



*Faculté des sciences*  
*Département de physique*

*Mémoire de master en physique*  
*Spécialité : Physique énergétique et matériaux*

**Modélisation des paramètres électriques d'une  
cellule solaire sensibilisée par colorant**

*Présenté par :*

*Mr Belarbi Moussaab*

*Soutenu le 29 juin 2013 devant la commission de jury*

*Encadré par :*

*Mr A. Benyoucef*

*MCB Université de Tlemcen*

*Mr R. Benmouna*

*Président*

*MCA Université de Tlemcen*

*Mr T. Beghdadli*

*Examineur*

*MCB Université de Tlemcen*

*Mr S. Amara*

*Examineur*

*MCA Université de Tlemcen*

# Remerciements

*Au nom de DIEU le Clément et le Miséricordieux Louange à ALLAH le Tout-puissant*

*En tout premier lieu, je remercie le bon DIEU, tout puissant, de m'avoir donné la force pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.*

***A mon encadreur,***

*Mr A. Benyoucef maître de conférence à l'université de Tlemcen, pour sa disponibilité, pour la confiance qu'il m'a accordé ainsi que pour ses précieux conseils qui m'ont permis de mener à bien ce travail.*

***Au Président du Jury,***

*Mr R. Benmouna maître de conférence à l'université de Tlemcen, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury. Hommage respectueux.*

***A Monsieur T. Beghdadli,***

*Maître de conférence à l'université de Tlemcen, pour avoir accepté d'être membre du jury de ce mémoire. Vifs remerciements.*

***A Monsieur S. Amara,***

*Maître de conférence à l'université de Tlemcen, pour m'avoir fait l'honneur de siéger dans le jury. Sincères remerciements.*

***A Monsieur le Professeur T. Benouaz,***

*Professeur à l'université de Tlemcen, pour son aide, orientations précieuses que je n'oublierais jamais. Sincères remerciements.*

*Afin de n'oublier personne, nos remerciements s'adressent également à tous ceux qui nous ont aidé à la réalisation de ce modeste mémoire.*

# Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail à :*

## *A mon très cher père*

*Parce que j'ai la chance d'avoir un papa exceptionnel. Je ne peux pas expliquer tout ici, ce serait trop long, mais je voudrais juste vous faire savoir combien cet homme est "grand".*

*Il a été là pour moi dans mes moments de moins, dans mes périodes de noirs, il a été mes jambes lorsque j'allais si mal. Entre lui et moi, il y aura toujours plus que ce lien de sang, je lui dois tellement.*

*C'est une personne très belle de l'intérieur comme de l'extérieur.*

*Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour lui.*

*Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être.*

*Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consenti pour mon éducation et ma formation.*

## *A ma très chère mère*

*Affable, honorable, aimable :*

*Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager.*

*Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études.*

*Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessé de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte.*

*Tu as fait plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leur vie et leurs études.*

*Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour.*

## *À ma très chère sœur*

*Ma très chère petite sœur présente dans tous mes moments d'examens par son soutien moral et ses belles surprises sucrées.*

*Je te souhaite un avenir plein de joie, de bonheur, de réussite et de sérénité.*

*Je t'exprime à travers ce travail mes sentiments de fraternité et d'amour.*

*Puisse Dieu, le tout puissant, préserve et accorde à ma petite famille santé, longue vie et bonheur.*

## *À mon encadreur Mr A. Benyoucef*

*Pour les nombreux sacrifices qu'il a consenti à l'aboutissement du présent travail qu'il a suivi patiemment, avec doigté et surtout avec le professionnalisme et également pour tous les partages scientifiques, je lui rends le témoignage de toute ma reconnaissance.*

## *À tous les membres de ma famille, petits et grands*

*Veillez trouver dans ce modeste travail l'expression de mon affection.*

## *À tous mes amis de la promo*

*S.Khalid, Fares, Ryad, Ibtissem, KadaBelafar, Hichem, Moustafa, Amine, Yasmine, Salah, Merwan, Sarrah, Fatima, Boujrad, Ounadjla, Belabaci*

## *À tout le personnel de l'URMER*

## *À mes chers amis*

*Mohamed, Ibrahim, Achraf, Khaled, K. Mohamed, Reda*

*À cœur vaillant rien n'est impossible  
À conscience tranquille tout est accessible*

*Moussaab*

# Sommaire

<b>Liste des figures .....</b>	<b>01</b>
<b>Liste des tableaux .....</b>	<b>03</b>
<b>Glossaire .....</b>	<b>04</b>
<b>Introduction générale.....</b>	<b>09</b>
<b>Chapitre I :</b>	
<b>Cellules solaires sensibilisées par colorant.....</b>	<b>14</b>
I-1 Introduction .....	15
I-2 Conversion photovoltaïque .....	15
I-2-1 Etat de l'art.....	15
I-2-2 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire.....	16
I-2-3 Types de cellules photovoltaïques .....	18
I-2-3-1 Les cellules photovoltaïques inorganiques .....	18
I-2-3-2 Les cellules photovoltaïques organiques .....	20
I-2-3-3 Les cellules hybrides sensibilisées par colorant .....	22
I-2-4 Caractéristiques électriques d'une cellule solaire .....	23
I-2-4-1 Caractéristiques $I-V$ et schémas équivalents.....	23
I-2-4-2 Paramètres des cellules photovoltaïques .....	25
I-2-4-2-1 Courant de court-circuit $I_{cc}$ .....	25
I-2-4-2-2 Tension à circuit-ouvert $V_{co}$ .....	25
I-2-4-2-3 Facteur de forme $FF$ .....	25
I-2-4-2-4 Le rendement $\eta$ .....	26
I-2-4-2-5 Le rendement quantique externe .....	26
I-3 Cellules solaires sensibilisées par colorant (CSSC) .....	26

I-3-1 Etat de l'art .....	26
I-3-2 Principe de fonctionnement d'une CSSC .....	27
I-3-3 Matériaux utilisés dans la CSSC .....	29
I-3-4 Etude théorique de la CSSC .....	31
I-3-4-1 Absorption de la lumière .....	31
I-3-4-2 Séparation de charges.....	32
I-3-4-3 Transport de charges .....	33
I-3-4-3-1 Transport des électrons.....	33
I-3-4-3-2 Transport ionique dans l'électrolyte redox...	34
I-3-4-4 Recombinaison .....	35
I-3-5 Problèmes technologiques dans l'élaboration des CSSC.....	35
I-3-5-1 Procédés de dépôt de revêtements de TiO <sub>2</sub> .....	35
I-3-5-2 Nature de l'électrolyte .....	40
I-3-6 Optimisation des cellules solaires sensibilisées par colorant ..	41
I-3-6-1 L'électrode nanostructurée TiO <sub>2</sub> .....	41
I-3-6-2 Colorant sensibilisant .....	42
I-3-6-3 Electrolyte.....	43
I-4 Conclusion .....	45

**Chapitre II :**  
**Etude du circuit équivalent d'une cellule solaire sensibilisée par colorant.....46**

II-1 Introduction .....	47
II-2 Modèles électriques des cellules solaires .....	47
II-2-1 Modèle à une diode .....	48
II-2-2 Modèle à deux diodes .....	50
II-3 Circuit équivalent d'une cellule solaire sensibilisée par colorant ...	51
II-3-1 Schéma équivalent .....	51

II-3-2 Outils utilisés .....	51
II-3-2-1 Paramètres utilisés .....	51
II-3-2-2 Scilab .....	52
II-3-2-3 Programme de simulation .....	53
II-3-3 Résultats et discussions .....	53
II-3-4 Influence des paramètres sur la caractéristique $I-V$ .....	58
II-3-4-1 Influence de la température .....	58
II-3-4-2 Influence de la résistance parallèle .....	59
II-3-4-3 Influence de la résistance série .....	60
II-4 Conclusion .....	61

### **Chapitre III :**

## **Modélisation électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant.....62**

III-1 Introduction .....	63
III-2 Rappel sur la physique des semi-conducteurs .....	64
III-2-1 Semi-conducteur intrinsèque et extrinsèque .....	64
III-2-2 Semi-conducteur à l'équilibre .....	66
III-2-2-1 Distribution de Fermi-Dirac .....	66
III-2-2-2 Concentrations à l'équilibre loi de masse.....	66
III-2-2-3 Mobilité des porteurs libres .....	67
III-2-2-4 Conduction et conductivité .....	69
III-2-2-5 Diffusion et courant de déplacement.....	70
III-2-2-6 L'équation de Poisson .....	71
III-3 Principaux paramètres de modélisation d'une CSSC .....	72
III-4 Principe de la modélisation .....	74
III-4-1 Hypothèses de bases .....	74
III-4-2 Description du modèle .....	75

III-4-3 Equations en volume .....	77
III-4-3-1 Equation de continuité .....	77
III-4-3-2 Equation de transport .....	78
III-4-3-3 Equation de Poisson .....	78
III-4-4 Conditions aux limites .....	79
III-4-4-1 Densité de courant des particules .....	79
III-4-4-2 Champ électrique .....	80
III-4-4-3 Densité des particules .....	80
III-4-5 Modèle Spaghetti .....	81
III-4-6 Extension du modèle .....	83
III-5 Conclusion .....	84

**Chapitre IV :**  
**Modèle électrique d'une cellule solaire sensibilisée**  
**par colorant.....85**

IV-1 Introduction .....	86
IV-2 Modèle de la cellule solaire sensibilisée par colorant .....	86
IV-2-1 Equations de continuité .....	87
IV-2-2 Equations de transport .....	89
IV-2-3 Equation de Poisson .....	89
IV-2-4 Conditions aux limites .....	90
IV-2-4-1 Conditions aux limites intégrales .....	90
IV-2-4-2 Contact métal-semi-conducteur .....	90
IV-2-4-3 Contact électrolyte-métal .....	91
IV-2-4-4 Conditions aux limites pour la tension .....	92
IV-2-4-5 Circuit équivalent .....	93

IV-2-5 Outils utilisés .....	94
IV-2-5-1 Paramètres utilisés .....	94
IV-2-5-2 Stratégie de résolution numérique .....	95
IV-2-6 Résultats et discussions.....	95
IV-3 Conclusion .....	99
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>100</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>102</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>106</b>

# Liste des figures

Figure I.1 : Principe de fonctionnement d'une cellule PV.

Figure I.2 : Structure d'une cellule de type Schottky.

Figure I.3 : Structure d'une cellule de type bicouche.

Figure I.4 : Structure d'une cellule de type DSSC.

Figure 1.5 : Caractéristiques courant/tension d'une cellule PV a) obscurité b) sous éclairement.

Figure I.6 : Schéma équivalent d'une cellule solaire inorganique.

Figure I.7 : Schéma équivalent d'une cellule solaire organique.

Figure I.8 : Schéma du principe de fonctionnement d'une CSSC.

Figure I.9 : Structure de quelques sensibilisants (de gauche à droite) : ruthénium  $\text{RuL}_3$ ,  $\text{RuL}_2(\text{NCS})_2$  (colorant N3),  $\text{RuL}(\text{NCS})_3$  (la teinture noire).

Figure I.10 : Transfert de charge entre le colorant et le réseau  $\text{TiO}_2$  :

1) MLCT excitation, 2) injection électronique, 3) recombinaison des charges.

Figure I.11 : Structures cristallographiques des formes de dioxyde de titane.

Figure I.12 : (a) nanobatonnets de  $\text{TiO}_2$  ; (b) nanofils de  $\text{TiO}_2$  ; (c) nanotubes de  $\text{TiO}_2$  par microscopie à transmission.

Figure II.1 : Schéma équivalent d'une cellule PV. Modèle à une diode.

Figure II.2 : Schéma équivalent d'une cellule PV. Modèle à deux diodes.

Figure II.3 : Schéma équivalent d'une cellule sensibilisée par colorant.

Figure II.4 : Courbe  $I-V$  réalisée par l'expérience de Masaki et Tatsuo.

Figure II.5 : Caractéristique  $I-V$  pour le groupe 1.

Figure II.6 : Caractéristique  $I-V$  pour le groupe 2 par rapport au groupe 1.

Figure II.7 : Caractéristique  $I-V$  pour le groupe 3 par rapport au groupe 1.

Figure II.8 : Caractéristique  $I-V$  pour le groupe 4 par rapport au groupe 1.

Figure II.9 : Caractéristique  $I-V$  pour le groupe 5 par rapport au groupe 1.

Figure II.10 : Caractéristique  $I-V$  pour le groupe 6 par rapport au groupe 1.

Figure II.11 : Caractéristique  $I-V$  pour le groupe 7 par rapport au groupe 1.

Figure II.12 : Influence de la température sur la caractéristique  $I-V$ .

Figure II.13 : Influence de la résistance parallèle sur la caractéristique  $I-V$ .

Figure II.14 : Influence de la résistance série sur la caractéristique  $I-V$ .

Figure III.1 : Silicium dopé au phosphore. a.  $T = 0$  K, b.  $T \neq 0$  K.

Figure III.2 : Silicium dopé au bore. a.  $T = 0$  K, b.  $T \neq 0$  K.

Figure III.3 : Le gradient de concentration en électrons engendre une diffusion.  
de ces électrons vers la zone la moins concentrée.

Figure III.4 : Schéma d'une CSSC.

Figure III.5 : Principe d'une CSSC.

Figure III.6 : Modélisation d'une CSSC.

Figure III.7 : Circulation du courant électrique dans une CSSC.

Figure IV.1 : Circuit équivalent utilisé pour modéliser une CSSC.

Figure IV.2 : Champ électrique en fonction de la position  $x$ .

Figure IV.3 : Densité de courant en fonction de la position  $x$ .

Figure IV.4 : Caractéristique  $I-V$  à partir de la modélisation d'une CSSC.

Figure IV.5 : Caractéristique  $I-V$  pour différentes valeurs de  $k_e$  [ $s^{-1}$ ].

Figure B.1 : Méthode de Newton-Raphson pour estimer le racine de  $f(x)$ .

# Liste des tableaux

Tableau I.1 : Définition et caractéristiques du substrat.

Tableau I.2 : Définition et caractéristiques des électrodes nanostructurées.

Tableau I.3 : Définition et caractéristiques des colorants sensibilisants.

Tableau I.4 : Définition et caractéristiques de l'électrolyte.

Tableau I.5 : Définition et caractéristiques de la contre-électrode.

Tableau II.1 : Différents paramètres de simulation calculés par Masaki, Tatsuo.

Tableau IV.1 : Paramètres utilisés pour la simulation.

# Glossaire

## Abréviations :

CSSC → Cellule Solaire Sensibilisée par Colorant

DSSC → Dye-Sensitized Solar Cell

P.V → Photovoltaïque

*EQE* → External Quantum Efficiency

TCO → Transparent Conducting Oxide

CVD → Dépôt chimique en phase vapeur

*I-V* → Courant-tension

MPP → Point de Puissance Maximal

BC → Bande de conduction

BV → Bande de valence

ZCE → Zone de Charge d'espace

*F* → Colorant

*El* → Electrolyte

*Me* → Couche métallique

*SC* → Semi-Conducteur

*SC / F / El* → Semi-conducteur/Colorant/Electrolyte

d.d.p → Différence de potentiel

*Red* → Réduite

*Ox* → Oxydé

Exp → Expérience

$Kat^+$  → Cation

Cst → Constante

CO → Circuit ouvert

CC → Court-circuit

### **Liste des symboles**

$I_s$  → Le courant de saturation (A)

$q$  → Charge de l'électron =  $1,602 \cdot 10^{-19}$  (C)

$K$  → Constante de Boltzmann =  $1,38 \cdot 10^{-23}$  (J/K)

$A, n$  → Facteur d'idéalité de la diode

$\mu_{Ics}$  → Coefficient de température du photo-courant

$T$  → Température (K)

$I_{ph}$  → Photo courant (A)

$R_{sh}$  → Résistance shunt (parallèle) (Ohm)

$R_s$  → Résistance série (Ohm)

$I_{cc}$  → Courant de court-circuit (A)

$V_{co}$  → Tension à circuit-ouvert (V)

$FF$  → Facteur de forme (%)

$\eta$  → Rendement de conversion (%)

$E_g$  → Energie de gap (eV)

$\phi$  → Irradiance (W/m<sup>2</sup>)

$\phi_{ref}$  → Irradiance de référence (W/m<sup>2</sup>)

$T_{ref}$  → Température de référence (K)

$I_{s_2}$	→ Courant de saturation de la deuxième diode	(A)
$I_d$	→ Courant diode	(A)
$P_{max}$	→ Puissance maximal	(W)
$I_{ext}$	→ Courant externe	(A)
$L$	→ Epaisseur de la cellule	( $\mu m$ )
$n(E)$	→ Distribution en énergie dans la bande de conduction	
$N_C$	→ Densité équivalente d'états dans la bande de conduction	( $cm^{-3}$ )
$\rho(E)$	→ Densité énergétique des trous dans la bande de valence.	
$N_v$	→ Densité équivalente d'états dans la bande de valence	( $cm^{-3}$ )
$k$	→ Constante de vitesse	( $s^{-1}$ )
$D_\xi$	→ Diffusivité effective	( $m^2/s$ )
$\mu_\xi$	→ Mobilité effective	( $m^2/Vs$ )
$\lambda$	→ Longueur d'onde	(nm)
$\Phi(\lambda)$	→ Densité incidente spectrale (AM 1,5)	( $W/m^2$ )
$x$	→ Position dans le milieu effectif de la couche $SC / F / EI$	( $\mu m$ )
$n_{e^-}$	→ Densité des électrons	( $cm^{-3}$ )
$n_{e^-}^{eq}$	→ Densité des électrons à l'équilibre	( $cm^{-3}$ )
$\tau_{e^-}$	→ Durée de vie moyenne effective des électrons injectés.	(m.s)
$R_{e^-}(x)$	→ Recombinaisons des électrons	( $m^{-3} s^{-1}$ )
$G_{e^-}(x)$	→ Génération des électrons	( $m^{-3} s^{-1}$ )
$j$	→ Densité de courant	( $A/m^2$ )
$e_0$	→ Charge élémentaire	(As)

$\varepsilon$	→ Constante diélectrique	
$\varepsilon_0$	→ Permittivité	(As/Vm)
$E$	→ Champ électrique	(V/m)
$n_{\xi}(x)$	→ Densité des particules	(m <sup>-3</sup> )
$V_{int}$	→ La d.d.p interne	(V)
$R_{ext}$	→ Résistance externe	(Ohm)
$V_{ext}$	→ Tension externe	(V)
$\Delta\eta$	→ Différence d'énergie entre le niveau de Fermi et le potentiel redox	(J)
$\alpha(\lambda)$	→ Coefficient absorption spectrale	(cm <sup>-1</sup> )
$j_{g_1}, j_{g_2}$	→ Constantes d'intégration	
$U_{pt}$	→ Surtension	(V)
$n_{I_3}^{CO}(d)$	→ Densité du tri-iodure en circuit ouvert	(cm <sup>-3</sup> )
$n_{I_{eq}^-}(d)$	→ Densité à l'équilibre à x = d	(cm <sup>-3</sup> )
$\beta$	→ Paramètre de symétrie	
$n_{I^-}^{CO}(d)$	→ Densité de l'iodure en circuit ouvert	(cm <sup>-3</sup> )
$n_{I_{eq}^-}(d)$	→ Densité à l'équilibre	(cm <sup>-3</sup> )
$\eta$	→ Potentiel électrochimique	(J)
$m_e^*$	→ Masse effective de l'électron	(kg)
$E_{Redox}^{CO}$	→ Energie redox en circuit ouvert	(J)
$h$	→ Constante de Planck $\approx 6,62606957 \times 10^{-34}$	(J·s)
$N_{CB}$	→ Densité effective de la bande de conduction de TiO <sub>2</sub>	(m <sup>-3</sup> )

$E_{CB}$  → Energie de la bande de conduction (J)

$E_{Redox}^{O'}$  → Potentiel formel (J)

$R_{TCO}$  → Résistance série en raison des couches TCO (Ohm)

$A$  → Surface de la cellule ( $m^2$ )

$n^{st}$  → Concentration de référence = 1 (mol/l)

$E_F^n(0)$  → Quasi-niveau de Fermi (J)

# **Introduction Générale**

## Introduction Générale

L'énergie est l'un des moteurs de développement des sociétés, elle est aussi, le pilier de l'économie moderne. Elle est l'étincelle qui permet l'accomplissement de toute activité humaine. Ses sources se sont diversifiées au cours du temps afin de satisfaire les besoins toujours accrus de l'industrie et des consommateurs. Le saut démographique mondial (7 milliards d'habitants en juin 2011, plus de 9 milliards à l'horizon 2050), couplé au fort développement des pays en voie de développement va se traduire par une augmentation de la consommation d'énergie mondiale estimée au double de la demande actuelle si les politiques en matière d'économies d'énergies et d'efficacité énergétique ne sont pas plus volontaristes.

Aujourd'hui, plus de 85% d'énergie utilisée dans le monde provient des gisements de combustibles fossiles (charbon, pétrole, gaz) ou d'uranium, constitués au fil des âges et de l'évolution géologique. Ces énergies sont considérées comme des énergies de stock, donc épuisables. Les ressources fossiles posent plusieurs problèmes : épuisement des réserves naturelles pour des applications généralement non recyclables au dépend d'autres applications plus intéressantes, tensions géopolitiques qu'elles génèrent, impacts économiques et environnementaux tout comme la participation au réchauffement climatique avec des émissions de gaz à effet de serre (40 milliards de tonnes par an toujours en croissance pour le seul CO<sub>2</sub>). En outre, la limitation de la quantité de ces réserves, la crise successive du pétrole en 1973 et l'accroissement de la demande d'énergie dans tous les pays du monde ont conduit les pays industrialisés à chercher et à développer de nouvelles sources d'approvisionnement. Par conséquent, la filière nucléaire est apparue comme une formidable alternative aux énergies fossiles. Mais son choix à grande échelle peut amener des conséquences graves, voire désastreuses (accidents de Tchernobyle et Fukushima), surtout pour l'environnement et la santé, puisqu'elle est productrice de déchets radioactifs non recyclables et qui posent de sérieux problèmes.

## Introduction Générale

Face à la demande sans cesse croissante d'énergie, il faudrait désormais réduire la part des énergies conventionnelles au profit de l'efficacité énergétique, des nouvelles technologies énergétiques, plus propres, moins dangereuses et surtout durables.

Une des solutions les plus prometteuses pour le futur énergétique de l'humanité, est le développement d'autres formes d'énergie dites « énergies renouvelables ». Ces énergies renouvelables ont toutes l'immense avantage d'être d'origines naturelles, inépuisables et non polluantes puisqu'elles n'émettent pas de gaz favorisant l'effet de serre, ni de déchets radioactifs. Dans le contexte global de la diversification de l'utilisation des ressources naturelles, le recours aux énergies renouvelables et en particulier le solaire photovoltaïque se fait de plus en plus fort. Plusieurs technologies sont actuellement développées pour la réalisation de cellules photovoltaïques. Les degrés de maturité, de performance et de durée de vie sont très différents d'une technologie à l'autre. Les efforts de recherche et de développement actuels entraînent des progrès rapides, faisant de la filière photovoltaïque une filière en constante évolution.

Les cellules solaires sensibilisées par colorant (CSSC) ont ouvert une nouvelle brèche à la communauté photovoltaïque. En s'inspirant des mécanismes de la photosynthèse et des avancées récentes en matière de mise en œuvre des matériaux, une équipe suisse de l'EPFL dirigée par le Professeur Grätzel a réussi en 1991 un pari qui voulait augmenter par un facteur d'environ dix les performances des vieilles piles photo-électrochimiques, qui étaient à l'époque soit performantes mais très vite usées, soit stables mais avec un rendement très faible.

Le présent travail, dans ces quatre chapitres traite essentiellement de la modélisation des paramètres électriques d'une cellule solaire sensibilisée par colorant. Il y a deux façons pour aboutir aux paramètres électriques d'une CSSC (caractéristique  $I-V$ ), soit la modélisation par schéma équivalent en utilisant les lois de Kirchhoff et en regardant la cellule comme une boîte noire,

## Introduction Générale

soit en résolvant toutes les équations qui régissent le comportement physique et chimique des porteurs de charges à l'intérieur de la cellule. La première approche aboutie à des résultats satisfaisant mais avec une incertitude sur les paramètres d'entrée assez conséquente.

La deuxième approche résoud rigoureusement tout le problème mais au détriment de la simplicité de résolution. La modélisation rigoureuse des mécanismes physiques et chimiques qui se déroulent dans ce type de cellule est encore un sujet d'étude et de recherche. Une myriade de réactions se déroule dans des proportions de temps différentes en différents endroits de la cellule, ajouté à cela la complexité morphologique des couches (porosité, rugosité), ceci ne peut que compliquer les choses pour la modélisation. En effet, pour résoudre le système d'équations non-linéaires couplées traduisant les équations de transport, de continuité et de Poisson avec des hypothèses plausibles sur les conditions aux limites, plusieurs difficultés apparaissent quant à la complexité algorithmique due à la multitude des paramètres d'entrée. Heureusement que quelques simplifications peuvent être considérée valable, ce qui permet d'alléger considérablement le nombre de paramètres à traiter dans la résolution du système.

La première partie du premier chapitre est consacrée aux généralités sur les cellules solaires photovoltaïques, leurs principes de fonctionnement, les différents types de cellules solaires ainsi que leurs caractéristiques électriques. La deuxième partie est dédiée aux cellules solaires sensibilisées par colorant, on expliquera leur principe de fonctionnement. Après cela, on verra un aperçu plus détaillé sur l'exploitation de la lumière par les CSSC en étudiant les étapes clés de la conversion photovoltaïque dans ce genre de cellules.

Le deuxième chapitre est basé sur l'étude du circuit équivalent d'une CSSC pour un modèle à une exponentielle, et une simulation par le logiciel Scilab pour obtenir les caractéristiques ( $I-V$ ).

## **Introduction Générale**

Le troisième chapitre parle de la modélisation de façon générale d'une cellule solaire sensibilisée par colorant où on présentera les différents paramètres pour modéliser une CSSC.

Dans le dernier chapitre on présentera un modèle électrique simplifié qui nous permettra de calculer les caractéristiques internes de la cellule.

# **Chapitre I :**

## **Cellules solaires sensibilisées par colorant**

### **I-1 Introduction :**

Bien que les cellules solaires réalisées à base de silicium atteignent des rendements de l'ordre de 15%, leur coût de fabrication important et leur poids élevé sont des obstacles à leur utilisation massive par les particuliers ou les industriels.

De nouvelles alternatives intéressantes ont été trouvées afin de réduire considérablement le coût de ces cellules, parmi elles : la cellule sensibilisée par colorant (CSSC) [ou cellule de Grätzel], est un dispositif photo-électrochimique qui convertit la lumière solaire en électricité avec un coût relativement bas.

