p** est associée à la recombinaison de charges (électron et trous) près des sites de dissociation des excitons. Elle est connue sous le nom de résistance de court-circuit. Elle traduit l'existence de shunts à travers l'émetteur.

Nous retenons la méthode la plus simple qui consiste à évaluer R_p , à partir de la pente de la caractéristique $J(V)$, au point de court-circuit.

Alors la résistance parallèle R_p est obtenue à partir d'une mesure expérimentale (J_{exp}, V_{exp}) au voisinage de J_{SC} par :

$$R_p \approx \left(\frac{\Delta V}{\Delta J} \right)_{J \approx J_{SC}} \approx \left(\frac{V_{id} - V_{exp}}{J_{id} - J_{exp}} \right)_{J \approx J_{SC}} \quad \text{I. 20}$$

I.5.Principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques inorganiques

La figure I.6 représente le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque à base de Silicium [15] qui est basé sur deux phénomènes :

- l'absorption des photons et leur conversion en paires électron-trou.
- la migration et la collection des porteurs.

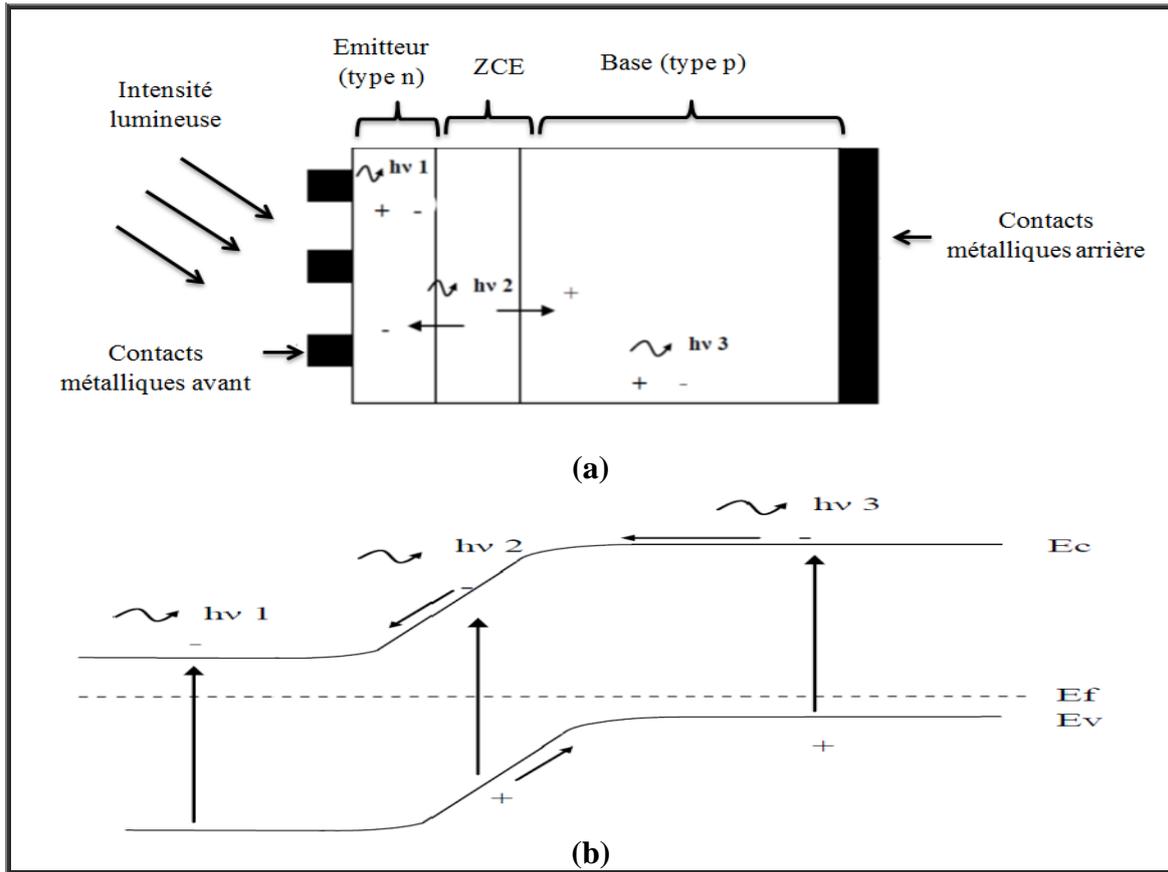


Figure I.6 : (a), Structure, (b), Diagramme énergétique d'une cellule photovoltaïque.

La cellule photovoltaïque est composée d'une jonction générant un champ E qui permet de dissocier les charges positives et négatives. Cette jonction peut être réalisée à partir de silicium présentant une base dopé p et un émetteur de type n.

Sur le figure I.6 (a) trois zones coexistent, l'émetteur de type n, la base de type p et la zone de charge d'espace ZCE. Les porteurs de charges sont générés à différentes profondeurs suivant la longueur d'onde incidente. Les courtes longueurs d'onde seront absorbées en surface au sein de l'émetteur et les longueurs d'ondes élevées dans la base. Le comportement des charges est différent suivant la zone de génération.

Les porteurs créés dans la zone de charge d'espace vont se dissocier directement pour atteindre, sous l'effet du champ électrique, la zone où ils sont majoritaires. Un photo-courant, dit de génération, est créé. Le photo-courant total de la cellule est la somme de ces deux contributions. La longueur de diffusion des porteurs minoritaires doit alors être la plus élevée possible afin de collecter les porteurs générés loin de la ZCE. Un dopage intermédiaire, compris entre 10^{16} at/cm³ et 10^{17} at/cm³ est généralement appliqué dans la base.

Cela permet d'éviter les recombinaisons tout en limitant les pertes résistives et en assurant une barrière de potentiel élevée.

I.6. Principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques

La compréhension du principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques constituées de semi-conducteurs organiques est obtenue en reformant dans la figure I.7.

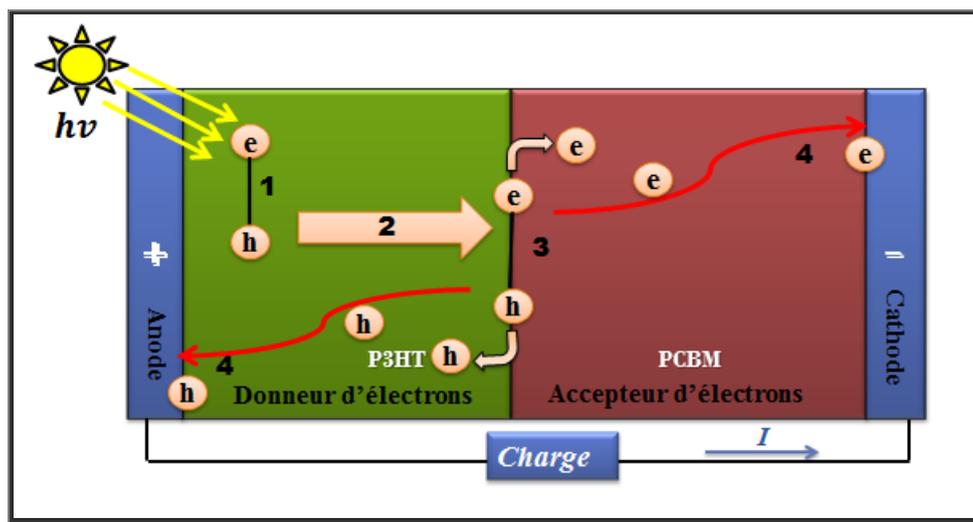


Figure I.7 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique.

1) L'absorption des photons et création des excitons

Après absorption des photons par le polymère donneur des paires électron-trou liées (excitons) sont générées suite à la transition d'électrons entre les bandes π (HOMO) et π^* (LUMO).

Les matériaux utilisés doivent absorber sur une large gamme du spectre solaire où la puissance est la plus importante (visible et proche IR) pour permettre la photogénération de charges la plus importante possible.

2) Diffusion des excitons jusqu' à l'interface D/A

Compte tenu des limitations propres aux matériaux organiques (durée de vie des excitons, faible mobilité des charges), seule une faible fraction des paires électron-trou générées par les photons contribue effectivement au photo-courant.

Pendant leur durée de vie, seuls les excitons générés sur une distance inférieure à la longueur de diffusion peuvent atteindre un site de dissociation (interface D/A).

3) Dissociation des excitons en porteurs libres

Lorsque les excitons rejoignent l'interface D/A, il y a transfert de charge à l'interface entre le donneur et l'accepteur, et transfert de l'électron du donneur vers l'accepteur. Il apparaît sur la chaîne du polymère donneur un état polaronique, associé à un polaron positif. L'accepteur qui reçoit l'électron photo-induit possède un caractère semi-conducteur donneur qui assure les propriétés de transport électronique.

4) Transport de charges vers les électrodes et leur collecte

Le processus de transport est généralement contrôlé par un mécanisme de saut entre sites. Pour cela les mobilités des électrons et des trous doivent être grandes ($10^{-3} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, pour une épaisseur de film de 100 nm [16]). Lorsque les porteurs de charges arrivent aux interfaces avec les électrodes, ils sont collectés pour rejoindre le circuit électrique extérieur.

Globalement, un transfert rapide de l'électron photo-induit du polymère donneur vers l'accepteur permet d'assurer la séparation de paires photogénérées tout en assurant leur stabilisation (effet polaronique). Le transfert de charge empêche ainsi la relaxation radiative de l'état excité du polymère conjugué.

I.7. Avantages et inconvénients des cellules photovoltaïques à base de polymères

Nous avons cité les avantages et inconvénients des cellules inorganiques. Ces cellules ont un bon rendement de conversion de rayonnement de l'ordre de 25% particulièrement pour des cellules à base de silicium monocristallin, mais le problème réside dans le coût de préparation du matériau utilisée et la contrainte pour les applications sur un substrat souple.

Nous nous intéressons aux avantages et inconvénients des cellules photovoltaïques organiques en général et celles à base de réseaux interpénétrés en particulier.

I.7.1. Les avantages

➤ **Légèreté et flexibilité:** Les semi-conducteurs organiques sont très légers, ce qui peut être pratique pour des installations de grandes envergures. En plus, ils sont moins fragiles que les semi-conducteurs inorganiques, qui doivent être déposés sur des substrats plans et rigides.

- La mise en forme à l'aide de procédés en solution : permet de couvrir de grandes surfaces (spéciale pour les cellules à base des polymères conjugués).
- De nos jours, plusieurs procédures de fabrication de couches très minces à base de polymères [17,18]: spin-coating [19,20], drop-coating, injek-printing, roll-to-roll process [21,22], screen printing [23,24], pad-printing [25], doctor blading [26,27], spray-coating [28] sont à l'étude pour les futures développements industriels. De plus, ces procédés de fabrication ne nécessitent pas les très hautes températures qu'exige la production du silicium cristallin, et n'implique qu'un faible coût (spéciale pour les cellules à base des polymères conjugués).
- Dissociation excitonique plus efficace: Dans les réseaux interpénétrés, tout le volume organique déposé est susceptible de contribuer à la conversion photovoltaïque du fait que chaque exciton généré se trouve proche d'une zone de séparation, et ceci quel que soit la direction prise durant sa diffusion.
- Facilité de fabrication: Les cellules photovoltaïques organiques peuvent être produites avec relativement peu de moyens en laboratoire, leur processus de fabrication est facile et économique.
- Auto-assemblage: Le génie chimique permet de mettre au point des molécules qui s'auto-assemblent. A titre d'exemple, Shmidt-Mende et al. [29] ont réalisé une cellule solaire auto-assemblée à base de cristaux liquides de hexabenzocoronène et pérylène.
- Essor de l'électricité organique: Les avancées scientifiques et technologiques réalisées dans ce domaine peuvent présenter un avantage majeur pour la filière du photovoltaïque organique qui se base essentiellement sur les études et les recherches autour des matières organiques semi-conductrices.
- Solubilité: Etant donné que les matériaux organiques sont solubles, on peut donc les obtenir sous forme liquide (encres, peintures) et les imprimer sur des substrats divers.
- Transparence: Il est possible de créer des cellules transparentes, qui ouvrent de nombreuses perspectives.
- Utilisation bifaciale: L'énergie solaire peut être captée par les deux faces, donc il est possible d'utiliser ces cellules dans un environnement de faible luminosité.
- Insertion dans des éléments architecturaux: Ces cellules pourront être insérées dans des menuiseries (fenêtres, porte,...) ou sur des éléments (toitures, parois,...).
- Utilisation multicouche: Plusieurs couches transparentes peuvent être superposées, ce qui permet d'augmenter l'efficacité des cellules.

I.7.2. Les inconvénients

- Absorption limitée: L'énergie de la bande interdite des polymères semi-conducteurs est généralement supérieure à 2 eV. Cette énergie correspond à une longueur d'onde d'absorption maximale de 620 nm ce qui limite l'absorption du rayonnement solaire à 30%. En plus, on peut aussi avoir des pertes dues à la transmission et à la diffusion dans l'anode.
- Limite du rendement de collecte: Les cellules photovoltaïques basées sur une hétérojonction dans le volume sont limitées par le transport des charges. La recombinaison électron-trou s'opérant dans le volume ne permet seulement qu'aux charges proches des électrodes de contribuer au photo-courant.
- Mobilité réduite: La mobilité des porteurs de charge est beaucoup plus faible dans les matériaux organiques que dans les matériaux inorganiques.
- Instabilité dans le temps: Une cellule solaire doit être capable de produire de l'électricité pendant de nombreuses années sans baisse de rendement significative.

I.8. Conclusion

Dans ce premier chapitre nous avons pu comprendre l'importance du développement de l'énergie photovoltaïque, dans le monde. Les différents types de cellules photovoltaïques ont été présentés, ainsi que le principe physique de la production de l'électricité. Les grandeurs physiques associées aux cellules photovoltaïques, ainsi que les différentes avantages et inconvénients des cellules photovoltaïques organiques

Références bibliographiques de Chapitre I

- [1]: B. O'Regan et M. Grätzel, *Nature*, 353,737, 1991.
- [2]: Mathieu URIEN, *Cellules photovoltaïques organiques à base copolymères à blocs de type rigide-flexible*, thèse de doctorat, L'UNIVERSITE BORDEAUXI, 2008.
- [3]: M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa et W.Warta, *Progress in photovoltaics: Research and Applications*, 16-61, 2008.
- [4]: P. Wang, Q. Dai, S.M. Zakeeruddin, M. Forsyth, D.R. MacFarlane et M. Gratzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 2004.
- [5]: C.W. Tang, *Applied Physics Letters*, 48, 183, 1986.
- [6]: ANNE LABOURET, PASCAL CUMUNEL JEAN-PAUL BRAUN, BENJAMIN FARAGGI, *Cellules Solaires Les bases de l'énergie photovoltaïque*, Dunod, Paris, 1998, 2001, 2005, 2010, ETSF, Paris, 1995, pour la première édition.
- [7] : R.J. Komp. *Praticl Photovoltaics*. Aatec Publications. Ann Arbor. MI. 109 1981.
- [8] :S. K. Lee. N.S. Cho, J.H. Kwak, K.S. Lim, H-K Shim, D-H Hwang. C.J. Brabec, *Thin Solid Films*. 511 - 512, 157. 2006.
- [9] : G.Yu. A.J. Heeger, *J. Appl. Phys.*, 78. 4510. 1995.
- [10] : J. Liu. Y. Shi. Yang. *Adv. Funct. Mater.*, 11, 420. 2001.
- [11] :C.J. Brabec, A. Cravino. Meissner, N.S. Sariciftci, T. Fromherz, M.T. Rispens, L. Sanchez, J.C. Hummelen. *Adv. Adv. Funct. Mater.*, 11, 374. 2001.
- [12] : B. Pradhan. A. J. Pal. *Solar Energy Materials & solar cells*, 81, 469. 2004.
- [13] :C.J. Brabec, A. Cravino. Meissner, N.S. Sariciftci, M. T. Rispens, L. Sanchez, J.C. Hummelen, T. Fromherz. *Thin Solid Films*. 403- 404, 368. 2002.
- [14] : ZOUCHE FOU DIL, *Etude de la concentration solaire sur les Performances des systèmes Photovoltaïque*. Thèse de magistère à l'université de MENTOURI CONSTANTINE 2009.
- [15] : H.S. Chung, *Thèse de Doctorat à l'Institut National Polytechnique de Toulouse (France)* 1981.
- [16] : O. Haeter et al., *Appl. Phys. Lett.*, 86, 164101. 2005.
- [17]: Krebs, F. C. *Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques*. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93, 394-412 2009.
- [18]: Holdcroft, S. *Patterning pi-Conjugated Polymers*. *Advanced Materials* 13, 1753-1765. 2001.

- [19]: Tipnis, R. et al. Large-area organic photovoltaic module-Fabrication and performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2009.
- [20]: Norrman, K., Ghanbari-Siahkali, A. & Larsen, N. B. Studies of spin-coated polymer films. *Annual Reports on the Progress of Chemistry, Section C: Physical Chemistry* 101, 174-201. 2005.
- [21]: Krebs, F. C. All solution roll-to-roll processed polymer solar cells free from indium-tin-oxide and vacuum coating steps. *Organic Electronics: physics, materials, applications*. 2009.
- [22]: Blankenburg, L., Schultheis, K., Schache, H., Sensfuss, S. & Schröder, M. Reel-to-reel wet coating as an efficient up-scaling technique for the production of bulk-heterojunction polymer solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93, 476-483. 2009.
- [23]: Krebs, F. C. et al. A complete process for production of flexible large area polymer solar cells entirely using screen printing--First public demonstration. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93, 422-441. 2009.
- [24]: Zhang, B., Chae, H. & Cho, S. M. Screen-printed polymer: Fullerene bulk-heterojunction solar cells. *Japanese Journal of Applied Physics* 48, 020208. 2009.
- [25]: Krebs, F. C. Pad printing as a film forming technique for polymer solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93, 484-490. 2009.
- [26]: Mens, R. et al. NMR study of the nanomorphology in thin films of polymer blends used in organic PV devices: MDMO-PPV/PCBM. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 46, 138-145. 2008.
- [27]: Chang, Y. H. et al. Polymer solar cell by blade coating. *Organic Electronics: physics, materials, applications* 10, 741-746. 2009.
- [28]: Giroto, C., Rand, B. P., Genoe, J. & Heremans, P. Exploring spray coating as a deposition technique for the fabrication of solution-processed solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93, 454-458. 2009.
- [29] : J. Piris; M. P. de Haas; J. M. Warman; K. Müllen; A. Fechtenkötter; A. M. van de Craats; Lukas Schmidt-Mende; R. H. Friend, Photo-Induced Charge Separation in a Blend of Perylenediimide and Hexabenzocoronene Derivatives Studied by FPTRMC, *Synthetic Metals* 13, 1375-1376. 2003.

***Chapitre II : Concepts physiques sur les
matériaux composites à base des
polymères conjugués***

II.1. Introduction

Les polymères sont des macromolécules formées par un grand nombre d'unités monomères identiques ou différentes. Ils sont présents dans notre vie quotidienne et se sont imposés dans tous les domaines de nos activités. Ils font l'objet de nombreux travaux de recherche dans des laboratoires à travers le monde. Pour cette raison, des recherches sont effectuées depuis des décennies sur les plastiques capables de conduire l'électricité aussi bien que les métaux, ou d'émettre de la lumière de différentes couleurs. Les avantages des polymères de type organique, par rapport aux métaux comme l'acier, le cuivre, l'aluminium, le zinc ou le silicium, résident dans leur faible poids à volume donné et leurs bonnes propriétés mécaniques (élasticité, ductilité, résistance à la rupture). Cependant, le principal inconvénient de beaucoup de ces polymères est la grande sensibilité à certains agents extérieurs comme le rayonnement visible et l'ultraviolet, les milieux acides ou basiques, la chaleur et le contact mécanique avec des corps durs qui détériorent leurs propriétés et limitent leur durée de vie. Par conséquent, une évolution logique et attendue des recherches sur les polymères organiques a été la mise au point de systèmes ayant une conductivité électrique non négligeable faisant de ces matériaux soit des semi-conducteurs, soit des conducteurs et essayant de combiner de bonnes propriétés mécaniques avec des propriétés électriques contrôlables qui permettent d'atteindre des propriétés mécaniques proches de celles des métaux classiques comme l'acier.

Les polymères sont des matériaux constitués de molécules de grande dimension (macromolécules) construites par la répétition d'un motif monomère figure II.1 :

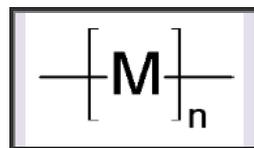


Figure II.1 : Structure chimique de polymère.

M : motif monomère (motif de répétition)

n : degré de polymérisation ; nombre de fois que l'on rencontre M dans la molécule.

Le tableau suivant montre un exemple de polymère le plus simple et le moins cher.

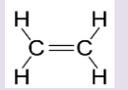
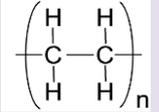
Molécule d'éthylène :	
Polyéthylène	

Tableau II.1 : Exemple du polyéthylène.

II.2. Différents types de polymères

Il existe trois types de polymères:

- Les homopolymères,
- Les copolymères,
- Les polymères réticulés.

II.2.1. Les Homopolymères

Les homopolymères sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité. Parmi les homopolymères, on peut citer le **polyéthylène**. Il existe, au sein des homopolymères, différentes familles.