Dans ce chapitre, la première partie sera consacrée à la conversion photovoltaïque on parlera des généralités des cellules photovoltaïques, leurs principes de fonctionnement, les différents types de cellules solaires ainsi que leurs caractéristiques électriques.

Dans la deuxième partie, la technologie des CSSC sera introduite à partir d'une brève description du principe de fonctionnement de ces cellules. Après cela, on verra un aperçu plus détaillé sur l'exploitation de la lumière par les CSSC en étudiant les étapes clés de la conversion photovoltaïque.

### **I-2 Conversion photovoltaïque :**

#### **I-2-1 Etat de l'art :**

La découverte de l'effet photovoltaïque remonte à l'année 1839 quand le physicien français Edmond Becquerel observa le changement de la tension d'une électrode en platine sous l'effet de l'illumination avec la lumière, Einstein en expliqua le mécanisme en 1912, mais cela resta une curiosité scientifique de laboratoire. La génération d'une petite quantité d'électricité par l'illumination de certains solides tels que le sélénium fut étudiée par Heinrich Hertz dès les années 1870. Avec des rendements de l'ordre de 1%, le sélénium fut rapidement adopté par des photographes comme luxmètre. De rapides progrès

## Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

furent obtenus dès les années 1954 par les équipes des Bell Laboratoires aux Etats-Unis qui fabriquèrent la première cellule au silicium cristallin d'un rendement de 4% à partir du procédé de tirage de Czochralski. Ce furent en fait les programmes spatiaux qui donnèrent à cette technologie ses premières applications pratiques. En 1958 le satellite artificiel américain Vanguard emporta un petit générateur solaire pour alimenter sa radio. La première maison avec une installation photovoltaïque voit le jour en 1973 à l'université de Delaware aux Etats-Unis d'Amérique.

En 2001, SHMIDT-MENDE réalisent une cellule solaire auto-assemblée à base de cristaux liquides de hexabenzocoronene et pérylène. L'entreprise Fujikura (fabriquant de composés électroniques) est parvenue à faire fonctionner une cellule photovoltaïque organique de type DSSC (Dye-Sensitized Solar Cell ou cellule Grätzel) en continu à une température de 85C° et à taux d'humidité de 85% pendant 1000 heures. Durant ces dernières années le marché du P.V s'est considérablement développé avec l'amélioration du rendement de conversion et la réduction des coûts de production due à la substitution du Si par des matériaux organiques.

### I-2-2 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire :

Le mot photovoltaïque est composé du terme photo, qui signifie lumière et de voltaïque dont l'origine est le nom du découvreur de la pile électrique Volta. Une cellule photovoltaïque est un composant électronique qui exposé à la lumière (photons) génère une tension électrique (volt) donc basée sur l'effet photovoltaïque qui se définit par la transformation directe d'une énergie électromagnétique (rayonnement) en énergie électrique de type continu directement utilisable. Le courant obtenu est un courant continu et la tension obtenue est de l'ordre de 0.5 V.

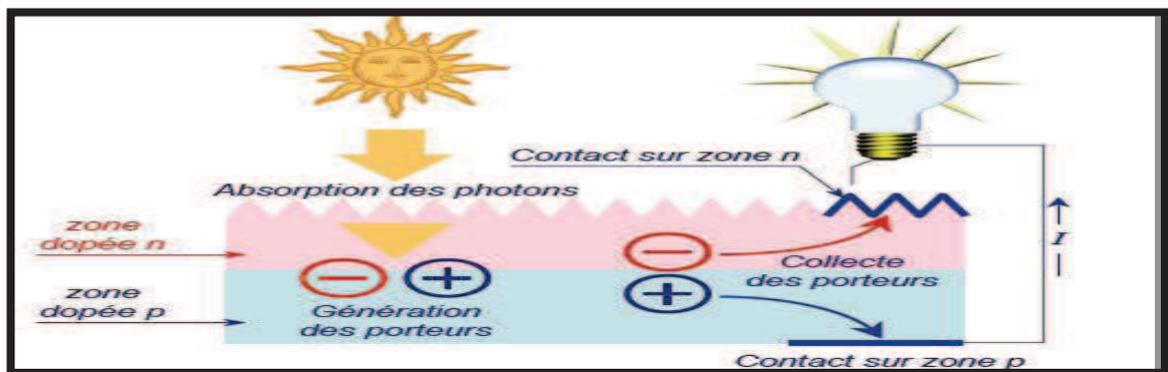
L'effet photovoltaïque utilisé dans les cellules solaires permet de convertir directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité par le biais de la production et du transport dans un matériau semi-conducteur de

## Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

charges électriques positives et négatives sous l'effet de la lumière. Ce matériau comporte deux parties, l'une présentant un excès d'électrons et l'autre un déficit en électrons, dites respectivement dopée de type  $n$  et dopée de type  $p$ . Lorsque la première est mise en contact avec la seconde, les électrons en excès dans le matériau  $n$  diffusent dans le matériau  $p$ . La zone initialement dopée  $n$  devient chargée positivement, et la zone initialement dopée  $p$  devient chargée négativement. Il se crée donc entre elles un champ électrique qui tend à repousser les électrons dans la zone  $n$  et les trous vers la zone  $p$ . Une jonction (dite  $p-n$ ) a été formée. En ajoutant des contacts métalliques sur les zones  $n$  et  $p$ , une diode est obtenue.

Lorsque la jonction est éclairée, les photons d'énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite communiquent leur énergie aux atomes, chacun fait passer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction et laisse aussi un trou capable de se mouvoir engendrant ainsi une paire électron-trou.

Si une charge est placée aux bornes de la cellule, les électrons de la zone  $n$  rejoignent les trous de la zone  $p$  via la connexion extérieure, donnant naissance à une différence de potentiel : le courant électrique circule ; l'effet repose donc à la base sur les propriétés semi-conductrices du matériau et son dopage afin d'en améliorer la conductivité. Le silicium employé aujourd'hui dans la plupart des cellules a été choisi pour la présence de quatre électrons de valence sur sa couche périphérique. Les cellules P.V (photovoltaïques) sont assemblées pour former des modules.



**Figure I.1** : Principe de fonctionnement d'une cellule PV.

## Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

### I-2-3 Types de cellules photovoltaïques :

Selon la nature des matériaux utilisés on distingue trois classes : les cellules P.V inorganiques, les cellules P.V organiques et les cellules P.V hybrides :

#### I-2-3-1 Les cellules photovoltaïques inorganiques :

Les cellules photovoltaïques inorganiques représentent 99 % des ventes mondiales de panneaux solaires, la technologie de cette filière est la plus avancée, pour preuve, la faible différence entre le rendement théorique de 27 % et les meilleurs modules de laboratoire d'un pied carré qui ont un rendement de 20,8 % ; ainsi le rendement du meilleur module commercial de grande taille ( $1 \text{ m}^2$ ), est de 15,3 %. A 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 :

#### -Cellules solaires à base de silicium :

La filière silicium représente aujourd'hui l'essentiel de la production mondiale de panneaux photovoltaïques. Le silicium offre de nombreux avantages, c'est un matériau stable et non toxique et il est aisé de modifier les propriétés électriques du silicium en introduisant des atomes dopants tels que le Bore (induisant un dopage de type *p*) ou le Phosphore (induisant un dopage de type *n*). Cette filière est elle-même subdivisée en plusieurs technologies distinctes de part la nature du silicium employé et/ou sa méthode de fabrication :

#### \*Les cellules au silicium monocristallin :

Ces cellules sont fabriquées à partir de silicium monocristallin [un matériau dont les atomes sont structurés de façon ordonnée], tel qu'il existe deux méthodes de fabrication : La première méthode dite de "Czochralski" est couramment employée dans l'industrie et consiste en la croissance d'un monocristal de silicium sous forme de lingot à partir d'un creuset de silicium fondu. La deuxième méthode est la << fusion de zone >> elle donne des

## Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

puretés de matériau bien supérieures car elle est conduite sous vide (pas de pollution par l'oxygène) et que le procédé s'affranchit de la présence du creuset et donc des impuretés métalliques qu'il est susceptible d'introduire dans le monocristal [1]. Le principal avantage des cellules monocristallines est leur haute efficacité, avec un rendement de l'ordre de 18% et une durée de vie allant de 20 à 30 ans. Cette technologie souffre de rendements médiocres lorsque la luminosité est faible, et de coûts de production extrêmement élevés.

### \* Les cellules au silicium poly-cristallin (multi-cristallin) :

Cette méthode est moins coûteuse d'un point de vue énergétique mais aussi financier : les cellules poly-cristallines supportent mieux la présence d'impuretés que les cellules monocristallines. On utilise donc généralement du silicium de moindre pureté, moins onéreux mais aussi nécessitant moins d'énergie.

Le silicium multi-cristallin est souvent produit en jetant du silicium fondu dans un creuset. En contrôlant la vitesse de refroidissement on peut facilement contrôler la taille des cristaux formés lors de la solidification. Le contrôle de la taille de ces cristaux est primordial puisque les joints de grain ont un effet néfaste sur les performances photovoltaïques [2]. Les cellules poly-cristallines sont légèrement moins efficaces que les cellules monocristallines (environ 12%), mais elles ont la même durée de vie, c'est-à-dire de 20 à 30 ans. Leurs rendements, tout comme celui des modules monocristallins, diminue lorsque le rayonnement solaire est faible.

### -Cellules solaires en films minces :

#### \*Les cellules à base de silicium amorphe :

Le silicium amorphe (c.à.d. un ensemble d'atomes désordonnés) est produit par la déposition de silicium sur un substrat. Le substrat peut être rigide ou flexible ce qui rend possible la réalisation de cellules sur des surfaces courbes et des modules « pliables ». Les cellules en silicium amorphe peuvent aussi être plus fines car une épaisseur de couche de l'ordre de quelques micromètres est suffisante.

## Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

C'est pour cette raison que le silicium amorphe est aussi connu sous le nom de «film mince». Le rendement des cellules amorphes est plus faible que celui des cellules cristallines, mais ces cellules demandent bien moins de silicium et leur prix les rend très attractives pour beaucoup d'applications (par exemple, sur des calculatrices ou sur des montres).

### \*Les cellules à base de tellure de cadmium (CdTe) :

Le faible rendement des cellules à base de silicium amorphe ont motivé les scientifiques à chercher des alternatives. Le matériau le plus prometteur est le tellure de cadmium (CdTe) qui offre la possibilité de produire des modules à des coûts plus faibles avec un rendement de 10%, et un avantage qui réside dans la forte absorption du tellure de cadmium. Cependant la toxicité du matériau freine le développement de cette technologie.

### \* Les cellules à base de CIS et CIGS :

-Le CIS est composé de disélenure de cuivre et d'indium (CIS), c'est un matériau qui possède un coefficient d'absorption entre 100 et 1000 fois supérieur à celui du silicium amorphe.

-Le CIGS fait intervenir en plus du gallium, ce type de cellules présentes un inconvénient majeur du fait que le sélénium, l'indium et le gallium sont des matériaux dont les ressources sont limitées.

### I-2-3-2 Les cellules photovoltaïques organiques :

Face à la technologie utilisant les matériaux inorganiques, les cellules solaires à base de composés organiques connaissent un développement considérable. L'intérêt de ces cellules vient aussi du fait que, contrairement aux cellules à base de matériaux inorganiques, elles offrent beaucoup d'avantages : la possibilité d'être déposée en grande surface, la facilité de fabrication et de manipulation, la possibilité de réaliser ces cellules sur des substrats flexibles, et grâce à des coûts 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

## Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

jugées inférieures à celles des cellules inorganiques, et des rendements de conversion plus faibles.

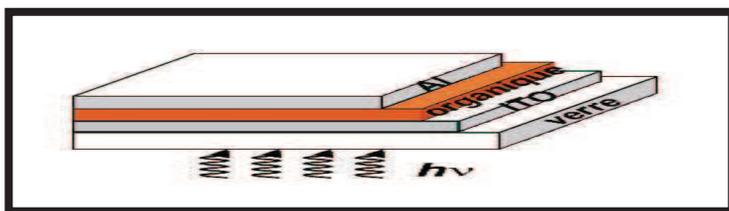
Il existe deux types de cellules organiques :

### -Les cellules à base de matériaux moléculaires :

Au cours de ces dernières années deux types de cellules photovoltaïques organiques moléculaires ont été intensivement étudiés : celles qui ont une structure monocouche et celles à structure bicouche.

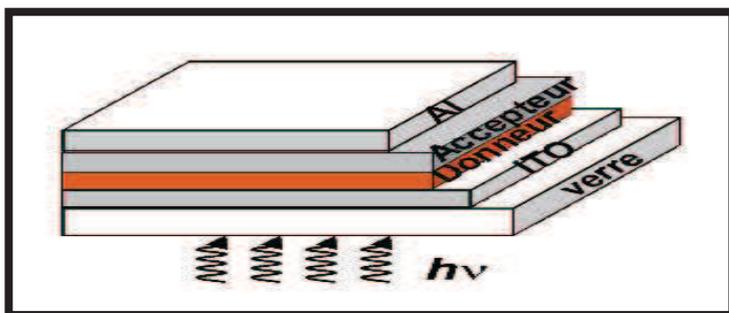
\*Les cellules moléculaires monocouches décrites comme étant de type Schottky utilisent un semi-conducteur de type  $p$  (ou  $n$ ) et se présentent sous la forme métal/organique/métal, tel que le semi-conducteur est pris en sandwich entre deux électrodes de métal. La zone active pour la conversion photovoltaïque se situe entre une des électrodes métalliques et le semi-conducteur (figure I.2).

Les rendements pour ces structures sont faibles. (De l'ordre de 3%).



**Figure I.2 :** Structure d'une cellule de type Schottky.

\*Les cellules moléculaires bicouches utilisent deux semi-conducteurs, un de type  $p$  et l'autre de type  $n$ , qui sont en contact formant une jonction  $p-n$ . La zone active se trouve à l'interface entre les deux semi-conducteurs (figure I.3).



**Figure I.3 :** Structure d'une cellule de type bicouche.

## Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

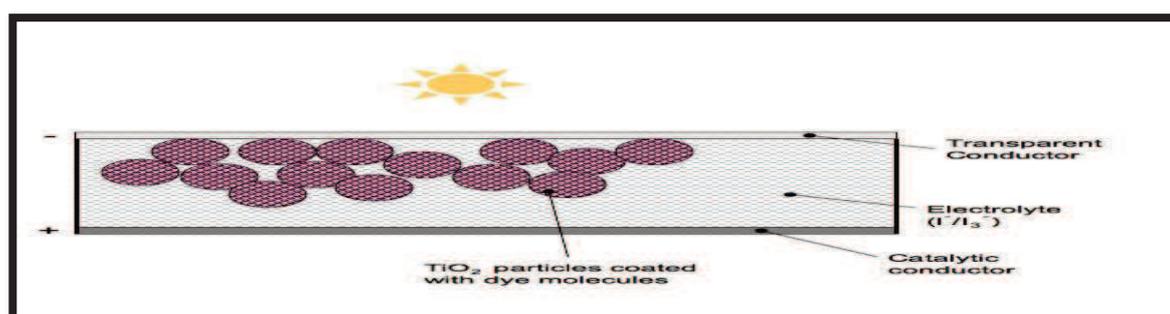
### -Les cellules à base de polymères :

Les cellules photovoltaïques à base de polymères désignent une famille de cellules solaires organiques produisant de l'électricité à partir de la lumière à l'aide de polymères semi-conducteurs. Il s'agit d'une technique relativement récente étudiée en laboratoire par des groupes industriels et des universités à travers le monde.

Largement au stade expérimental, les cellules polymères photovoltaïques offrent néanmoins d'intéressantes perspectives. Les procédés de fabrication sont bien moins consommateurs d'énergie que ceux mis en œuvre pour les cellules à base de semi-conducteurs minéraux. Leur coût de revient est bien plus faible et elles sont plus légères et moins fragiles. Leur nature flexible les rend même aptes à s'intégrer à des matériaux souples en polymères organiques ou en silicones, voire à des fibres textiles [3]. Leur principale faiblesse réside dans leur durée de vie encore limitée induite par la dégradation des polymères lorsqu'ils sont exposés au soleil. Actuellement des rendements de plus de 4 % ont été obtenus avec de nouveaux types de cellules polymères récemment développées.

### I-2-3-3 Les cellules hybrides sensibilisées par colorant :

Ils sont communément appelées DSSC (Dye-Sensitized-Solar-Cell) ou cellules Grätzel. Dans ces cellules, une couche de dioxyde de titane  $TiO_2$  (semi-conducteur de type  $n$ ), est recouverte d'un colorant organique qui absorbe la lumière et elle est mise en contact avec un électrolyte (solution aqueuse contenant un couple redox) (figure I-4). Cette cellule solaire sera traitée plus en détail dans la deuxième partie du chapitre.



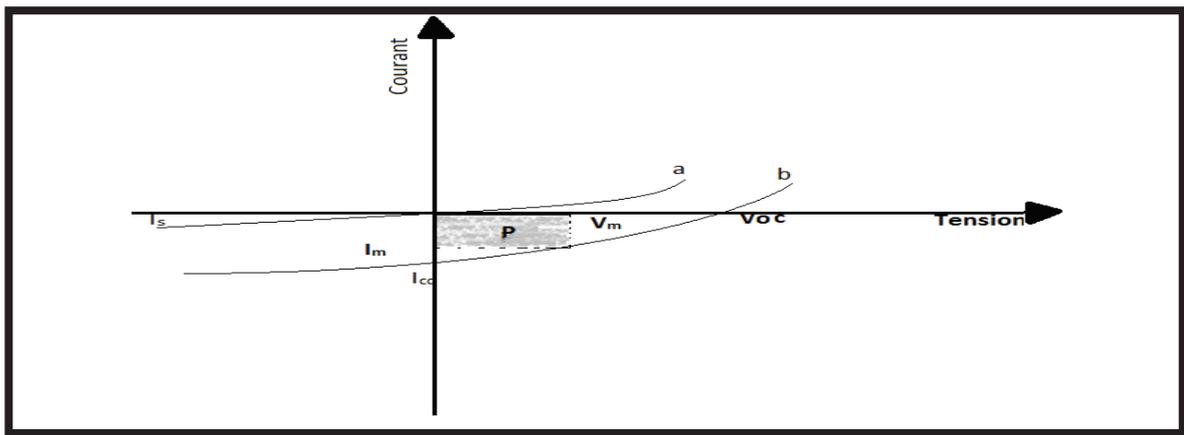
**Figure I.4 :** Structure d'une cellule de type DSSC.

## Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

### I-2-4 Caractéristiques électriques d'une cellule solaire :

#### I-2-4-1 Caractéristiques courant-tension et schémas équivalents :

Le tracé de la variation de la densité de courant en fonction de la tension d'une cellule PV dans l'obscurité et sous illumination (figure I.5) permet d'accéder à bon nombre de paramètres physiques caractéristiques du composant.



**Figure I.5 :** Caractéristiques courant/tension d'une cellule PV a) obscurité b) sous éclairement.

On peut voir clairement dans cette figure que dans l'obscurité la caractéristique courant/tension passe par l'origine tandis que la courbe sous illumination est décalée par rapport à la première d'une valeur  $I_{cc}$  qui traduit la génération constante du courant par la lumière.

a)\* pour une cellule solaire non éclairée on a :

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

Avec :  $I_s \Rightarrow$  le courant de saturation ;  $q \Rightarrow$  charge de l'électron ;  $n \Rightarrow$  facteur d'idéalité de la diode ;  $K \Rightarrow$  constante de Boltzmann.

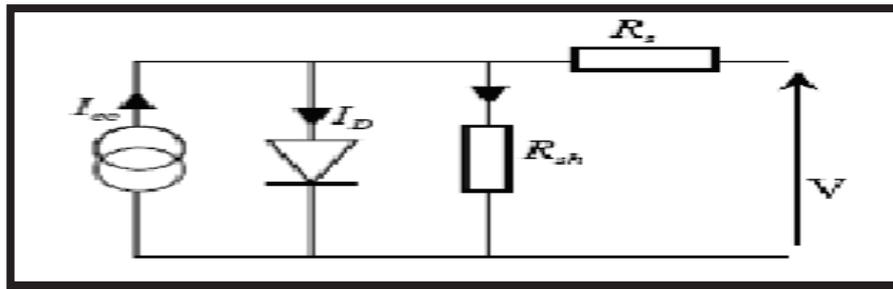
b)\* pour une cellule sous éclairement on a :

Un courant supplémentaire inverse  $I_{ph}$  vient s'ajouter (avec  $I_{ph}$  : photo courant)

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

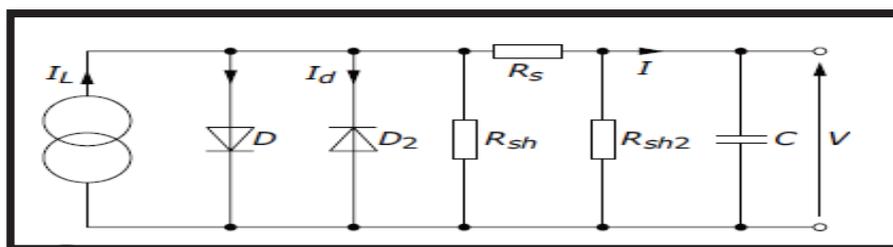
## Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

• Si l'on considère le cas simple d'une cellule idéale à jonction donneur-accepteur soumise à un flux lumineux, celle-ci fonctionne comme un générateur de courant. Sa caractéristique est comparable à celle d'une cellule photovoltaïque en silicium. Son schéma équivalent est représenté par une diode idéale montée en parallèle avec une source de courant (figure I.6). Les résistances séries  $R_s$  et shunt  $R_{sh}$  modélisent les pertes engendrés par la résistivité des couches et la présence de courants de fuite [4].



**Figure I.6 :** Schéma équivalent d'une cellule solaire inorganique.

• Pour une cellule PV organique il est nécessaire d'introduire :  $D_2 \Rightarrow$  une deuxième diode ;  $C \Rightarrow$  une capacité supplémentaire qui prend en compte les phénomènes de charge et décharge ainsi que d'autres effets qui dépendent du temps ;  $R_{sh2} \Rightarrow$  une deuxième résistance shunt qui rend compte de la recombinaison des charges au voisinage des électrodes. Cette résistance est prise en compte seulement si  $R_s < R_{sh}$  et  $R_s < R_{sh2}$  ; avec  $R_s \Rightarrow$  résistance série liée à la résistivité volumique et à l'impédance des électrodes et des matériaux [4] ;  $R_{sh} \Rightarrow$  est une résistance shunt liée aux effets de bord et aux recombinaisons volumiques.



**Figure I.7 :** Schéma équivalent d'une cellule solaire organique.

## Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

### I-2-4-2 Paramètres des cellules photovoltaïques :

Les paramètres des cellules photovoltaïques ( $I_{cc}$ ,  $V_{co}$ ,  $FF$ ,  $\eta$ ) extraits des caractéristiques courant-tension, permettent de comparer différentes cellules éclairées dans des conditions identiques.

Ces paramètres sont définis comme suit :

#### I-2-4-2-1 Courant de court-circuit $I_{cc}$ :

Le courant le plus important que l'on puisse obtenir avec une cellule solaire. Il augmente généralement avec l'intensité d'illumination et dépend : de la surface éclairée, de la longueur d'onde du rayonnement incident, de la mobilité des porteurs et de la température.  $I_{cc}$  est la valeur du courant lorsque la tension  $V=0$ .

#### I-2-4-2-2 Tension à circuit-ouvert $V_{co}$ :

C'est la tension mesurée lorsqu'aucun courant ne circule dans le dispositif P.V. Elle dépend du type de cellule solaire, des matériaux de la couche active, et de l'éclairement de la cellule,

$V_{co}$  est donné par :

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

#### I-2-4-2-3 Facteur de forme $FF$ :

Il détermine la qualité électrique de la cellule ; il est déterminé par l'équation suivante :

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

Où  $I_m$  et  $V_m$  : représentent le courant et la tension du point de fonctionnement qui permet d'extraire le maximum de puissance ( $P_{max}$ ) de la cellule. Le point de fonctionnement est imposé par la résistance de charge et non pas la cellule elle-même. Un choix judicieux de la résistance de charge permettra donc d'obtenir la puissance maximale soit :  $P_{max} = I_m \cdot V_m$  (I.5)

## Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

### I-2-4-2-4 Le rendement $\eta$ :

Est défini par le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule ( $P_{max}$ ), et la puissance lumineuse incidente ( $P_{inc}$ ) on a :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF.I_{cc}.V_{co}}{P_{in}} \quad (I.6)$$

Ce rendement peut être optimisé en augmentant le facteur de forme,  $I_{cc}$ ,  $V_{co}$ . C'est un paramètre essentiel car la seule connaissance de sa valeur permet d'évaluer les performances de la cellule.

### I-2-4-2-5 Le rendement quantique externe :

*EQE* [external quantum efficiency] est défini par le rapport du nombre d'électrons circulant dans le circuit externe connecté à la cellule, sur le nombre des photons incidents à la surface du composant :

$$\Rightarrow EQE = \frac{\text{nbr d'électrons dans le circuit externe}}{\text{nbr de photons incidents}} \quad (I.7)$$

## I-3 Cellules solaires sensibilisées par colorant (CSSC) :

### I-3-1 Etat de l'art :

Historiquement, la sensibilisation par colorant date du 19<sup>ème</sup> siècle lorsque la photographie a été inventée. Les travaux de Vogel à Berlin après 1873 peuvent être considérés comme les premières études importantes dans le domaine de la sensibilisation par colorant de semi-conducteurs, ou des émulsions d'halogénure d'argent ont été sensibilisées pour produire des films photographiques en noir et blanc.

Toutefois, l'utilisation de cette technique dans le photovoltaïque est restée plutôt infructueuse, jusqu'à une percée au début des années 1991 où le professeur Grätzel et ses collègues ont réussi par la recombinaison d'électrodes nanostructurées et de l'injection efficace de charges par un colorant d'élaborer une cellule solaire de rendement supérieure à 7% en 1991 et 10% en 1993.

## Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

Cette cellule solaire est appelée cellule solaire sensibilisée par un colorant (Dye-Sensitized-Solar-Cell) ou cellule de Grätzel (en référence à son inventeur le professeur Michel- Grätzel).

Actuellement, plusieurs groupes de recherche dans le monde entier fournissent l'effort pour améliorer les propriétés de la cellule de Grätzel et sa durabilité.

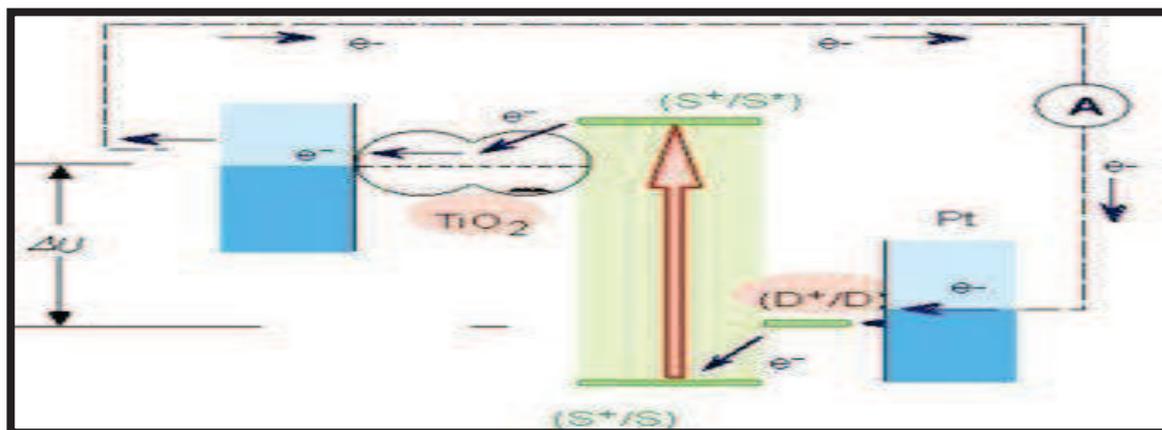
Des scientifiques de l'Université de Séville ont mis au point une nouvelle technologie qui améliore l'efficacité du processus de captage de l'énergie solaire tout en réduisant les coûts de production. Pour cela, les objectifs du projet consistent à réaliser une étude systématique du processus, qui permet d'analyser, de rationaliser et d'optimiser le processus d'excitation photonique du pigment et son transfert électronique vers la superficie.

Une compagnie du groupe Daiichi Kogyo Seiyaku [5] a développé deux nouveaux types de cellules solaires sensibilisées par colorant, en partenariat avec l'université de Québec. Leur particularité vient du fait que leur fabrication n'implique pas l'utilisation de platine ou d'iode. L'une de ces cellules est composée d'un électrolyte sous forme de gel à base d'oxyde de polyalkylène. Le polyéthylènedioxythiophène et la polyaniline, deux polymères conducteurs, sont les matériaux utilisés pour les contre-électrodes. En supprimant le platine, les cellules coûtent moins cher à fabriquer et fonctionnent à plus basse température. L'efficacité d'une cellule de 0,5 cm<sup>2</sup> est de 8,2%, soit sensiblement la même que celle des cellules solaires conventionnelles.

### I-3-2 Principe de fonctionnement d'une CSSC :

Comme dans le cas de la photosynthèse naturelle, l'absorption d'énergie solaire met en route une pompe à électrons mue par l'énergie lumineuse absorbée, dont le principe est illustré dans la figure ci-dessous.

## Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant



**Figure I.8 :** Schéma du principe de fonctionnement d'une CSSC.

Le sensibilisateur ( $S$ ) est greffé à la surface d'un oxyde semi-conducteur sous la forme d'une couche mono moléculaire. Il absorbe les rayons solaires incidents qui le promeuvent dans un état électroniquement excité  $S^*$ , d'où il est à même d'injecter un électron dans la bande de conduction du dioxyde de titane ( $TiO_2$ ).

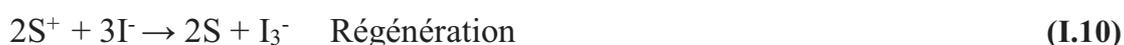
Les électrons ainsi injectés traversent la couche et sont ensuite recueillis par un collecteur de courant qui permet de les diriger vers un circuit externe où leur passage produit de l'énergie électrique.

Le retour de l'électron dans la bande de conduction sur le colorant oxydé  $S^+$  est beaucoup plus lent que la réduction de  $S^+$  par le médiateur ( $D$ ) en solution. De ce fait la séparation de charge est efficace. Le médiateur oxydé ( $D^+$ ) est réduit à la contre-électrode. La tension maximale débitée correspond à la différence entre le potentiel d'oxydoréduction du médiateur et le niveau de Fermi du semi-conducteur. La charge positive est transférée du colorant ( $S^+$ ) à un médiateur (iodure) présent dans la solution qui baigne dans la cellule. Ce médiateur, alors oxydé en tri-iodure, diffuse à travers la solution. Ainsi, le cycle des réactions redox est bouclé par transformation de l'énergie solaire absorbée en un courant électrique, sans changement de la composition de quelque partie du système que ce soit [6].

Le cycle de fonctionnement peut être résumé dans la terminologie de réactions chimiques suivantes :

## Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

### Anode:



### Cathode:



### Cellule:



### I-3-3 Matériaux utilisés dans la CSSC :

Dans les tableaux suivants on va voir les composants essentiels des cellules de Grätzel, en donnant de brèves définitions de chaque composant et les matériaux les plus fréquemment utilisés dans la conception de ces cellules, ainsi que les rôles essentiels que jouent ces composants au sein de ces cellules.

#### A) Substrats :

**Tableau I.1 :** Définition et caractéristiques du substrat.

Définition/Caractéristiques	Matériaux utilisés	Rôles
Ce sont en général des TCO enduits (transparent conducting oxide)	-Oxyde d'étain dopé au fluor ( $\text{SnO}_2 : \text{F}$ ). -Oxyde d'étain-indium ( $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$ ) ou ITO.	Le substrat sert de structure d'appui à la cellule et joue le rôle d'une couche d'étanchéité

#### B) Electrodes nanostructurées :

**Tableau I.2 :** Définition et caractéristiques des électrodes nanostructurées.

Définition/Caractéristiques	Matériaux utilisés	Rôles
Ils sont généralement basés sur un semi-conducteur oxydé en raison de la stabilité de ce dernier contre la photo-corrosion lors de l'excitation optique du gap.	$\text{TiO}_2$ (le plus fréquent), $\text{ZnO}$ , $\text{CdS}$ , $\text{FeO}_3 \dots$	-Grace à leur gap ( $\geq 3 \text{ e.v}$ ) les S.C oxydés permettent d'avoir des électrodes transparentes afin de récolter la plus large partie possible du spectre solaire. -Ils servent de collecteurs de courant électrique.

## Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

### C) Colorants sensibilisants :

**Tableau I.3 :** Définition et caractéristiques des colorants sensibilisants.

Définition/Caractéristiques	Matériaux utilisés	Rôles
Ce sont des molécules de courant spécifiques mises sur la surface des électrodes semi-conductrices.	-La structure générale est sous la forme $ML_2(X)_2$ <u>Exemple :</u> Le cis-RuL <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub>	-Ils remplissent la fonction de pompe à électrons.

### D) Electrolyte :

**Tableau I.4 :** Définition et caractéristiques de l'électrolyte.

Définition/Caractéristiques	Matériaux utilisés	Rôles
L'électrolyte utilisée dans les CSSC se compose d'un couple redox iode (I <sup>-</sup> ) / tri-iodure (I <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) dans un solvant organique avec l'éventualité de trouver d'autre substance visant à améliorer les performances de la cellule.	-Pour le couple redox : I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup> . -Pour le solvant : l'acétonitril, le méthoxyacetonitrile, le carbonate d'éthylène...	-Ils servent à transporter les trous. -Ils servent aussi à réduire les molécules de colorant oxydé après l'injection d'électrons.

### E) Contre-électrodes :

**Tableau I.5 :** Définition et caractéristiques de la contre-électrode.

Définition/Caractéristiques	Matériaux utilisés	Rôles
Ce sont les électrodes de la face opposée à l'anode (l'électrode nanostructurée de TiO <sub>2</sub> )	-Généralement, le platine(Pt) est exclusivement utilisé dans les CSSC. -Le carbone (C) moins coûteux que le pt) est entrain de percer.	-Ils servent à récolter les trous. -Ils servent aussi de revêtement catalytique pour une réaction rapide de réduction du tri-iodure à la couche TCO.

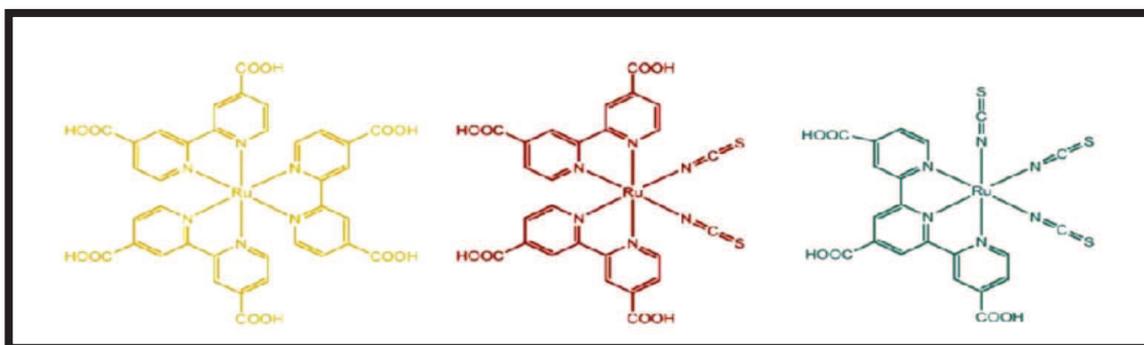
## Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

### I-3-4 Etude théorique de la CSSC :

Dans cette section on va, théoriquement, voir les étapes clés qui amènent à la génération du photo-courant au sein des cellules de Grätzel.

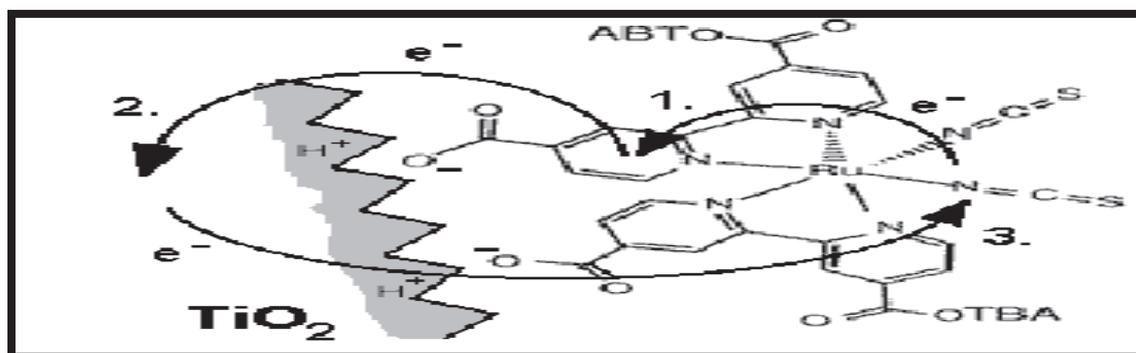
#### I-3-4-1 Absorption de la lumière :

L'absorption des photons incidents se fait en posant sur la surface interne de l'électrode poreuse avec le  $\text{TiO}_2$  une couche spéciale de colorant. La figure I.9 représente les structures moléculaires de trois photo-sensibilisateurs efficaces pour les cellules Grätzel.



**Figure I.9 :** Structure de quelques sensibilisants (de gauche à droite) : ruthénium  $\text{RuL}_3$ ,  $\text{RuL}_2(\text{NCS})_2$  (colorant  $N_3$ ),  $\text{RuL}(\text{NCS})_3$  (la teinture noire).

L'absorption du photo-sensibilisateur à la surface du semi-conducteur se fait généralement via des groupes d'ancrage spéciaux attachés à la molécule de colorant. Dans le colorant  $N_3$ , par exemple, ce sont les quatre groupes carboxyliques ( $\text{COOH}$ ) à la fin des anneaux pyridyle : le  $\text{COOH}$  forme une liaison avec la surface du réseau  $\text{TiO}_2$  en lui donnant un proton (figure I.10).



**Figure I.10 :** Transfert de charge entre le colorant et le réseau  $\text{TiO}_2$  :  
1) MLCT excitation, 2) injection électronique, 3) recombinaison des charges.

## Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

L'excitation des complexes  $Ru$  par absorption de photons est de type “ transfert de charge de métal à ligand ” [MLCT “ Métal to Ligand Charge Transfert ” en anglais]. Cela veut dire que la plus haute orbital moléculaire [niveau 1] est localisée à coté de l'atome métallique, ( $Ru$  dans ce cas) alors que l'orbital moléculaire la plus basse [niveau 2] est localisée dans l'espèce de ligand, (dans ce cas dans les anneaux bipyridyl). A l'excitation, un électron est levé à partir du niveau 1 au niveau 2. En outre, le niveau 2 s'étendant même à des groupes d'ancrage  $COOH$ , est spatialement à proximité de la surface du  $TiO_2$ , ce qui signifie qu'il y a un chevauchement du niveau 2 du colorant et la bande de conduction du  $TiO_2$  [7].

Cette directivité de l'excitation est l'une des raisons pour laquelle le processus de transfert d'électrons est très rapide à l'interface colorant- $TiO_2$ .

### I-3-4-2 Séparation de charges :

La séparation de charges dans les cellules Grätzel est basée sur un processus de transfert d'électrons de la molécule du colorant au  $TiO_2$  et un processus de transport des trous du colorant ainsi oxydé vers l'électrolyte.

Le mécanisme de transfert d'électrons est fortement dépendant de la structure électronique de la molécule absorbante de colorant et de l'adéquation des niveaux d'énergies entre l'état excité du colorant et la bande de conduction du  $TiO_2$ .

Bien que la séparation de charge dans les jonctions  $p-n$  se fait grâce à un champ électrique, la situation dans une CSSC est très différente. La taille individuelle des particules dans l'électrode nanostructurée, typiquement de quelques dizaines de nanomètres, est trop petite pour la formation d'une couche de charge d'espace à l'intérieur de ces particules.

En outre, il n'existe aucun champ électrique significatif entre les nanoparticules individuelles dans le volume de l'électrode.

Dans ce cas, l'absence d'une bande de flexion est le résultat de l'individualité de chaque particule nanocristalline : (un film de nanoparticules suffisamment épais pourrait avoir une charge d'espace collectif s'il se comporte

## Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

comme un ensemble). Cependant, l'électrolyte entourant de manière efficace toutes les particules, découple ces dernières et les écartent de tous les champs électriques au sein d'un nanomètre.

Il existe toutefois un champ électrique à l'interface semi-conducteur/électrolyte en raison du colorant absorbé (figure I.10). Les molécules du colorant ont généralement des groupes acides ( $COOH$ ) qui jouent le rôle de système de fixation en libérant un proton ( $H^+$ ) à la surface de l'oxyde de Titane laissant ainsi la molécule du colorant chargée négativement. La différence de potentiel à travers la couche formée (dite Helmholtz) est estimée à environ 0.3eV, elle aidera à distinguer les charges et à réduire les recombinaisons.

Le mécanisme majeur pour la séparation des charges est cependant relié directement au positionnement des niveaux d'énergie entre la molécule du colorant et les autres nanoparticules. L'état excité  $S^*$  du colorant (le niveau 2) est supérieur à la limite de la bande de conduction du  $TiO_2$ , et le niveau 1 de ce même colorant est inférieur au potentiel chimique de la paire redox iodure/triiodure ( $I/I_3^-$ ) dans l'électrolyte. Ces deux-là présentent une force motrice énergétique pour la séparation des électrons et des trous.

### I-3-4-3 Transport de charges :

Pour le transport de charges dans les CSSC, on distingue le transport d'électrons dans l'électrode nanostructurée  $TiO_2$  et le transport de trous via l'électrolyte.

#### I-3-4-3-1 Transport des électrons :

Le réseau de nanoparticules semi-conducteur fonctionne non seulement comme une grande surface substrat pour les molécules du colorant, mais aussi comme moyen de transport pour les électrons injectés à partir de ces dernières. La structure poreuse de l'électrode, peut être considérée comme un réseau de particules individuelles par lequel les électrons peuvent s'infiltrer par saut d'une particule à l'autre. Comme mentionné plus haut, la petite taille des particules

## Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

empêche la formation d'une couche de charge ou d'un champ électrique à l'intérieur de ces dernières. Cela veut dire que le transport d'électrons dans l'électrode nanostructurée ne peut être que le résultat d'une dérive dans un champ électrique.

Le processus de recombinaison étant bloqué efficacement à l'interface électrolyte/semi-conducteur, la génération et migration d'électrons vers la bande de conduction du TiO<sub>2</sub> après éclairage de la cellule a pour résultat la naissance d'un gradient de concentration d'électrons et ces derniers sont ainsi transférés par diffusion.

Les mesures ont montré que la diffusion des électrons est caractérisée par une distribution des coefficients de diffusion, qui ont été liés à des sauts d'électrons via des pièges de surface de différentes profondeurs. Ces pièges sont des états d'énergie localisés juste en dessous du bord de la bande de conduction du TiO<sub>2</sub> et ils jouent un rôle très important dans le transport.

### I-3-4-3-2 Transport ionique dans l'électrolyte redox :

L'électrolyte dans les cellules sensibilisées par colorant est généralement un solvant organique contenant un couple redox  $I/I_3^-$ , qui dans ce cas joue le rôle d'intermédiaire pour le transport des trous.

A la surface de l'électrode TiO<sub>2</sub>, le colorant oxydé, laissé ainsi après l'injection d'électrons, est régénéré par  $I$  de l'électrolyte d'après la réaction suivante :



Et à la contre électrode, le  $I_3^-$  est réduit à  $I^-$  d'après la réaction :



## Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

### I-3-4-4 Recombinaison:

La recombinaison des électrons générés avec les trous dans l'électrode nanostructurée de  $\text{TiO}_2$  peut en principe se produire à la fois après l'injection d'électrons, ou au cours de leurs migration sur leur chemin de retour vers la contre-électrode. L'illumination de ces cellules initialement en équilibre (dans le noir) génère un champ électrique transitoire entre les électrons injectés dans le  $\text{TiO}_2$  et les espèces oxydées dans l'électrolyte. Ce champ électrique pourrait en principe s'opposer à la séparation des charges et promouvoir les recombinaisons. Toutefois, dans la cellule à colorant les ions mobiles dans l'électrolyte peuvent facilement réorganiser et efficacement projeter (retransmettre), dans des conditions stables, le champ photo-induit adverse à travers le film d'électrode, et ainsi permettre une séparation de charge efficace.

Dans les électrodes  $\text{TiO}_2$  des CSSC, il y'a une énorme quantité de particules sur les bords et un énorme rapport surface/volume. Pourtant, la cellule à colorant ne semble pas souffrir des pertes par recombinaisons. La raison en est que seuls les électrons sont transportés par les particules du semi-conducteur, tandis que les trous (ions oxydés) sont portés par l'électrolyte.

### I-3-5 Problèmes technologiques posés dans l'élaboration des CSSC :

#### I-3-5-1 Procédés de dépôt de revêtements de $\text{TiO}_2$ [8] :

Les dioxydes de titane sont des composés présentant une très grande stabilité dans le temps, vis-à-vis des milieux corrosifs [9] et surtout un gap élevé ( $E_g > 3\text{eV}$ ), ce qui permet de les rendre transparents au spectre solaire dans le visible. Ce nanomatériau peut exister sous trois formes cristallographiques :

\*Anatase : elle représente la structure cristallographique (quadratique) la plus utilisée dans les cellules hybrides [10] avec une densité de  $3,89 \text{ g/cm}^3$ . Elle

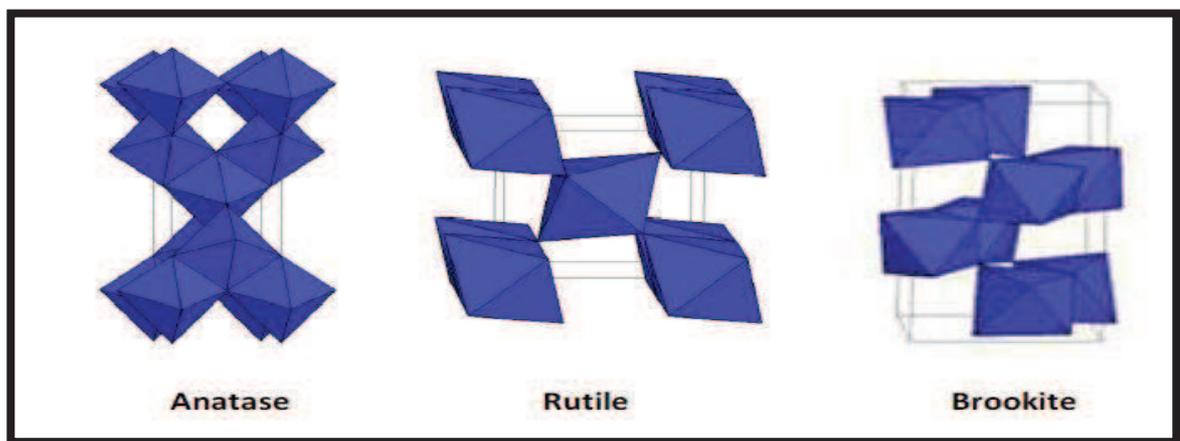
## Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

est facilement mise en œuvre du fait de sa cristallisation à (400°C). Elle possède un gap de 3,2 eV (limite d'absorption à 388 nm).

\* Rutile : Elle est quelquefois utilisée dans les cellules hybrides mais mélangée avec de l'anatase. Elle possède un gap de 3,0 eV (limite d'absorption à 413 nm) [11] et cristallise à 700°C.

\*Brookite : Elle est assez difficile à produire et n'est presque pas utilisée dans les dispositifs photovoltaïques hybrides sensibilisés [12].

Les structures cristallographiques de ces types sont présentées dans la figure I.11 :



**Figure I.11** : Structures cristallographiques des formes de dioxyde de titane.

La structure cristallographique anatase a été la première structure cristalline à être utilisée dans la réalisation des cellules hybrides de type Grätzel. Des études similaires réalisées plus tard avec des électrodes de  $\text{TiO}_2$  à structure rutile montrent une diminution de 70% du courant de court-circuit  $I_{cc}$  par rapport à la même cellule effectuée avec des films d'anatase alors que le potentiel de circuit ouvert reste quasi identique [13].

Récemment, plusieurs progrès [14] concernant le  $\text{TiO}_2$  ont été réalisés, notamment sur le plan de sa synthèse, de ses propriétés ainsi que de ses applications.

## Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

Du point de vue de la morphologie, l'oxyde de titane peut être classé en deux familles : le  $\text{TiO}_2$  nanoporeux et le  $\text{TiO}_2$  nanostructuré (nanobatonnets, nanofils et nanotubes).

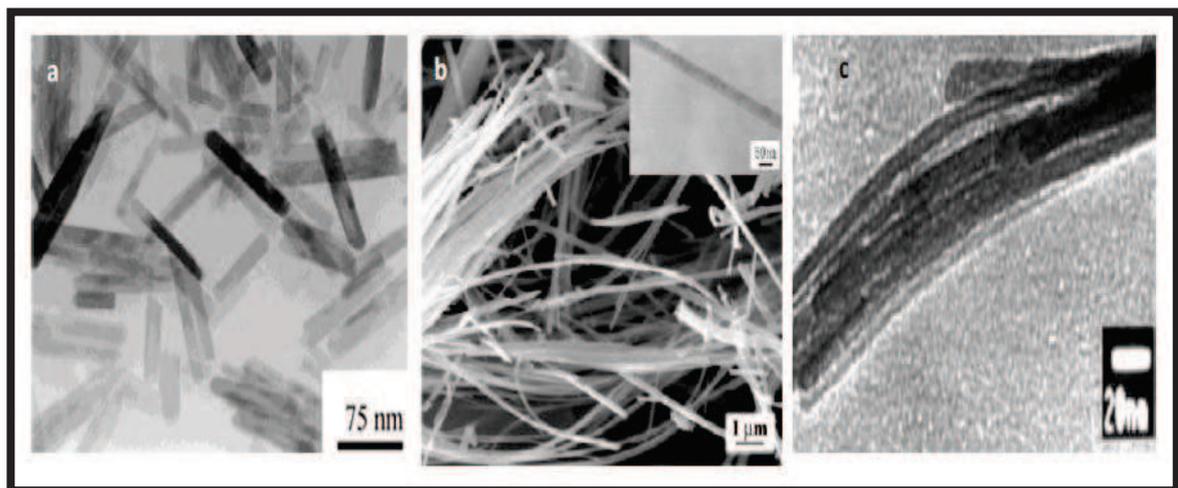
### Le dioxyde de titane nanoporeux :

Il est utilisé comme substrat d'ancrage pour les molécules de colorant. Sa morphologie va favoriser l'absorption de la lumière solaire grâce à sa grande surface spécifique. Une étude sur les CSSC démontre que l'épaisseur la plus efficace de la couche de  $\text{TiO}_2$  est d'environ  $2\mu\text{m}$  [15].

### Dioxyde de titane nanostructuré :

Ce type de morphologie est de plus en plus employé pour les cellules hybrides [16- 17]. En effet, ces orientations privilégiées permettent des chemins directs pour les électrons photogénés augmentant ainsi le taux de transport de charges et en conséquence le rendement photovoltaïque [18-19]. En revanche, cela réduit la surface spécifique d'absorption.

A ce jour, la plupart des matériaux nanostructures unidimensionnels de dioxyde de Titane sont de la forme de nanobatonnets [20], nanofils [21] ou nanotubes [22]. Leurs synthèses sont généralement par voie hydrothermale ou par électrodéposition. Ces morphologies sont représentées dans la Figure I.12 :



**Figure I.12 :** (a) nanobatonnets de  $\text{TiO}_2$  ; (b) nanofils de  $\text{TiO}_2$  ; (c) nanotubes de  $\text{TiO}_2$  par microscopie à transmission.

## Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

Les méthodes d'élaborations des couches minces sont nombreuses et variées. Le choix d'une technique particulière de synthèse dépend de plusieurs facteurs : le matériau à déposer, la nature du substrat, l'application désirée, ...

### **- Dépôt chimique en phase vapeur «CVD» :**

Le dépôt est réalisé grâce à une réaction chimique, initiée par des précurseurs sous forme gazeuse, dans un réacteur sous vide. La réaction est thermiquement activée par le chauffage du substrat. Le principal avantage de cette technique est la rapidité de mise en œuvre pour l'obtention des couches minces, et cela à des températures relativement basses.

Le principal inconvénient de cette technique est la lourdeur des équipements, ce qui rend la synthèse des couches minces assez onéreuse. De plus, on ne peut traiter que des petites surfaces de l'ordre du centimètre carré.