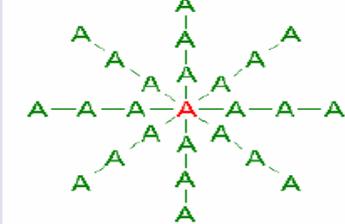
Homopolymères linéaires	
Homopolymères branchés.	
Homopolymères étoilés.	

Tableau II.2 : Différentes familles d'homopolymères.

II.2.2. Copolymères

Les copolymères sont des polymères qui possèdent deux types d'unités.

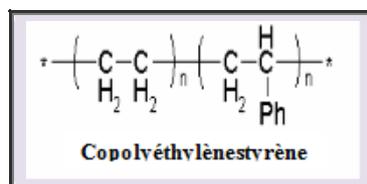


Figure II.2 : Exemple structure de copolymères.

Les copolymères peuvent se classer dans différentes familles. On parle alors de modes de copolymères. Parmi les différents modes de copolymères, nous trouvons:

Le mode statistique	A-A-B-A-B-B-B-B-A-A-B-A
le mode alterné	A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A
le mode séquencé	A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B
le mode greffé	

Tableau II.3: Différents types de copolymères.

II.2.3. Polymère réticulées.

Les structures de ce type sont, en général, préparées à partir de pré-polymères linéaires ou ramifiés de faible poids moléculaire, réticulés sous l'effet de la chaleur en présence de catalyseur. La structure est tridimensionnelle. Dans ce cas, la mobilité des molécules est limitée, les résines quasi infusibles et insolubles. Cette structure est caractéristique des polymères thermodurcissables.

II.3. Les matériaux composites à base de polymères conducteurs

Les matériaux composites à base de polymères conducteurs possèdent de nombreuses applications dans différents domaines comme l'électronique et les transports. Ces matériaux peuvent atteindre des conductivités électriques proches de celles des métaux (figure II.3),

tout en gardant une masse volumique beaucoup plus faible, des propriétés de transfert thermique améliorées par rapport à celles de la matière plastique. Les additifs utilisés généralement sont constitués de fibres ou de poudres métalliques de formes variées (billes, agrégats) et de dimensions micro- ou même nanométriques.

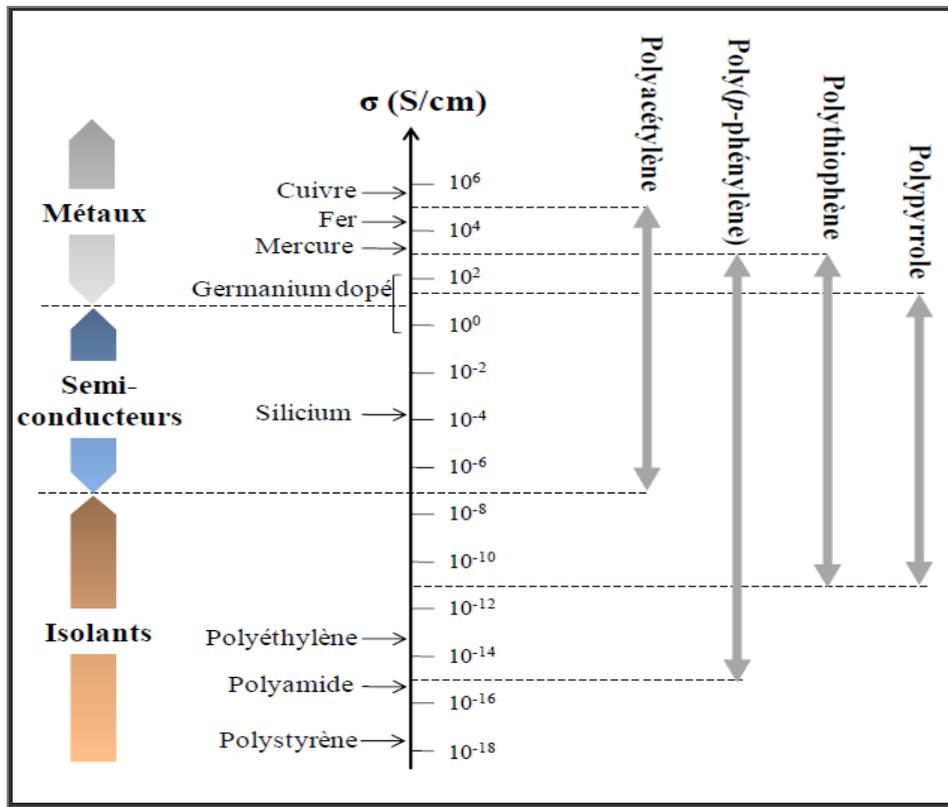


Figure II.3 : Variation la conductivité des principales familles de polymères conducteurs [1].

Dans les polymères intrinsèques la conduction s'effectue par les porteurs de charge qui sont transportés travers le polymère lui-même. Par contre, dans les polymères extrinsèques la conduction provient de la percolation de la phase conductrice. Le comportement électrique de ces matériaux extrinsèques est décrit par différents modèles théoriques qui permettent de prédire la variation de la conductivité électrique en fonction de la concentration des particules conductrices.

Un matériau composite est un assemblage d'au moins deux constituants non miscibles (mais ayant une forte capacité d'adhésion). Le nouveau matériau ainsi constitué possède des propriétés que les éléments seuls ne possèdent pas. Ce phénomène, qui permet de

perfectionner la qualité de la matière face à une certaine utilisation (légèreté, rigidité, etc.) explique le recours croissant aux matériaux composites dans différents secteurs industriels.

Néanmoins, une description fine de ce composite reste complexe du point de vue mécanique. Un matériau composite est constitué d'une ossature nommée renfort qui assure la tenue mécanique et d'une protection nommée matrice qui est le plus souvent constituée de polymère et qui assure la cohésion de la structure et la retransmission des efforts vers le renfort.

On classe le plus souvent ces matériaux en trois familles selon la nature de la matrice :

- les composites matrices organiques qui forment de loin les volumes principaux l'échelle industrielle.
- Les composites matrice céramique réservés aux applications de haute technicité et œuvrant haute température comme le spatial, le nucléaire, le militaire, et le freinage (freins céramiques).
- les composites matrices métalliques.

II.4. Les semi-conducteurs organiques

Les semi-conducteurs classiques comme le germanium ou le silicium, sont caractérisés par de fortes liaisons entre atomes et une structure cristalline. Ceci entraîne une délocalisation des états électroniques sur tout le cristal et la formation de bandes de valence et de conduction séparées par une bande interdite. Dans les matériaux organiques, les forces intermoléculaires de type van der Waals sont beaucoup plus faibles et leur confèrent des propriétés d'élasticité intéressantes. Ceci implique que leur structure de bandes d'énergie est localisée sur la molécule et non dans tout le cristal comme pour les matériaux inorganiques.

Les matériaux semi-conducteurs organiques se classent en deux catégories : les petites molécules et les polymères conjugués [2]. Les propriétés optiques et électriques de ces matériaux sont proches et c'est la technique de dépôt qui différenciera les petites molécules organiques des polymères conjugués.

II.4.1. Les petites molécules organiques

Les petites molécules se caractérisent par leur faible masse moléculaire inférieure à 1000 g/mol. Elles sont généralement déposées par évaporation thermique.

Il existe peu de matériaux accepteurs d'électrons utilisables dans les cellules photovoltaïques organiques. Cela s'explique par le fait que ces matériaux contribuent à la fois à la dissociation des excitons et au transport des charges électriques. Les semi-conducteurs accepteurs d'électrons doivent donc posséder à la fois :

- Une mobilité élevée des électrons ;
- Une affinité électronique plus élevée que celle des semi-conducteurs donneurs $AE(\text{accepteur}) > AE(\text{donneur})$ et très proche du travail de sortie de la cathode ;
- Une bonne stabilité chimique et thermique.

La structure moléculaire des petites molécules les plus utilisées dans les cellules photovoltaïques est donnée sur les tableaux II.4 et II.5. Comme le fullerène (C_{60}), et leurs dérivés par exemple le PCBM ([6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester) ou les dérivés du pérylène. Notons également les phthalcyanines qui ont été une des premières familles utilisées dans la couche active des cellules solaires. Les combinaisons entre la phthalcyanine de métal (donneur d'électrons) et l'accepteur comme C_{60} ou les dérivés du pérylène sont le N,N'-Diméthyl-3,4,9,10 perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (PTCDI) avec deux atomes d'azote, deux atomes d'oxygène et deux groupes méthyles (CH_3) et le perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride (PTCDA) qui est un dérivé du pérylène avec six atomes d'oxygène.

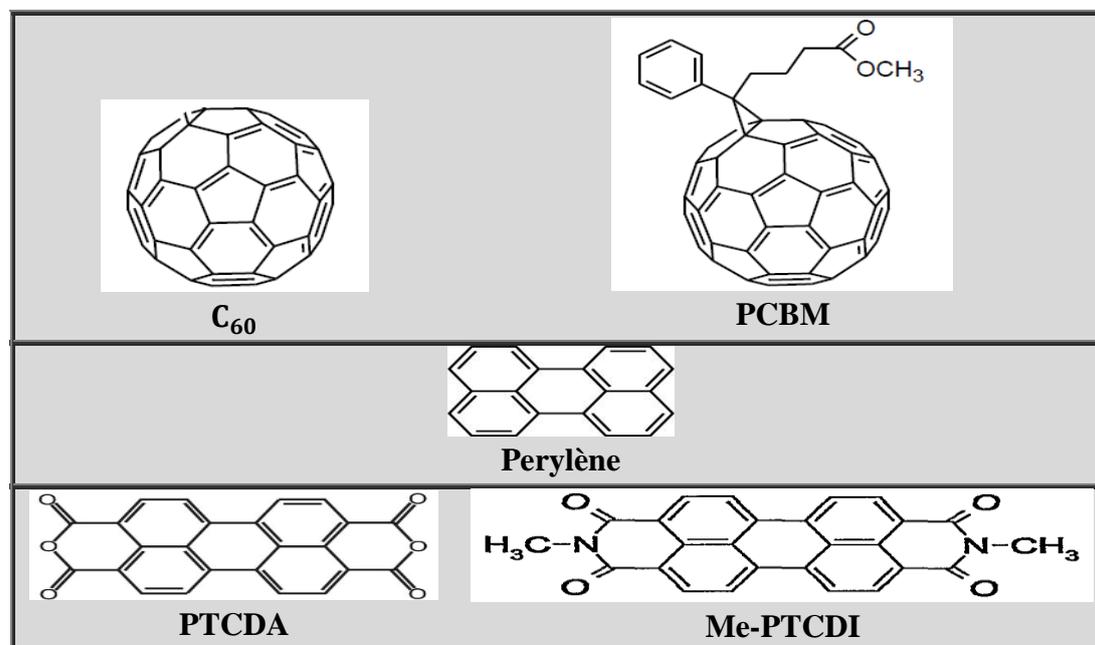


Tableau II.4 : Exemples de petites molécules conjuguées couramment utilisées comme accepteur dans les cellules photovoltaïques organiques.

Le C_{60} et le PCBM sont les matériaux accepteurs d'électrons les plus utilisés en électronique organique. Aussi il y a des petites molécules donneuses d'électrons sont beaucoup plus nombreuses que les molécules accepteurs d'électrons. Comme le Pentacène (P5) qui est une chaîne aromatique d'hydrocarbure composée de cinq noyaux benzéniques et les phthalocyanines de métal (MPc) qui sont composées de quatre groupes iso-indoles (C_8-H_7) liés par huit atomes d'azote qui forment une chaîne conjuguée avec un atome de métal au centre, par exemple de (MPc) CuPc la phthalocyanine de cuivre.

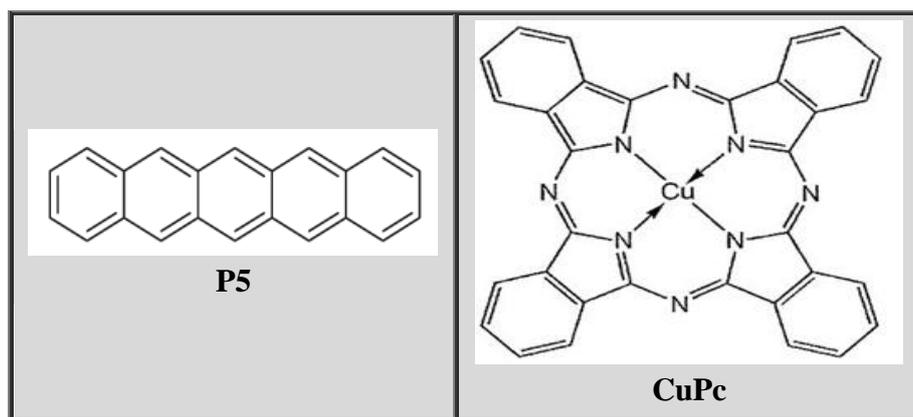


Tableau II.5 : Les petites molécules conjuguées utilisées comme donneur d'électrons.

II.4.2. Les polymères conjugués

La majorité des polymères conjugués sont des donneurs d'électrons. On distingue 3 familles principales de polymères conjugués sur le tableau II.6:

- Le polyparaphénylène vinylène (PPV) dont les dérivés les plus connus sont le poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene] (MEH-PPV) et le poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1-4-phenylene vinylene] (MDMO-PPV).
- Le polythiophène (PT) résultant de la polymérisation des thiophènes et qui sont des hétérocycles de soufre. Les dérivés les plus connus sont le poly (3-hexylthiophene) (P3HT) et le poly (3, 4-éthylènedioxythiophène) PEDOT
- Le polyfluorène (PF) dont le poly [2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta [2,1-b;3,4-b] dithiophene)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)] (PCPDTBT) est un dérivé.

Les familles de polymères conjugués	Les Exemples
--------------------------------------------	---------------------

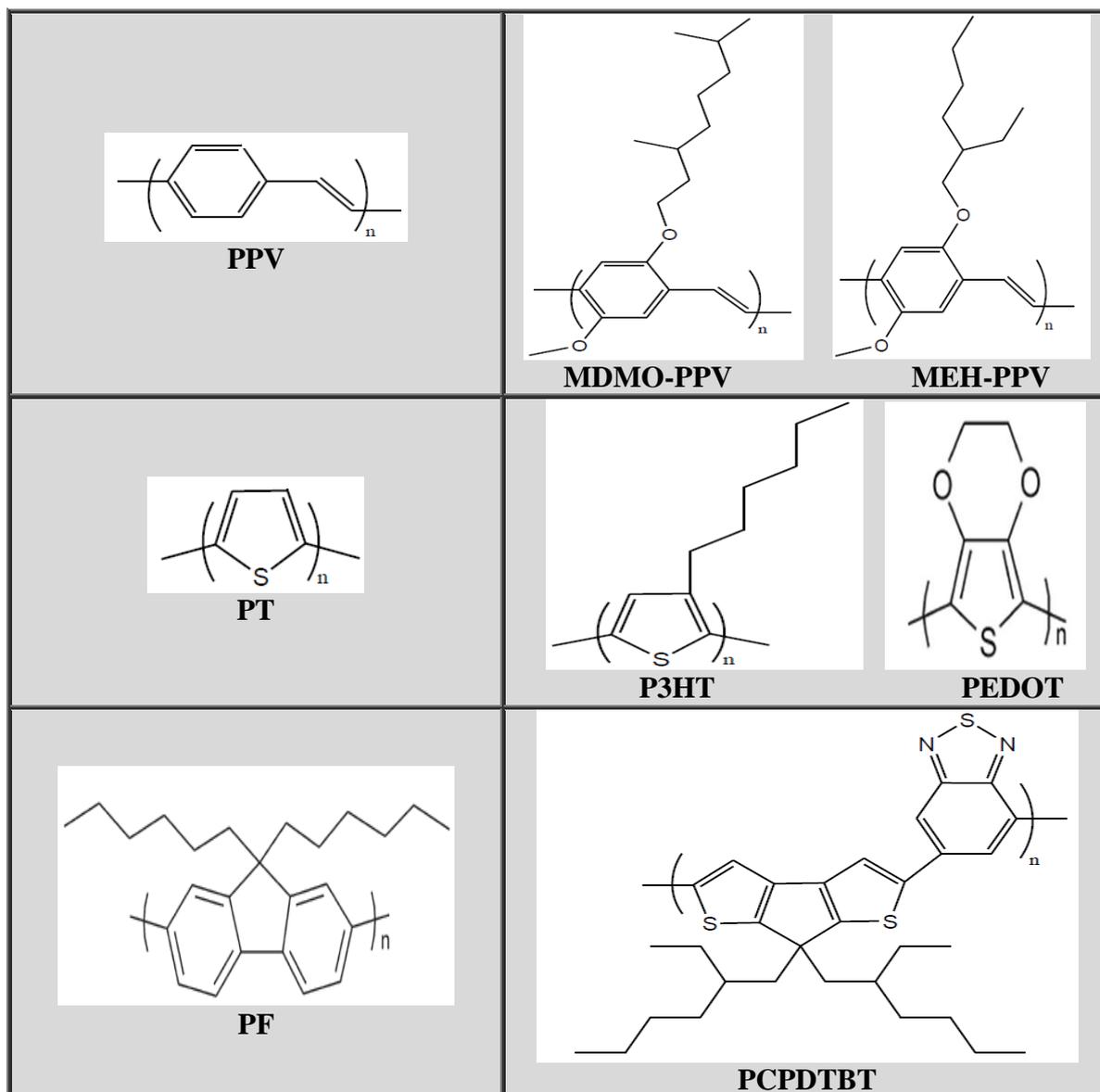


Tableau II.6 : Exemples de polymères conjugués couramment utilisés comme donneurs dans les cellules photovoltaïques organiques.

II.5. Principe de conduction dans les matériaux organiques conjugués

II.5.1. Les liaisons π et σ

L'élément principal de l'ossature des matériaux organiques conjugués est le carbone. Il convient donc de détailler ses caractéristiques et son rôle dans un système conjugué conducteur. Le carbone est un élément du tableau périodique qui appartient à la classe des semi-conducteurs. Il possède 4 électrons de valence. La configuration électronique de la couche externe de l'atome de carbone ($2s^2 2p^2$) avec 2 électrons non appariés dans les deux

orbitales atomiques $2p^2$, la troisième orbitale $2p$ étant non occupée, est très instable. Ainsi à l'état excité un électron de la couche externe va passer de l'orbitale $2s$ à l'orbitale $2p$ (figure II.4).

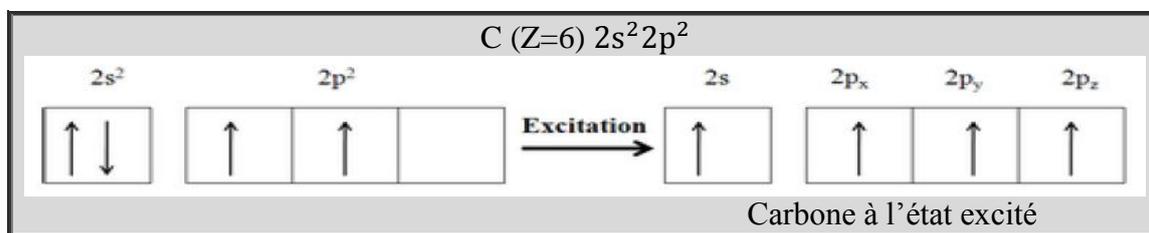


Figure II.4: Représentation en case quantique de la couche externe de l'atome de carbone lors de son passage de l'état fondamental à l'état excité.

La création de liaisons covalentes avec d'autres atomes, entraîne pour l'atome de carbone la fusion des orbitales atomiques $2s$ avec les orbitales atomiques $2p$ (hybridation) pour former de nouveaux systèmes hybrides. En résumé l'hybridation donnant lieu à la double liaison entre atomes de carbone entraîne la formation de deux types d'orbitales comme le montre la figure II.5.

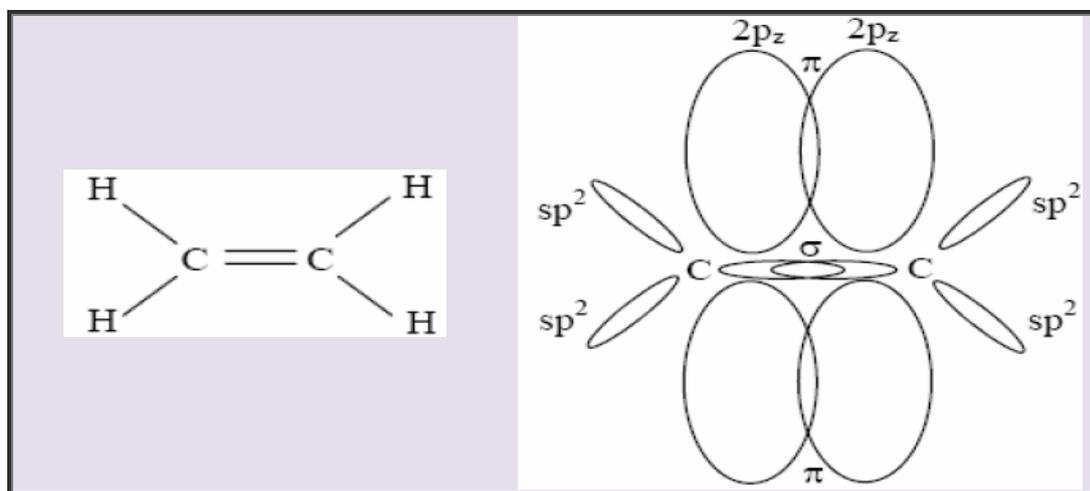


Figure II.5 : Représentation des orbitales π et σ de la molécule d'éthylène.