### **- Pulvérisation cathodique :**

On introduit dans une chambre, où règne un vide secondaire, une cible (matériau à déposer) et un substrat. La cible est bombardée par des cations, qui sont créés par l'introduction dans la chambre d'un gaz (en général de l'argon) sous une pression comprise entre  $10^{-3}$  et  $10^{-1}$  Torr. Les atomes arrachés à la cible se déposent sur le substrat. Cette technique permet d'obtenir des couches minces ayant une faible résistivité électrique, et de transmission énergétique moyenne dans le visible. Il existe deux variantes de cette technique : la pulvérisation directe et la pulvérisation réactive.

#### **- Pulvérisation cathodique directe**

On crée dans la chambre un plasma de gaz inerte, en général de l'argon, par application sur la cible d'une tension électrique continue de haute fréquence. Les ions positifs du plasma viennent alors bombarder la cathode constituée par le matériau à déposer. Sous l'impact des cations du plasma, des atomes sont arrachés à la cathode et viennent ainsi se déposer sur le substrat (anode).

#### **- Pulvérisation cathodique réactive**

On introduit dans l'enceinte, en plus de l'argon, un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés du matériau à déposer. On dit que l'on a

## Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

une pulvérisation cathodique réactive.

### **- Procédé Sol-Gel :**

Le procédé Sol-Gel est apparu un peu avant le 20<sup>ème</sup> siècle comme une nouvelle méthode de synthèse chimique du verre. Il permet, par simple polymérisation de précurseurs moléculaires en solution, d'obtenir des matériaux vitreux sans passer par l'étape de fusion des matières premières à haute température. Ce procédé a été élargi à divers matériaux non vitreux. Il est particulièrement bien adapté à la réalisation de revêtements tels que des couches minces d'oxydes, les monolithes et les fibres. Ce procédé présente les avantages d'être peu coûteux, de pouvoir contrôler parfaitement la stœchiométrie et de conférer une grande pureté au matériau réalisé. Il donne aussi la possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux à basse température sur des supports sensibles à la chaleur, de déposer des couches minces sur les deux faces du support en une seule opération, ou des multi-composants en une seule opération. On peut déposer aussi les couches sur des grandes surfaces aussi bien que sur des petites surfaces, et on peut fabriquer sur mesure leur microstructure.

Le procédé Sol-Gel consiste à réaliser une solution stable (le Sol) contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse-condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions (le Gel) au sein de laquelle réside le solvant initial.

Le principe de la voie Sol-Gel est d'obtenir des matériaux inorganiques sous forme de films de haute qualité optique à partir d'une solution organique. L'obtention d'un film Sol-Gel s'effectue en trois étapes :

- La première est l'élaboration d'une solution organique métallique.
- La seconde est le dépôt de la solution, sous forme de couche fine, sur un substrat.
- La dernière étape est le traitement thermique de la couche gélifiée afin d'éliminer les composés organiques et densifier le film.

## Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

### I-3-5-2 Nature de l'électrolyte <sup>[8]</sup> :

L'électrolyte liquide reste actuellement le meilleur en termes de performances. En effet, sa faible viscosité permet une grande mobilité des ions redox. Cependant, il impose une limite à la durée de vie de la cellule à cause de l'évaporation avec le temps de son solvant organique, puisque le système d'étanchéité n'est pas sans limite d'efficacité, surtout dans les conditions de fonctionnements extrêmes. De plus, l'étape de mise en œuvre du système d'étanchéité complique d'avantage la procédure d'assemblage de la cellule. Il existe deux autres voies pour remplacer l'électrolyte liquide actuel : les liquides ioniques et l'électrolyte solide.

#### Les liquides ioniques :

Les liquides ioniques sont un nouveau type d'électrolyte. Ce sont des sels qui se trouvent sous forme liquide à température ambiante ; il n'y a donc pas de solvant. De plus ils sont facilement recyclables, non-toxiques, chimiquement et thermiquement stables. Ces caractéristiques en font des électrolytes non polluant et moins dangereux d'utilisation que les électrolytes organiques usuels [23-24]. De plus, ils sont électro-chimiquement plus stables que les électrolytes aqueux ou organiques usuels, ce qui peut permettre d'augmenter la tension de fonctionnement de ces systèmes. Cependant, les liquides ioniques sont plus visqueux et donc leurs conductivités sont plus faibles que celles des électrolytes usuels. Le seul problème rencontré avec l'utilisation des liquides ioniques est leur écoulement et non l'évaporation du solvant. Dans ce cas, un système d'étanchéité plus simple est utilisé et consiste à entourer les bordures de l'électrode par un simple ruban Surlyn de 2 mm d'épaisseur et de faire une presse à chaud.

#### L'électrolyte solide :

L'électrolyte liquide peut être remplacé par un composé quasi-solide ou même solide, jouant alors le rôle de conducteur de trous. Plusieurs critères doivent néanmoins être considérés pour que le système présente un fonctionnement efficace. Pour une régénération du colorant efficace, le bord supérieur de la bande de valence de l'électrolyte (dans le cas d'un matériau semi-conducteur

## Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

au sens large) doit être situé au-dessus du niveau de l'état fondamental du colorant. Par ailleurs, le conducteur de trous doit présenter de bonnes propriétés de mouillage avec la couche poreuse de  $\text{TiO}_2$  pour pouvoir pénétrer de façon complète sur l'épaisseur du film.

Plusieurs stratégies ont été employées, en remplaçant par exemple l'électrolyte liquide par un électrolyte polymère incorporant un couple redox, ou à l'aide d'un gel. [25-26] Les électrolytes polymères présentent une conductivité ionique relativement élevée et une solidification aisée. [27] Les gels polymères peuvent rester à l'état liquide pour permettre l'infiltration de la cellule avant de se gélifier après chauffage léger. Actuellement, les performances de ce type de cellules restent inférieures à celles des cellules liquides, [28] l'inconvénient de ces systèmes étant qu'ils sont thermodynamiquement relativement instables.

### I-3-6 Optimisation des cellules solaires sensibilisées par colorant:

Afin d'avoir un rendement de conversion énergétique élevé au sein d'une cellule Grätzel, il faut bien comprendre que les propriétés des matériaux constituant la cellule influent d'une manière considérable sur les performances de cette dernière. Dans cette section, on va discuter les propriétés de 3 composants essentielles d'une cellule sensibilisée par colorant.

#### I-3-6-1 L'électrode nanostructurée $\text{TiO}_2$ :

L'efficacité d'une cellule solaire sensibilisée par colorant dépend de manière significative des propriétés de l'électrode nanostructurée  $\text{TiO}_2$  par exemple :

- \*La surface intérieure du film détermine l'absorption du colorant.
- \*La distribution granulométrique détermine les propriétés optiques de la cellule.
- \*La percolation des électrons dépend de l'interconnexion des particules de  $\text{TiO}_2$ .

Donc, ces effets sont liés et constituent une majeure partie de l'optimisation des performances d'une cellule solaire sensibilisée par colorant.

## Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

### I-3-6-2 Colorant sensibilisant :

Pour atteindre un rendement de conversion élevé de lumière en énergie électrique dans les cellules solaires à colorant, les propriétés des molécules de ce dernier sont essentielles.

Ces propriétés peuvent être résumées ainsi :

#### \*Absorption :

Le colorant doit absorber la lumière à longueurs d'onde allant jusqu'à environ 920 nanomètres, c'est à dire que l'énergie de l'état excité de la molécule doit être d'environ 1,35eV au-dessus de l'état électronique fondamental correspondant à la largeur de la bande idéale d'une cellule solaire simple.

#### \*Energie :

Afin de minimiser les pertes d'énergie et de maximiser le photo-voltage, l'état de la molécule absorbante du colorant ne devrait être que légèrement au-dessus du bord de la bande de conduction du  $\text{TiO}_2$ . Pour la même raison, l'état le plus bas de la molécule ne devrait être que légèrement au-dessous du potentiel redox de l'électrolyte.

#### \*Stabilité :

La molécule de colorant absorbant devrait être assez stable dans son environnement de travail (à l'interface semi-conducteur/électrolyte) pour soutenir près de 20 ans de fonctionnement à l'exposition de la lumière naturelle.

#### \*Propriétés inter-faciales :

On doit avoir une bonne absorption à la surface des semi-conducteurs.

#### \*Propriétés pratiques :

Par exemple, une grande solubilité dans le solvant utilisé pour l'absorption du colorant. Ces conditions peuvent être considérées comme préalables pour un bon colorant sensibilisant.

## Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

Cependant les facteurs, qui font que le travail de sensibilisation du colorant soit efficace et qui donnent dans la pratique des performances élevés de cellules solaires sensibilisés par colorant, sont plus compliquées avec des détails qui ne sont même pas entièrement compris à l'heure actuelle.

### I-3-6-3 Electrolyte :

#### \*Le couple redox :

Les caractéristiques idéales du couple redox pour l'électrolyte d'une cellule solaire sensibilisée par colorant sont énumérées dans ce qui suit :

- 1- Une grande solubilité dans le solvant afin d'assurer une forte concentration de porteurs de charge dans l'électrolyte.
- 2- Un haut coefficient de diffusion dans le solvant utilisé pour permettre un transport en masse efficace.
- 3- L'absence d'importantes caractéristiques spectrales dans le visible pour prévenir l'absorption de la lumière incidente dans l'électrolyte.
- 4- Une grande stabilité à la fois des formes réduites et oxydées du couple pour permettre une longue durée de vie.
- 5- Un potentiel redox thermodynamiquement (énergétiquement) favorable à l'égard du potentiel redox du colorant afin de maximiser la tension de la cellule.

Depuis la découverte des cellules solaires sensibilisés par colorant il y a environ 20 ans, aucun couple redox n'a atteint les performances du  $I^-/I_3^-$ . C'est pour cette raison qu'il est le plus utilisé à l'heure actuelle.

#### \*Le solvant :

Il existe un certain nombre de critères pour un solvant approprié pour une haute efficacité de l'électrolyte :

- 1- Le solvant doit être liquide avec une faible volatilité à la température de fonctionnement (40°C ,80°C) pour éviter le gel ou l'expansion de l'électrolyte ce qui endommagerait la cellule.

## **Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant**

2-Il doit avoir une faible viscosité pour permettre une diffusion rapide des porteurs de charge.

3-Du point de vue de la production commerciale, le solvant doit être de faible coût.

### **I-4 Conclusion**

Le principe de fonctionnement d'une CSSC est très simple, il repose essentiellement sur l'injection efficace d'électrons à partir d'un colorant et aussi sur des réactions d'oxydoréduction dans l'électrolyte.

L'étude théorique faite montre clairement la complémentarité des étapes clés de la génération du photo-courant au sein de ce type de cellule. Ainsi, l'absorption de la lumière incidente se fait grâce au colorant qui injecte des électrons, ces derniers sont transportés via l'électrode  $\text{TiO}_2$  et les trous sont portés par l'électrolyte.

L'optimisation des performances de la cellule passe inévitablement par l'amélioration des caractéristiques de ces matériaux.

Dans le second chapitre nous allons faire une étude sur le circuit équivalent d'une cellule solaire sensibilisée par colorant et tirer la caractéristique  $I-V$  à partir de ce circuit.

## **Chapitre II :**

### **Etude du circuit équivalent d'une cellule solaire sensibilisée par colorant**

## Chapitre II : Etude du circuit équivalent d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

### II-1 Introduction :

La modélisation mathématique des cellules solaires est indispensable pour toute opération d'optimisation du rendement. Le module photovoltaïque est représenté généralement par un circuit équivalent dont les paramètres sont calculés expérimentalement en utilisant la caractéristique courant-tension. Ces paramètres ne sont pas généralement des quantités mesurables ou incluses dans les données de la fabrication. En conséquence, ils doivent être déterminés à partir des systèmes des équations  $I-V$  à divers points de fonctionnement donnés par le constructeur ou issues de la mesure directe sur le module.

La modélisation de ces dernières s'impose comme une étape cruciale et a conduit à une diversification dans les modèles proposés par les différents chercheurs. Leurs différences se situent principalement dans le nombre de diodes, la résistance shunt finie ou infinie, le facteur d'idéalité constant ou non, ainsi que les méthodes numériques utilisées pour la détermination des différents paramètres inconnus.

Dans ce chapitre, la première partie sera consacrée à l'étude des circuits équivalents de façon générale en décrivant les différents modèles électriques des cellules solaires.

Dans la deuxième partie on étudiera un circuit équivalent d'une CSSC pour un modèle à une exponentielle, et en utilisant les résultats de quelques travaux on fera une simulation par le logiciel Scilab pour obtenir les caractéristiques ( $I-V$ ), en suite on étudiera l'influence de chaque paramètre sur la courbe ( $I-V$ ).

### II-2 Modèles électriques des cellules solaires :

La modélisation des cellules photovoltaïques passe nécessairement par un choix judicieux des circuits électriques équivalents. Pour développer un circuit équivalent précis pour une cellule PV, il est nécessaire de comprendre la

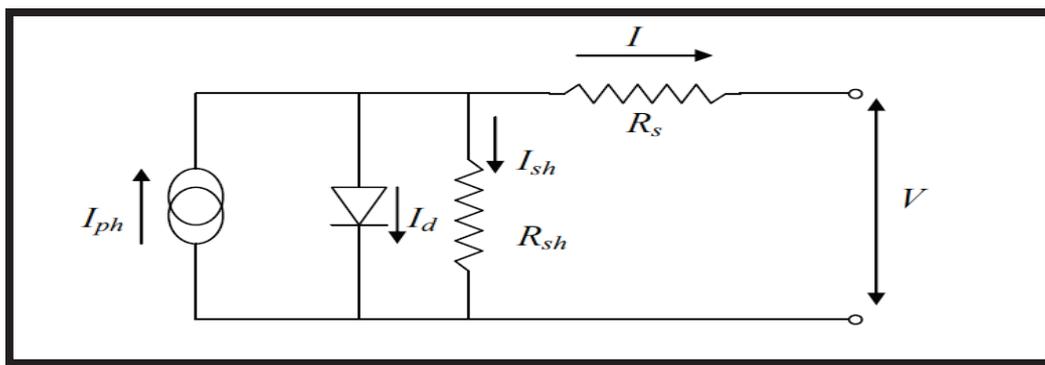
## Chapitre II : Etude du circuit équivalent d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

configuration physique des éléments de la cellule aussi bien que les caractéristiques électriques de chaque élément, en prenant plus ou moins de détails.

Selon cette philosophie, plusieurs modèles mathématiques sont développés [30]. Ces modèles se différencient entre eux par les procédures mathématiques et le nombre de paramètres intervenant dans le calcul de la tension et du courant du module photovoltaïque.

### II-2-1 Modèle à une diode :

Le fonctionnement d'un module photovoltaïque est décrit par le modèle standard à une diode. Il est généralisé à un module PV en le considérant comme un ensemble de cellules identiques branchées en série ou en parallèle. Ce modèle comporte une diode.



**Figure II.1 :** Schéma équivalent d'une cellule PV. Modèle à une diode.

Le courant fourni par la cellule est donné par la relation suivante :

$$I = -I_{ph} + \frac{V - R_s I}{R_{sh}} + I_s \left[ \exp\left(\frac{q(V - R_s I)}{A k T}\right) - 1 \right] \quad (\text{II.1})$$

Avec :

$I \rightarrow$  Courant fourni par la cellule [A]

$V \rightarrow$  Tension à la borne de la cellule [V]

## Chapitre II : Etude du circuit équivalent d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

$I_{ph}$  → Photo-courant [A], proportionnel à l'irradiance.

$I_s$  → Courant de saturation de la diode [A], dépendant de la température [Kelvin]

$R_s$  → Résistance série [ $\Omega$ ].

$R_{sh}$  → Résistance shunt (ou parallèle) [ $\Omega$ ].

$q$  → Charge de l'électron =  $1,602 \cdot 10^{-19}$  Coulomb

$k$  → Constante de Boltzmann =  $1,38 \cdot 10^{-23}$  J/K

$A$  → Facteur de qualité de la diode.

$T$  → Température effective de la cellule [Kelvin].

Il faut noter que ces deux résistances sont liées à la technologie d'élaboration des électrodes. Il faut minimiser  $R_s$  de telle sorte que  $R_{sh}$  soit très important.

Le photo-courant  $I_{ph}$  varie avec l'irradiance, il est déterminé par rapport à des valeurs données aux conditions de références :

$$I_{ph} = \frac{\phi}{\phi_{ref}} [I_{phref} + \mu_{Ics} (T - T_{ref})] \quad (\text{II.2})$$

Avec :

$\phi$  Et  $\phi_{ref}$  → Irradiance effective et de référence [ $\text{W}/\text{m}^2$ ].

$T$  et  $T_{ref}$  → Température effective et de référence [K].

$\mu_{Ics}$  → Coefficient de température du photo-courant (ou courant de court-circuit), il est souvent donné par le fabricant, il est en général positif mais très faible.

Le courant de saturation de la diode est supposé variable avec la température selon l'expression suivante :

## Chapitre II : Etude du circuit équivalent d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

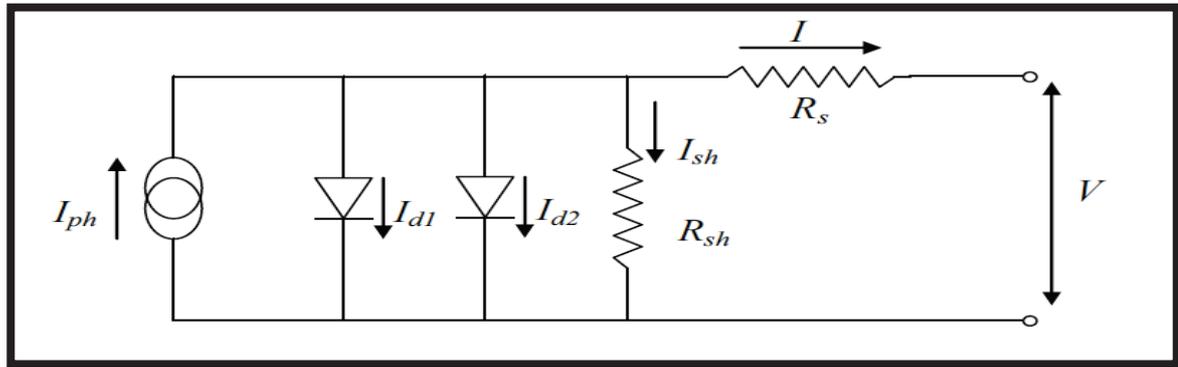
$$I_s = I_{s\text{ref}} \left( \frac{T}{T_{\text{ref}}} \right)^3 \exp \left[ \left( \frac{qE_g}{Ak} \right) \left( \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right) - \left( \frac{1}{T} \right) \right] \quad (\text{II.3})$$

Avec :

$E_g \rightarrow$  Energie de Gap de la cellule.

### II-2-2 Modèle à deux diodes :

Nous avons, cette fois-ci, deux diodes, ces diodes symbolisent la recombinaison des porteurs minoritaires, d'une part en surface du matériau et d'autre part dans le volume du matériau [31]. Le schéma du circuit équivalent pour un modèle à deux diodes devient :



**Figure II.2 :** Schéma équivalent d'une cellule PV. Modèle à deux diodes.

Le courant fourni par la cellule est donné par la relation suivante :

$$I = -I_{ph} + \frac{V - R_s I}{R_{sh}} + I_{s1} \left[ \exp \left( \frac{q(V - R_s I)}{AkT} \right) - 1 \right] + I_{s2} \left[ \exp \left( \frac{q(V - R_s I)}{2AkT} \right) - 1 \right] \quad (\text{II.4})$$

L'apparition du courant de saturation  $I_{s2}$  résulte des phénomènes de recombinaisons.

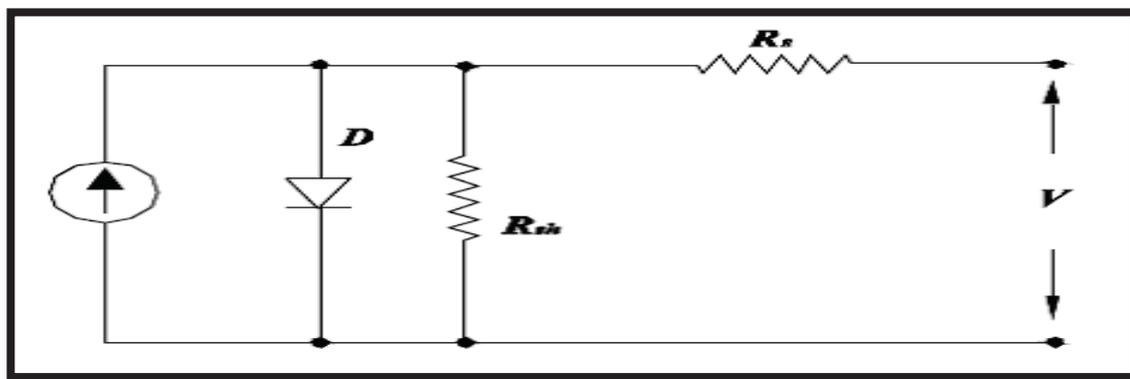
## Chapitre II : Etude du circuit équivalent d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

### II-3 Circuit équivalent d'une cellule solaire sensibilisée par colorant :

#### II-3-1 Schéma équivalent :

Les cellules solaires à colorant sont étudiées dans la dernière décennie dans de nombreux aspects tels que la physique, la chimie, les matériaux et l'électronique en raison de leur faible coût et de leurs efficacités prometteuses [32].

Le modèle de circuit équivalent de CSSC permet non seulement d'obtenir le réseau des cellules et de simulation du système, mais contribue également à l'analyse des processus électriques impliqués. En général, un modèle traditionnel de circuit équivalent pour les CSSC comporte une seule diode, une source constante de courant photo-généré, une résistance en série ( $R_s$ ) et une résistance parallèle ( $R_{sh}$ ). Le schéma du circuit équivalent est indiqué sur la figure suivante :



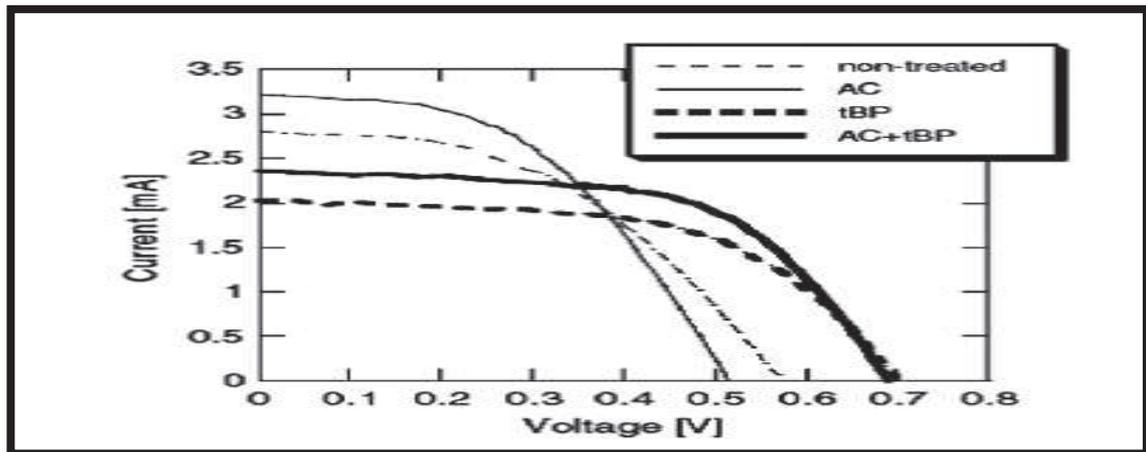
**Figure II.3 :** Schéma équivalent d'une cellule sensibilisée par colorant.

#### II-3-2 Outils utilisés :

##### II-3-2-1 Paramètres utilisés :

Plusieurs travaux ont été faits concernant l'estimation des paramètres de la cellule à partir du circuit équivalent [33-34]. Le travail expérimental de Masaki et Tatsuo [35] leur a permis de déduire à partir de la courbe ( $I-V$ ) (figure II.4), les différents paramètres de simulations qui sont résumés dans le tableau II.1

## Chapitre II : Etude du circuit équivalent d'une cellule solaire sensibilisée par colorant



**Figure II.4 :** Courbe  $I-V$  réalisée par l'expérience de Masaki et Tatsuo.

**Tableau II.1 :** Différents paramètres de simulation calculés par Masaki et Tatsuo.

Paramètres	$I_{cc}$	$V_{co}$	$n$	$R_s$	$R_{sh}$
<b>Groupe 1</b>	0.0024	0.699	2.5	38.1	3683
<b>Groupe 2</b>	0.00236819	0.69173	2.402	53.1	9959
<b>Groupe 3</b>	0.00236867	0.6907	2.348	54.1	9442
<b>Groupe 4</b>	0.00235573	0.6938	2.587	50.2	22410
<b>Groupe 5</b>	0.00240234	0.6957	3.948	24.6	11942
<b>Groupe 6</b>	0.00234593	0.69764	2.709	48.3	264089
<b>Groupe 7</b>	0.002345864	0.68593	2.735	47.9	5.427 e11

### II-3-2-2 Scilab :

Scilab est un logiciel libre de calcul numérique fournissant un environnement de calcul pour des applications scientifiques. Scilab possède de nombreuses fonctions préprogrammées et des possibilités étendues de visualisation graphiques. Il peut être utilisé pour le traitement du signal, l'analyse statistique, le traitement d'images, les simulations de dynamique des fluides, l'optimisation numérique, et la simulation et modélisation de systèmes dynamiques explicites et implicites. Scilab peut exécuter des instructions en

## Chapitre II : Etude du circuit équivalent d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

ligne de commande, ainsi que des fichiers de commande (scripts) contenant des instructions (format texte). On peut également exécuter des programmes Fortran ou C à partir de Scilab.

### II-3-2-3 Programme de simulation :

Nous avons divisés notre programme de simulation en 7 sous programmes. Chacun dépendra des valeurs des groupes présents dans le tableau II.1 (Voir annexe A).

### II-3-3 Résultats et discussions :

Grâce au schéma équivalent (figure II.3) et en utilisant la loi de Kirchhoff on aura les équations suivantes :

$$I_{ph} - I_{sh} - I_d = 0 \quad (\text{II.5})$$

$$V_d = V_{sh} = V_s + V = I_s R_s + V \quad (\text{II.6})$$

Le courant de diode est donné par la formule suivante :

$$I_d = I_0 \left( \exp \left( \frac{qV_d}{KTn} \right) - 1 \right) \quad (\text{II.7})$$

Avec :

$I_0$  → Courant initial ;  $R_s$  → Résistance série ;  $R_{sh}$  → Résistance shunt ;  
 $T$  → Température ;  $K$  → Constante de Boltzmann ;  $q$  → Charge élémentaire ;  
 $n$  → Facteur d'idéalité ;  $I_{ph}$  → Photo-courant ;  $I_d$  → Courant diode

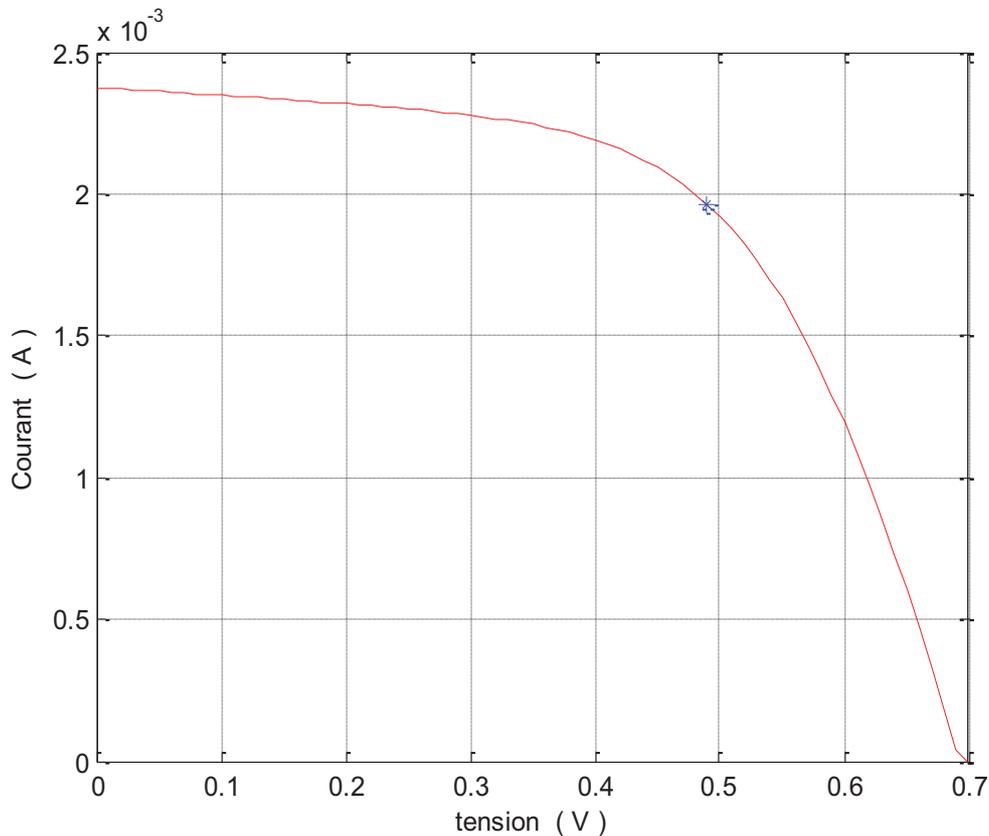
L'expression du courant est donnée par l'équation suivante :

$$I = I_{ph} - \frac{V + R_s I}{R_{sh}} - I_0 \left[ \exp \left( \frac{q(V + R_s I)}{AkT} \right) - 1 \right] \quad (\text{II.8})$$

## Chapitre II : Etude du circuit équivalent d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

En programmant en Scilab on obtient les graphes suivants :

### Groupe 1 :

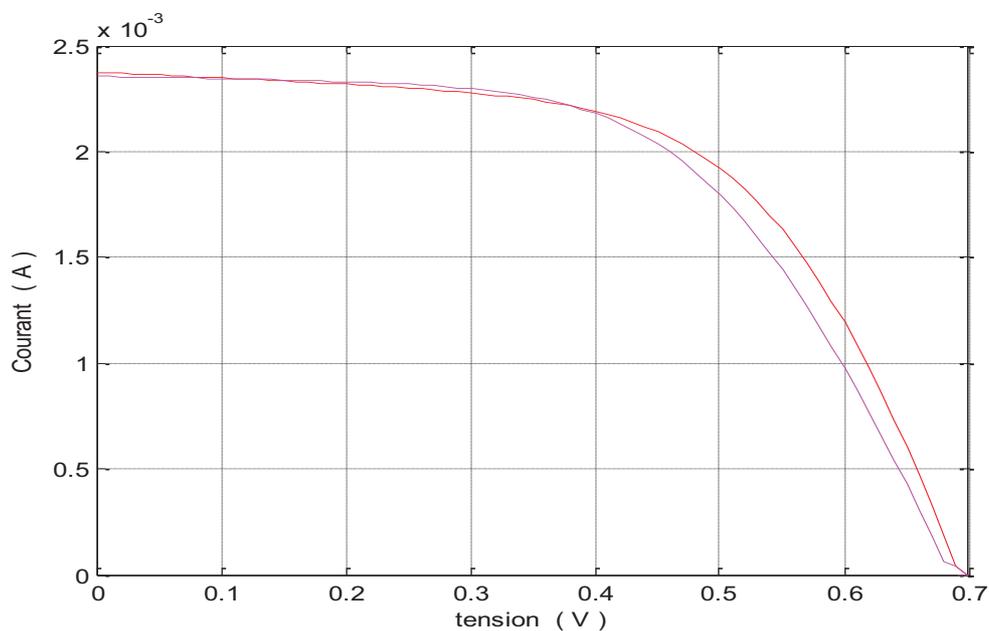


**Figure II.5 :** Caractéristique  $I-V$  pour le groupe 1.

La caractéristique ( $I-V$ ) nous montre que la cellule solaire est une source de courant constante pour des faibles valeurs de la tension avec un courant approximativement égal au courant de court-circuit  $I_{cc}$ . Avec l'augmentation de la tension, le courant commence à diminuer exponentiellement jusqu'à la valeur zéro où la tension est égale à la tension de circuit ouvert  $V_{co}$ . Sur la gamme entière de tension, il y a un seul point où la cellule fonctionne au rendement le plus élevé (le point en bleu) ; c'est le point de puissance maximal (MPP).

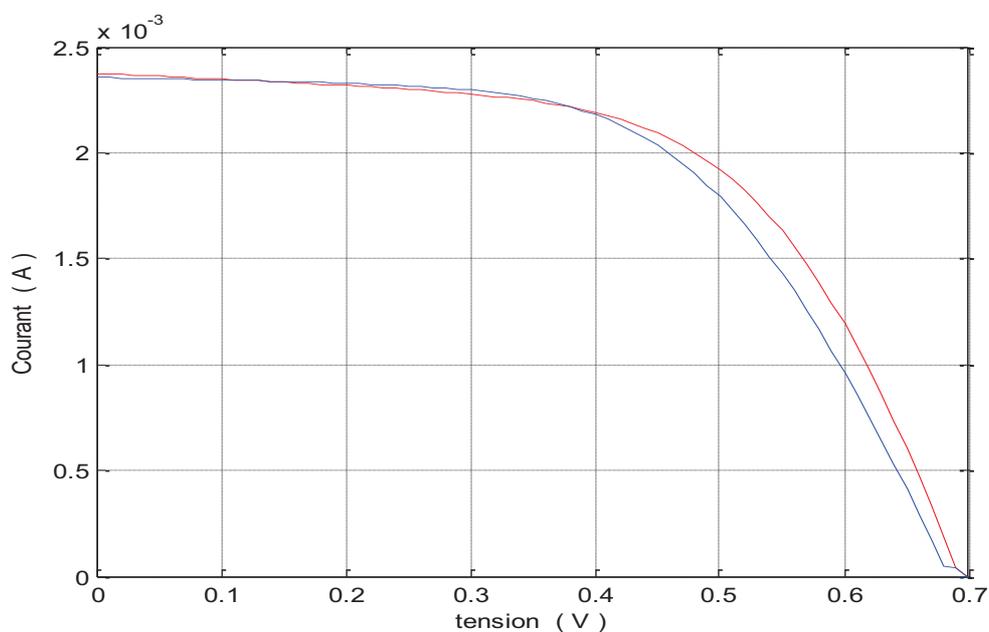
## Chapitre II : Etude du circuit équivalent d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

### Groupe 2 par rapport à 1 :



**Figure II.6 :** Caractéristique  $I-V$  pour le groupe 2 par rapport au groupe 1.

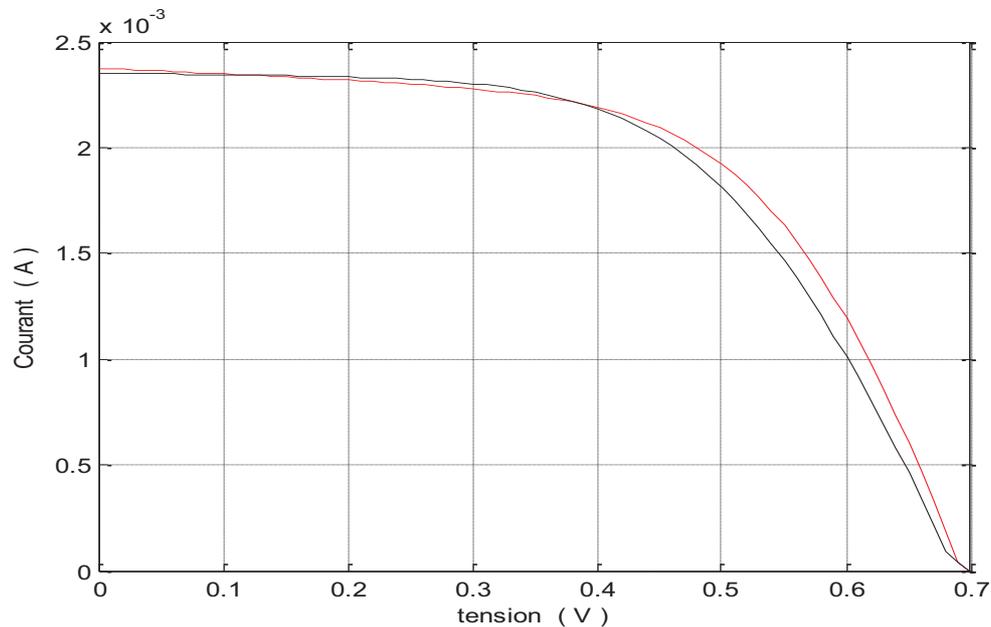
### Groupe 3 par rapport à 1 :



**Figure II.7 :** Caractéristique  $I-V$  pour le groupe 3 par rapport au groupe 1.

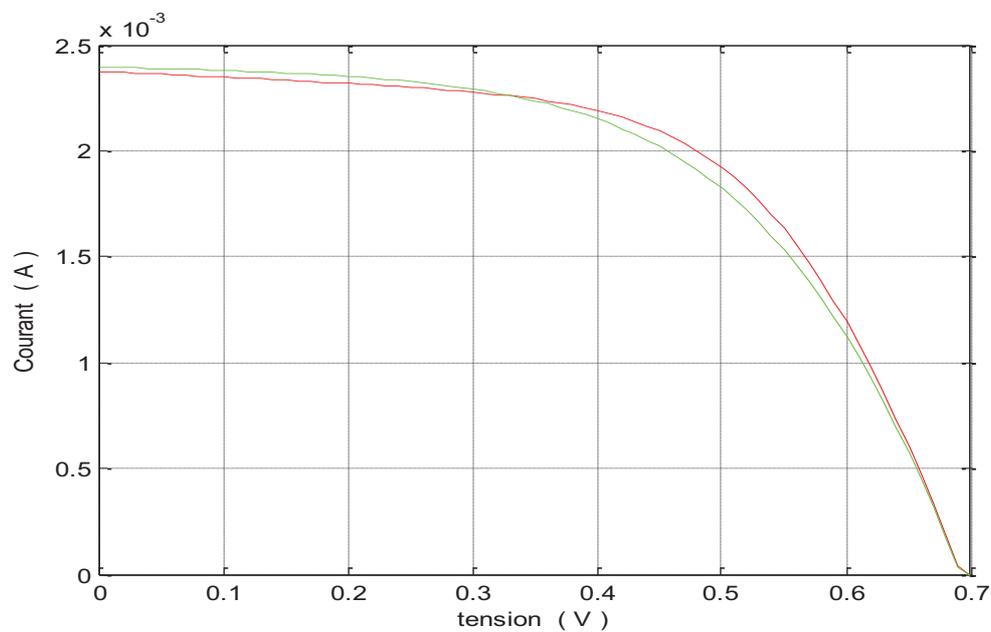
## Chapitre II : Etude du circuit équivalent d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

### Groupe 4 par rapport à 1 :



**Figure II.8 :** Caractéristique  $I-V$  pour le groupe 4 par rapport au groupe 1.

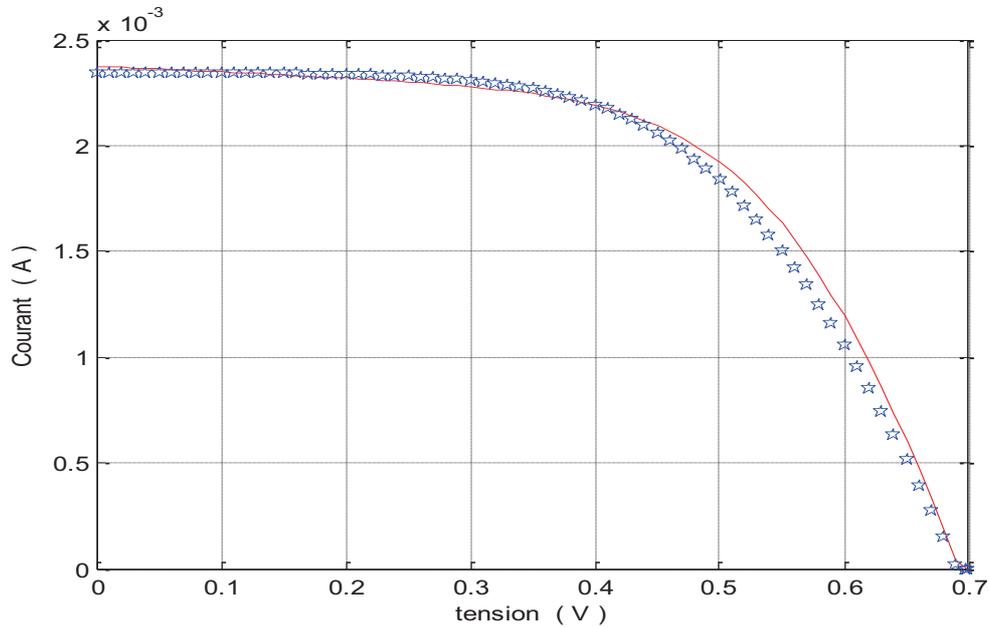
### Groupe 5 par rapport à 1 :



**Figure II.9 :** Caractéristique  $I-V$  pour le groupe 5 par rapport au groupe 1.

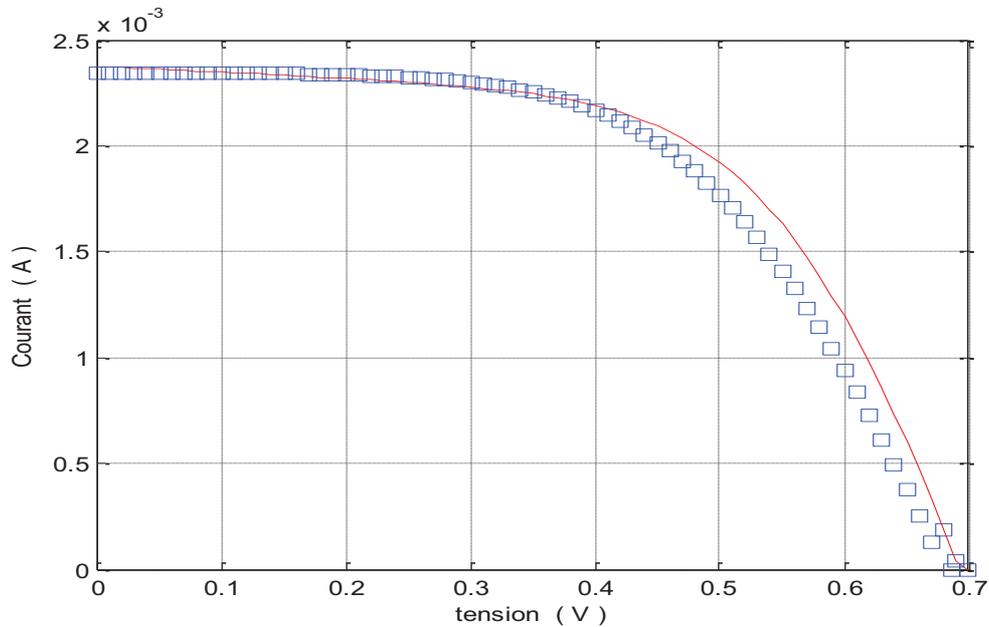
## Chapitre II : Etude du circuit équivalent d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

### Groupe 6 par rapport à 1 :



**Figure II.10 :** Caractéristique  $I-V$  pour le groupe 6 par rapport au groupe 1.

### Groupe 7 par rapport à 1 :



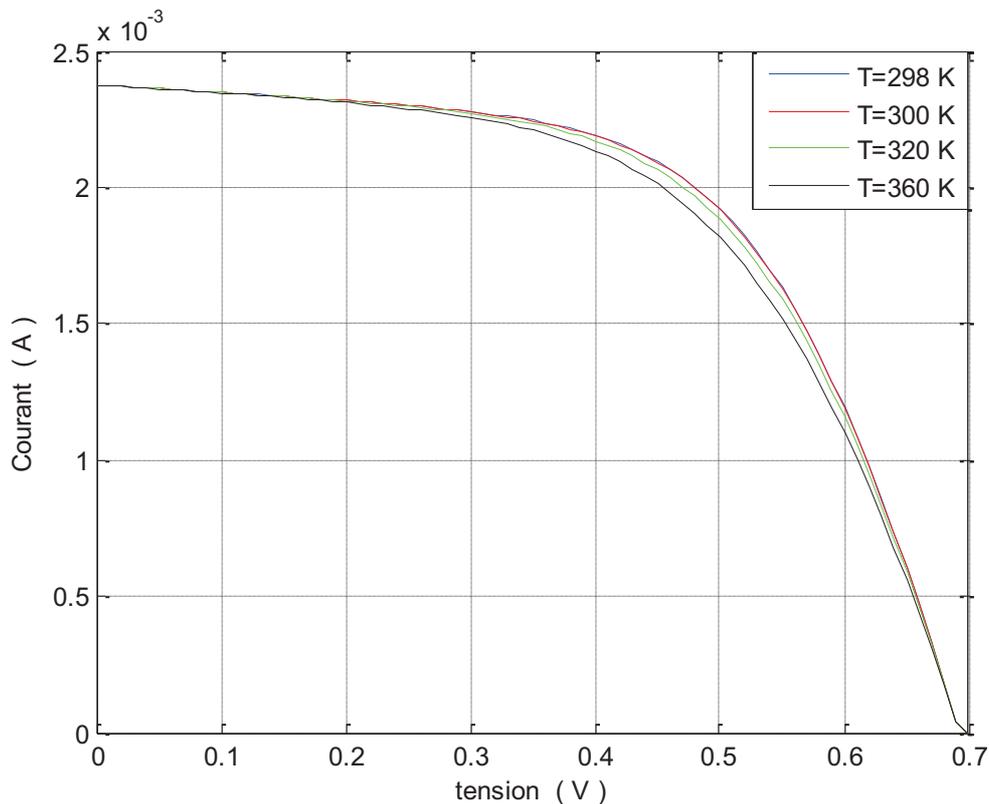
**Figure II.11 :** Caractéristique  $I-V$  pour le groupe 7 par rapport au groupe 1.

## Chapitre II : Etude du circuit équivalent d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

### II-3-4 Influence des paramètres sur la caractéristique $I-V$ :

#### II-3-4-1 Influence de la température :

Pour étudier l'influence de la température on utilise la caractéristique ( $I-V$ ) du groupe 1 et en simulant sur Scilab on obtient la figure suivante :

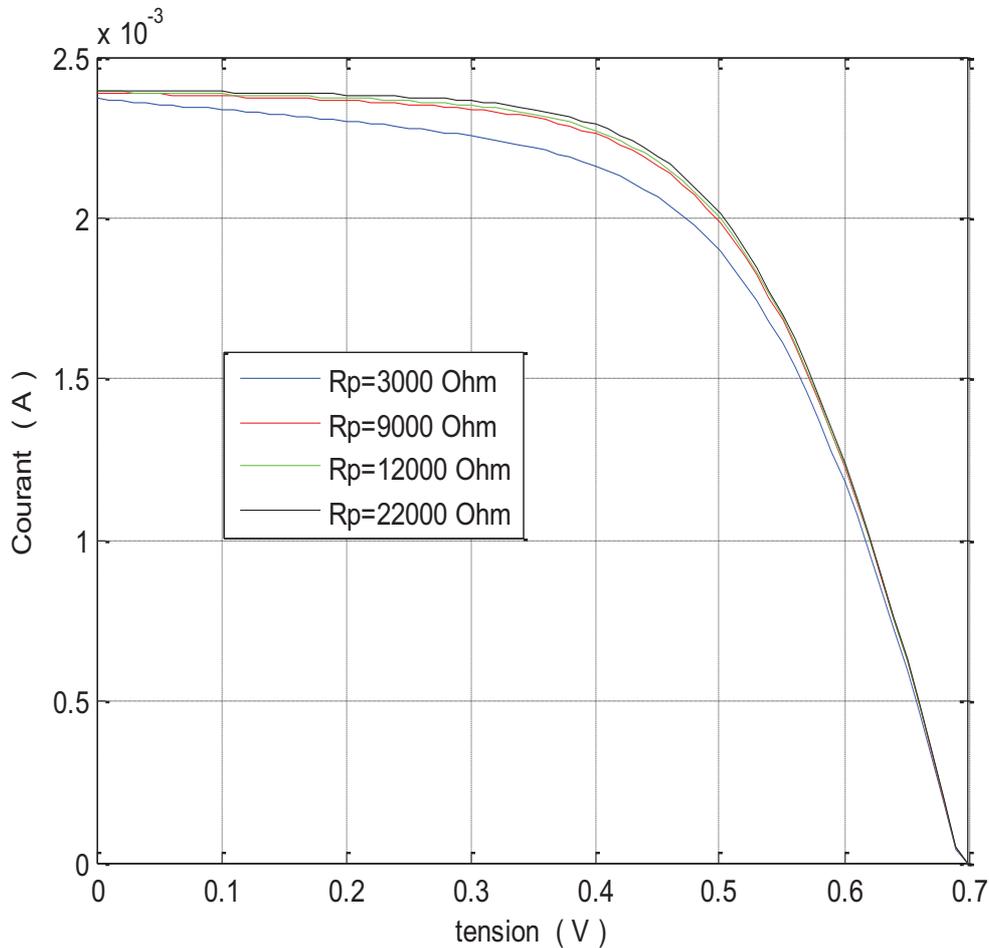


**Figure II.12 :** Influence de la température sur la caractéristique  $I-V$ .

La température est un paramètre important dans le comportement des cellules. L'augmentation de la température avec un éclairage fixe entraîne une diminution nette de la tension de circuit ouvert ( $V_{co}$ ) et une augmentation du courant de court-circuit ( $I_{cc}$ ), ainsi qu'une diminution de la puissance maximale ( $P_{max}$ ). Pour une température qui change de 0 à 60 °C, on peut voir que la variation de la tension change beaucoup plus que le courant. Le courant de court-circuit, quant à lui, augmente avec une hausse de la température.

## Chapitre II : Etude du circuit équivalent d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

### II-3-4-2 Influence de la résistance parallèle :

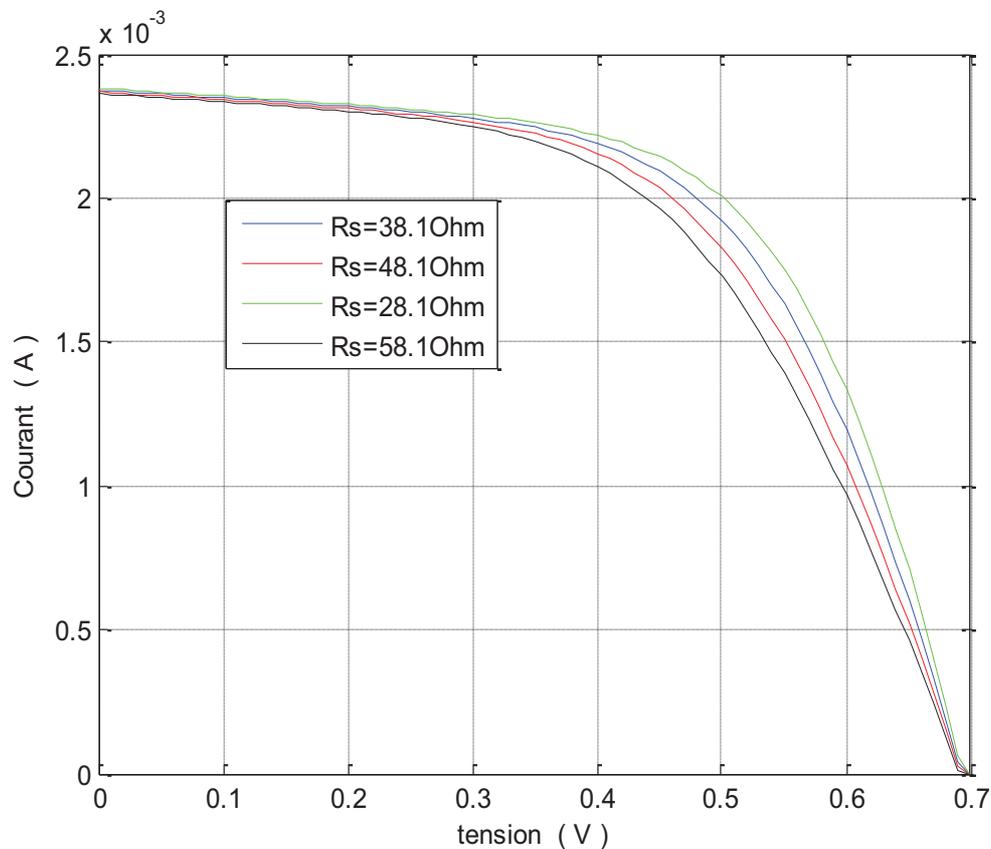


**Figure II.13 :** Influence de la résistance parallèle sur la caractéristique  $I-V$ .

L'influence de la résistance parallèle (shunt) sur la caractéristique courant-tension se traduit par une légère diminution de la tension de circuit ouvert, et une augmentation de la pente de la courbe  $I-V$  de la cellule dans la zone correspondant à un fonctionnement comme une source de courant.