Les orbitales hybrides sp^2 , forment par recouvrement axial les liaisons σ entre atomes de carbone. Les électrons σ sont peu mobiles et les liaisons qui en résultent sont rigides et constituent le squelette plan saturé de la molécule.

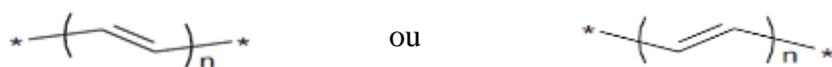
Par conséquent, les électrons formant cette liaison ne peuvent pas se déplacer et participer à la conduction. L'orbitale $2p_z$ est perpendiculaire au plan des orbitales sp^2 qui contient un électron. Le recouvrement latéral de ces orbitales forme la liaison π . Les électrons π sont à l'origine de la conduction dans les matériaux organiques. Les polymères qui offrent un système d'orbitales π délocalisées sont constitués d'un ensemble alterné de liaisons carbone simples/doubles sont appelés polymères conjugués.

II.5.2. Les structures électroniques de quelques polymères conjugués

Pour comprendre la particularité de la structure électronique des polymères conjugués semi-conducteurs, nous étudierons comme exemple le polyacétylène qui est un polymère conjugué simple. Aussi depuis sa découverte, l'imagination des chercheurs a permis la création de nombreux polymères conjugués stables présentant des conductivités électriques élevées.

Les atomes de carbone de la chaîne polymère du polyacétylène sont hybridés sp^2 et possèdent un électron de valence non apparié dans une orbitale $2p_z$. Le recouvrement ou la conjugaison de ces orbitales va créer une «super orbitale» s'étendant tout au long de la chaîne (orbitale supramoléculaire). Des électrons pourront se déplacer dans cette orbitale, donnant naissance à des phénomènes de conduction électronique le long de la molécule. Cependant, la délocalisation des électrons π du polyacétylène n'est généralement pas homogène. En effet, les liaisons doubles sont plus courtes que les liaisons simples car elles sont plus fortes.

La chaîne du polyacétylène peut exister sous deux formes équivalentes :



A température ambiante l'énergie d'agitation thermique est supérieure à la barrière de potentiel ce qui rend symétriques les deux liaisons et donne une certaine conductivité à la chaîne. Mais à basse température, la chaîne subira une distorsion qui la rend dissymétrique et isolante: c'est la transition de Peierls. Ce dernier a montré qu'une chaîne unidimensionnelle hypothétique d'atomes de sodium équidistants était instable et subirait une transition métal-isolant à basse température en changeant l'espacement entre les différents atomes. Cette distorsion structurale entraîne l'ouverture d'une bande d'énergie interdite ("gap") entre les niveaux d'énergie HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) qui correspond au niveau électronique liant π ou bande de valence par analogie aux semi-conducteurs inorganiques (BV), elle est pleine à température nulle et le niveau LUMO (Lowest Unoccupied Molecular

Orbital) correspondant au niveau électronique anti-liant π^* ou bande de conduction (BC), elle est vide à température nulle. Dans le cas de l'éthylène la longueur de la conjugaison est minimale avec un écart important entre les niveaux π et π^* . En augmentant la longueur de conjugaison, l'écart entre les niveaux diminue et lorsque la longueur de la chaîne devient grande (limite de la chaîne infinie), il devient impossible de distinguer les niveaux d'énergie, les orbitales moléculaires sont si proches les unes des autres qu'elles deviennent indiscernables et qu'elles constituent des bandes d'énergies permises (Figure II.6).

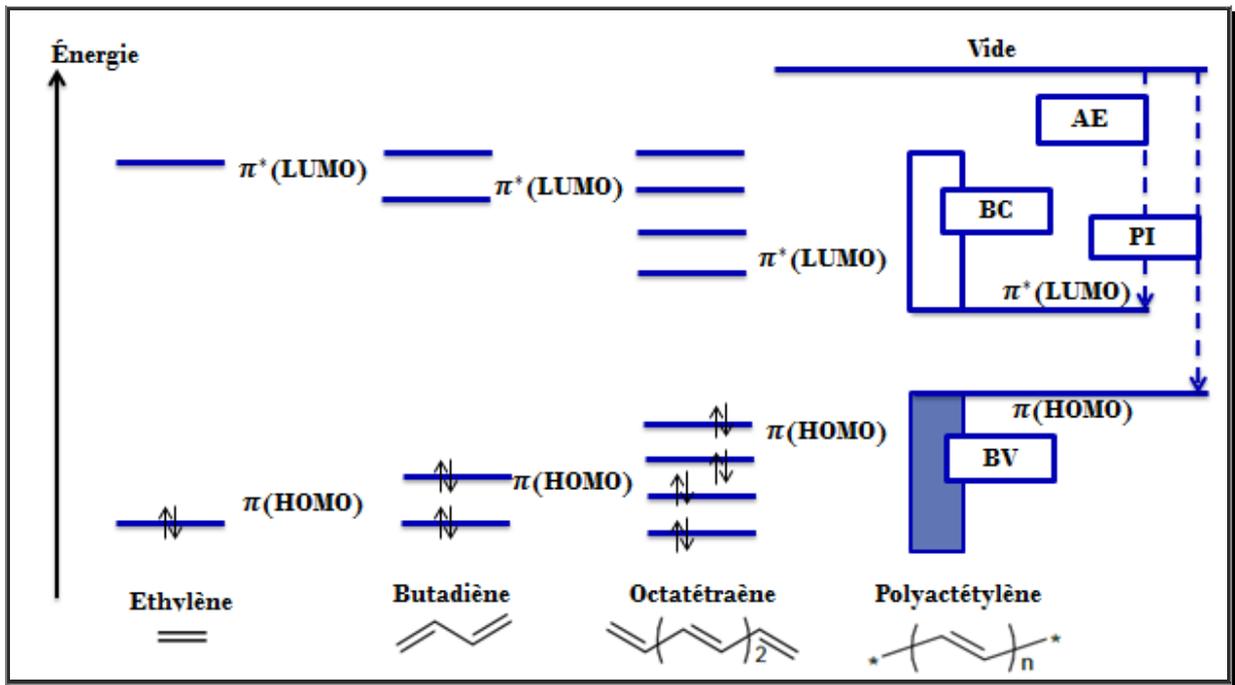


Figure II.6 : Diagramme de l'évolution des orbitales moléculaires avec l'accroissement de la taille du polymère conjugué.

La zone comprise entre la BV et la BC est appelée bande interdite ou «gap». Elle est caractérisée par sa largeur notée E_g . On peut la définir aussi comme la différence entre le potentiel d'ionisation (PI) (l'énergie nécessaire pour céder un électron depuis le niveau HOMO) et l'affinité électronique (AE) (l'énergie nécessaire pour l'acceptation d'un électron dans le niveau LUMO).

Rappelons que pour un isolant ou un semi-conducteur, la bande de valence est complètement remplie. Cependant, des stimulations thermiques ou optiques peuvent propulser des porteurs de charge vers la BC dans le cas des semi-conducteurs dont E_g est comprise seulement entre 0

et 3eV. Alors qu'elle est supérieure à 4 eV dans le cas des isolants, ce qui rend l'excitation par voie thermique des porteurs de charge dans la BC très difficile. Pour un métal, la BC est partiellement remplie. L'énergie de Fermi E_f peut être définie comme le niveau de plus haute énergie occupée par les électrons du système à $T= 0K$.

II.6. Mécanisme de transport de charges

Le transport de charges dans les matériaux semi-conducteurs organiques se fait principalement selon un mécanisme par sauts successifs ou « hopping » entre états localisés. Le modèle de transport cohérent observé dans les semi-conducteurs inorganiques et les métaux n'est que très rarement observé dans les semi-conducteurs organiques (cas de certains monocristaux moléculaires à basse température) du fait des nombreux défauts de conjugaison présents et du fort couplage électron-photon.

On peut définir deux types de transports de charges dans ces matériaux : le transport intramoléculaire et le transport intermoléculaire (figure II.7).

II.6.1. Le transport intramoléculaire (ou intrachaîne)

Il se fait le long de la chaîne conjuguée. Du fait de l'existence de défauts structuraux (torsions, ruptures de doubles liaisons, repliement de la chaîne...), ce transport intramoléculaire n'est pas suffisant pour permettre le déplacement des charges sur des distances macroscopiques.

II.6.2. Le transport intermoléculaire (ou interchaîne)

Ce transport permet aux charges de passer d'une molécule à l'autre. Ce mécanisme est lié au couplage entre orbitales π de deux chaînes voisines et est étroitement dépendant de l'organisation des chaînes macromoléculaires les unes par rapport aux autres. Les polymères étant généralement amorphes ou semi-conducteurs, la mobilité des charges généralement limitée par ce transport interchaîne [3].

Le transport de charge est caractérisé par une grandeur macroscopique : la mobilité de charges. Qui elle est une propriété particulière des porteurs, définie selon l'équation :

$$\mu = \frac{v}{E} \quad \text{II. 1}$$

Où v est la vitesse de dérive d'un porteur de charge sous un champ électrique appliqué E . Les mobilités de charges dans les polymères semi-conducteurs sont très inférieures à celles observées dans le silicium ($1000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) et sont généralement plus faibles que celles mesurées dans les semi-conducteurs moléculaires ($\sim 1^{-15} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) [4].

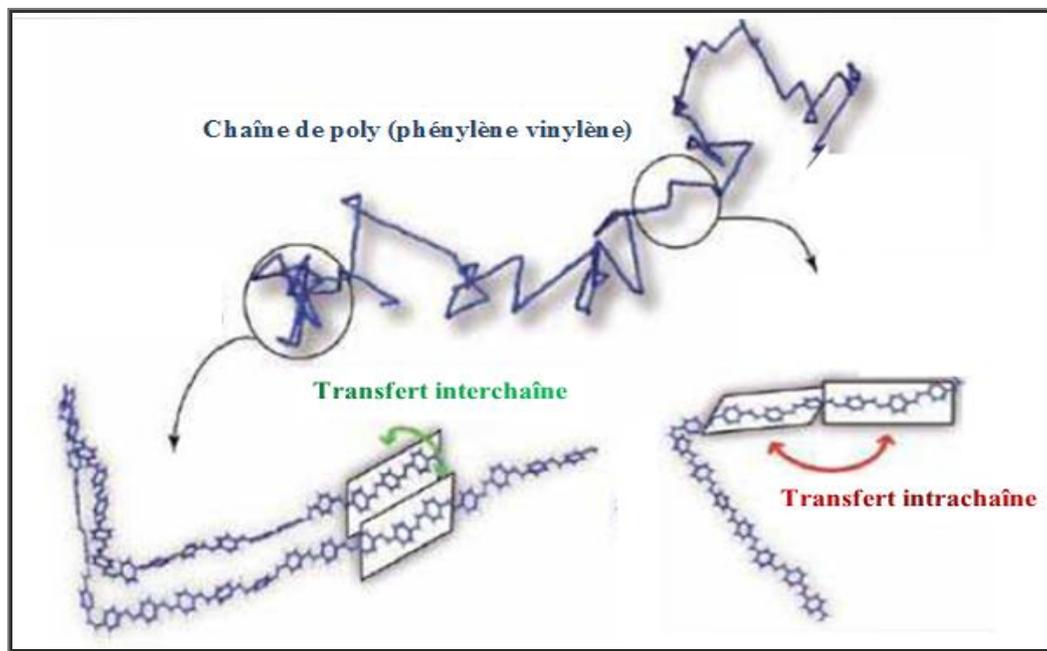


Figure II.7 : Schéma des mécanismes de transfert intra/interchaîne suivant la conformation que prend une macromolécule isolée. Exemple du poly (phénylène) [5].

II.7. Applications des matériaux polymères

Pour des raisons de facilité de mise en œuvre et de fabrication des polymères conjugués, plusieurs applications dans les domaines d'énergies et leur conversion se sont développés comme les batteries organiques, les diodes électroluminescentes organiques (OLED), transistors à effet de champs organiques (OFET) et les cellules photovoltaïques organiques (OPV).

II.7.1. Batteries organiques

Les batteries organiques c'est une des premières applications des matériaux polymères conducteurs. Le caractère réversible du dopage permet de charger et décharger l'anode réalisée en polymère conducteur intrinsèque. Ainsi, Brigestone a commercialisé dans les années 80 des accumulateurs rechargeables fonctionnant avec du polypyrrole ou de la

polyaniline du fait de leur niveau élevé de conductivité (jusqu'à 500 S.cm^{-1}) et de leur constante diélectrique "modérée" (inférieure à celle des métaux).

Les polymères conducteurs intrinsèques absorbent les radiations électromagnétiques et sont par conséquent de bons candidats pour le blindage électromagnétique. Ces propriétés sont particulièrement intéressantes pour le secteur militaire, notamment dans le domaine de la furtivité.

Enfin, c'est dans le secteur des composants électroniques que les polymères conjugués connaissent le plus grand intérêt. Leur facilité de mise en œuvre, leur faible coût en font de bons candidats pour la fabrication de dispositifs électroniques tels que les diodes électroluminescentes ou les transistors [6].

II.7.2. Diodes électroluminescentes organiques (OLEDs)

Les avantages inhérents à l'utilisation des polymères conjugués pour la réalisation de dispositifs électroluminescents sont doubles. D'une part, la facilité et la rapidité du processus de fabrication rendent le procédé simple et peu coûteux et permettent d'envisager l'élaboration d'écrans d'affichage flexibles de grande surface. D'autre part, les propriétés optiques et électroniques des polymères organiques peuvent être facilement modulées, ouvrant la voie à l'élaboration de dispositifs couvrant toute la gamme de longueurs d'ondes du spectre visible. Les matériaux utilisés sont des polymères conjugués, présentant une alternance de liaisons simples et doubles engendrant un système d'électrons fortement délocalisés, à l'origine des propriétés de luminescence.

Il faut néanmoins distinguer deux types de dispositifs: les diodes sèches (OLEDs : Organic Light-Emitting Diodes) figure II.8 et les cellules organiques électrochimiques (OLECs : Organic Light-Emitting Electrochemical Cells).

Pour les OLEDs, le polymère est dans son état semi-conducteur intrinsèque (non dopé) et lorsque l'on applique une tension entre les deux électrodes, des électrons et des trous sont injectés par effet tunnel respectivement à la cathode et à l'anode. La recombinaison de ces deux porteurs au sein du polymère est à l'origine du phénomène de luminescence. L'injection des porteurs est limitée par la hauteur de la barrière de potentiel à l'interface polymère/électrode. Ainsi les tensions de fonctionnement peuvent atteindre quelques dizaines de volts.

Dans les cellules électrochimiques électroluminescentes (OLECs), un polymère solvant est associé au polymère conducteur électronique, permettant d'adjoindre un sel dans la couche active. Lorsqu'on applique une tension, une jonction à l'interface D/A est créée au sein du polymère. L'oxydation (dopage P) et la réduction (dopage N) du polymère conducteur s'accompagnent de la migration de cations (respectivement d'anions) vers la cathode (respectivement l'anode) permettant d'assurer localement l'électro-neutralité au sein de la couche active. Par ailleurs, l'accumulation non compensée d'ions à chaque interface permet de supprimer les barrières énergétiques qui limitent l'injection d'électrons et de trous. Les tensions de fonctionnement sont voisines du gap de polymère (LUMO-HOMO) et la principale limitation de ce type de dispositif concerne le temps requis pour atteindre un régime permanent, souvent voisin de quelques minutes lorsqu'on désire travailler à bas voltage (3,5V par exemple) et une absence de stabilité en fonctionnement au cours du temps. [7,8, 9].

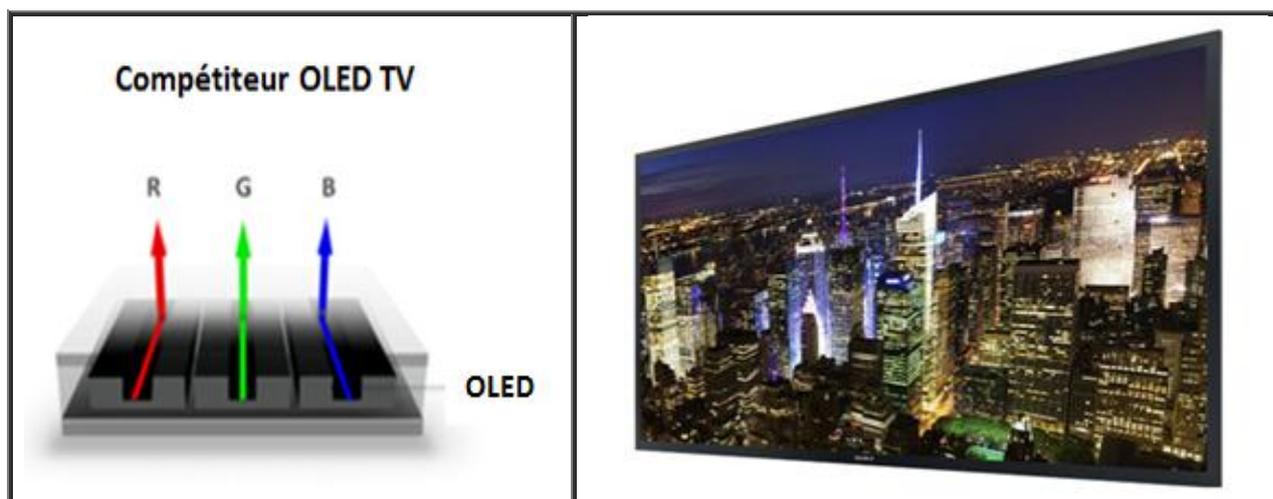


Figure II.8 : A gauche la technologie OLED standard, à droite la TV OLED Ultra Haute Définition présentée par Sony au CES 2013.

II.7.3. Transistors à Effet de Champs Organiques (OFET)

L'idée de réaliser des transistors organiques est née à la fin des années 80 [10,11]. Depuis, les transistors élaborés à partir de polymères ou de petites molécules organiques sont envisagés comme une alternative aux transistors inorganiques classiques pour certaines applications telles que les matrices actives d'écrans. Bien évidemment, à cause des faibles mobilités des matériaux organiques, ce type de transistors ne peut rivaliser avec les performances des

transistors à effet de champ à base de Si ou de Ge qui possèdent des mobilités 1000 fois plus importantes. Les transistors à effet de champ organiques ne sont pas adaptés pour un usage à hautes fréquences. Toutefois, ils se placent comme de très bons candidats pour des applications peu coûteuses à faible complexité technologique, avec de basses températures de réalisation et sur de grandes surfaces. La souplesse de ces matériaux est aussi exploitable. On pense à des matrices actives d'écrans à cristaux liquides [12,13] ou à base de diodes organiques mais on peut aussi évoquer la réalisation de capteurs [15], de circuits intégrés [14], de papiers électroniques [16, 17, 18, 19], de badges d'identification électronique.

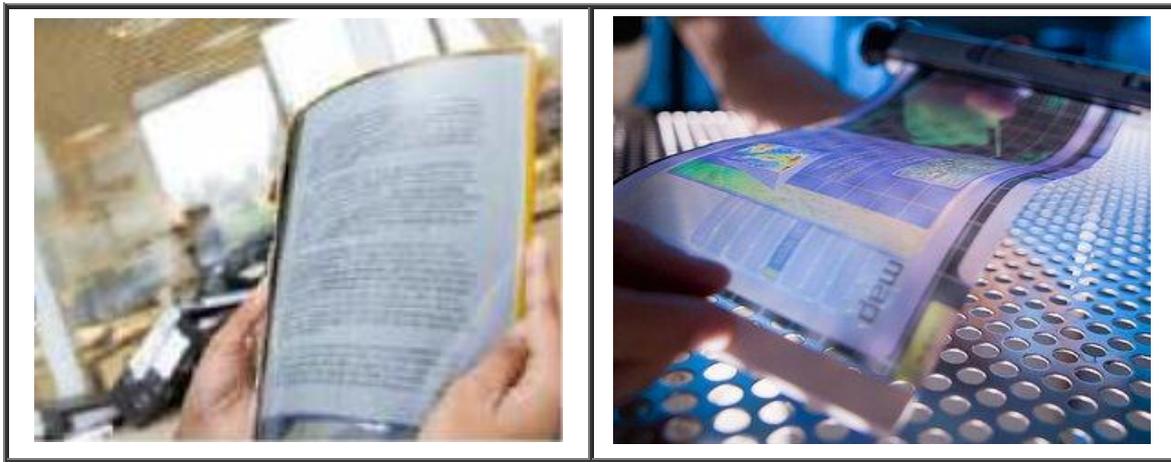


Figure II.9 : Vision de l'utilisation du papier électronique première application de transistor organique.

II.7.4. Cellule photovoltaïque organique OPV

L'effet photovoltaïque est un phénomène qui consiste à générer de l'électricité par absorption et conversion de rayonnement solaire en énergie électrique. Le dispositif d'une cellule photovoltaïque organique est identique à celui d'une diode électroluminescente (figure II.10). La couche active est constituée de molécules organiques respectivement donneurs d'électrons (possèdent un faible potentiel d'ionisation et permettant le transport des trous) et accepteurs d'électrons (possédant une forte affinité électronique et permettant le transport des électrons).



Figure II.10 : Exemples d'utilisations des cellules photovoltaïques organiques.