## Chapitre II : Etude du circuit équivalent d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

### II-3-4-3 Influence de la résistance série :



**Figure II.14 :** Influence de la résistance série sur la caractéristique  $I-V$ .

La résistance série agit sur la pente de la caractéristique dans la zone où la photodiode se comporte comme un générateur de tension, et lorsqu'elle est élevée, elle diminue la valeur de courant de court-circuit ( $I_{cc}$ ), ce qui va limiter le rendement de conversion.

## Chapitre II : Etude du circuit équivalent d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

### II-4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les différents modèles électriques caractérisant les cellules photovoltaïques, on s'est intéressé au modèle à une diode pour une cellule solaire sensibilisée par colorant.

Les performances d'une cellule photovoltaïque sont d'autant plus dégradées que  $R_s$  est grande ou que  $R_{sh}$  est faible.

L'information obtenue à partir du modèle de circuit équivalent des CSSC comprend non seulement le réseau de cellules et de simulation du système, mais contribue également à l'analyse des processus électriques impliqués.

Dans le chapitre suivant nous allons étudier d'une façon générale comment modéliser une cellule solaire sensibilisée par colorant. Pour cela, on présentera un modèle électrique simplifié qui nous permettra de comprendre ce qui se passe réellement à l'intérieur de la cellule.

## **Chapitre III :**

# **Modélisation électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant**

### III-1 Introduction :

Les cellules solaires sensibilisées par colorant (CSSC) ont gagné un intérêt raisonnable au cours de ces dernières années dans la recherche ainsi que dans l'industrie [36]. Leur rendement actuel est de plus de 10% avec des coûts de production nettement inférieurs comparés aux cellules solaires classiques à jonction P-N. Cependant, non seulement les problèmes technologiques (stabilité à long terme) doivent être résolus, mais aussi la physique des dispositifs de ce type de cellules n'est pas encore augurée en détail. Ainsi il y'a donc un besoin pour une modélisation appropriée pour plus de développement et d'optimisation.

Dans ce chapitre un modèle électrique simplifié de la CSSC est présenté. Il permet de calculer les caractéristiques internes de la cellule à l'état d'équilibre : comme la densité de distribution des particules ou le champ électrique en fonction du courant externe  $I_{ext}$ .

La cellule est modélisée comme un milieu pseudo-homogène unidimensionnel d'épaisseur  $L$ , où toutes les particules électroactives sont impliquées dans le processus de déplacement selon différents coefficients effectifs de transport (c.-à-d. diffusivités effectives  $D$  et mobilités effectives  $\mu$ ). Les particules électroactives sont les électrons  $e^-$  injectés dans la couche nanoporeuse  $TiO_2$  après absorption de la lumière par le colorant, la réduction et l'oxydation de l'électrolyte redox  $El_{Red}$  et  $El_{ox}$ , et le cation chargé positivement  $Kat^+$  étant introduit dans la cellule avec l'électrolyte.

En appliquant l'équation de continuité, l'équation de transport et l'équation de Poisson pour toutes les espèces électroactives impliquées ( $e^-$ ,  $El_{Red}$ ,  $El_{ox}$ ,  $Kat^+$ ) et en supposant une approximation linéaire de relaxation de Boltzmann pour la réaction de retour, un système d'équations différentielles est dérivé, décrivant la densité des particules, les courants de particules et le champ électrique à l'intérieur de la cellule. Les hypothèses simplificatrices ainsi que

## Chapitre III : Modélisation électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

les limites résultant du modèle sont indiquées, et certaines extensions possibles sont données.

### III-2 Rappel sur la physique des semi-conducteurs :

#### III-2-1 Semi-conducteur intrinsèque et extrinsèque :

##### \*Semi-conducteur intrinsèque :

Un semi-conducteur est dit intrinsèque lorsque le cristal n'est pas pollué par des impuretés pouvant changer la concentration en porteurs libres. Pour une température différente de 0 K, des électrons peuvent devenir libres c'est à dire passer de la bande de valence à la bande de conduction, où leur concentration est notée  $n$ .

Ces électrons laissent des trous dans la BV (avec une concentration notée  $p$ ) eux-aussi libres de se déplacer avec, de plus, une égalité entre les concentrations  $n$  et  $p$ .

Pour ce cas particulier, on définit une concentration intrinsèque  $n_i$  donnée par la relation suivante :  $n = p = n_i(T) = AT^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_G}{2kT}\right)$  (III.1)

##### \*Semi-conducteur extrinsèque :

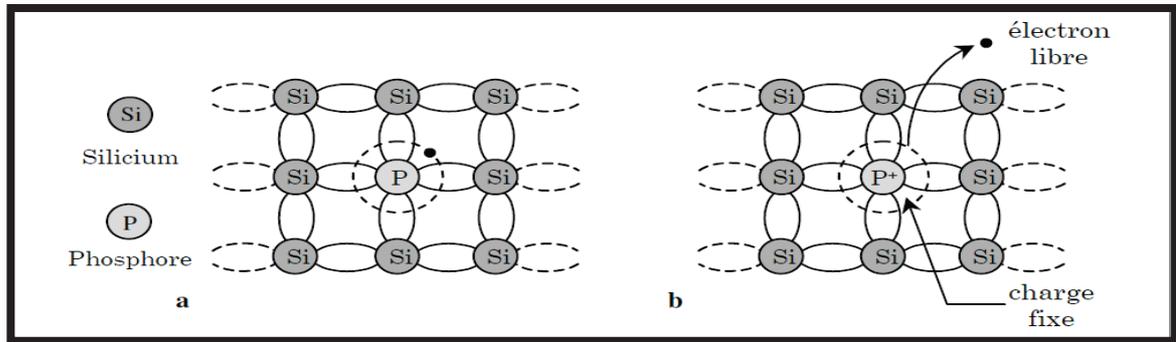
L'introduction de certaines impuretés dans un matériau semi-conducteur permet d'y modifier le nombre de porteurs libres, de choisir le type de conduction (par électrons ou par trous) et de contrôler la conductivité.

Un semi-conducteur de type  $n$ , correspond à des atomes (ou impuretés) de type donneur (d'électrons) qui ont été introduits (en général en faible quantité) afin de privilégier la conduction par électrons plutôt que par trous. Les atomes peuvent être de la colonne V si le cristal initial est constitué d'atomes de la colonne IV.

Les quatre atomes voisins de silicium prêtent un électron à chaque atome de phosphore qui lui-même met en commun quatre de ses cinq électrons périphériques. Un faible apport d'énergie (0,04 eV), par exemple dû à une

### Chapitre III : Modélisation électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

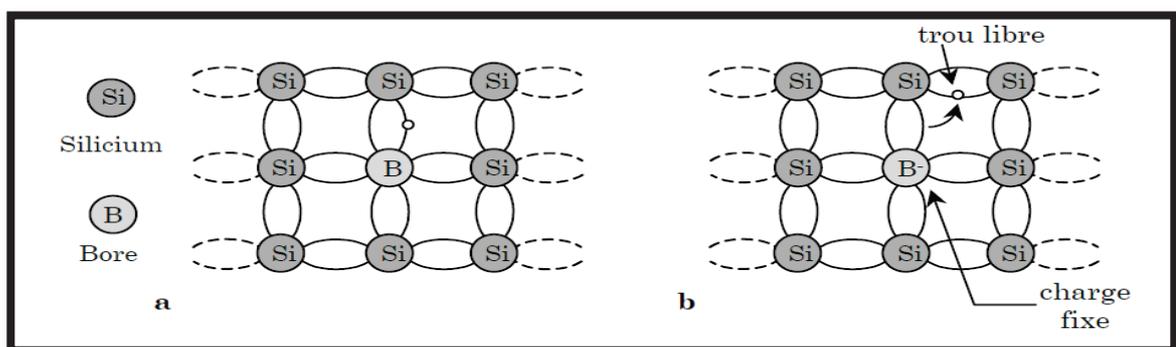
température différente de 0 K, peut libérer le cinquième électron de l'atome de phosphore qui se retrouve alors ionisé positivement (charge fixe).



**Figure III.1 :** Silicium dopé au phosphore. a.  $T = 0$  K, b.  $T \neq 0$  K.

Dans un semi-conducteur de type *p*, les impuretés sont de type accepteur d'électrons ce qui correspond aux atomes de la colonne III pour un cristal constitué d'atomes de la colonne IV. La figure (III.2) donne un aperçu de ce qui se passe pour un cristal de silicium dans lequel on a introduit des atomes de bore.

L'association avec ses quatre voisins confère à l'atome de Bore sept électrons sur la couche externe ce qui est insuffisant pour le rendre stable et il est alors tenté d'en subtiliser un à un du proche voisin qui lui-même peut en prendre un à un de ses voisins et ainsi de suite. Pour cela il faut un apport minimum d'énergie qui peut être fourni par les vibrations thermiques du cristal ; le Bore se retrouve ionisé négativement (charge fixe) et on assiste au déplacement d'un trou (libre) d'atome en atome.



**Figure III.2 :** Silicium dopé au bore. a.  $T = 0$  K, b.  $T \neq 0$  K.

## Chapitre III : Modélisation électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

### III-2-2 Semi-conducteur à l'équilibre <sup>[37]</sup> :

A l'équilibre thermodynamique, les électrons, particules à spin demi-entier, obéissent à la statistique de Fermi - Dirac.

#### III-2-2-1 Distribution de Fermi-Dirac :

La fonction  $f_n(E)$  est la probabilité d'occupation (à l'équilibre) d'un niveau d'énergie  $E$  par un électron et elle est donnée par (statistique de Fermi-Dirac) :

$$f_n(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)} \quad (\text{III.2})$$

$E_F$  étant le niveau de Fermi, qui correspond à une probabilité d'occupation égale à 1/2, quelle que soit la température  $T$ .

La probabilité  $f_p(E)$  qu'un niveau  $E$  soit occupé par un trou est complémentaire de la probabilité  $f_n(E)$  :

$$f_p(E) = 1 - f_n(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_F - E}{kT}\right)} \quad (\text{III.3})$$

#### III-2-2-2 Concentrations à l'équilibre, loi d'action de masse :

La concentration en électrons libres à l'équilibre  $n_0$  est donc obtenue en sommant sur tous les niveaux d'énergie de la bande de conduction, le produit de la densité d'états  $n_c(E)$  (nombre de places disponibles dans la BC) par la probabilité d'occupation de ces places  $f_n(E)$  :

$$n_0 = \int_{BC} n(E) dE = \int_{E_c}^{E_{\max}} n_c(E) f_n(E) dE = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{kT}\right) \quad (\text{III.4})$$

Avec :

$n(E)$  représente la distribution en énergie (ou densité énergétique) des électrons dans la bande de conduction.

## Chapitre III : Modélisation électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

$N_C$  ( $cm^{-3}$ ) est la densité équivalente d'états dans la bande de conduction

ramenée en  $E_C$  et vaut :

$$N_C = 2 \left( \frac{2\pi m_n kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (III.5)$$

La densité de trous dans la bande de valence est donnée par :

$$p_0 = \int_{BV} p(E) dE = \int_{E_{min}}^{E_V} n_V(E) f_p(E) dE = N_V \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{kT}\right) \quad (III.6)$$

Avec :

$p(E)$  est la densité énergétique des trous dans la bande de valence.

$N_V$  ( $cm^{-3}$ ) est la densité équivalente d'états dans la bande de valence ramenée en  $E_V$ .

Et vaut :

$$N_V = 2 \left( \frac{2\pi m_p kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (III.7)$$

En multipliant la densité d'électrons par la densité de trous on obtient un résultat indépendant de la position du niveau de Fermi. Cette loi est appelée loi d'action de masse.

$$n_0 p_0 = N_C N_V \exp\left(-\frac{E_C - E_V}{kT}\right) = N_C N_V \exp\left(-\frac{E_G}{kT}\right) = n_i^2(T) \quad (III.8)$$

### III-2-2-3 Mobilité des porteurs libres <sup>[38]</sup> :

Lorsqu'un champ électrique  $\vec{\xi}$  est appliqué à un semi-conducteur, chaque porteur subit une force électrostatique  $\vec{F} = \pm q \vec{\xi}$  (+ pour les trous et - pour les électrons) et une force de frottement de type visqueux ( $-f_r \vec{v}_d$ ) qui décrit l'effet des collisions. Son accélération s'écrit (force = masse × accélération) :

$$\vec{\gamma} = \frac{d\vec{v}_d}{dt} = \pm \frac{q}{m^*} \vec{\xi} - \frac{f_r}{m^*} \vec{v}_d = \pm \frac{q}{m^*} \vec{\xi} - \frac{\vec{v}_d}{\tau_r} \quad (III.9)$$

## Chapitre III : Modélisation électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

Où  $m^*$  est la masse du porteur,  $\vec{v}_d$  sa vitesse d'entraînement (ou de dérive) et

$f_r = \frac{m^*}{\tau_r}$  traduit les frottements de type visqueux.

En régime permanent  $\dot{\gamma} = 0$  ce qui permet d'exprimer la vitesse d'entraînement des électrons :

$$\vec{v}_{dn} = -\frac{q\tau_r}{m_n} \vec{\xi} = \mu_n \vec{\xi} \quad (\text{III.10})$$

Et celle des trous :

$$\vec{v}_{dp} = -\frac{q\tau_r}{m_p} \vec{\xi} = \mu_p \vec{\xi} \quad (\text{III.11})$$

La mobilité  $\mu$  des porteurs est définie comme le coefficient de proportionnalité entre la vitesse et le champ électrique, ce qui donne :

$$\mu_n = -\frac{q\tau_r}{m_n} \langle \text{O} \quad (\text{III.12})$$

$$\mu_p = -\frac{q\tau_r}{m_p} \rangle \text{O} \quad (\text{III.13})$$

En général trois mécanismes influencent la mobilité :

- Les collisions coulombiennes : les impuretés ionisées et d'une manière générale tous les centres chargés gênent le parcours des porteurs.
- Les collisions avec le réseau : les atomes du réseau cristallin qui vibrent autour de leur position moyenne (phonons) sont des obstacles pour les porteurs.
- Les collisions sur la rugosité de surface : Les dimensions d'un composant à semi-conducteur n'étant pas infinies, les porteurs heurtent parfois la surface et sont d'autant plus gênés dans leur mouvement que cette surface est de mauvaise qualité.

### III-2-2-4 Conduction et conductivité :

La densité de courant  $\vec{j}$  ( $\text{Am}^{-2}$ ) est définie comme le flux de charges qui passe par unité de surface. Elle est donc égale à la vitesse des charges

### Chapitre III : Modélisation électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

multipliées par la concentration de charges ( $Cm^{-3}$ ). Pour les électrons cela donne :

$$\vec{j}_n = -qn\vec{v}_{dn} \quad (III.14)$$

La charge d'un électron étant  $-q$  et celle d'un trou  $+q$ .

En remplaçant la vitesse de l'électron par son expression en fonction de la mobilité et du champ on trouve l'expression de la densité de courant des électrons. En suivant le même raisonnement on obtient aussi la densité de courant des trous :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{j}_n = -qn\mu_n\vec{\xi} = qn|\mu_n|\vec{\xi} = \sigma_n\vec{\xi} \\ \vec{j}_p = qn\mu_p\vec{\xi} = \sigma_p\vec{\xi} \end{array} \right. \quad (III.15)$$

$$(III.16)$$

La conductivité ( $\sigma_n$  pour les électrons) est définie comme le coefficient de proportionnalité entre la densité de courant et le champ électrique :

$$\sigma_n = qn|\mu_n| = \frac{q^2 n \tau_r}{m_n} > 0 \quad (III.17)$$

De même pour les trous :

$$\sigma_p = qn\mu_p = \frac{q^2 p \tau_r}{m_p} > 0 \quad (III.18)$$

Dans le cas d'une conduction par les électrons et les trous la densité de courant totale s'écrit :

$$\vec{j}_{tot} = \vec{j}_n + \vec{j}_p = (\sigma_n + \sigma_p)\vec{\xi} = \sigma_{tot}\vec{\xi} \quad (III.19)$$

En considérant un champ électrique selon une seule direction et en rappelant que le champ électrique dérive d'un potentiel l'équation devient :

$$j_{tot} = \sigma_{tot} \frac{V}{L} \quad (III.20)$$

Et le courant  $I$  s'écrit (il est égal à la densité de courant multipliée par la section  $S$  dans laquelle elle passe) :

## Chapitre III : Modélisation électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

$$I = S \sigma_{tot} \frac{V}{L} = \frac{1}{R} V \quad (\text{III.21})$$

La loi d'Ohm permet d'identifier la résistance R de l'échantillon :

$$R = \frac{1}{\sigma_{tot}} \frac{L}{S} \quad (\text{III.22})$$

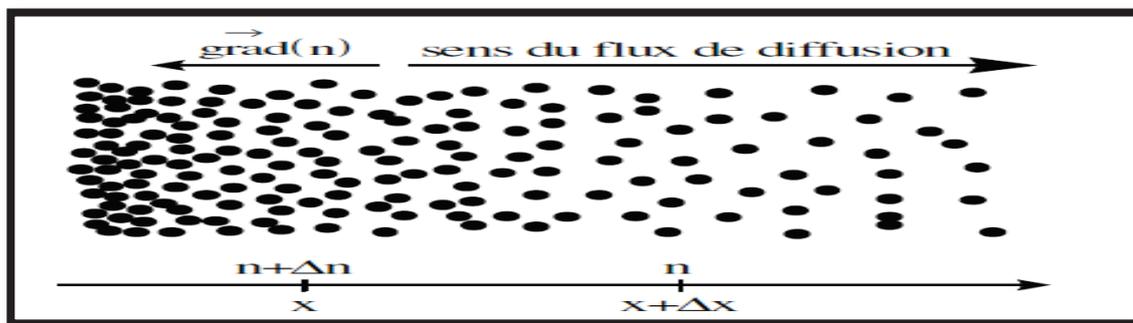
### III-2-2-5 Diffusion des porteurs et courant de déplacement :

L'apparition d'un gradient de porteurs dans un matériau (dans le cas d'un semi-conducteur non homogène ou lors d'une excitation locale...) engendre un flux de ces porteurs dans le sens inverse du gradient [39]. En effet, dans un endroit où la concentration en porteurs est très forte, l'interaction entre les porteurs est très grande et la densité d'énergie est plus grande dans cet endroit que là où la concentration en porteurs est plus faible. Pour établir l'équilibre, les porteurs vont diffuser. Le flux de porteurs ( $m^{-2}s^{-1}$ ) est donné par la loi de Fick :

$$\left[ \begin{array}{l} \overrightarrow{flux}_n = -D_n \overrightarrow{grad}(n) \\ \overrightarrow{flux}_p = -D_p \overrightarrow{grad}(p) \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (\text{III.23}) \\ (\text{III.24}) \end{array}$$

Où  $D_{n,p}(m^2s^{-1})$  est le coefficient de diffusion des électrons (des trous).

Le signe - des équations vient du sens du flux qui est opposé à celui du gradient de concentration.



**Figure III.3 :** Le gradient de concentration en électrons engendre une diffusion de ces électrons vers la zone la moins concentrée.

## Chapitre III : Modélisation électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

Le courant de diffusion s'écrit à partir des équations :

$$\begin{cases} \vec{j}_n = (-q) \overline{flux} n_n = q D_n \overline{grad}(n) & \text{(III.25)} \\ \vec{j}_p = q \overline{flux} n_p = q D_p \overline{grad}(p) & \text{(III.26)} \end{cases}$$

\*En régime variable, il existe un courant de déplacement donné par :

$$\vec{j}_{depl} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad \text{(III.27)}$$

Où  $\vec{D}$  est le vecteur déplacement électrique.

### III-2-2-6 L'équation de Poisson :

Lorsqu'un matériau est non homogène il y a une possibilité d'existence d'un champ électrique interne  $\vec{E}$  associé à celle d'une densité de charge  $\rho(\vec{r})$  dans une zone de charge d'espace (ZCE).

Soit un volume  $V$  délimité par une surface fermée  $S$  contenant une charge  $Q$ , le flux du champ électrique sortant s'écrit :

$$\iint_S \vec{\xi} n dS = \frac{Q}{\epsilon_{SC}} = \frac{\iiint_V \rho(\vec{r}) dV}{\epsilon_{SC}} = \iiint_V \text{div}(\vec{\xi}) dV \quad \text{(III.28)}$$

Avec :

$\vec{n}$  : est le vecteur unitaire normal à la surface,  $\epsilon_{SC}$  la permittivité du matériau (SC),  $dS$  est l'élément de surface et  $dV$  l'élément de volume.

Dans ce volume  $dV$  du matériau la densité de charge  $\rho$  s'écrit en fonction des densités en porteurs libres et des charges fixes :

$$\rho(\vec{r}) = q [N_D^+ + p - N_A^- - n] \quad \text{(III.29)}$$

Les équations (III.28 et III.29) permettent d'écrire :

$$\vec{\nabla} \vec{\xi} = \text{div}(\vec{\xi}) = \frac{\rho(\vec{r})}{\epsilon_{SC}} = \frac{q}{\epsilon_{SC}} [N_D^+ + p - N_A^- - n] \quad \text{(III.30)}$$

Le champ électrique et la tension électrique  $V$  étant reliés par :

$$\vec{\xi} = -\overline{grad}(V) = -\vec{\nabla}(V) \quad \text{(III.31)}$$

## Chapitre III : Modélisation électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

L'équation de Poisson s'exprime de la façon suivante :

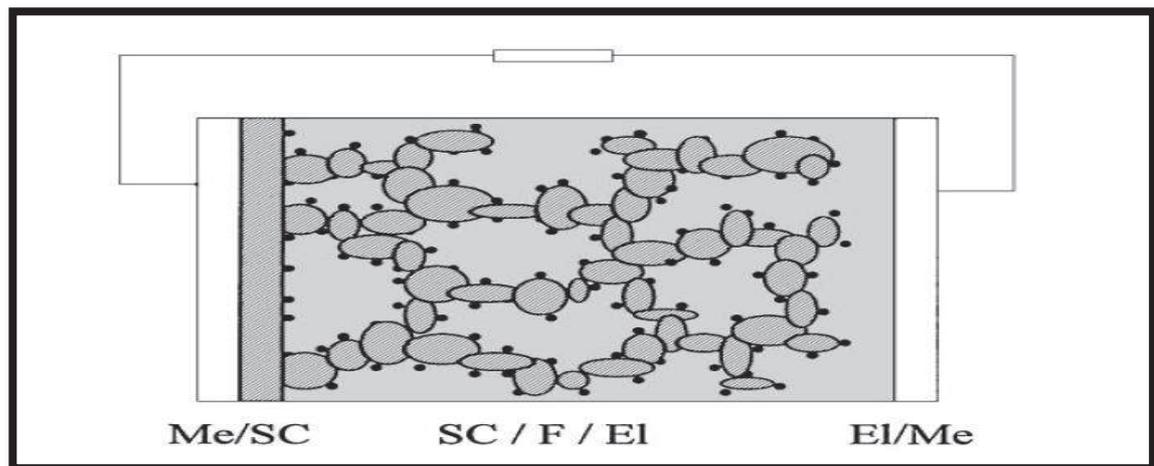
$$\Delta V = \nabla^2 V = \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = -\frac{q}{\epsilon_{SC}} [N_D^+ + p - N_A^- - n] \quad (\text{III.32})$$

Pour une analyse à une seule dimension,  $x$  par exemple, cette équation devient :

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = -\frac{\partial \xi_x}{\partial x} = -\frac{q}{\epsilon_{SC}} [N_D^+(x) + p(x) - N_A^-(x) - n(x)] \quad (\text{III.33})$$

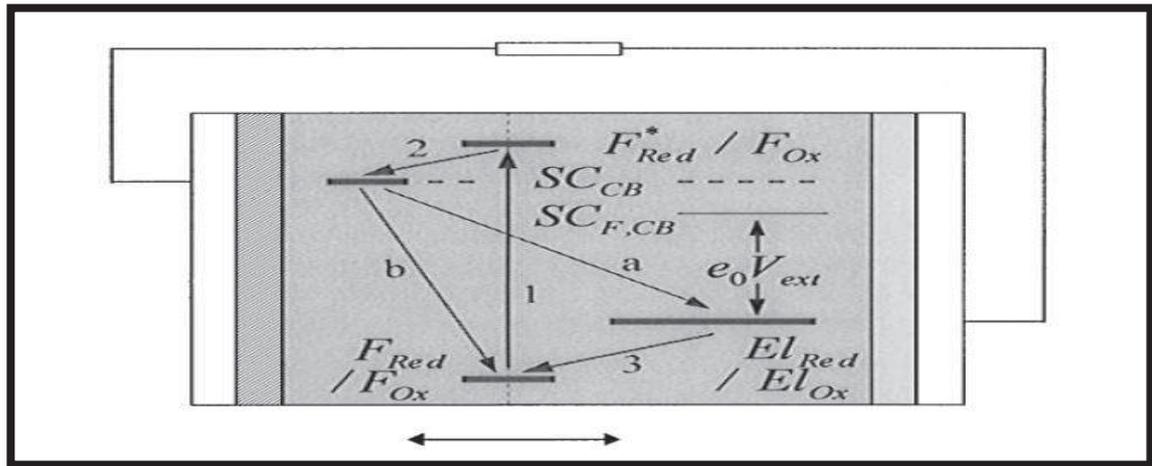
### III-3 Principaux paramètres de modélisation d'une CSSC :

Les principes de base d'une CSSC sont schématisés dans les figures (III.4 et III.5). Contrairement aux cellules solaires classiques à jonction P-N, la fonction d'absorption de lumière est séparée du transport de porteurs de charges. La cellule est composée d'un semi-conducteur nanoporeux, qui est en contact direct avec les molécules de colorant F et avec un électrolyte redox El.



**Figure III.4 :** Schéma d'une CSSC. Me : couche métallique [c.-à-d. couche conductrice transparente], SC : semi-conducteurs nanoporeux [ $\text{TiO}_2$ ], F : colorant ancré au  $\text{TiO}_2$  agissant comme sensibilisant [ $\text{RuL}_2(\text{NCS})_2$ , L=2,2' bipyridyle-4,4'-dicarboxylate, El : électrolyte [ couple redox  $J_3^- / J^-$  ].