II.8. Structures des cellules photovoltaïques à base de polymères conjugués

La cellule photovoltaïque de base de polymère est constituée d'une ou plusieurs couches actives entourées par des électrodes. Le tout constitue un empilement à une dimension.

II.8.1. Cellule monocouche (ou de type Schottky)

La cellule photovoltaïque est le siège de la photo excitation, de la création d'excitons et du transport de charges aux électrodes. Pour ne pas nuire à l'un de ces mécanismes, chaque couche de l'empilement doit vérifier certains critères. La première chose à vérifier est que la lumière incidente ne soit pas absorbée dans les premières couches avant d'atteindre la couche organique active. Pour cela on choisit généralement une électrode transparente placée avant la couche organique si l'on considère le sens positif dirigé du milieu incident vers la couche organique. Cette électrode transparente est généralement une couche d'oxyde d'étain et d'indium (ITO) qui peut être utilisée en tant qu'anode ou cathode.

Le choix des deux électrodes influence fortement la séparation de charges photogénérées par le matériau organique. En effet, le champ électrique créé à l'interface polymère/électrode est responsable de la dissociation des excitons. Or la longueur de diffusion des excitons est faible, donc seuls les excitons créés à l'interface polymère/cathode seront dissociés. [20]

Même avec une variété du choix des matériaux organiques et la nature des électrodes, les cellules solaires de type Schottky délivrent de faibles rendements de conversion. Ces faibles performances sont principalement dues à la faible mobilité des porteurs de charges ainsi qu'à la forte interaction électron-trou dans les matériaux organiques, ce qui vient limiter la séparation des charges.

Cette structure reste en revanche une voie prometteuse pour déterminer les caractéristiques intrinsèques des matériaux telles que la mobilité. Ces valeurs peuvent être comparées avec celles qui peuvent être obtenues en utilisant des transistors.

Pour améliorer les performances des cellules organiques, l'utilisation des structures hétérojonctions bicouches ou hétérojonction en volume constituent des solutions possibles [21].

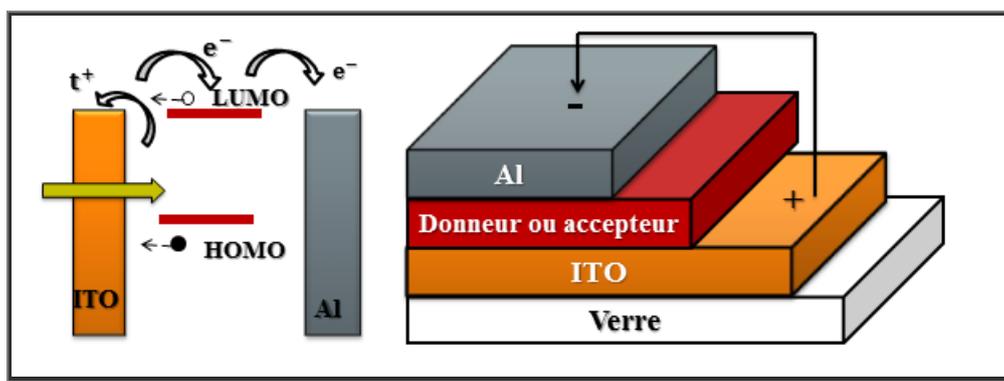


Figure II.11 : A droite : représentation des niveaux d'énergie ITO/matériau organique/Al et à gauche : Schéma de la structure d'une cellule de type Schottky.

II.8.2. Cellule bicouche (cellule hétérojonction D/A)

Les structures bicouches sont composées d'une jonction active planaire séparant une couche de semi-conducteur donneur d'électrons et une couche acceptrice d'électrons. La structure d'une jonction bicouche est représentée sur la figure II.12 :

Le principal avantage des cellules photovoltaïques organiques bicouches par rapport aux cellules de type Schottky est l'augmentation de la largeur de la zone d'absorption utile. Cette largeur devrait être égale à la somme de la longueur de diffusion des excitons dans le donneur et dans l'accepteur. De plus, si on choisit deux semi-conducteurs organiques dont les spectres d'absorption sont complémentaires, on bénéficie de l'absorption des deux matériaux. Enfin l'existence d'une seule interface D/A conduit à la réduction des recombinaisons lors du transport de charges. Cependant les cellules bicouches ne donnent pas encore totalement satisfaction car la largeur de la zone d'absorption utile se limite à la longueur de diffusion des excitons dans les semi-conducteurs accepteur et donneur. Ces longueurs de diffusion sont de l'ordre de la dizaine de nanomètres ce qui correspond à une largeur de la zone d'absorption de seulement 20 nm [20].

Pour pallier les inconvénients de cette configuration, une autre génération de cellules solaires organiques a vu le jour, appelée structure hétérojonction en volume: c'est la cellule photovoltaïque qui consiste en un mélange de donneur et d'accepteur en une seule couche de composite appelé « couche active ». De ce fait, les distances à parcourir par les charges libres pour atteindre les électrodes deviennent courtes, et l'augmentation des interfaces D/A engendre l'amélioration de la dissociation des excitons.

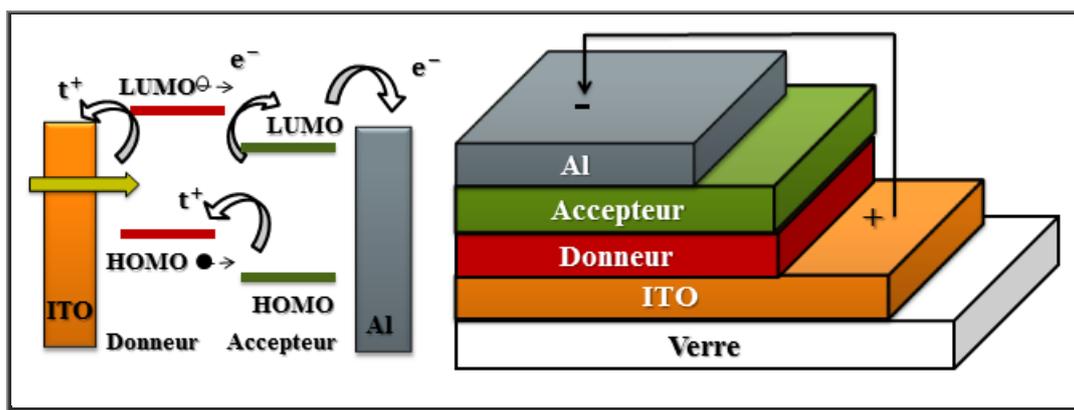


Figure II.12 : A droite : représentation des niveaux d'énergie d'un contact ITO/donneur/accepteur/Al et à gauche : schéma de la structure d'une cellule bicouche.

II.8.3. Cellule à hétérojonction en volume (réseau interpénétré)

On définit les réseaux interpénétrés comme des mélanges en volume de deux semi-conducteurs plus ou moins imbriqués l'un dans l'autre. Il a été initié par des chercheurs de l'université de Linz qui ont eu l'idée de mélanger deux semi-conducteurs pour augmenter le nombre d'interfaces [22]. Il faut toutefois signaler que cette découverte est directement corrélée à la mise en solution du composé organique dit PCBM. La différence principale avec les jonctions bicouches est que le nombre d'interfaces D/A est beaucoup plus important dans les couches d'un réseau interpénétré car les interfaces occupent la totalité du volume de la couche. En pratique ces hétérojonctions de volume sont réalisées par mélange en solution de deux types de semi-conducteurs : un donneur et un accepteur. Ensuite le mélange est déposé par spin coating ou par co-évaporation. Le schéma à deux dimensions d'un réseau interpénétré donneur/accepteur est donné sur la figure II.13.

On distingue clairement les domaines de type donneur noyés dans la matrice du semi-conducteur accepteur. Les phases de semi-conducteur donneur forment des chemins de

percolation reliés à l'anode. Ainsi, le réseau interpénétré idéal est composé de domaines de phases dont la largeur (L) est inférieure au double de la longueur de diffusion. En effet si $L < 2L_{diff}$ tous les excitons photo générés dans l'une des phases vont pouvoir diffuser sans se recombiner jusqu'à une interface D/A et se dissocier quelle que soit la position du site de création de l'exciton. Cette structure permet de s'affranchir de la limitation des épaisseurs par la longueur de diffusion des excitons.

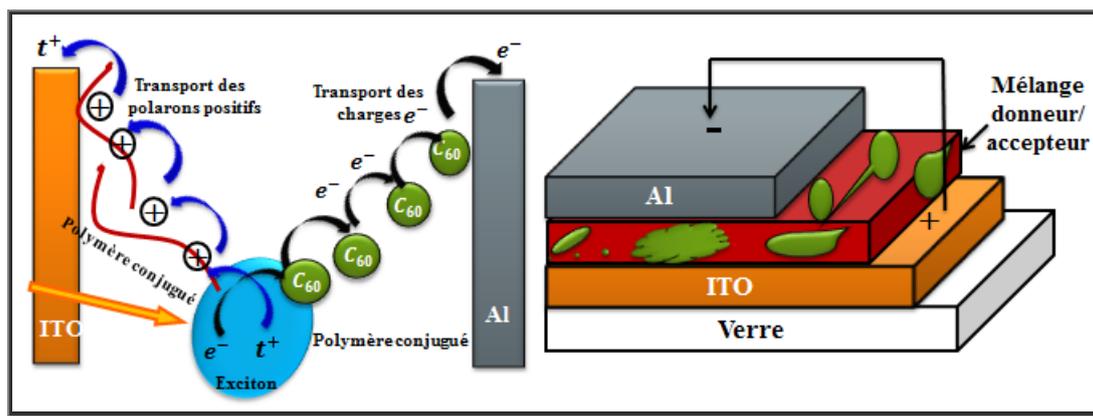


Figure II.13 : Structure d'une cellule à réseau interpénétré (hétérojonction en volume HJV) et mécanisme de transfert de charge (photogénération).

II.8.4. Cellules tandem

Des améliorations peuvent encore être apportées en empilant les cellules les unes sur les autres. L'objectif étant d'absorber la plus grande partie du spectre solaire par rassembler les absorptions solaires les cellules sont empilées. Cette configuration, largement employé, a permis d'atteindre des rendements de plus de 40% pour le domaine du photovoltaïque inorganique et 6,7% pour les cellules solaires organiques [23]. Actuellement la marge de progression est encore importante et l'on peut espérer raisonnablement des rendements proches de 15 % [24].

Pour réaliser une cellule tandem, le plus simple consiste à empiler deux cellules réalisées sur deux substrats différents. Cependant, pour des raisons de coûts évidentes, cette solution n'est pas viable. Il faut donc envisager de réaliser ces cellules de façon monolithique.

La première structure «tandem » monolithique dans le domaine photovoltaïque organique figure II.14. Cette structure qui consiste en empilement de deux cellules séparé par une couche métallique (Au). Chaque cellule est une bicouche jonction composée de 50 nm de H₂Pc (Phthanocyanine) et 70 nm d'un dérivé de Perylène tétra-carboxylique (Me-PTC).

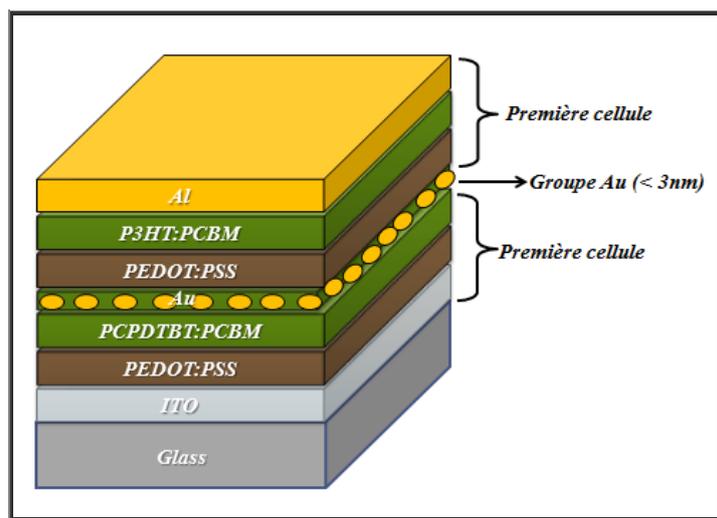


Figure II.14 : Première cellule organique en tandem [24].

Rappelons que les cellules solaires sont des diodes fonctionnant en inverse. De fait, d'un point de vue électrique, le courant global de la cellule tandem sera déterminé par la sous-cellule délivrant le photo-courant le plus faible. Pour la réalisation de cellules tandem, il faudra donc impérativement tenir compte de ce point crucial. Par ailleurs, la mise en série de deux sous-cellules nécessite une zone inter-faciale de recombinaisons électrons-trous pour assurer la continuité du circuit électrique, le plus simple consistant à déposer une fine couche métallique à l'interface des deux sous-cellules.

Comme dans le cas des cellules uniques, on retrouve les mêmes techniques de dépôts des couches actives. Ces dernières peuvent être soit déposées par :

- sublimation de petites molécules, la première ayant été réalisée par Hiramoto [25]
- voie humide, [26] où les deux couches actives de deux sous-cellules sont déposées à la tournette. Une combinaison des deux techniques où la première sous cellule est réalisée par voie humide et la sous cellule supérieure par évaporation [27]. Cette méthode permet d'obtenir une structure composée d'une cellule P3HT/PCBM et d'une cellule PCPDTBT/PCBM espacé par une couche d'oxyde de titane sol-gel (TiO_x), une cellule présentant un rendement de conversion énergétique de 6,5 % sous éclairnement de 100 mW/cm², ce qui constitue à l'heure actuel un record absolu pour une cellule organique [23]. La structure réalisée par ce groupe est présenté à la Figure II.15.

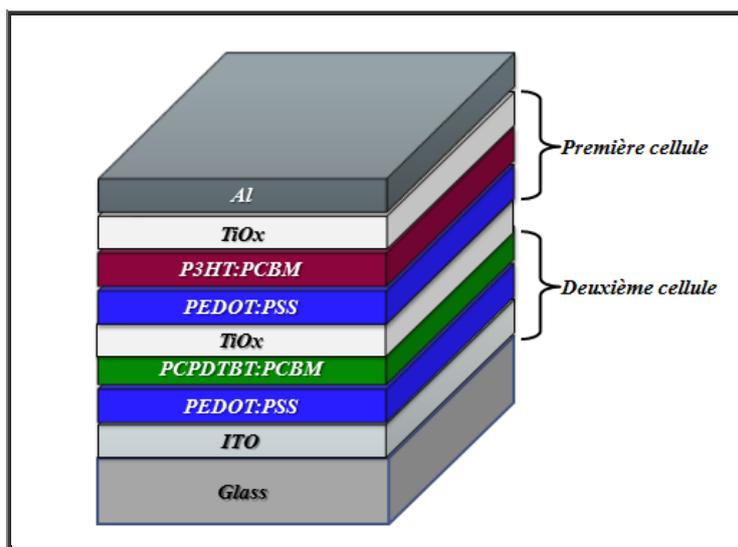


Figure II.15: Structure d'un dispositif à base de polymère en architecture tandem.

II.9. Comment améliorer les performances de cellules à base de polymères conjugués?

En général les performances des cellules photovoltaïques organiques et de celles à base de réseau interpénétré en particulier, parce que cette cellule le plus utilisée, nous présentons en parallèle quelques stratégies qui ont été employées pour les améliorer.

II.9.1. Absorption

Bien que le coefficient d'absorption des matériaux organiques soit élevé, il n'y a qu'une petite partie de la lumière incidente qui contribue à la génération du photo-courant pour principalement deux raisons :

➤ le spectre d'absorption du matériau donneur ne couvre pas entièrement le spectre solaire : en effet, l'énergie de la bande interdite des polymères semi-conducteurs est généralement supérieure à 2 eV. Cette énergie correspond à une longueur d'onde d'absorption maximale de 620 nm ce qui limite l'absorption du rayonnement solaire à 30 %. En effet, un gap de 1,1 eV est nécessaire pour absorber 77 % du rayonnement solaire [28]. Les polymères offrent l'avantage de pouvoir contrôler leurs propriétés optoélectroniques via le contrôle de la structure. En effet, en augmentant la longueur de la chaîne conjuguée, on peut réduire la bande interdite. Cependant, l'énergie excédentaire en contribuant à la thermalisation des matériaux peut conduire à leur vieillissement.

Le problème qui se pose dans les cellules photovoltaïques à base de réseaux interpénétrés est que la réduction du gap conduit aussi à la réduction de la tension de circuit ouvert V_{CO} , puisque :

$$V_{CO} < AE(\text{Accepteur}) - PI(\text{Donneur}) \quad \text{II. 2}$$

AE : affinité électronique ou (potentiel de réduction de l'accepteur) et PI potentiel d'ionisation ou (potentiel d'oxydation).

Par conséquent, il faut trouver une autre alternative pour augmenter l'absorption sans réduire le gap ;

➤ les pertes dues à la transmission et à la diffusion : l'anode la plus utilisée est un alliage d'oxyde d'indium et d'étain (ITO). Cet alliage possède une transmittance élevée entre 70 % et 90 % sur toute la gamme du visible (380-780 nm), ce qui permet à la lumière de traverser l'anode et d'être absorbée par la couche active sans trop de pertes. Afin d'éviter les pertes dues à la diffusion dans les matériaux absorbant, une couche diélectrique, avec un indice de réfraction élevé, peut être insérée entre la couche active et la cathode. Elle permet ainsi de piéger la lumière diffusée. Le problème qui se pose dans cette option est de trouver les matériaux idéaux constituant cette couche diélectrique : ce doit être un matériau qui ne doit pas absorber et qui doit être un bon conducteur pour permettre une bonne collection d'électrons sur la cathode.

Enfin la possibilité d'orienter les molécules lors du dépôt par la technique de frottage par exemple permet un meilleur couplage des molécules absorbantes avec le rayonnement incident, ce qui permet d'améliorer de façon conséquente le rendement de l'absorption optique [29, 30].

II.9.2. Transport

Le transport des charges est caractérisé par la valeur de la mobilité μ définie par le rapport entre la vitesse moyenne des charges et le champ électrique appliqué (équation II.1). Dans les réseaux interpénétrés, la mobilité des porteurs de charges est affectée par la densité de pièges ou de défauts dans les matériaux et par la taille des domaines formés par le donneur et l'accepteur. Par exemple, un défaut sur une chaîne polymère interrompt le transport intramoléculaire en faveur du transport intermoléculaire (interchaîne). Par conséquent, les porteurs de charges sont ralentis et leur mobilité est réduite. De plus, l'organisation naturelle

des chaînes de polymères est un enchevêtrement conduisant à un certain désordre où les deux processus de transport (intra et interchaîne) seront très limités.

En conséquence, la mobilité des trous dans les polymères conjugués (donneur) est généralement plus faible que celle des électrons dans les fullerènes. A titre d'exemple, les mobilités des trous dans MDMO-PPV et des électrons dans PCBM sont de l'ordre de $5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $2 \cdot 10^{-3}$ à $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ respectivement.

Afin d'augmenter la mobilité des charges dans les polymères conjugués une technique a été proposée par L. Sicot et al. [31]. Elle est basée sur l'orientation des polymères par application d'un champ électrique externe. Cette technique a permis d'accroître significativement l'efficacité d'un composant photovoltaïque monocouche à base de polythiophène.

Une autre possibilité consiste en l'élaboration de molécules avec une bonne mobilité de charges : La mobilité des trous (électrons) est proportionnelle à la largeur de bande de valence (conduction), laquelle est proportionnelle à l'intégrale de recouvrement des orbitales moléculaires. On en déduit que l'augmentation de la mobilité nécessite une grande concentration d'orbitales π (par opposition aux orbitales σ).

Par conséquent, la HOMO d'une molécule possédant des groupes périphériques de type donneurs d'électrons sera étendu et pourra déborder sur les orbitales voisines, ce qui permet d'avoir un transporteur de trous à l'état condensé. Un raisonnement similaire nous permet d'obtenir un matériau transporteur d'électrons à l'état condensé avec des groupes périphériques accepteurs d'électrons accrochés à la molécule.

Afin d'estimer la valeur minimale de la mobilité requise pour une cellule mince de 100 nm d'épaisseur, nous considérons la densité de courant délivrée par la cellule :

$$J = \frac{Q}{S \cdot t} = \frac{C \cdot V}{S \cdot t} \quad \text{II.3}$$

Q : est la charge totale, S est la surface de la cellule, t est le temps que mettent les charges pour traverser une épaisseur e , C est la capacité de la cellule, et V est la tension fournie par la cellule.

Le temps de transit des charges est donné par la relation de Langevin :

$$t = \frac{e^2}{2d} \quad \text{II.4}$$

e : est l'épaisseur de la couche active, d est le coefficient de diffusion donnée par la loi d'Einstein :

$$d = \frac{kT \cdot \mu}{q} \quad \text{II.5}$$

k : est la constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$), T est la température, q est la charge électronique ($1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$), et μ est la mobilité des charges ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

En reportant les équations II.4 et II.5 dans l'équation de la densité de courant, on obtient :

$$J = \frac{C \cdot V}{S} \cdot \frac{2kT}{e^2 \cdot q} \cdot \mu \quad \text{II.6}$$

C : est donné par la relation suivante :

$$C = \frac{\epsilon S}{e} \quad \text{II.7}$$

Où ϵ : est le constant diélectrique du matériau.

La relation II.6 devient alors :

$$J = \epsilon \cdot V \cdot \frac{2kT}{L^3 \cdot q} \cdot \mu \quad \text{II.8}$$

L'expression de la mobilité extraite de l'équation II.9 est :

$$\mu = \frac{e^3 \cdot q}{2kT \cdot \epsilon} \cdot \frac{J}{V} \quad \text{II.9}$$

Ainsi, la mobilité minimale requise pour avoir une cellule délivrant une densité de courant de court-circuit de $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ et une tension de circuit ouvert de 1 V , à température ambiante ($25 \text{ }^\circ\text{C}$), est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [32].

II.9.3. Diffusion excitonique

La longueur de la diffusion excitonique est estimée de 10 à 20 nm pour les polymères conjugués [33]. Le transfert de charges entre le donneur et l'accepteur doit être donc effectué sur une échelle inférieure à 20 nm . Ceci conduit à une taille des domaines inférieure à 20 nm . La taille des domaines dépend essentiellement de la morphologie des systèmes réseaux interpénètre. La démixtion du donneur et de l'accepteur joue un rôle primordial dans la morphologie du composite. La morphologie des systèmes interpénètres dépend de plusieurs

paramètres : choix du solvant, concentration et proportion relative du donneur et l'accepteur, traitement du substrat, technique de dépôt...

II.9.4. Amélioration de la collecte des charges électrode/semi-conducteur organique

Une autre approche physique pour optimiser les performances des cellules ainsi que leur durée de vie est d'améliorer les interfaces électrodes/ semi-conducteur organique. Ceci peut se faire en introduisant une couche tampon qui peut être de nature organique ou inorganique. Par exemple, on peut citer le PEDOT : PSS [poly (3, 4-ethylenedioxydthiophene): poly (styrene sulfonic acid)], qui est un polymère conducteur utilisé comme couche intermédiaire entre l'anode et la couche active augmente le travail d'extraction électronique de l'électrode d'ITO. Il diminue également la rugosité de la couche d'ITO et facilite le dépôt de la couche organique (diminution de la tension superficielle).

II.9.5. Stabilité du dispositif

L'amélioration de la stabilité de la cellule solaire est un point essentiel pour éviter la dégradation des matériaux c'est-à-dire évité la détérioration du rendement. Il peut être atténué par une solution technologique:

L'encapsulation : pour éliminer la diffusion de l'oxygène et de l'eau à travers l'interface Couche active/électrode.

II.10. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié les concepts physiques sur les matériaux composites à base de polymère nous avons ainsi donné quelques définitions sur les polymères surtout les polymères conjugués, leurs principes de conduction et leurs applications dans les différents domaines de technologie actuelle. Dans le cas des cellules photovoltaïques organiques nous avons montré les différentes structures de la couche active utilisé leurs avantages et leurs inconvénients. Enfin nous avons parvenir à les paramètres qui influencent sur les performances de cellules à base de polymères conjugués.

Références bibliographiques de chapitre II

- [1]: Mathieu URIEN. Cellules photovoltaïques organiques à base copolymères à blocs de type rigide-flexible, Thèse docteur à l'université BORDEAUX I, N° 3636 le 16 Octobre 2008
- [2]: A.G. Green, A.E. Woodhead, Aniline-black and allied compounds, Part I, J. Chem. Soc. Trans., 97, 2388-2403, 1910.
- [3]: V. Coropceanu, J. Cornil, DA, da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, and J. -L. Bredas, Charge Transport in Organic Semiconductors, Chem. 107, 926-952. Rev., 2007
- [4]: Zaumseil J. and Siringhaus H., Electron and Ambipolar Transport in organic Field-Effect Transistor, Chem. Rev. 107, 1296-1323, 2007.
- [5]: E. Collini and G. D. Scholes, Coherent Inrachin Energy Migration in a Conjugated polymer at Room Temperature, Science, 323, 369, 2009.
- [6]: C.D. Dimitrakopoulos, P.R.L. Malenfant, Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics, Adv. Mater. 14, No. 2, January 16, 2002.
- [7]: A. Miller, E. Abrahams, Phys. Rev., 120, 745, 1960.
- [8]: N.F. Mott and E.A. David, Electronic in Non Crystallin Materials, Oxford University Press, Oxford. 1979.
- [9]: B.I. Shklovskii and A.L. Efros, Electronic Properties of doped Semiconductors, Springer, Heidelberg. 1984.
- [10]: A. Tsumura, H. Koezuka, S. Tsunoda and T. Ando, Chem. Lett. 863, 1986,
- [11]: G. Horowitz, D. Fichou, X. Z. Peng, Z. Xu and F. Garnier, Solid State Commun. 72,381. 1989.
- [12]: Y. H. Kim, S. K. Park, D. G. Moon, W. K. Kim, J. I. Han, Jpn. J. Appl. Phys., 43 (6A), pp 3605-3608, 2004.
- [13]: R. Benmouna, B. Benyoucef, Complex, 36 B, 14, 2007
- [14]: B. Crone, A. Dodabalapur, A. Gelperin, L. Torsi, H. E. Katz, A. J. Lovinger, Z. Bao, Appl. phys. Lett., 78, 2229. 2001.
- [15]: C. J. Drury, C. M. J. Mutsaers, C. M. Hart, M. Matters, D. M. de Leeuw, Appl. Phys. Lett., 73, 108. 1998,
- [16]: R. Wisnieff, Nature 394, 225. 1998.
- [17]: B. Comiskey, J. D. Albert, H. Yoshizawa, and J. Jacobson, Nature 394, 253. 1998.
- [18]: N. K. Sheridon, U.S. Patent 4,126,854, 1978.
- [19]: I. S.guy, Diodes électroluminescentes organiques, th.se de l'Universit. Paul Sabatier, Toulouse. 2001.

- [20] : D. Hatem*, F. Nemmar et M.S. Belkaid Cellules solaires organiques: choix des matériaux, structures des dispositifs et amélioration du rendement et de la stabilité Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO) B.P. N°17, R.P. 2009.
- [21] : A. Moliton, J.-M. Nunzi, *Polymer International*, 55, 583 2006.
- [22]:T.A. Chen, R.D. Rieke, Polyalkylthiophenes with the smallest bandgap and the highest intrinsic conductivity, *Synth. Met.* 60, 175. 1993,
- [23]: Kim, J. Y. et al. Efficient Tandem Polymer Solar Cells Fabricated by All-Solution Processing. *Science* 317, 222-225, doi:10.1126/science.1141711. 2007.
- [24]: Ameri, T., Dennler, G., Lungenschmied, C. & Brabec, C. J. Organic tandem solar cells: A review. *Energy and Environmental Sciences* 2, 347-363. 2009.
- [25] :Hiramoto, M., Suezaki, M. & Yokoyama, M. Effect of Thin Gold Interstitial-layer on the Photovoltaic Properties of Tandem Organic Solar Cell. *Chemistry Letters*, 327-330. 1990.
- [26]: Hadipour, A. et al. Solution-processed organic tandem solar cells. *Advanced Functional Materials* 16, 1897-1903. 2006.
- [27]: Dennler, G. et al. Enhanced spectral coverage in tandem organic solar cells. *Applied Physics Letters* 89, 073502-073503. 2006.
- [28]: K. Petritsch, *Organic Solar Cell : Architectures*, Thèse de l'université de Graz (Autriche) 2000.
- [29]: C. Videlot, *Cellules photovoltaïques organiques : conception, fonctionnement, modélisation*, Thèse de l'université Paris XI Orsay (France), 1999.
- [30]: C. Videlot, A. El Kassmi, D. Fichou, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 63, 69 2000.
- [31]: L. Sicot, C. Fiorini, A. Lorin, P. Raimond, C. Sentein and J.-M. Nunzi, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 49, 63. 2000.
- [32] : Salima ALEM-BOUDJEMLINE Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques plastiques, Thèse de doctorat à Université d'Angers, 30 novembre 2004.
- [33]: T. Tsuzuki, Y. Shirota, J. Rostalski, D. Meissner, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1, 61. 2000.

***Chapitre III : Exemples d'applications de
cellules OPV de type Schottky et
Hétérojonction***

III.1. Introduction

Le rendement de conversion des cellules photovoltaïques organiques a déjà atteint 10 % et ces systèmes ont l'avantage majeur d'être très économique par rapport à la filière inorganique. Les matériaux les plus répandus dans le domaine du photovoltaïque organique à base de polymères est le mélange poly (3-hexylthiophène) (P3HT): [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acide méthyle ester (PCBM) montrant les meilleures performances quand il est mélangé avec un dérivé du fullerène (C₆₀) substitué PCBM. Le mélange P3HT/PCBM permet dans la littérature d'obtenir des rendements de l'ordre entre 3 et 5%.

Ce chapitre présente une discussion sur les caractéristiques J(V) et les rendements de conversion de quelques exemples d'application des dispositifs photovoltaïques à base de polymères conjugués, deux types de cellules monocouches (Schottky) à base de matériau « PCBM » et « D5P » pour voir l'influence du matériau accepteur. Ensuite, trois types de cellules hétérojonctions en volume à base de composites « P3HT : PCBM », « MDMO-PPV : PCBM » et « P6TT : PCBM » nous permet de comparer les différents matériaux donneurs.

III.2. Exemples de cellules de type Schottky (monocouche)

L'exciton créé doit pouvoir rejoindre l'interface électrode/polymère (accepteur) ou polymère (donneur), ce qui signifie que l'épaisseur de la couche ne doit pas dépasser la longueur de diffusion de l'exciton. Celle-ci étant comprise entre 10 et 20 nm dans les polymères semi-conducteurs, ces cellules présentent en général des absorptions très limitées.

III.2.1. Cellule Schottky à base de PCBM

III.2.1.a. Propriété de C₆₀ et PCBM

En 1985, découvrir un troisième arrangement des atomes de carbone nommé fullerène par Kroto et al [1]. Celui-ci et ces dérivés sont actuellement considérés comme accepteurs idéaux dans les cellules solaires organiques [2], tant du point de vue des niveaux énergétiques que du transport des charges.

La structure moléculaire de fullerène (C₆₀) et un de ses dérivés le méthano-fullerène [6,6]-phényle C₆₁-butyric acide méthyl ester (PCBM), présentée sur la figure III.1.

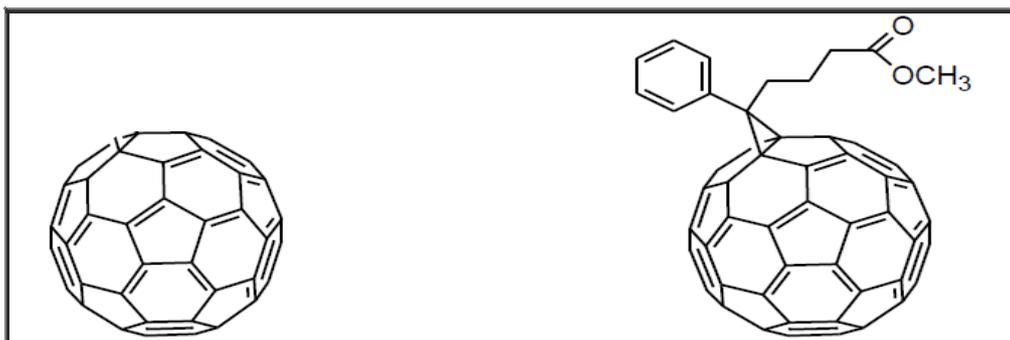


Figure III.1: Structure moléculaire du C₆₀ (à gauche) et du PCBM (à droite).

De part leur géométrie, le fullerène et ses dérivés ont une forte affinité électronique en comparaison à un grand nombre de matériaux accepteurs d'électrons potentiels [3]. De plus, la LUMO du C₆₀ étant triplement dégénérée, chaque fullerène peut accueillir jusqu'à six électrons. Cette aptitude illustre bien la capacité du C₆₀ à stabiliser les charges négatives. Plus important encore, les mélanges à base de polymère et de fullerène montrent un transfert de charge ultra rapide [4, 5]. La mobilité des électrons dans des couches minces de C₆₀ 1cm²/Vs [6] assure un bon transport d'électrons vers l'anode, est une bonne diffusion excitonique. De par sa symétrie sphérique, le coefficient d'absorption optique du C₆₀ est très faible [7], faible recouvrement du spectre solaire (figure III.2), et la solubilité du C₆₀ dans les solvants communs est très limitée car cette molécule a tendance à cristalliser. Afin de contourner cet obstacle, un substituant a été introduit dans le fullerène tel que le méthano-fullerène (PCBM) [8, 9] qui est aujourd'hui la molécule le plus largement utilisée dans la réalisation des cellules solaires organiques.

La cellule photovoltaïque en configuration ITO/PCBM/Al a été considérée (figure III.4). La couche active est déposée à partir d'une solution de PCBM de concentration de 50 mg/ml dans du chlorobenzène. L'épaisseur du film est de l'ordre de 50 nm. Le PCBM est un matériau qui transporte les électrons. Le contact rectifiant qui permet la dissociation des excitons se trouve à l'interface ITO/PCBM.

Le PCBM utilisé a été synthétisé par M. Cariou au laboratoire CIMMA, suivant les procédures de littérature [10].

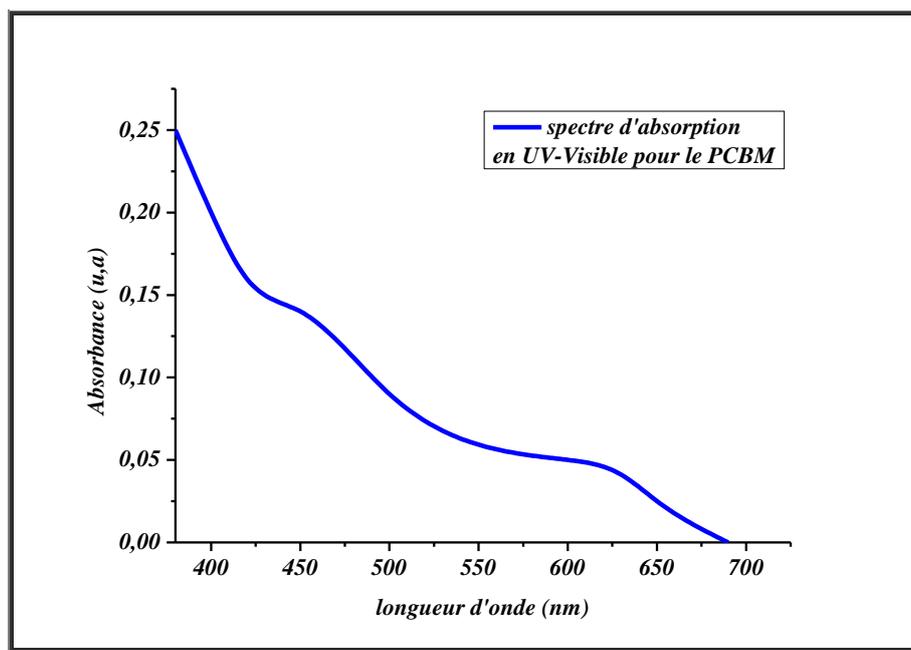


Figure III.2 : Spectres d'absorption en UV- Visible du PCBM [11].

Le diagramme énergétique de la structure ITO/PCBM/Al est présenté sur la figure III.3. Les valeurs des orbitales HOMO et LUMO du PCBM ont été relevées dans la littérature.

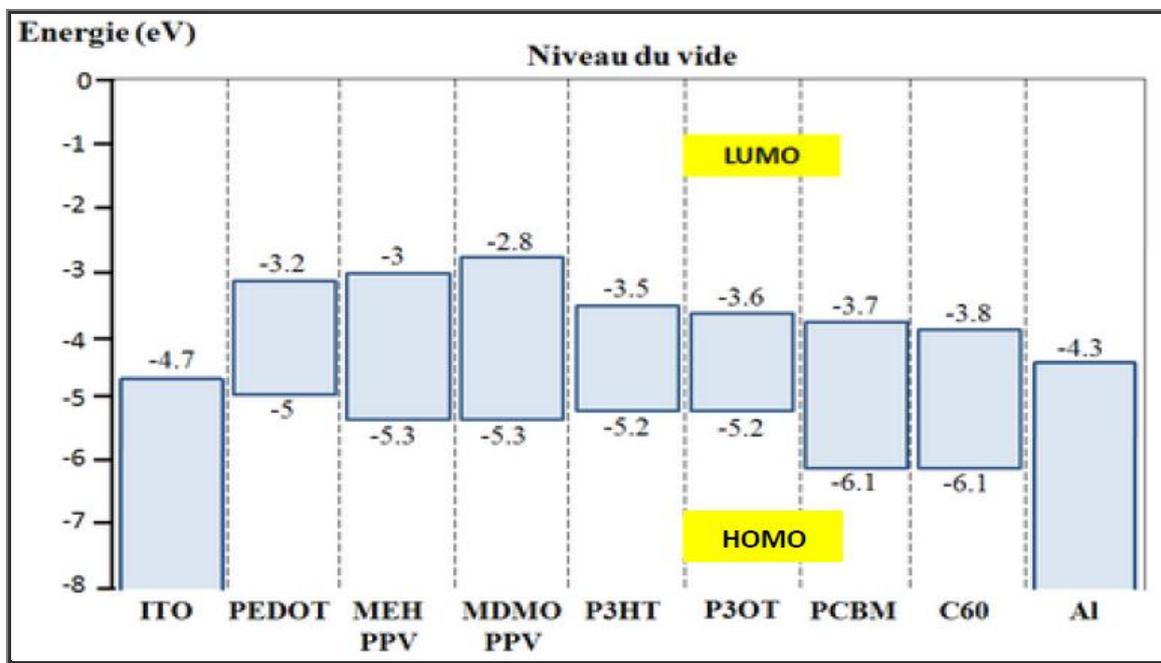


Figure III.3: : Bandes d'énergie de quelques polymères conjugués utilisés dans les cellules photovoltaïques [12,13].

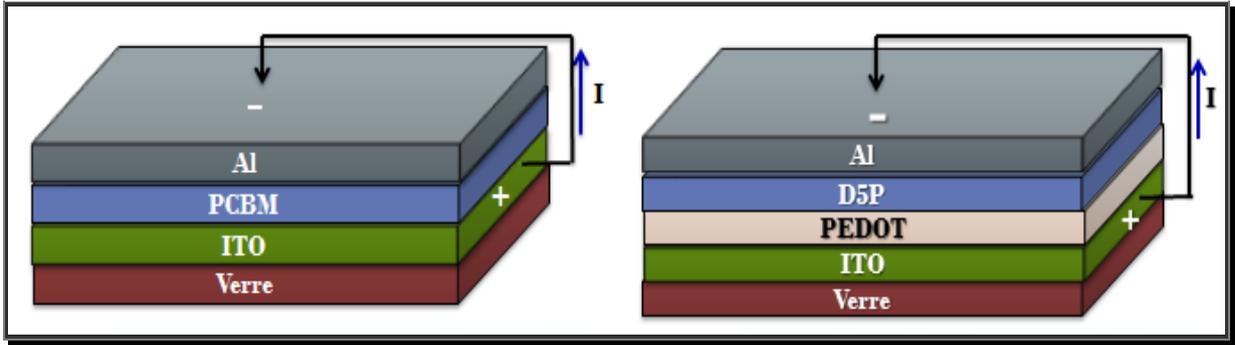


Figure III.4 : Schéma de configuration de deux cellules monocouches considérées.

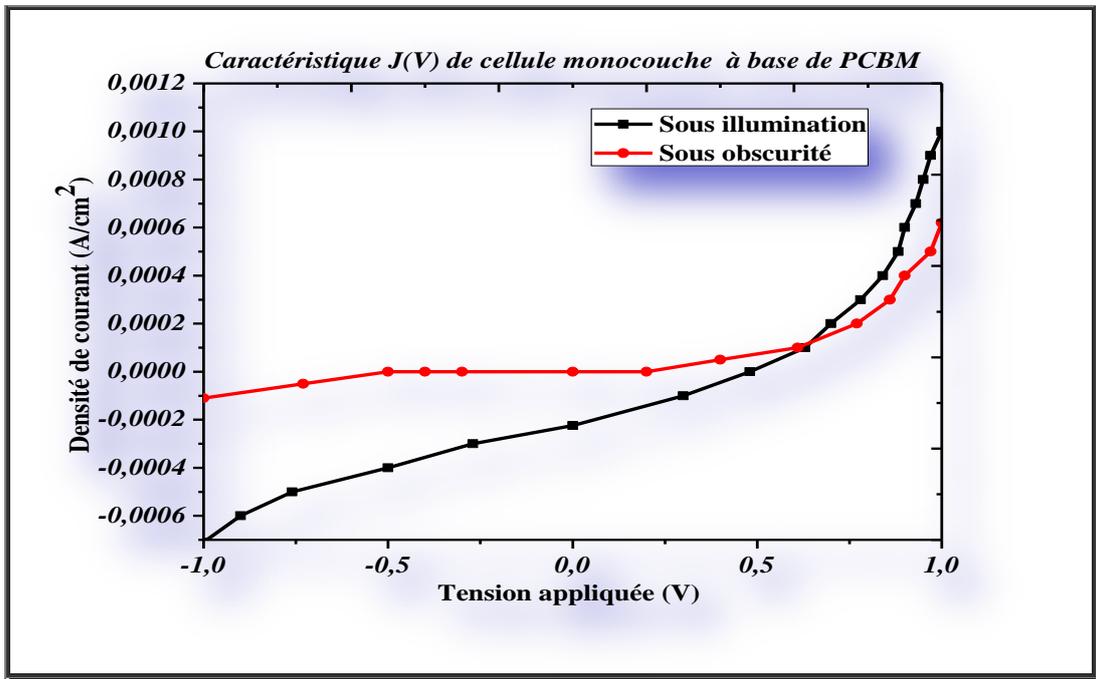


Figure III.5: Caractéristique de la cellule Schottky ITO/PCBM/Al [14].