## Chapitre III : Modélisation électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant



**Figure III.5 :** Principe d'une CSSC.

L'absorption de la lumière par le colorant ( $F_{red} + h\nu \rightarrow F_{red}^*$  : la réaction 1 de la figure III.5) est suivie d'une injection d'électrons dans la bande de conduction du semi-conducteur ( $F_{red}^* \rightarrow F_{ox} + e^-$  : oxydation du colorant excité, représentée par la réaction 2 de la figure III.5). Les électrons injectés sont diffusés à l'électrode avant (contact *Me / SC* sur la figure III.4), ce qui donne naissance à un courant externe. Pour compléter le circuit, le colorant doit être réduit à nouveau. Ce résultat est obtenu par le transfert d'électrons à partir des espèces redox en solution ( $F_{ox} + El_{red} \rightarrow F_{red} + El_{red}$  : oxydation de l'électrolyte est représenté par la réaction 3 de la Figure III.5), qui à son tour va être réduit à la contre-électrode ( $El_{ox} + e^- \rightarrow El_{red}$  : contact *Me / El* représenté dans la figure III.4)

Contrairement aux cellules solaires classiques à jonction *P-N*, la CSSC est un dispositif de porteurs majoritaires. Par conséquent, la recombinaison (perte d'électrons) se produit seulement à l'interface semi-conducteur / électrolyte, où les électrons injectés peuvent se recombiner, soit par réduction de l'électrolyte (réaction *a* de la figure III.5) ou par la réduction du colorant (réaction *b* de la figure III.5).

## Chapitre III : Modélisation électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

Un problème ouvert dans la modélisation des propriétés électriques d'une CSSC est le calcul du champ électrique dans l'électrode nanoporeuse  $SC / F / El$  [40]. L'hypothèse mise en jeu par G. Smestad et al [41] ; est de négliger le champ électrique et de supposer que les électrons injectés sont transportés par diffusion seulement, ceci permettra la détermination de la distribution du potentiel dans la cellule.

### III-4 Principe de la modélisation :

#### III-4-1 Hypothèses de bases :

L'hypothèse de base pour le modèle proposé est que l'injection d'électrons induite par la lumière est liée directement à l'oxydation de l'El, de sorte que les réactions 1 et 3 de la figure III.5 peuvent être fusionnées en une seule. Il faut pour cela négliger la réaction de retour  $b$  de la figure III.5 [perte d'électrons due seulement à la réduction de l'El (réaction  $a$  figure III.5), mais pas en raison de la réduction du colorant, (réaction  $b$  figure III.5)]. En conséquence, les molécules du colorant  $F$  abandonnent les réactions qui en résultent.

Cette hypothèse de base peut être justifiée en regardant les ordres de grandeurs associées aux constantes cinétiques des réactions élémentaires du colorant photo sensibilisant  $Ru$  et de l'électrode nanostructurée  $TiO_2$ .

La constante de vitesse  $k_2$  pour l'injection d'électrons (réaction 2) est élevée ( $k_2 \geq 10^{10} s^{-1}$ ) et aussi l'oxydation de l'El (réaction 3,  $k_3 \approx 10^8 s^{-1}$ ) est très rapide par rapport à la réaction retour  $b$  ( $k_b \approx 10^6 s^{-1}$ ) [40]. Ainsi, la plupart des molécules du colorant oxydé sont réduites par oxydation de l'El plutôt que par recombinaison.

Une condition préalable à cette hypothèse est que la concentration de l'El<sub>Red</sub> à l'état d'équilibre à travers la cellule est suffisamment élevée, ainsi la réaction 3 n'est pas empêchée en raison des limites de concentration. Cela signifie, qu'on doit supposer qu'il n'y a pas de limitation de transport de masse

## Chapitre III : Modélisation électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

de l'El. Cependant, il pourrait y avoir une certaine limitation de transport de masse de l'électrolyte à la frontière  $Me/El$ , donc cette frontière peut limiter le débit total du courant à travers la cellule. Afin de simplifier la modélisation, on suppose qu'il n'y a pas de limitation de transport de masse de l'El. Cela peut se justifier en comparant la densité du courant échangée  $i_0$  de la réduction du triiodure à la contre-électrode ( $i_0$  allant de  $10 \mu p$  à  $100 \text{ mA/cm}^2$  [42]) à la densité de courant externe  $i_{ext}$  ( $i_{ext}$  allant de  $10$  à  $20 \text{ mA/cm}^2$ ). L'hypothèse est validée si la densité de courant d'échange  $i_0$  est plus élevée que la densité de courant externe  $i_{ext}$ .

### III-4-2 Description du modèle :

La réaction d'oxydo-réduction utilisée jusqu'à présent dans presque toutes les CSSC est la suivante :

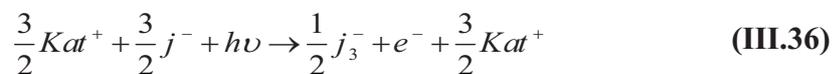
$$3 j^- \leftrightarrow j_3^- + 2e^- \quad \text{(III.34)}$$

L'oxydation ainsi que la réduction de l'El sont chargées négativement tel que :

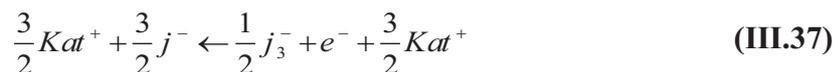
$$El_{Red} = Red^- = j^-, \quad El_{ox} = Ox^- = j_3^- \quad \text{(III.35)}$$

Dans le milieu effectif composé de la couche  $SC/F/El$ , le système peut être décrit par deux réactions :

- Réaction avant induite par la lumière →



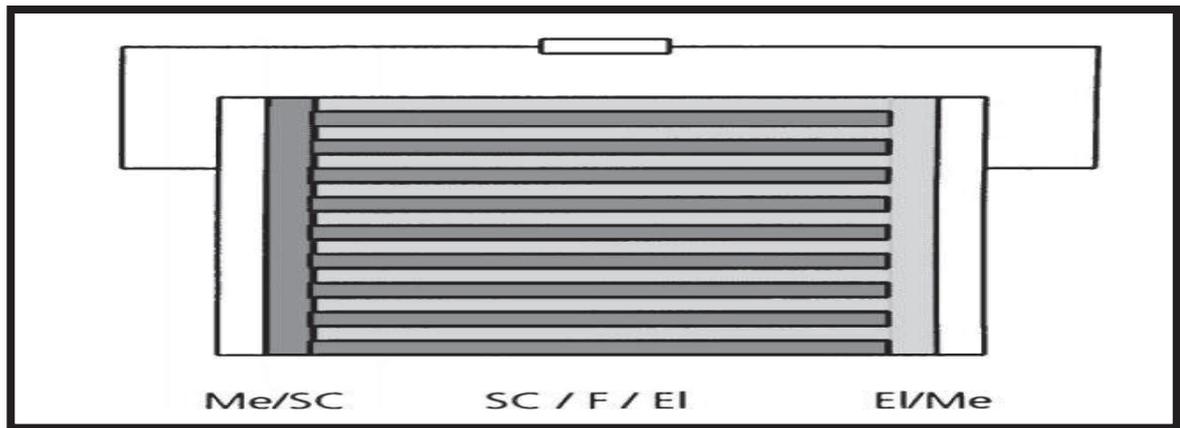
- Réaction arrière limitée par l'efficacité →



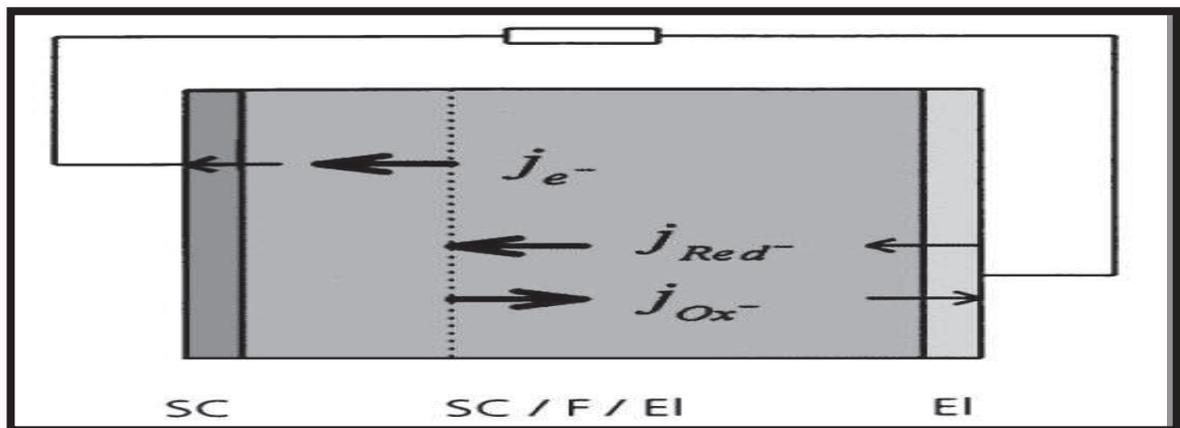
Le cation chargé positivement est introduit en même temps que l'El afin de garantir la neutralité de la charge totale à l'intérieur de la cellule. A l'état d'équilibre, il y aura un flux de particules constant d'électrons injectés  $j_{e^-}$  et des

### Chapitre III : Modélisation électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

espèces réduites /oxydées de l'El  $j_{Red}$  et  $j_{Ox}$  (voir figure III.7). La couche de  $SC/F/El$  est traitée comme un milieu effectif unidimensionnel pseudo-homogène (voir figure III.6). Aux frontières, le système peut être décrit respectivement par un contact  $Me/SC$  (c'est-à-dire contact ohmique) et un contact  $Me/El$  (approche Butler-Vollmer).



**Figure III.6 :** Modélisation d'une CSSC. La couche de  $SC / F / El$  est modélisée comme un milieu unidimensionnel pseudo-homogène.



**Figure III.7 :** Circulation du courant électrique dans une CSSC.

En principe, il est possible d'obtenir un ensemble de conditions aux limites à partir de ces hypothèses. Cependant, dans une première approximation, le système sera encore simplifié en supposant qu'il y a juste les frontières  $SC$  et  $EL$ , cela simplifie considérablement les conditions aux limites qui en résultent.

## Chapitre III : Modélisation électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

### III-4-3 Equations en volume :

Similaire à la modélisation des cellules solaires classiques à jonction  $P-N$  [43], un ensemble d'équations en volume peut être obtenu en appliquant l'équation de continuité, l'équation de transport et l'équation de Poisson à tous les espèces électro-actives impliquées [ $e^-$ ,  $Red^-$ ,  $Ox^-$ ,  $Kat^+$ , qui seront désignés par l'indice  $\xi$  dans les équations qui suivent]. Ces particules sont supposées se déplacer dans un milieu effectif de la couche  $SC/F/El$  selon les coefficients de transport (diffusivité effective  $D_\xi$  et une mobilité effective  $\mu_\xi$ ).

#### III-4-3-1 Equation de continuité :

L'équation de continuité avec la condition d'état d'équilibre affirme que la divergence de la densité de courant des particules  $j_\xi$  est égale au taux de génération  $G_\xi$  moins le taux de recombinaison  $R_\xi$ :

$$\frac{d}{dx} j_\xi(x) = G_\xi(x) - R_\xi(x) \quad (\text{III.38})$$

Selon le modèle, chaque photon absorbé conduit à une génération des  $e^-$ ,  $Ox^-$  et à une recombinaison  $Red^-$ .

En ce qui concerne la réaction avant induite par la lumière, les termes de génération et de recombinaison peuvent être décrits par le coefficient d'absorption spectrale  $\alpha(\lambda)$  du colorant tel que :

$$G_{e^-}(x) = 2G_{ox^-}(x) = \frac{2}{3}R_{Red^-}(x) = \int_0^\infty \phi(\lambda) \alpha(\lambda) e^{-\alpha(\lambda)x} d\lambda \quad (\text{III.39})$$

Avec :

$\Phi(\lambda)$  : La densité incidente spectrale (irradiance solaire, AM 1,5), tandis que  $x$  est la position dans le milieu effectif de la couche  $SC/F/El$ .

Concernant les limites d'efficacité dans la réaction arrière une approximation linéaire de Boltzmann est utilisée. Sous illumination la CSSC

## Chapitre III : Modélisation électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

n'est pas en équilibre thermodynamique, de sorte que la densité de particules d'électrons  $n_{e^-}$  s'écartera de sa densité d'équilibre  $n_{e^-}^{eq}$ . La force d'entraînement à l'équilibre thermodynamique est supposée être proportionnelle à l'écart à l'équilibre, avec  $\tau_{e^-}$  étant la durée de vie moyenne effective des électrons injectés.

$$R_{e^-}(x) = 2R_{Ox^-}(x) = \frac{2}{3}G_{Red^-}(x) = \frac{n_e(x) - n_{e^-}^{eq}}{\tau_{e^-}} \quad (\text{III.40})$$

### III-4-3-2 Equation de transport :

L'équation de transport des particules affirme que la densité de courant des particules  $j_\xi$  est constituée d'un composant de diffusion et de dérive causés par un champ électrique  $E(x)$  dans le milieu effectif de la couche SC/F/EI :

$$j_\xi(x) = D_\xi \frac{d}{dx} n_\xi(x) + \gamma_\xi \mu_\xi n_\xi(x) E(x) \quad (\text{III.41})$$

$$\text{Avec } \gamma_\xi = \begin{cases} 1 & Kat^+ \\ -1 & e^-, Red^-, Ox^- \end{cases}$$

### III-4-3-3 Equation de Poisson :

Les densités des particules  $n_\xi$  chargées, génèrent un champ électrique interne  $E(x)$ . Ceci est décrit par l'équation de Poisson (avec  $e_0$  étant la charge élémentaire,  $\varepsilon_0$  et  $\varepsilon$  constantes diélectriques) :

$$\frac{d}{dx} E(x) = \frac{e_0}{\varepsilon \varepsilon_0} \left[ -n_{e^-}(x) - n_{Red^-}(x) - n_{Ox^-}(x) + n_{Kat^+}(x) \right] \quad (\text{III.42})$$

Cet ensemble d'équations constitue un système non linéaire de 9 équations différentielles du premier ordre avec 9 fonctions inconnues, spécifiant la densité de courant  $j_\xi(x)$ , le champ  $E(x)$  et la densité des particules  $n_\xi(x)$  dans la cellule.

## Chapitre III : Modélisation électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

### III-4-4 Conditions aux limites :

Malgré le fait que les équations en volume sont similaires à celles utilisées dans la modélisation des cellules solaires classiques à jonction  $P-N$ , les conditions aux limites sont différentes. Neuf conditions aux limites sont nécessaires pour les neuf équations aux volumes, cinq d'entre elles sont données sous forme discrète, alors que les quatre autres sont données sous forme intégrale.

#### III-4-4-1 Densité de courant des particules :

A l'état d'équilibre il n'y a pas de courant cation ( $j_{Kat^+}(x)$ ). En plus, la densité de courant électrique totale sera constante à travers la cellule et égale à la densité de courant électrique externe  $i_{ext}$ . Aux limites, le courant est entraîné seulement par les électrons ( $SC$  limite à  $x=0$ ), ou par l'électrolyte seulement ( $El$  limite pour  $x=L$  avec  $L$  étant l'épaisseur de la couche  $SC/F/El$ ) :

$$-i_{ext} = e_0 [j_{e^-}(x) + j_{Red^-}(x) + j_{Ox^-}(x)] = e_0 j_{e^-}(0) = e_0 [j_{Red^-}(L) + j_{Ox^-}(L)] \quad (\text{III.43})$$

A l'interface  $El/Me$  à  $x=L$ , les particules oxydées  $Ox^-$  sont réduits  $Red^-$  :

$$j_{Ox^-}(L) = -\frac{1}{3} j_{Red^-}(L) \quad (\text{III.44})$$

Les conditions aux limites pour les densités de courant des particules peuvent être spécifiées :

$$\left\{ \begin{array}{l} j_{e^-}(L) = 0 \\ j_{Red^-}(0) = 0 \\ j_{Ox^-}(0) = 0 \\ j_{Kat^+}(0) = 0 \end{array} \right. \quad (\text{III.45})$$

## Chapitre III : Modélisation électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

### III-4-4-2 Champ électrique :

L'intégration de l'équation de Poisson sur toute la couche  $SC/F/EI$  conduit à une condition au limite périodique pour le champ électrique, et en supposant qu'il n'y a pas de surface de charge aux limites (strictement valable en court-circuit), la condition au limite périodique pour le champ électrique peut être spécifiée :

$$E(0) = E(L) = 0 \quad (\text{III.46})$$

### III-4-4-3 Densité des particules :

Les conditions aux limites des densités de particules  $n_{\xi}$  sont données sous la forme intégrale. Comme la génération et la recombinaison des particules sont couplées, la différence entre le non-équilibre et l'équilibre total des particules est reliée à toutes les particules impliquées dans le processus de génération/recombinaison :

$$\int_0^L [n_{e^-}(x) - n_{e^-}^{eq}] dx = 2 \int_0^L [n_{Ox^-}(x) - n_{Ox^-}^{eq}] dx = -\frac{2}{3} \int_0^L [n_{Red^-}(x) - n_{Red^-}^{eq}] dx \quad (\text{III.47})$$

Comme il n'y a pas de génération/recombinaison de cations, l'écart de la forme intégrale de la densité de particules du cation de sa valeur d'équilibre sera nulle :

$$\int_0^L [n_{Kcat^+}(x) - n_{Kcat^+}^{eq}] dx = 0 \quad (\text{III.48})$$

L'intégration de l'équation de continuité pour les électrons dans la cellule avec une condition aux limites discrète  $j_{e^-}$  nous donne l'expression de la densité totale du courant  $i_{ext}$  :

## Chapitre III : Modélisation électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

$$\frac{i_{ext}}{e_0} = \bar{\phi} - \int_0^L \frac{n_e(x) - n_{e^{eq}}}{\tau_{e^-}} dx \quad \text{Avec : } \bar{\phi} = \int_0^L G_{\xi}(x) dx \quad (\text{III.49})$$

D'après l'équation (III.39) on a :

$$\begin{aligned} G_{e^-}(x) &= 2G_{ox^-}(x) = \frac{2}{3}R_{Red^-}(x) = \int_0^{\infty} \phi(\lambda) \alpha(\lambda) e^{-\alpha(\lambda)x} d\lambda \\ \rightarrow \bar{\phi} &= \int_0^{\infty} \phi(\lambda) d\lambda \left[ \int_0^L \alpha(\lambda) e^{-\alpha(\lambda)x} dx \right] \\ \rightarrow \bar{\phi} &= \int_0^{\infty} \phi(\lambda) (1 - e^{-\alpha(\lambda)L}) d\lambda \end{aligned}$$

Donc l'intégration de l'équation de continuité nous donnera :

$$\frac{i_{ext}}{e_0} = \bar{\phi} - \int_0^L \frac{n_e(x) - n_{e^{eq}}}{\tau_{e^-}} dx \quad \text{Avec : } \bar{\phi} = \int_0^{\infty} \phi(\lambda) (1 - e^{-\alpha(\lambda)L}) d\lambda \quad (\text{III.50})$$

La densité de courant externe est donnée par la différence entre la génération et la recombinaison des électrons à l'intérieur de la cellule. Ceci permettra de spécifier les conditions aux limites intégrales pour les densités de particules  $n_{\xi}$  en fonction de la densité du courant externe tel que :

$$\int_0^L n_{\xi}(x) dx = n_{\xi}^{eq} L + \delta_{\xi} \tau_{e^-} \left[ \bar{\phi} - \frac{i_{ext}}{e_0} \right] \quad (\text{III.51})$$

Avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} 1 e^- \\ \delta_{\xi} = \quad 1/2 Ox^- \\ \quad \quad \quad -3/2 Red^- \\ 0 Kat^+ \end{array} \right. \quad (\text{III.52})$$

### III-4-5 Modèle Spaghetti :

Le modèle décrit jusqu'ici permet le calcul des caractéristiques internes des cellules telles que la densité locale des particules ou champ électrique en spécifiant la densité de courant externe (mesurée)  $i_{ext}$ . Par contre ce modèle ne

### Chapitre III : Modélisation électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

relie pas la densité de courant externe  $i_{ext}$  à la différence de potentiel (d.d.p) interne dans la cellule. Selon la loi de Kirchhoff la d.d.p externe [ $V_{ext} = R_{ext} i_{ext}$  (Loi d'Ohm avec  $R_{ext}$  : résistance externe)] doit être égale à la d.d.p totale à travers la cellule. Cette d.d.p sera divisée en deux parties, une d.d.p à travers les frontières et une d.d.p interne  $V_{int}$  à travers la couche *SC/F/El*. La d.d.p interne  $V_{int}$  peut être calculée en supposant que la différence d'énergie  $\Delta\eta$  entre l'énergie de Fermi des électrons dans le semi-conducteur et le potentiel redox de l'El est constante à travers la cellule. Cela signifie qu'on néglige en première approximation, les effets dus aux variations Nernstienne [en électrochimie l'équation de Nernst donne la tension d'équilibre E de l'électrode par rapport au potentiel standard  $E^0$  du couple redox mis en jeu] dans l'électrolyte la bande de flexion dans le semi-conducteur. La d.d.p interne  $V_{int}$  sera non seulement déterminée par l'intégration du champ électrique :  $-\int E(x) dx$  mais aussi par la d.d.p  $\Delta\eta/e_0$  selon le transfert d'électrons de l'El à la bande de conduction du semi-conducteur tel que :

$$V_{int} = \frac{\Delta\eta}{e_0} - \int_0^L E(x) dx \quad \text{(III.53)}$$

En utilisant cette équation, appelée modèle spaghetti pour un milieu pseudo-homogène, la d.d.p  $V_{int}$  à travers la couche *SC/F/El* peut être approximativement déterminée. La différence entre la d.d.p interne  $V_{int}$  et la d.d.p externe  $V_{ext}$  est attribuée à la d.d.p à travers les interfaces *Me/SC* et *Me/EL* [qui n'ont pas encore été modélisés].

## Chapitre III : Modélisation électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

### III-4-6 Extension du modèle :

Pour être en mesure de calculer la caractéristique  $I-V [V_{ext} (i_{ext})]$  d'une CSSC, les limites  $Me /SC$  et  $Me /EL$  doivent être incorporées dans le modèle. Cela compte des limitations de transport de masse de l'El dans les bords. Ceci donnera une expression de la densité de courant externe qui dépend de la tension externe et des valeurs de la densité de particules au niveau des frontières. Une solution numérique de ce système d'équations paraît réalisable.

### III-5 Conclusion

La modélisation est très importante pour l'optimisation et le développement des CSSC. Dans le chapitre suivant on va essayer d'implanter le modèle en algorithme numérique permettant de résoudre le système couplé d'équations différentielles non-linéaires en utilisant les conditions aux limites qu'on vient d'évoquer.

L'algorithme nécessite 10 paramètres d'entrée de la CSSC, c'est à dire l'épaisseur  $L$ , la constante diélectrique  $\varepsilon$  de la couche  $SC / F / EL$ , 3 densités de particules à l'état d'équilibre  $n_{e^-}^{eq}, n_{Red^-}^{eq}, n_{Ox^-}^{eq}$  (avec  $n_{Kat^+}^{eq} = n_{e^-}^{eq} + n_{Red^-}^{eq} + n_{Ox^-}^{eq}$ ), trois diffusivités effectives  $D_{e^-}, D_{Red^-}$  et  $D_{Ox^-}$  (selon la relation d'Einstein  $D_{\xi} = (kT / e_0) \mu_{\xi}$  la mobilité effective peut être calculée), coefficient d'absorption spectrale  $\alpha(\lambda)$  du colorant et la durée de vie moyenne  $\tau_{e^-}$  des électrons injectés.

Par approximation  $V_{int}(i_{ext}) = V_{ext}(i_{ext})$  et en spécifiant la constante de différence d'énergie  $\Delta \eta$  et la résistance externe  $R_{ext}$ , ou bien en indiquant le courant externe (mesuré), les caractéristiques internes de la cellule à état d'équilibre, tel que la densité de particules  $n_{\xi}(x)$ , des densités de courant  $-e_0 j_{\xi}(x)$  et le champ électrique au sein de la cellule  $E(x)$  peuvent être calculées.

## **Chapitre IV :**

### **Modèle électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant**

### **IV-1 Introduction :**

Le modèle classique d'une cellule solaire permet de schématiser les phénomènes de conduction en introduisant des paramètres macroscopiques et l'étude de leurs variations peut être précieuse pour la mise au point des techniques de fabrication. Cependant, si l'on sait modéliser une cellule par un circuit électrique, il est beaucoup plus difficile de relier les paramètres du modèle aux phénomènes microscopiques. Il est donc nécessaire d'établir un modèle qui nous permet de connaître les propriétés internes de la cellule.

Dans ce chapitre un modèle électrique de la cellule solaire sensibilisée par colorant (CSSC) est présenté, il tient en compte des propriétés des électrons dans le semi-conducteur et de l'électrolyte [44].

Ce modèle permet de connaître les propriétés internes de la cellule tel que les densités de porteurs de charge, le champ électrique macroscopique dans la cellule, la densité de courant ainsi que l'obtention de la caractéristique  $I-V$ . Par le biais de ces calculs, une connaissance plus approfondie des mécanismes de fonctionnement des CSSC peut être obtenue.

### **IV-2 Modèle de la cellule solaire sensibilisée par colorant :**

La cellule est modélisée comme un milieu effectif pseudo-homogène d'épaisseur  $d$ . Le milieu pseudo-homogène est constitué d'un semi-conducteur nano poreux  $\text{TiO}_2$ , d'un colorant et de l'électrolyte redox, qui sont entremêlés [45]. Les particules électroactives (les électrons  $e^-$  injectés dans la couche nanoporeuse  $\text{TiO}_2$  après absorption de la lumière par le colorant, la réduction et l'oxydation de l'électrolyte redox  $El_{Red}$  et  $El_{ox}$ , et le cation chargé positivement  $Kat^+$ ) sont impliquées dans le processus de déplacement selon différents coefficients effectifs de transport. Les équations de la continuité et de transport sont appliquées à tous les porteurs de charge mobiles.

## Chapitre IV : Modèle électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

### IV-2-1 Equations de continuité [46] :

L'équation de continuité est donnée par :

$$\pm \frac{1}{e_0} \frac{dj}{dx} = G(x) - R(x) \quad (\text{IV.1})$$

Avec :

- \*  $j$  est la densité de courant électrique.
- \* Le signe - correspond à des particules chargées négativement  $e^-$ ,  $I^-$ ,  $I_3^-$
- \* Le signe + pour les cations positifs.
- \*  $G$  est le taux de génération de la particule concernée tel que pour les électrons il est donné par la relation suivante :

$$G_e(x) = \int_{800nm}^{300nm} \alpha(\lambda) \phi(\lambda) e^{-\alpha(\lambda)x} d\lambda \quad (\text{IV.2})$$

Où :

$\alpha(\lambda)$  → Coefficient absorption spectrale [47].

$\phi(\lambda)$  → Irradiance solaire [AM1.5 spectre solaire global, diminué par le facteur de réflexion et d'absorption de la vitre avant TCO].