La caractéristique J(V) dans l'obscurité et sous illumination de 100 mW/cm² de la cellule ITO/PCBM/Al est représentée sur la figure III.5. Cette cellule extrait les paramètres photovoltaïques suivants J_{SC} , V_{CO} et FF sont respectivement 223,9 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 0,48 V, 29 % et le rendement de conversion d'ordre 0,03 % est plus faible.

III.2.2. Cellule Schottky à base de dipentyl pérylène (D5P)

III.2.2.a. Propriété de dipentyl pérylène (D5P)

Le dipentyl pérylène (D5P) est un dérivé du pérylène c'est un semi-conducteur de famille de petites molécules conjuguées, il est couramment utilisé comme accepteur dans les cellules OPV parce qu'il a une bonne mobilité de charge d'ordre $3.9 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, il est stable chimiquement, facilité de modification chimique colorant fortement absorbant dans le visible. Avec de sa structure chimique figure III.6.

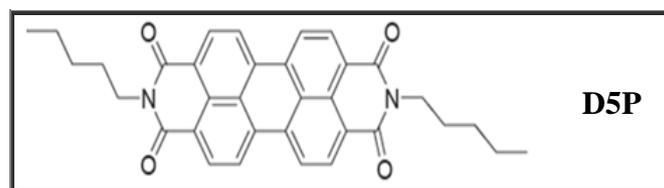


Figure III.6 : Structure chimique du D5P.

Nous avons considéré, une autre cellule Schottky ITO/PEDOT/ D5P/Al (figure III.4) de 20 nm d'épaisseur pour la couche de D5P sous éclaircissement 77 mW/cm^2 .

Nous présentons ici les résultats obtenus pour ces films de 20 nm d'épaisseur. Les spectres d'absorption des films de 20 nm est présentés figure III.7.

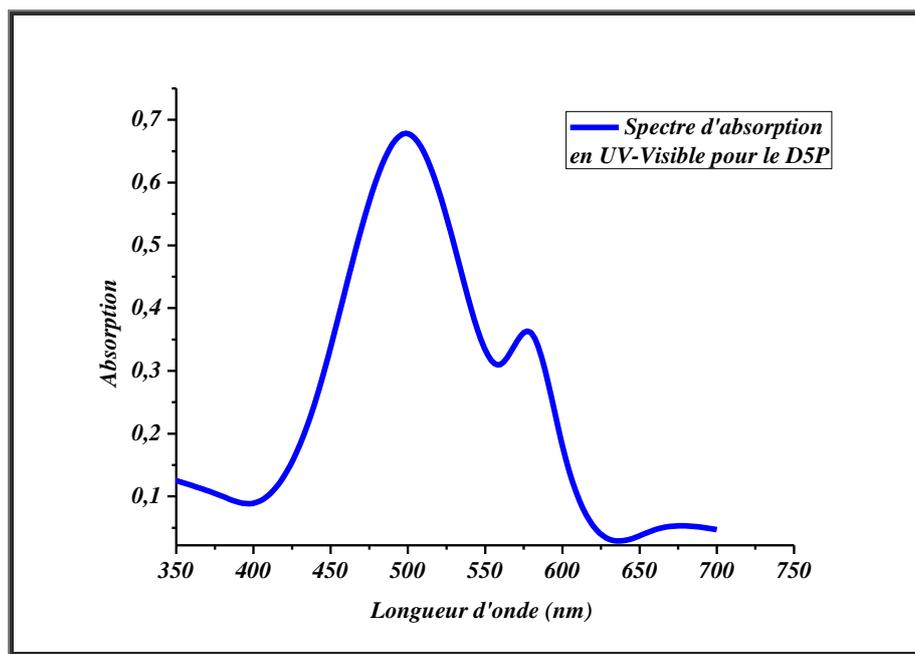


Figure III.7 : Spectre UV-visible du D5P [15].

III.2.2.b. Propriétés de PEDOT

Le poly (3, 4-éthylènedioxythiophène) est connu sous le nom de PEDOT, qui fait partie de la famille des polythiophènes sont considérés comme des matériaux modèles pour l'étude du transport de charge dans les polymères conducteurs. Le PEDOT est un polymère conducteur présentant des propriétés très intéressantes. Il a une bonne adhérence sur la plupart des matériaux d'électrodes et peut être déposé électro-chimiquement sur de petites surfaces avec un haut degré de conformité géométrique. Le dépôt peut être effectué sur des surfaces choisies particulièrement comme micro-capteurs. Il a une bonne conductivité électrique ($400\text{-}600\text{ S.cm}^{-1}$), une largeur de bande interdite modérée lui donnant une coloration à l'état réduit, ainsi qu'une bonne stabilité dans des électrolytes aqueux [16].

Ce polymère dopé positivement forme en combinaison avec le PSS (polystyrène sunfonate) qui permet entre autres l'équilibre des charges, un système poly-électrolytique hydrosoluble: le PEDOT : PSS (figure III.8) permet d'améliorer l'injection des trous dans le polymère du fait de son potentiel d'ionisation compris entre le niveau HOMO du donneur et le niveau de Fermi de l'ITO. Enfin le PEDOT:PSS a une excellente transparence dans le domaine visible lorsque les films sont de faible épaisseur.

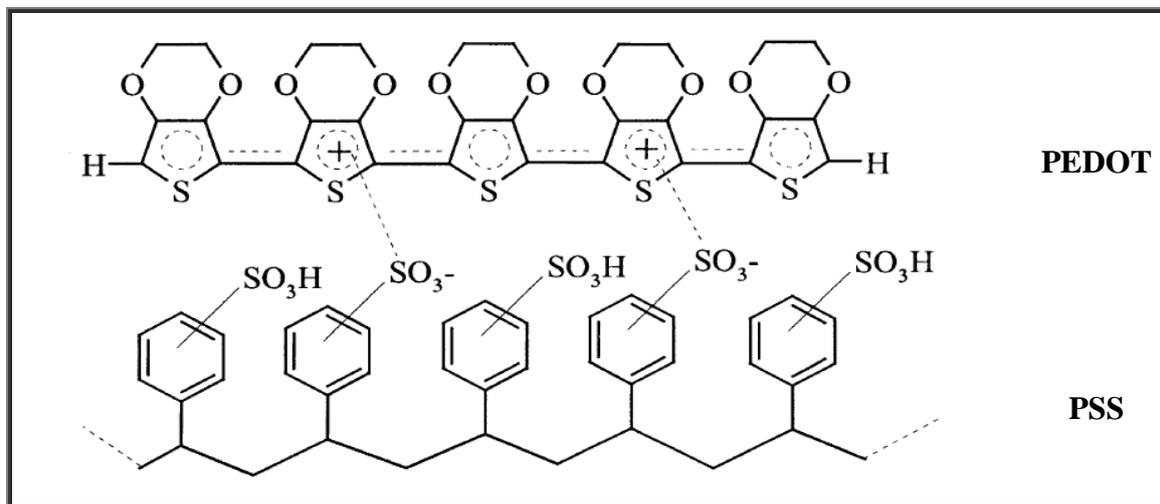


Figure III.8: Poly (3, 4-éthylènedioxydthiophene: polystyrène sulfonic acid (PEDOT: PSS).

La figure III.9 représente la caractéristiques J(V) sous obscurité et sous illumination de cellule ITO/PEDOT/ D5P/Al. Les paramètres sont le courant de court-circuit $J_{SC} = 1.6E-7\text{ A/cm}^2$, la tension de circuit ouvert $V_{CO} = 0.105\text{ V}$, le facteur de forme $FF = 32\%$ et le rendement de conversion plus faible $\eta = 2.7E-4\%$.

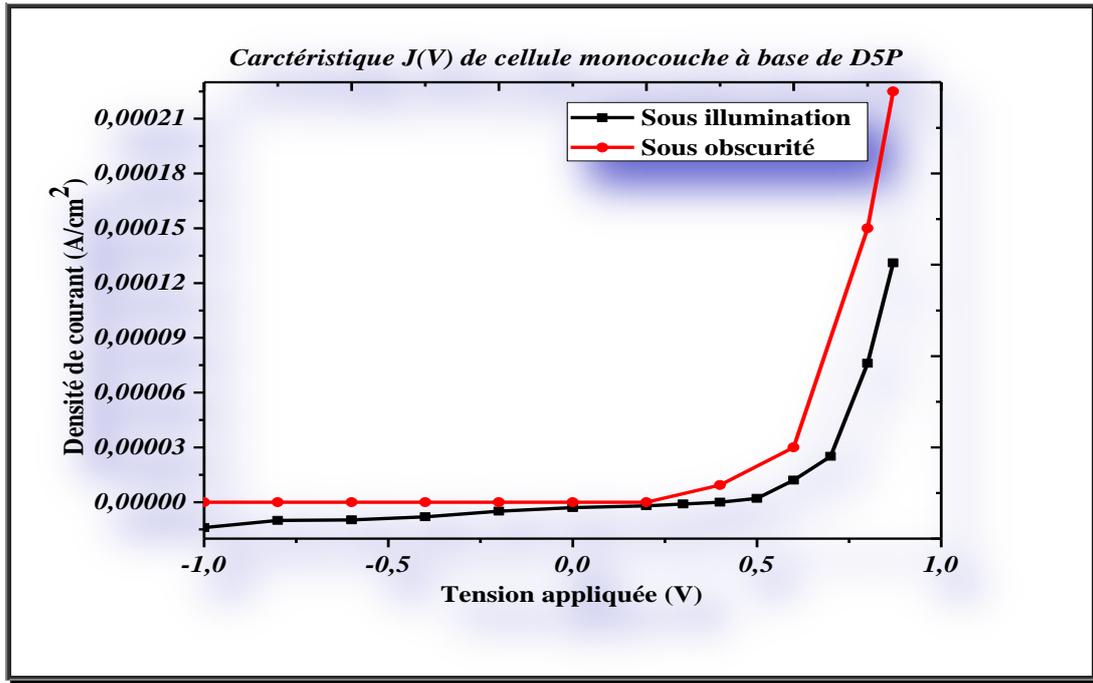


Figure III.9 : Caractéristique de la cellule Schottky ITO/PEDOT/D5P/Al [15].

Nous avons considéré des cellules monocouches à partir des systèmes suivants (PCBM) et (D5P) pris en sandwich entre une électrode d'ITO et une électrode d'aluminium et de PEDOT entre d'ITO et (D5P). L'effet photovoltaïque a été observé dans ces deux dispositifs avec des rendements de conversion de 0,03 % et 2.7E-4 % respectivement, la différence dans les propriétés des accepteurs utilisés, le PCBM est une bonne diffusion excitonique mais le D5P faible diffusion excitonique (~3nm).

III.3. Exemples de cellules de type à hétérojonction

Les rendements obtenus pour les cellules Schottky sont plus faible alors que nous se réfugierons à mélange de l'accepteur avec le donneur. C'est l'hétérogénéité de la distribution des porteurs de charge et leur accumulation à l'interface nuit aux performances globales des cellules [17,18].

III.3.1. Cellule hétérojonction en volume à base de composite P3HT: PCBM

III.3.1.a. Propriétés de P3HT

Le poly (3-hexylthiophene) (P3HT) est très largement étudiée en raison de son utilisation dans le domaine du photovoltaïque organique sa structure moléculaire sur la figure III.10.

Le polymère conjugué poly-(3 hexylthiophène)-**régiorégulier** connu sous le nom de P3HT-RR invoqué ici est dû à Rieke [19]. Leurs caractéristiques physico-chimiques sont données sur le tableau III-1. Le P3HT associe en effet une bonne solubilité qui permet sa mise en forme à partir de solutions ainsi qu'une mobilité de trous élevée ($0,1 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) [20,21].

Les absorptions dans le domaine UV-Visible du P3HT -RR sont données sur la figure III.11. Heeger a récemment calculé que le P3HT n'est capable d'absorber que 46 % des photons émis [22] sur une gamme de 350 à 650 nm. Un traitement thermique à 100°C pendant dix minutes améliore l'absorption et favorise la cristallisation du polymère conjugué. Un tel traitement augmente les interactions inter-chaînes dans le polymère, favorise la délocalisation des électrons et la diminution de la bande $\pi-\pi^*$ (augmentation des transitions optiques $\pi-\pi^*$ correspondant à un gap optique de l'ordre de 1.4 eV). Ceci engendre un déplacement de l'absorption du P3HT-RR vers les longueurs d'onde élevées.

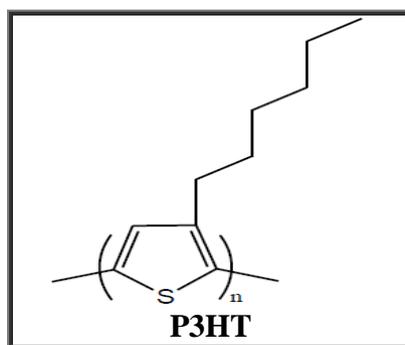


Figure III.10 : Structure chimique du P3HT

	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g (eV)	PD	T_g	M ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
P3HT-RR	-5.2	-3.5	1.7	1.48	110°C	37680

Tableau III.1: Caractéristiques physico-chimiques du P3HT -RR [19] (Eg: Gap énergétique, PD : Polydispersité, T_g : Température de transition vitreuse, M : Masse molaire).

Le dispositif de forme ITO/PEDOT: PSS/P3HT: PCBM/Al représenté sur la figure III.12 a de surface plus petite fourni des conversions photovoltaïques très faibles, dû aux contacts rectifiant que les matériaux organiques créent au niveau des interfaces d'électrodes.

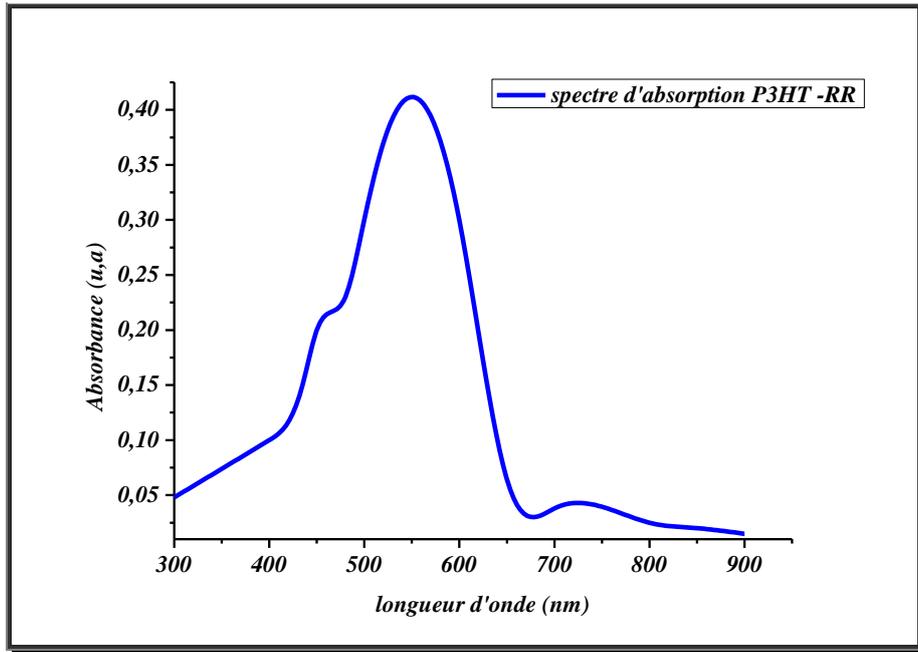


Figure III.11 : Spectres d'absorption en UV-Visible du P3HT –RR [11].

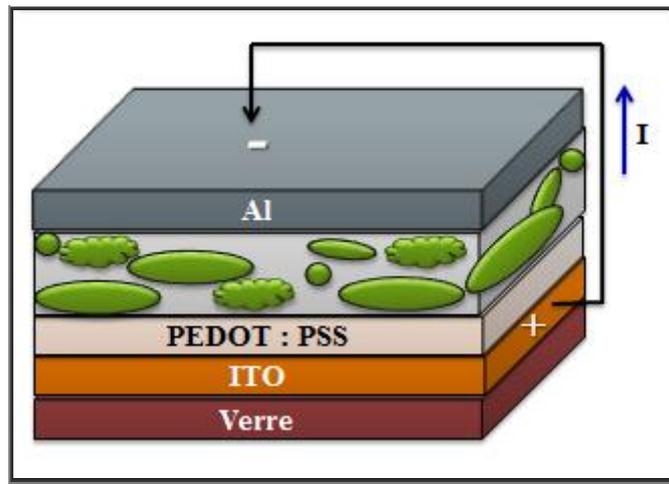


Figure III.12 : Schéma de configuration de cellule HJV.

La figure III.13 représente les courbes $J(V)$ sous illumination et sous obscurité d'une cellule des paramètres : un courant de court-circuit de $11,4 \text{ mA.cm}^{-2}$, une tension de circuit ouvert de $0,56 \text{ V}$, un facteur de forme de 59% et un rendement photovoltaïque de $3,8 \%$ plus important que cela les cellules précédents pour l'hétérogénéité de couche active et l'utilisation de PEDOT :PSS améliorant le l'injection des trous, l'absorption.

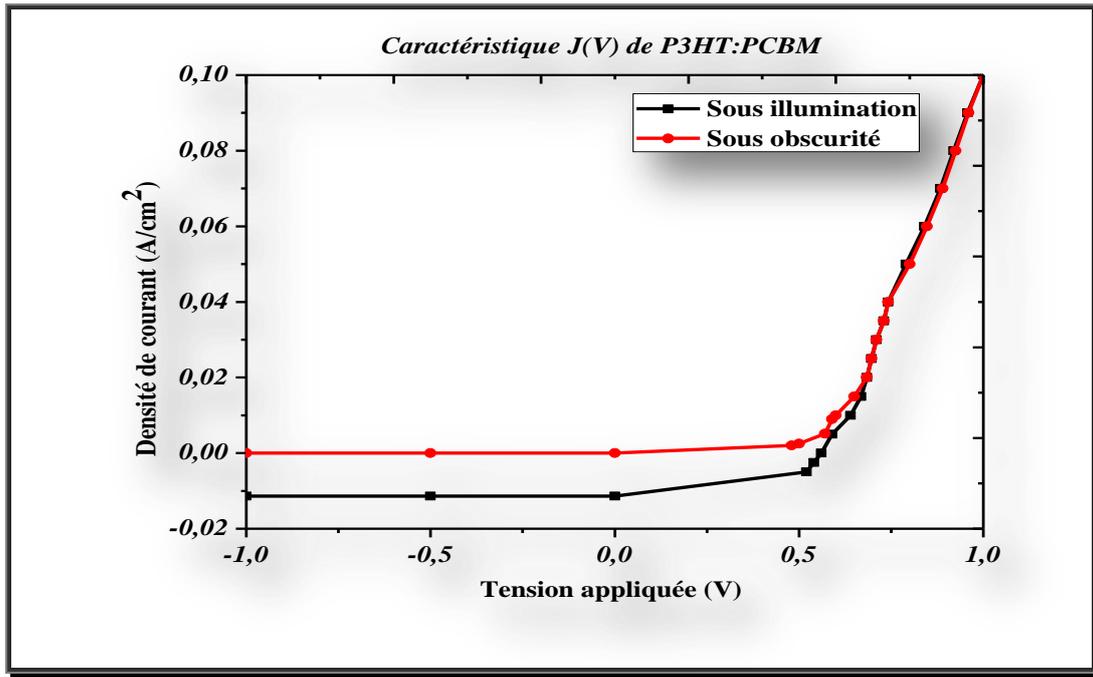


Figure III.13 : Caractéristiques J(V) de cellule ITO/ PEDOT: PSS/ P3HT: PCBM /Al [23].

III.3.2. Cellule hétérojonction en volume à base de composite MDMO-PPV: PCBM

III.3.2.a. Propriétés de MDMO-PPV

Le MDMO-PPV ou Poly [2-méthoxy-5-(3,7-diméthyl-octyloxy)-1,4-phénylènevinylène] de structure chimique représentée dans la figure III.14, il a fréquemment été utilisé dans des cellules solaires organiques. Il présente grâce à ses chaînes une meilleure solubilité que le PPV. En 1992, Sariciftci a mis en évidence un transfert de charge photo-induit entre le MDMO-PPV et le fullerène [24] et ce phénomène a depuis été l'objet de nombreux travaux qui ont permis de déterminer la cinétique de ce processus [25].

Le MDMO-PPV de gap supérieur à 1,9 eV d'ordre 2,2 eV, il absorbe la lumière à des longueurs d'onde inférieures à 650 nm son large bande d'absorption centrée à 500 nm due à sa structure conjuguée. Un élargissement de la bande d'absorption peut exister vers les grandes longueurs d'onde correspondant au recouvrement des orbitales π des chaînes de polymère [26].

De nombreux travaux utilisant le MDMO-PPV dans les cellules PV sous forme de réseaux interpénétrés préparés à partir de solutions dans le chlorobenzène. Le rendement photo-

conversion obtenu est de l'ordre de 3% alors qu'il n'est plus que de l'ordre de 2,3 % pour des cellules préparées à partir de solutions d'orthodichlorobenzène.

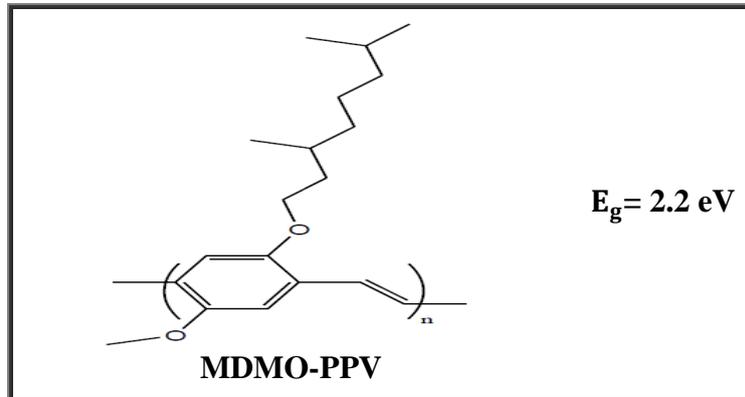


Figure III.24 : Structure chimique de MDMO-PPV

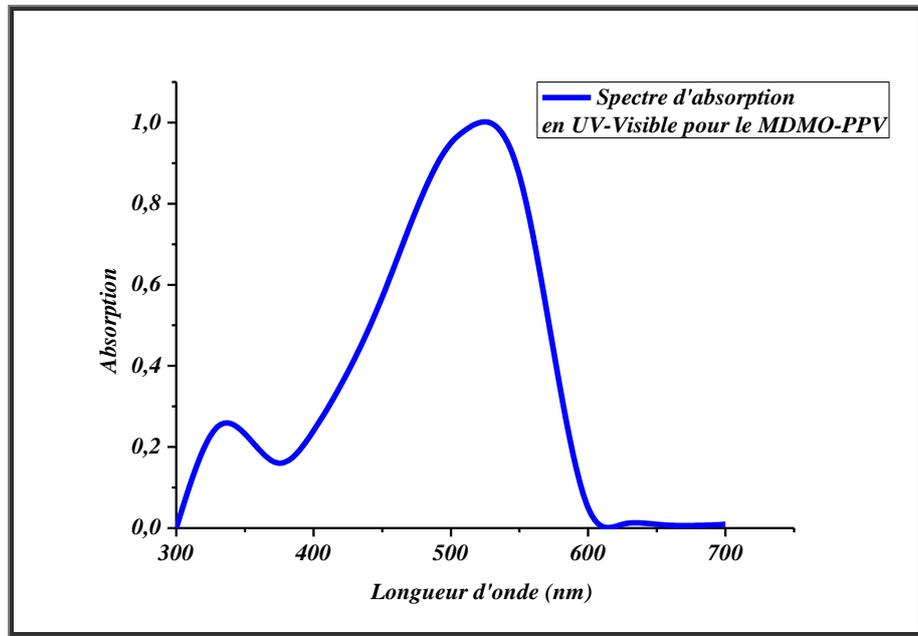


Figure III.15 : Spectres d'absorption UV-visible du MDMO-PPV [27].

Les paramètres de ce système sont $J_{SC} = -7.5E-3 \text{ A/cm}^2$, $V_{CO} = 0,65V$, $FF = 43 \%$. Le rendement obtenu est $\eta = 2.5\%$ ne pas suffisant parce que cette matériaux de gap $E_g = 2.2 \text{ eV}$ Alors absorbent la lumière à des longueurs d'onde inférieures à 650 nm.

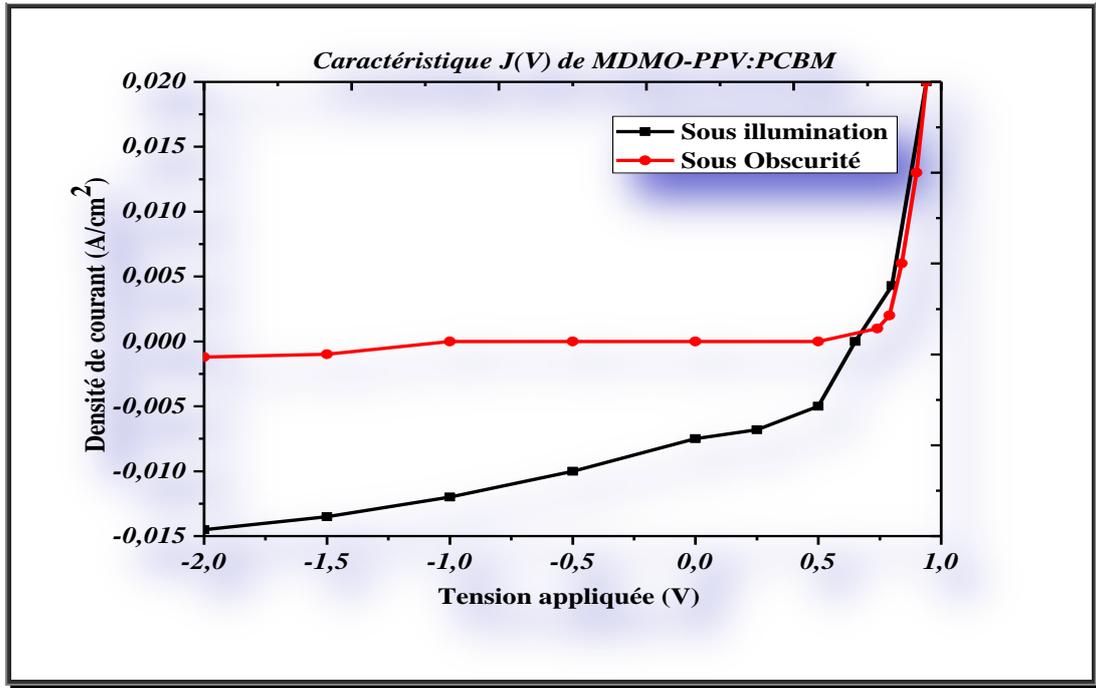


Figure III.16 : Caractéristique de la cellule ITO/ MDMO-PPV: PCBM /Al [27].

III.3.3. Cellule hétérojonction à base de composite P6TT : PCBM

Le P6TT: poly (3, 3''-dihexyl-2, 2':5', 2''-terthiophène) est un dérive de polythiophène (PT) la structure chimique et les spectres d'absorption dans les figures III.17, III.18 respectivement. Il présente une large bande d'absorption centrée à 600 nm comme le MDMO-PPV due à sa structure conjuguée.

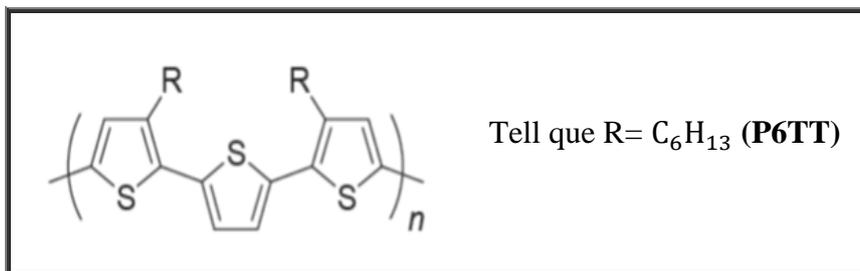


Figure III.37 : Structure chimique de P6TT.

Les mobilités moyennes des poly (3, 3''-dihexyl-2, 2':5', 2''-terthiophène) sont comprises entre $3,8$ et $7,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Elles sont plus faibles d'un facteur 5 ou 10 par rapport à celle du P3HT.

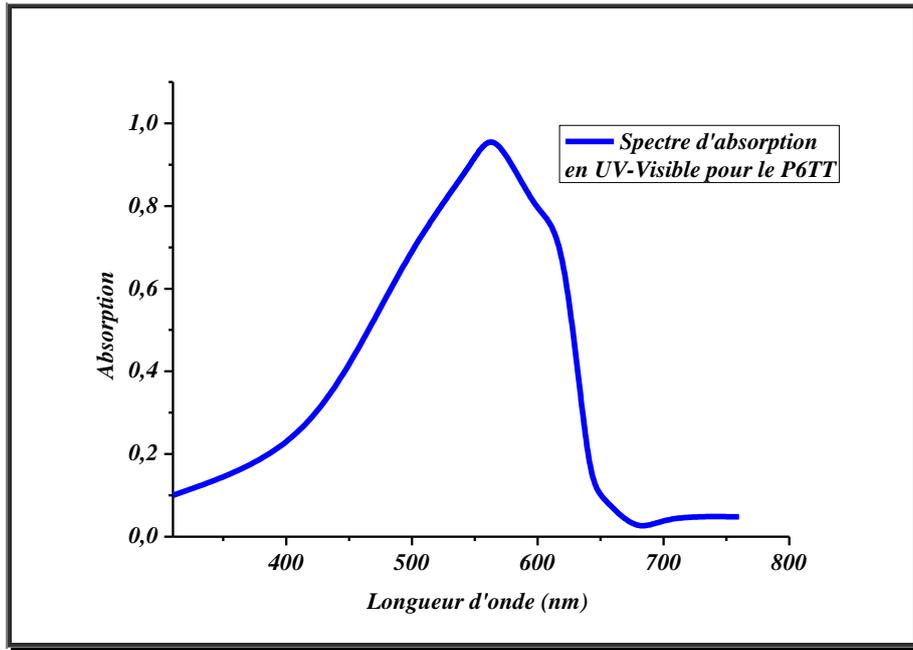


Figure III.18 : Spectre UV-visible du P6TT [28].

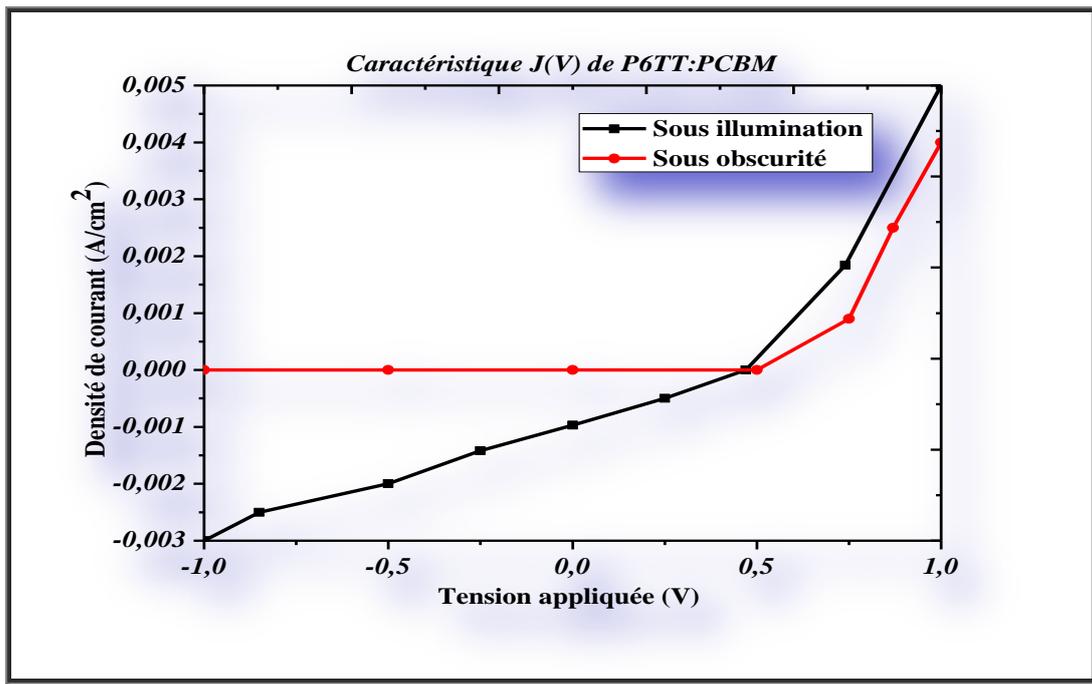


Figure III.19: Caractéristique de la cellule ITO/ PEDOT: PSS /P6TT: PCBM /Al [28].

Le dispositif photovoltaïque de P6TT avec le PCBM extrait la caractéristique dans la figure III.19. Le caractéristiques J(V) sous illumination et sous obscurité : Le courant de court-circuit $J_{SC} = 9.7E-4 \text{ A/cm}^2$, la tension de circuit ouvert $V_{CO} = 0.47 \text{ V}$, le facteur de forme

FF=28 % et le rendement de conversion $\eta = 0.124$ % plus faible et pas suffisant parce que la mobilité des trous de P6TT est plus faible par rapport au P3HT.

III.4. Comparaison entre tous les types de cellules

Nous avons regroupé les caractéristiques des différents systèmes considérés dans le tableau récapitulatif III.2.

Cellules et Caractéristiques	$J_{sc}(A/cm^2)$	$V_{co}(V)$	FF (%)	$\eta_{max}(\%)$	Références
Type à réseau interpénétrée P3HT: PCBM	-11.4E-3	0,56	59	3.8	[23]
Type à réseau interpénétrée MDMO-PPV: PCBM	-7.5E-3	0,65	43	2.5	[27]
Type à réseau interpénétrée P6TT: PCBM	9.7E-4	0.47	28	0.124	[28]
Type de Schottky PCBM	2.239E-4	0.48	29	0.03	[14]
Type de Schottky D5P	1.6E-7	0.105	32	2.7E-4	[15]

Tableau III.2 : Principales caractéristiques des cellules considérées.

D'après le tableau III.2, les rendements 0.03%, 2.7E-4% des cellules Schottky (PCBM), (D5P) respectivement restent faibles. Ces cellules de mêmes propriétés liées aux électrodes.

Pour les cellules hétérojonction à base de PCBM ont des rendements plus importants que les rendements des cellules Schottky, meilleur rendement 3.8 % pour la cellule P3HT : PCBM et un rendement faible a été obtenu 0.124% pour la cellule P6TT : PCBM.

On ne distingue que le PCBM, actuellement considérés comme un accepteur idéal dans les cellules solaires organiques sur le plan des niveaux énergétiques et du transport des charges.

Dans ces structures de réseaux interpénétrés, l'interface D/A est distribuée dans tout le volume de la couche active, ce qui permet d'obtenir une bonne efficacité de séparation des charges à partir d'excitons photogénérés, très peu mobiles dans les matériaux organiques. La dissociation des excitons est améliorée lorsque les sites de photogénération sont distribués en

volume ou hétérojonction. Une telle configuration est obtenue en organisant les matériaux de type donneur et accepteur dans des réseaux interpénétrés qui augmentent la surface de la jonction.

Enfin le tracé des caractéristiques densités de courant-tension $J(V)$ dans le noir et sous éclairage permet d'accéder aux grandeurs caractéristiques des cellules photovoltaïques la densité de courant de court-circuit, la tension de circuit ouvert, le facteur de forme et le rendement de conversion. Ce rendement est d'autant plus important que J_{SC} , V_{OC} et FF sont grands.

III.5. Simulation de la cellule solaire

Les performances d'une cellule solaire dépendent de la couche active. Au cours des deux dernières décennies, deux types de cellules solaires organiques ont été intensivement étudiés : celles qui utilisent une seule couche (monocouche) et celles construites avec un empilement de plusieurs couches organiques (hétérojonction).

Nous proposons dans cette partie, une méthode de simulation basée sur la résolution des équations de courants pour différentes structures et différents matériaux par logiciel Matlab dans le but de comparer les résultats expérimentaux avec les résultats théoriques pour la caractéristique $J(V)$. Nous avons écrits un programme par le logiciel Matlab qui permet de tracer les courbes de la caractéristique $J(V)$, ont considérons le circuit équivalent dans chapitre I (figure I.5), pour cela nous avons utilisés les équations résumé dans le tableau III.3.

	Les équations utilisées	
Densité de courant de la diode	$J_D = J_s \left[\exp\left(\frac{q(V + R_s J)}{AnKT}\right) - 1 \right]$	III.1
Densité de courant traversant R_p	$J_p = \frac{(V + R_s J_{SC})}{R_p}$	III.2
Densité de courant de saturation	$J_s = J_{SC} - \frac{\left(\frac{V_{CO}}{R_p}\right)}{\exp(W * V_{CO}) - 1}$	III.3
Densité de photo-courant	$J_{ph} = J_{SC} + J_s * (\exp(W * (R_s * J_{SC})) - 1) + \frac{R_s * J_{SC}}{R_p}$	III.4
Densité de courant sous lumière	$J = J_{ph} - J_D - J_p$	III.5
Densité de courant sous obscurité	$J_o = -J_D - J_p$	III.6

Tableau III.3 : Formules des équations utilisées dans le programme de simulation.

Les étapes pour tracer les résultats sont résumées dans l'organigramme représenté par la figure III.20 et les courbes obtenues dans la figure III.21.

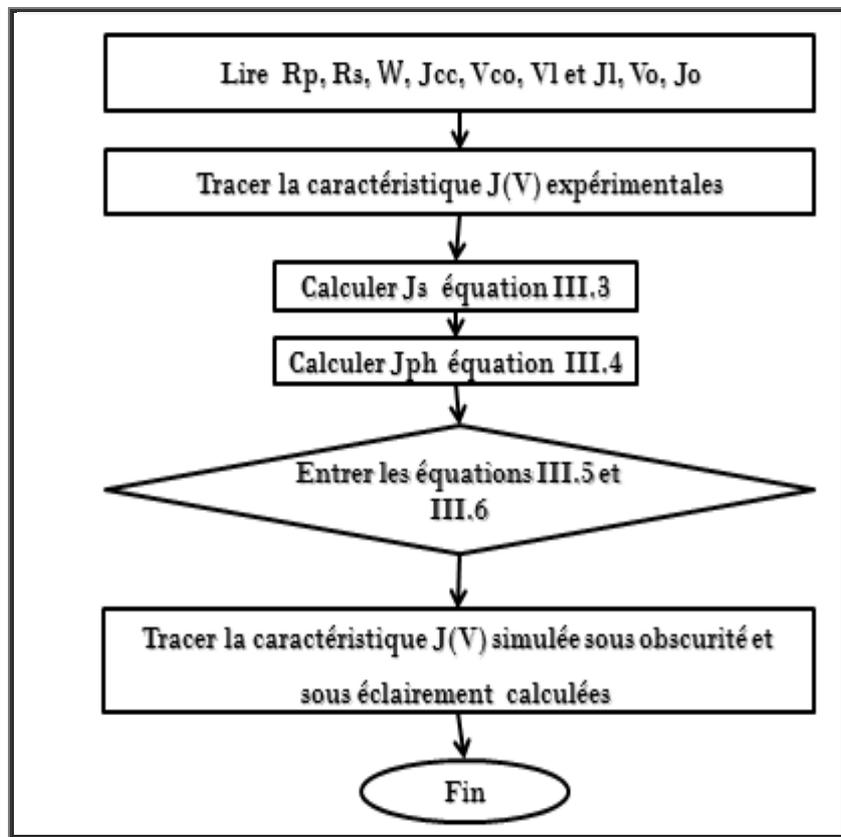


Figure III.20 : Organigramme de simulation des paramètres de la caractéristique J(V)

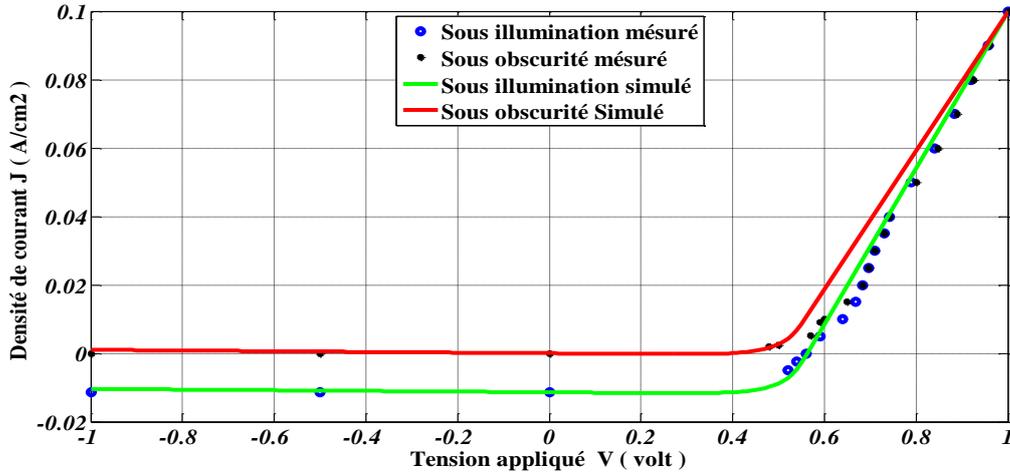
Nous nous intéressons dans un premier temps à une cellule solaire de type monocouche, en utilisant le D5P et le PCBM. Les courbes théoriques de simulation représentées sur la figure III.21(b) montrent que la couche qui contient le matériau PCBM atteint un rendement plus élevé par rapport au matériau D5P malgré que le spectre d'absorption de ce dernier montre une large bande d'absorption entre 400 et 600nm avec deux maxima à 481 et 568nm. Ceci peut s'expliquer par la forte mobilité des porteurs de charges du matériau PCBM par rapport au D5P. Pour ces raisons, nous avons ensuite opté pour une structure de type hétérojonction donneur-accepteur utilisant le PCBM comme accepteur, ce qui a permis d'atteindre des rendements plus importants (figure III.21 (a)).

Une comparaison de nos résultats simulés à partir de données expérimentales rapportées de la littérature [26,27] a permis de confirmer l'allure des courbes. Nous remarquons qu'il y a un excellent accord de la caractéristique surtout pour le cas du P3HT/PCBM. La caractéristique $J(V)$ pour le système P3HT/PCBM donne un rendement autour de 4%.

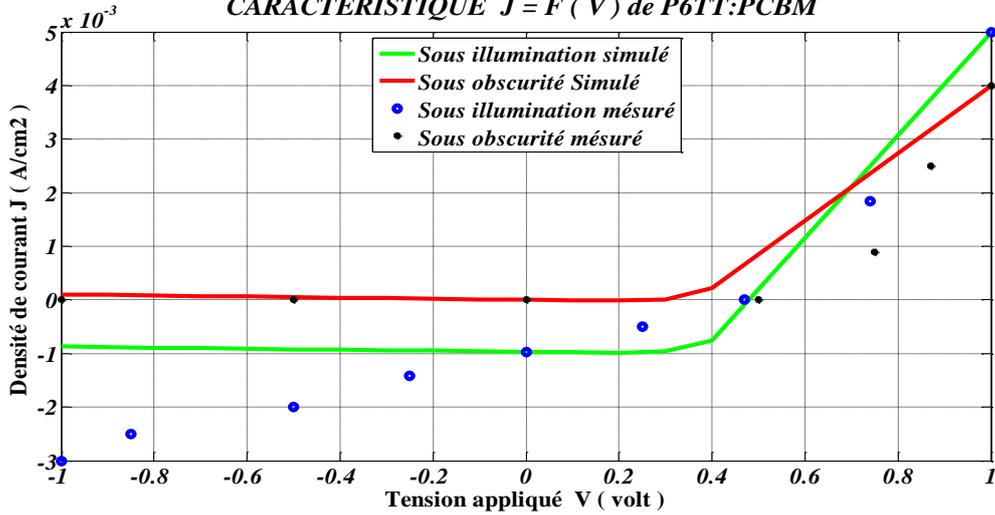
Il a été montré que le dépôt de PEDOT entre la couche active et l'ITO, permet un alignement des niveaux énergétiques de la couche active avec le niveau du vide de PEDOT. Le PEDOT permet donc d'augmenter le travail de sortie côté ITO à 5,2eV. On s'attend alors à une augmentation du rendement, mais les résultats de simulation prédisent des résultats expérimentaux qui montrent un faible rendement pour les systèmes P6TT/PCBM et MDMO-PPV/PCBM. En plus, les courbes théoriques de simulation ne correspondent pas bien aux résultats expérimentaux. Pour cela, d'autres modèles théoriques doivent être considérés pour l'étude de la simulation qui tient compte des différents paramètres de la cellule solaire comme par exemple l'épaisseur de la couche active, la résistance série R_S . D'autre part, l'augmentation de R_S entraîne une diminution de la pente de la courbe et par conséquent une densité de courant de court-circuit J_{SC} qui diminue à son tour. L'étude de la cellule tandem organique peut être envisagée également, ce type de cellule répond à la demande de l'industrie atteignant à l'heure actuelle un rendement autour de 10%.

(a) Cellules hétérojonction en volume

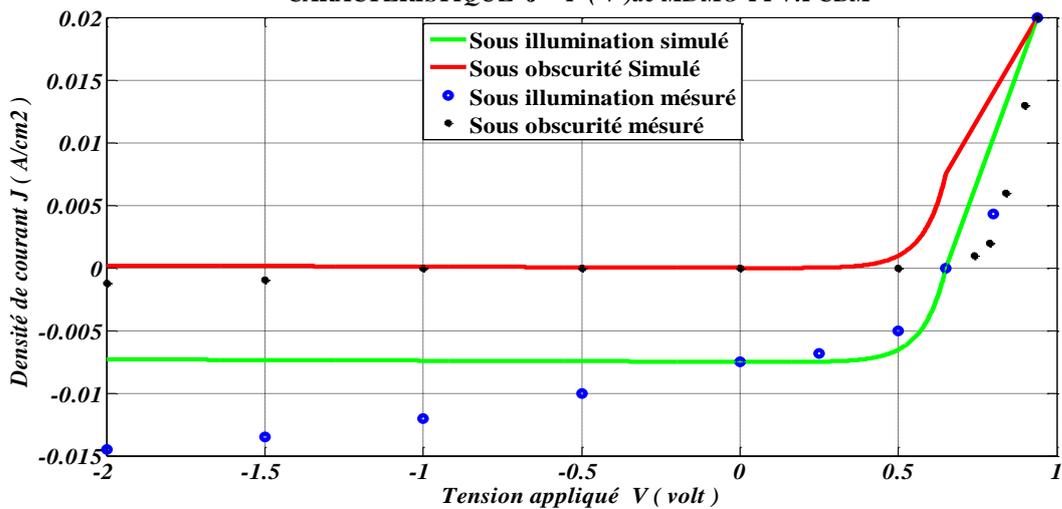
CARACTERISTIQUE $J = F(V)$ de P3HT:PCBM



CARACTERISTIQUE $J = F(V)$ de P6TT:PCBM



CARACTERISTIQUE $J = F(V)$ de MDMO-PPV:PCBM



(b) Cellules monocouches

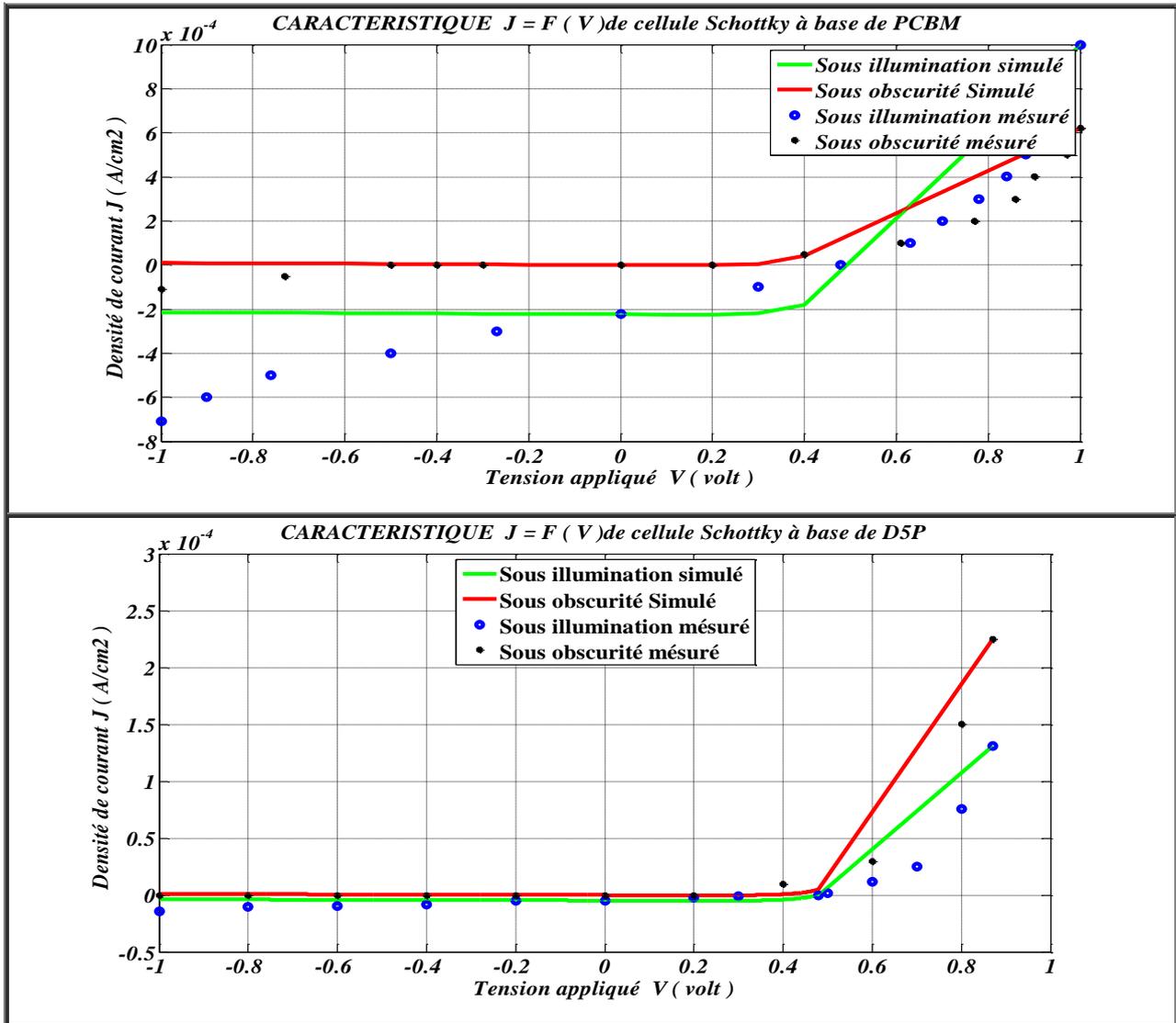


Figure III.21 : Les caractéristiques $J(V)$ pour la (a) structure hétérojonction (b) structure monocouche. Les points représentent les résultats expérimentaux obtenus par la littérature [27,28] et les courbes continues représentent les résultats théoriques obtenus par simulation.

III.6. Conclusion

Dans ce chapitre Nous avons parvenu à de quelques exemples d'application de composites à base de polymères conjugués avec de monocouche active et de couche active hétérogène.

Les rendements obtenus par des cellules à base de l'accepteur PCBM et de l'accepteur D5P sont des rendements plus faibles. Dans le cas des diodes de type Schottky, où un seul matériau sert de transporteur. Pour améliorer le rendement nous avons passée à l'hétérogénéité des matériaux donneurs et accepteurs. Les cellules dont la partie active est faite de réseaux interpénétrés à base de MDMO-PPV, de P3HT, de P6TT et de PCBM comme accepteur ont atteint la limite de leur optimisation et ne peuvent pas donner des rendements de photo-conversion supérieurs que les cellules dont la partie active monocouche.

La configuration du réseau interpénétré (HJV) permet une meilleure efficacité de la dissociation des excitons par apport à la configuration du Schottky en raison de l'accroissement des interfaces D/A.

En conséquence, les cellules photovoltaïques organiques les plus prometteuses sont conçues sur l'association des fullerènes et des polymères donneurs d'électrons dans des réseaux interpénétrés.

Références bibliographiques de chapitre III

- [1] : M.C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf , A.J. Heeger , C.J. Brabec, Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells - towards 10 % energy-conversion efficiency, *Adv. Mater.* 18, 789-794. 2006.
- [2]: G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger. Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science*, 270:1789_91, 1995.
- [3]: Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F. & Smalley, R. E. C60: Buckminsterfullerene. *Nature* 318, 162-163. 1985.
- [4]: Thompson, B. C. & Fréchet, J. M. J. Polymer-fullerene composite solar cells. *Angewandte Chemie - International Edition* 47, 58-77. 2008.
- [5]: Allemand, P. M. et al. Two different fullerenes have the same cyclic voltammetry. *Journal of the American Chemical Society* 113, 1050-1051, doi:10.1021/ja 00003a 053. 1991.
- [6]: Brabec, C. J. et al. Tracing photoinduced electron transfer process in conjugated polymer/fullerene bulk heterojunctions in real time. *Chemical Physics Letters* 340, 232-236 2001.
- [7]: Gunes, S., Neugebauer, H. & Sariciftci, N. S. Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. *Chem. Rev.* 107, 1324-1338. 2007.
- [8]: Singh, T. B. et al. High-mobility n-channel organic field-effect transistors based on epitaxially grown C60 films. *Organic Electronics* 6, 105-110. 2005.
- [9]: Kratschmer, W., Lamb, L. D., Fostiropoulos, K. & Huffman, D. R. *Nature* 347-354. 1990.
- [10]: J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. LePeq, F. Wudl, *J. Org. Chem.*, 60, 532. 1995.
- [11] : Hassina DERBAL Cellules solaires photovoltaïques plastiques nanostructurées. Thèse Doctorat à Université d'Angers, N° 929, le 3 juillet 2009.
- [12]: S. Sensfuss, M. Al-Ibrahim. *Optoelectronic Properties of Conjugated Polymer/Fullerene Binary Pairs with Variety of LUMO Level Differences*, Edited by Sam-Shajing Sun et Niyazi Serdar Sariciftci, CRC Press, page 529. 2004.
- [13]: S. Sensfuss, M. Al-Ibrahim, A. Konkin, G. Nazmutdinova, U. Zhokhavets, D.A.M. Gobsch, Egbe, H.-K. Klemm, E. Roth. Characterization of potential donor acceptor pairs for polymer solar cells by esr, optical, and electrochemical investigations. *Proceedings of the SPIE*, 129:5215, 2004.
- [14] : Salima ALEM-BOUDJEMLINE Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques plastiques, Thèse de doctorat à Université d'Angers, 30 novembre 2004.

- [15] : R. D.Bettignie, Cellules photovoltaïques organiques dérivées de nouveaux systèmes conjugués, Université d'Anger, N° 573, 2003.
- [16]: L. B. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds; Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: past, present, and future. Adv. Mater, 12 481-494. 2000.
- [17]: G. Gustafsson, O. Inganäs, M. Sundberg et C. Svensson, Synthetic Metals, 41, 499.1991
- [18]: F.J. Esselink et G. Hadziioannou, Synthetic Metals, 75, 209. 1995.
- [19]:T.A. Chen, X. Wu, R.D. Rieke, J. Am. Chem. Soc., 117, 233-244. 1995.
- [20]: Siringhaus, H.; Tessler, N.; Friend, R. H. Science, 280, 1741-1744. 1998.
- [21]: Siringhaus, H.; Tessler, N.; Friend, R. H. Synth. Met, 102, 857-860. 1999.
- [22] : Soci, C.; Hwang, I. W.; Moses, D.; Zhu, Z.; Waller, D.; Gaudiana, R.; Brabec, C. J; Heeger, A. J. Adv. Funct. Mater 17, 632-636. 2007.
- [23] : Véronique GERNIGON. Utilisation de copolymères à blocs dans les cellules solaires organiques : morphologie, transport de charges et conversion photovoltaïque, Thèse Docteur de l'université de Strasbourg, 4 janvier 2012.
- [24]: Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F. Science, 258, 1474-1476. 1992
- [25]: Brabec, C. J.; Zerza, G.; Cerullo, G.; De Silvestri, S.; Luzzati, S.; Hummelen, J. C.; Sariciftci, S. Chem. Phys. Lett, 340, 232-236. 2001
- [26]: Sylvain CHAMBON, Etude du vieillissement de cellules solaires photovoltaïques plastiques. Thèse docteur à l'université BLAISE PASCAL. 13 Décembre 2006.
- [27] : Abdelhak MAOUCHA. Etude et Identification paramétrique d'une cellule photovoltaïque organique, Thèse Magistrale Université de Batna, 2011.
- [28] : Quentin BRICAUD. Nouveaux polymères π -conjugués pour la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire, Thèse de Doctorat, Université d'Angers. 22 octobre 2008.

Conclusion général

Les cellules photovoltaïques à base de polymères offrent des perspectives intéressantes et de nombreux avantages pratiques. Leur coût de revient est plus faible par rapport aux cellules photovoltaïques à base de Silicium. Leur nature flexible les rend même aptes à s'intégrer à des matériaux souples. Mais leur rendement reste toujours inférieurs par rapport aux cellules à base de Silicium ne dépasse pas les 10%. Afin d'améliorer les performances de ces cellules, de nombreuses stratégies, tels que l'amélioration de la mobilité des porteurs de charges, la réduction de l'énergie du gap des polymères, pour couvrir au mieux le spectre d'irradiation solaire (sur un domaine plus important) et collecter davantage les photons émis, il convient de développer des polymères à faibles gap. Cette solution constitue d'ailleurs un des nouveaux axes de recherche sur les matériaux organiques. Des rendements assez élevés ont déjà été obtenus pour des cellules de type réseaux interpénétrés à base de PCBM et de copolymère polythiophène-benzothiadiazole.

Un autre problème complexe, le matériau donneur doit remplir certaines conditions, notamment concernant la position absolue de ses bandes de valence (HOMO) et de conduction (LUMO) (mais aussi de son coefficient d'absorption, ou bien encore de la mobilité des charges). On se doit donc de considérer les niveaux énergétiques du donneur mais aussi de l'accepteur si on envisage de les utiliser comme matériaux actifs dans des cellules photovoltaïques. En effet, pour avoir un rendement de conversion important, il faut entre autres, une tension de circuit-ouvert V_{CO} élevée. Or celle-ci dépend de la différence de niveaux entre la HOMO du matériau donneur et la LUMO du matériau accepteur, ainsi plus cette différence est grande, plus la V_{CO} est importante.

Pour éviter le problème lié aux propriétés intrinsèques des polymères eux-mêmes, il faut développer de nouveaux matériaux. Un des aspects à prendre en compte pour obtenir des rendements de conversion plus élevés est la capacité du matériau à absorber un maximum d'énergie solaire.

Aussi le choix et l'utilisation de nouvelles structures électroniques et l'utilisation de matériaux moins chers parmi les matériaux TCO (transparent conductive oxide), tels que le SnO₂, le TiO₂ et le ZnO en place de l'ITO, le dépôt des couches antireflets et des couches inter-faciales de protection constituent un moyen de contribuer à l'amélioration du rendement de conversion.

Dans l'étude chapitre III nous avons considérés les cellules monocouche de type Schottky, leurs limitations nous ont conduit à opter pour les cellules de type hétérojonction donneur-accepteur. Ce type de cellule largement développée dans la littérature nous a permis de retrouver certain nombre de résultats déjà connus, de démontrer l'effet du polymère donneur sur la morphologie finale de la couche active et l'influence de différents systèmes sur la caractéristique de la cellule. Concernant les cellules monocouche à base de dérivé de fullerène PCBM délivrent des rendements de conversion supérieurs à ceux obtenus pour les dispositifs à base de dérivés de pérylène D5P, notamment, leurs caractéristiques J_{sc} et V_{oc} .

Nous avons vu également que si la structure des réseaux interpénétrés est à base P3HT:PCBM nous obtenons un rendement autour de 3,8 %, supérieur pour les réseaux interpénétré à base de MDMO-PPV: PCBM, P6TT: PCBM respectivement. Ceci est dû à l'utilisation PEDOT:PSS dans le dispositif P3HT:PCBM, la régio-régularité de P3HT qui permet d'augmenter la mobilité des charges et le largeur de bande d'absorption de ces matériaux.

Ces études nous ont montré que plusieurs paramètres contribuent à l'efficacité des cellules solaires. La morphologie est un paramètre très important, dans le but d'accroître l'absorption il faut optimiser l'épaisseur de la couche active et également abordé la modélisation et la réalisation de structures à base de nanoparticules. Les propriétés physico-chimiques des matériaux: solubilité, mobilité, diffusion excitonique, niveaux énergétiques et l'absorption optique jouent un rôle important pour augmenter le rendement. L'architecture des cellules, les contacts avec les électrodes et la nature des électrodes devrait être amélioré.

Enfin, les différents enseignements tirés de cette étude montrent clairement que des progrès décisifs dans la conversion photovoltaïque organique devraient pouvoir être accomplis grâce à une démarche concertée associant la chimie, l'étude des matériaux et la technologie des composants.

Résumé

L'objectif de ce travail de recherche concerne l'étude des cellules photovoltaïques organiques en général et à base de polymères conjugués en particulier. Ce type de cellules est envisagé pour le développement des énergies renouvelables et connaît actuellement une évolution rapide tendant vers des rendements importants. Après avoir étudié les différents paramètres intervenant dans les propriétés des cellules photovoltaïques organiques, une discussion de la caractéristique $J(V)$ pour différents types de cellules solaires à base de polymères a permis de faire une comparaison et une identification des possibilités d'amélioration du rendement. Un intérêt particulier a été accordé au spectre d'absorption de la couche active dans le même but d'améliorer les performances des cellules photovoltaïques organiques.

Mots clés : cellules photovoltaïques organiques, caractéristique $J(V)$, polymères conjugués, absorption, structure hétérojonction.

Abstract

The goal presented in this research relates to the study of organic photovoltaic cells in general and those based on polymer conjugates in particular. Such cells are involved in the development of renewable energies, and show currently a rapid growth towards the enhancement of the efficiency. First, we study the parameters influencing the organic photovoltaic cells, and present the characteristic $J(V)$ of different systems based on polymer conjugates then a comparison and an interpretation are made to identify the conditions of enhancing the efficiency. A particular emphasis is put on the absorption spectra since the whole process is dependant upon the absorbed solar radiation and its conversion into electrical power.

Keywords: organic photovoltaic cells, characteristic $J(V)$, conjugated polymers, absorption, heterojunction structure.

المخلص

الهدف من هذا البحث هو دراسة الخلايا الكهروضوئية العضوية بشكل عام وعلى وجه الخصوص على أساس البوليمرات مترافق. ويعتبر هذا النوع من الخلايا لتطوير الطاقة المتجددة ويخضع حاليا تميل التغيير السريع نحو عوائد عالية. بعد دراسة المعلمات المختلفة المشاركة في خصائص الخلايا الكهروضوئية العضوية، وتقديم الخصائص $J(V)$ لأنواع مختلفة من الخلايا الشمسية على أساس البوليمرات من الممكن المقارنة وتحديد الفرص المتاحة لتحسين عوائدها. و أولي اهتمام خاص لامتناس الطيف من الطبقة النشطة في نفس الغرض إلى تحسين أداء الخلايا الكهروضوئية العضوية.

كلمات مفتاحية : الخلايا الكهروضوئية العضوية، الخصائص $J(V)$ ، والبوليمرات مترافق، امتناس وبناء مختلف.