\* $R$  est le taux de relaxation donné par la relation suivante :

$$R_e = \frac{n_e - n_{eq}}{\tau_e} \quad (\text{IV.3})$$

Où :

$n_e$  → Densité des électrons

$n_{eq}$  → Densité à l'état d'équilibre

$\tau_e$  → Durée de vie moyenne des électrons

La génération de deux électrons est toujours liée à la production d'un ion tri iodure et la perte de trois ions iodure selon la réaction suivante :



Ainsi, les taux de génération et de recombinaison des particules électroactives sont couplés tel que :

## Chapitre IV : Modèle électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

$$G_{I_3^-} = \frac{1}{2}G_e \quad (\text{IV.5})$$

$$G_{I^-} = \frac{3}{2}R_e \quad (\text{IV.6})$$

$$R_{I_3^-} = \frac{1}{2}R_e \quad (\text{IV.7})$$

$$R_{I^-} = \frac{3}{2}G_e \quad (\text{IV.8})$$

Les cations ne sont ni produits ni recombines, on aura

$$G_c = R_c = 0 \quad (\text{IV.9})$$

En combinant ces résultats, On obtient quatre équations de continuité pour les quatre particules électroactives :

$$\left[ \frac{1}{e_0} \frac{dj_e}{dx} = \frac{n_e(x) - n_{eq}(x)}{\tau_e} - \int_{800nm}^{300nm} \alpha(\lambda) \phi(\lambda) e^{-\alpha(\lambda)x} d\lambda \right. \quad (\text{IV.10})$$

$$\left. \frac{1}{e_0} \frac{dj_{I^-}}{dx} = \frac{3}{2}G_e - \frac{3}{2}R_e = -\frac{3}{2e_0} \frac{dj_e}{dx} \quad (\text{IV.11}) \right.$$

$$\left. \frac{1}{e_0} \frac{dj_{I_3^-}}{dx} = \frac{1}{2}R_e - \frac{1}{2}G_e = -\frac{1}{2e_0} \frac{dj_e}{dx} \quad (\text{IV.12}) \right.$$

$$\left. \frac{1}{e_0} \frac{dj_c}{dx} = 0 \quad (\text{IV.13}) \right.$$

Les trois dernières équations peuvent être résolu directement tel que :

$$\left[ j_e(x) + \frac{2}{3}j_{I^-}(x) = j_{g_1} \quad (\text{IV.14}) \right.$$

$$\left. j_e(x) - 2j_{I_3^-}(x) = j_{g_2} \quad (\text{IV.15}) \right.$$

Avec  $j_{g_1}$  et  $j_{g_2}$  sont des constantes d'intégration

$$\text{La densité de courant des cations est nulle} \rightarrow j_c(x) = 0 \quad (\text{IV.16})$$

## Chapitre IV : Modèle électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

### IV-2-2 Equations de transport :

Les porteurs de charges dans le milieu pseudo-homogène se déplacent par diffusion selon la relation d'Einstein :

$$D = \frac{kT}{e_0} \mu \quad (\text{IV.17})$$

Avec :

$D \rightarrow$  Constante de diffusion ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) ;  $\mu \rightarrow$  Mobilité ( $\text{m}^2/\text{Vs}$ ) ;  $T \rightarrow$  Température (K) ;  $k \rightarrow$  Constante de Boltzmann (J/K)

Equations de transport pour les quatre particules électroactives :

$$\left[ \begin{array}{l} \frac{1}{e_0} j_e = D_e \frac{dn_e}{dx} + \mu_e n_e E \end{array} \right. \quad (\text{IV.18})$$

$$\left[ \begin{array}{l} \frac{1}{e_0} j_{I^-} = D_{I^-} \frac{dn_{I^-}}{dx} + \mu_{I^-} n_{I^-} E \end{array} \right. \quad (\text{IV.19})$$

$$\left[ \begin{array}{l} \frac{1}{e_0} j_{I_3^-} = D_{I_3^-} \frac{dn_{I_3^-}}{dx} + \mu_{I_3^-} n_{I_3^-} E \end{array} \right. \quad (\text{IV.20})$$

$$\left[ \begin{array}{l} \frac{1}{e_0} j_c = -D_c \frac{dn_c}{dx} + \mu_c n_c E = 0 \end{array} \right. \quad (\text{IV.21})$$

### IV-2-3 Equation de Poisson :

Le champ électrique  $E$  est lié à la densité de porteurs de charges par l'équation de Poisson :

$$\frac{dE}{dx} = \frac{e_0}{\varepsilon \varepsilon_0} \left[ n_c(x) - n_e(x) - n_{I^-}(x) - n_{I_3^-}(x) \right] \quad (\text{IV.22})$$

Avec :

$e_0 \rightarrow$  Charge élémentaire ;  $\varepsilon \rightarrow$  Constante diélectrique ;  $\varepsilon_0 \rightarrow$  Permittivité ;  
 $x \rightarrow$  Position dans le milieu effectif ;  $n(x) \rightarrow$  Densité pour les différentes particules selon  $x$

## Chapitre IV : Modèle électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

### IV-2-4 Conditions aux limites :

Les 4 équations de continuité, 4 équations de transport, et l'équation de Poisson forment un système couplé d'équations différentielles non linéaires et puisque les 3 équations de continuité ont été déjà résolues le système sera réduit à 6 équations différentielles avec les variables suivantes :

- \* Densité de courant d'électrons  $j_e(x)$ .
- \* Concentrations des particules électroactives  $n_c(x), n_e(x), n_{I^-}(x), n_{I_3^-}(x)$
- \* Champ électrique  $E(x)$ .

Les solutions analytiques n'existent pas. Un concept approprié pour une solution numérique est présenté en annexe. Les conditions aux limites nécessaires sont décrites comme suit :

#### IV-2-4-1 Conditions aux limites intégrales :

En notant les concentrations initiales par un indice supérieur "0", on obtient deux conditions aux limites intégrales :

$$\left[ \int_0^d n_c(x) dx = \int_0^d n_c^0 dx = n_c^0 d \right. \quad \text{(IV.23)}$$

$$\left. \int_0^d \left( n_{I_3^-} + \frac{1}{3} n_{I^-} \right) dx = \left( n_{I_3^-}^0 + \frac{1}{3} n_{I^-}^0 \right) d \quad \text{(IV.24)}$$

#### IV-2-4-2 Contact métal-semi-conducteur :

Le contact métal-semi-conducteur (à  $x=0$ ) est supposé être ohmique, dans cette approximation, le champ électrique à  $x=0$  est nul :

$$\rightarrow E(x=0) = 0 \quad \text{(IV.25)}$$

Le modèle suppose qu'il n'y a pas de charges électriques pour  $x \leq 0$  et  $x \geq d$ . En intégrant l'équation de Poisson sur l'épaisseur de la cellule et en utilisant les conditions aux limites intégrales, il résulte que  $E$  est égal à zéro à  $x = d$  :

$$\rightarrow E(x=d) = E(0) = 0 \quad \text{(IV.26)}$$

## Chapitre IV : Modèle électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

Les densités de courant d'iodure et tri-iodure à  $x = 0$  sont nuls :

$$\left\{ \begin{array}{l} j_{I^-}(0) = 0 \\ j_{I_3^-}(0) = 0 \end{array} \right. \quad \text{(IV.27)}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} j_{I^-}(0) = 0 \\ j_{I_3^-}(0) = 0 \end{array} \right. \quad \text{(IV.28)}$$

### IV-2-4-3 Contact électrolyte-métal <sup>[46]</sup> :

La densité de courant des électrons dans la bande de conduction de  $TiO_2$  à  $x=d$  est égale à zéro :

$$\rightarrow j_e(d) = 0 \quad \text{(IV.29)}$$

Lorsqu'un courant circule, le potentiel de l'électrode redox va dévier de sa valeur d'équilibre. Ce décalage est appelé surtension  $U_{pt}$ , pour une description adéquate de la caractéristique courant-surtension dans une CSSC, le courant généralisé est donné par la formule suivante :

$$j(d) = j_0 \left\{ \frac{n_{I^-}(d)}{n_{I^-}^{CO}(d)} e^{(1-\beta)\frac{e_0 U_{pt}}{kT}} - \frac{n_{I_{eq}^-}(d)}{n_{I_{eq}^-}^{CO}(d)} e^{-\beta\frac{e_0 U_{pt}}{kT}} \right\} \quad \text{(IV.30)}$$

Avec :

$U_{pt} \rightarrow$  Surtension ;  $n_{I^-}^{CO}(d) \rightarrow$  Densité de l'iodure en circuit ouvert ;  $\beta \rightarrow$  Paramètre de symétrie ;  $n_{I_{eq}^-}(d) \rightarrow$  Densité à l'équilibre à  $x = d$

La densité de courant à  $x = d$  est égal à la densité de courant net  $j_g$  tel que :

$$j_g = j_0 \left\{ \sqrt{\frac{n_{I_3^-}(d)n_{I^-}^{CO}(d)}{n_{I_3^-}^{CO}(d)n_{I^-}(d)}} e^{(1-\beta)\frac{e_0 U_{pt}}{kT}} - \frac{n_{I_{eq}^-}(d)}{n_{I_{eq}^-}^{CO}(d)} e^{-\beta\frac{e_0 U_{pt}}{kT}} \right\} \quad \text{(IV.31)}$$

Avec :

$n_{I_3^-}^{CO}(d) \rightarrow$  Densité du tri-iodure en circuit ouvert.

## Chapitre IV : Modèle électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

### IV-2-4-4 Conditions aux limites pour la tension :

La tension interne  $U_{int}$  est définie comme la différence de potentiel électrochimique  $\eta$  entre les deux limites  $x = 0$  et  $x = d$ , elle est donnée par la formule suivante :

$$U_{int} = \frac{1}{e_0} [E_F^n(0) - E_{Redox}] \quad (IV.32)$$

Avec :

$$E_F^n(0) = E_{CB} + kT \ln \frac{n_e(0)}{N_{CB}} \quad (IV.33)$$

Où :

$E_F^n(0)$  → Quasi-niveau de Fermi ;  $E_{CB}$  → Energie de bord de la bande de conduction

$N_{CB}$  → Densité effective de la bande de conduction de  $TiO_2$  qui est donnée par :

$$N_{CB} = 2 \left( \frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (IV.34)$$

Avec :

$m_e^*$  → Masse effective de l'électron ;  $h$  → Constante de Planck

L'énergie  $E_{Redox}$  peut être écrite comme une somme de l'énergie redox quand aucun courant ne circule  $E_{Redox}^{CO}$  (état de circuit ouvert), et de la surtension  $U_{Pt}$  tel que :

$$E_{Redox} = E_{Redox}^{CO} + e_0 U_{Pt} \quad (IV.35)$$

Avec  $E_{Redox}^{CO}$  est donnée par l'équation de Nernst tel que :

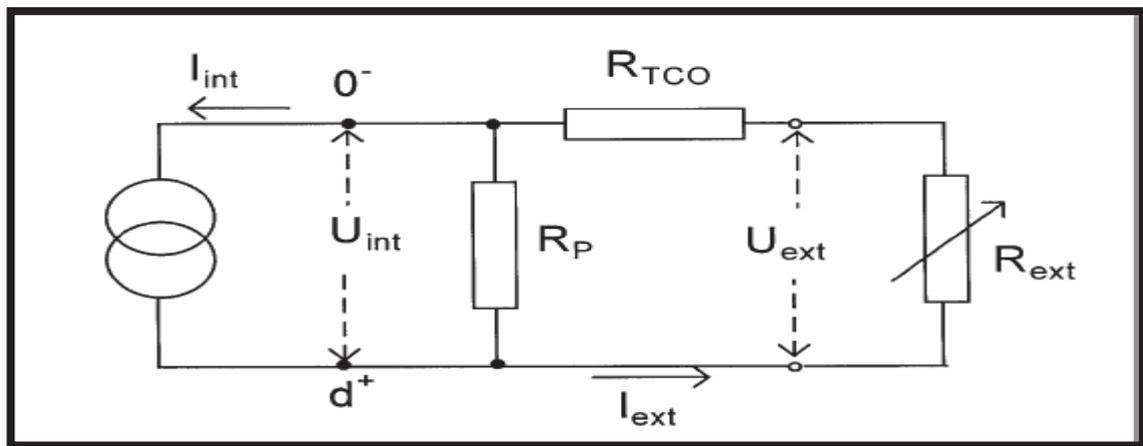
$$E_{Redox}^{CO} = E_{Redox}^{O'} - \frac{kT}{2} \ln \frac{n_{I_3^-}^{CO}(d) / n^{St}}{(n_{I^-}^{CO}(d) / n^{St})^3} \quad (IV.36)$$

Où :  $E_{Redox}^{O'}$  → Potentiel formel ;  $n^{St}$  → 1mol/l est présenté comme la concentration de référence.

## Chapitre IV : Modèle électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

### IV-2-4-5 Circuit équivalent :

Le circuit équivalent utilisé est schématisé dans la figure IV.1, avec  $R_{TCO}$  est la résistance série en raison des couches TCO.  $R_p$  résume les résistances shunt dues aux fuites internes dans la cellule. La résistance extérieure  $R_{ext}$  représente le paramètre de charges.



**Figure IV.1 :** Circuit équivalent utilisé pour modéliser une CSSC.

Le courant interne  $I_{int}$  est déterminé en multipliant la densité de courant à  $x=0$  par la surface de la cellule  $A$  tel que :  $I_{int} = A j_e(0)$  avec  $[j_e(0) \equiv j_g]$  (IV.37)

Le courant externe  $I_{ext}$  est obtenu à partir de  $I_{int}$ , selon les lois de Kirchhoff :

$$I_{ext} = \left( \frac{R_p}{R_{ext} + R_{TCO} + R_p} \right) I_{int} \quad (IV.38)$$

$$\rightarrow U_{ext} = R_{ext} I_{ext} \quad (IV.39)$$

En faisant varier  $R_{ext}$  la caractéristique  $I-V$  est obtenue.

## Chapitre IV : Modèle électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

### IV-2-5 Outils utilisés :

#### IV-2-5-1 Paramètres utilisés :

**Tableau IV.1** : Paramètres utilisés pour la simulation .

Paramètres	Symboles	Valeurs numériques	Source
Cst de relaxation des électrons	$k_e$	$10^4 \text{ s}^{-1}$	[56]
Mobilité des électrons	$\mu_e$	$0.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	[48]
Cst de diffusion pour l'Iodure	$D_{\text{Red}}$	$8.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$	[49]
Cst de diffusion pour Tri-iodure	$D_{\text{Ox}}$	$8.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$	[49]
Concentration initiale pour $I^-$	$C_{\text{Red}}^0$	0.45 M	[50]
Concentration initiale pour $I_3^-$	$C_{\text{Ox}}^0$	0.05 M	[50]
Masse effective des électrons	$m_e^*$	5.6me	[48]
Courant de densité initiale	$j_0$	$0.1 \text{ A}/\text{cm}^2$	[50]
Paramètre de symétrie	$\beta$	0.78	[46]
Cst diélectrique	$\epsilon$	50	[56]
Différence d'énergie	$E_{CB} - E_{\text{Redox}}^0$	0.93 eV	[51]
Résistance des couches TCO	$R_{\text{TCO}}$	$6 \Omega / \square$	Exp
Résistance parallèle	$R_p$	10 k $\Omega$	Exp
Densité de flux incidente	$\phi(\lambda)$	$89 \text{ mW}/\text{cm}^2$	Exp
Epaisseur de la cellule	$d$	$10 \mu\text{m}$	Exp
Porosité	$p$	0.5	[52]

## Chapitre IV : Modèle électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

### IV-2-5-2 Stratégie de résolution numérique :

En utilisant les équations et conditions aux limites suivantes (IV.10, IV.18-21, IV.22, IV.23, IV.24, IV.25, IV.29) on aura un système complexe de 6 équations différentielles non linéaires.

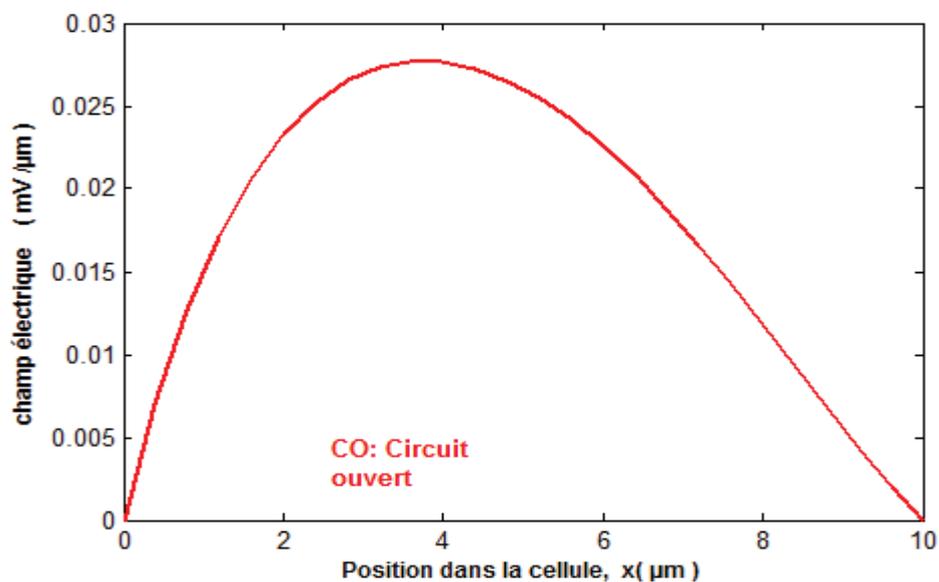
La résolution de ce système est obtenue en implantant la méthode de Newton-Raphson (Voir annexe B) en Matlab (voir annexe C).

L'ensemble d'équations différentielles est remplacé par des équations à différences finies sur un maillage approprié de points qui s'étend sur l'intervalle  $[0, d]$ . Pour obtenir la caractéristique  $I-V$ , le programme est lancé dans la condition de circuit ouvert avec les valeurs d'équilibre, ensuite la résistance extérieure est variée.

### IV-2-6 Résultats et discussions :

En programmant en Matlab on obtient les graphes suivants :

#### Champ électrique :

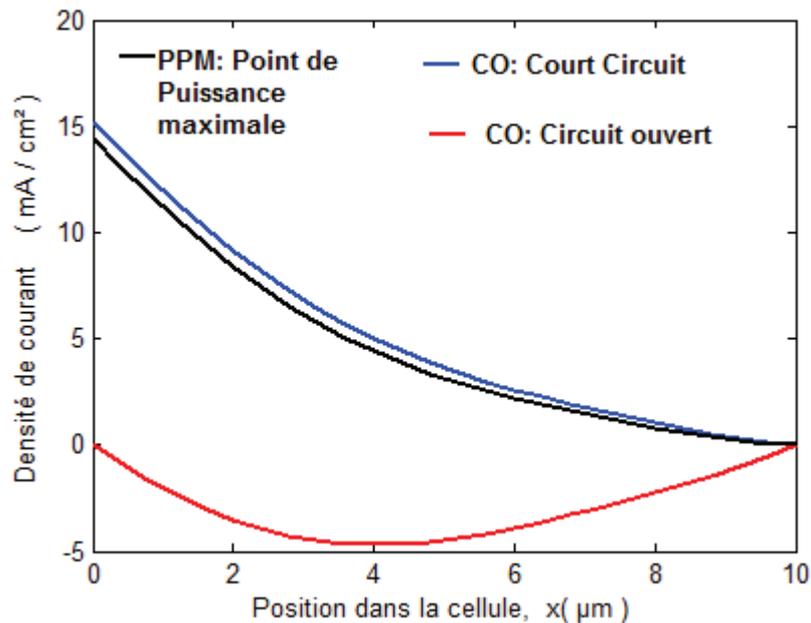


**Figure IV.2 :** Champ électrique en fonction de la position x.

## Chapitre IV : Modèle électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

Le champ électrique interne macroscopique est relativement faible dans les conditions normales (CO). La chute de potentiel correspondant est inférieure à 1 mV. Cela confirme que le transport de charge se produit principalement par diffusion [54].  $E(d)$  doit être égal à zéro pour des raisons de neutralité de charge. Cela se traduit par une forte baisse du champ électrique au voisinage de  $x = d$  pour une cellule en fonctionnement.

### Densité de courant :

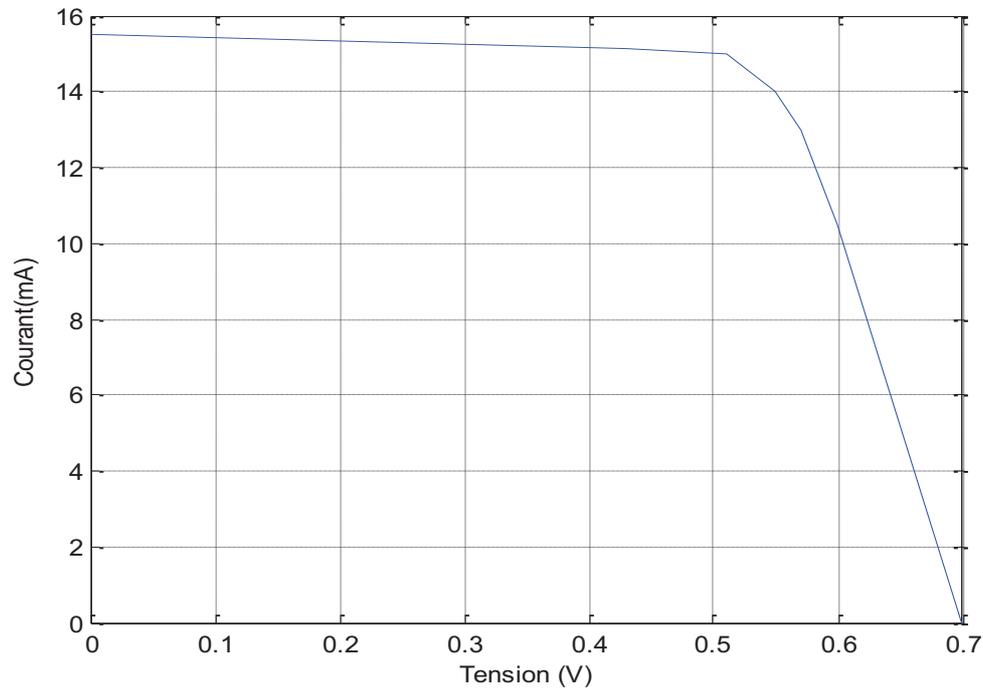


**Figure IV.3 :** Densité de courant en fonction de la position  $x$ .

La plupart des électrons sont générés suivant une loi d'absorption exponentielle. Les électrons se déplacent dans la direction positive de  $x$  et sont récupérés par le tri-iodure. Par contre l'iodure s'écoule dans la direction opposée, ce qui entraîne des courants internes. En cas de court-circuit quelques micromètres de l'électrode  $\text{TiO}_2$  contribuent principalement au circuit externe. Les densités de courant résultant de ces calculs sont en bon accord avec les valeurs expérimentales typiques [55].

## Chapitre IV : Modèle électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

### Caractéristique $I-V$ [44] :

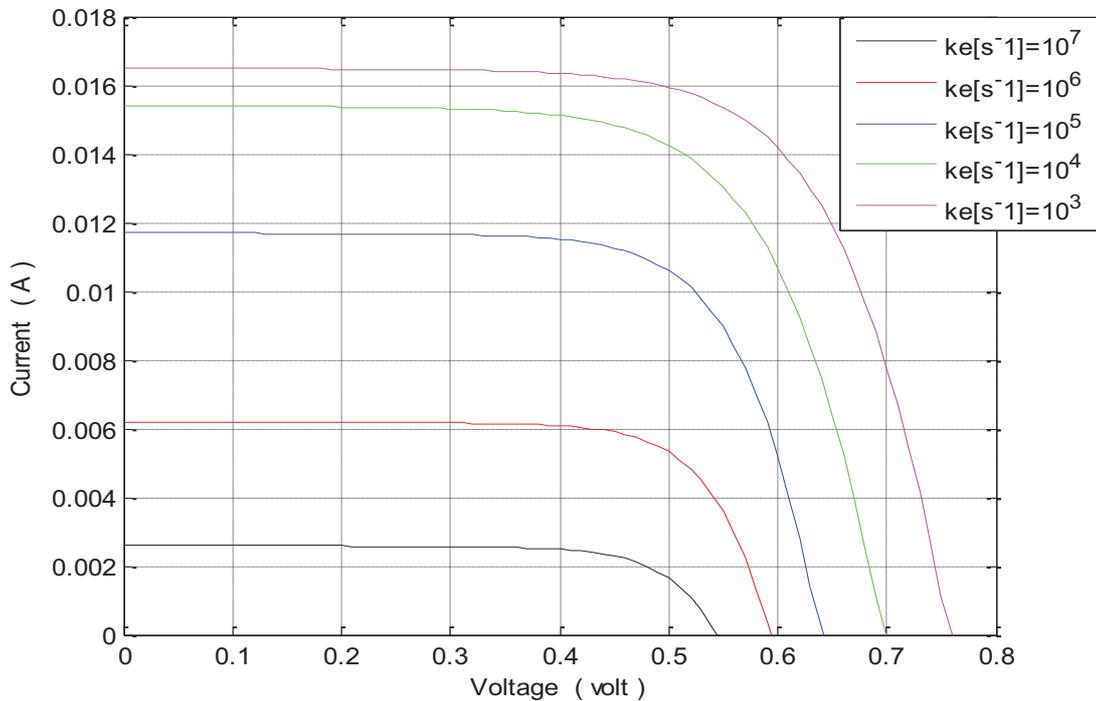


**Figure IV.4 :** Caractéristique  $I-V$  obtenue à partir de la modélisation d'une CSSC.

La caractéristique ( $I-V$ ) nous montre que la cellule solaire est une source de courant constante pour des faibles valeurs de la tension avec un courant approximativement égal au courant de court-circuit  $I_{cc}$ . Avec l'augmentation de la tension, le courant commence à diminuer exponentiellement jusqu'à la valeur zéro où la tension est égale à la tension de circuit ouvert  $V_{co}$ .

## Chapitre IV : Modèle électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

### Influence de la constante de relaxation $k_e$ [s<sup>-1</sup>] sur la caractéristique $I-V$ <sup>[44]</sup> :



**Figure IV.5 :** Caractéristique  $I-V$  pour différentes valeurs de constante de relaxation  $k_e$  [s<sup>-1</sup>] [44].

La constante de relaxation des électrons  $k_e$  détermine le courant d'obscurité et influe donc sur la tension en circuit ouvert, c'est à dire plus la constante de relaxation des électrons est élevée, plus la concentration en électrons dans la bande de conduction de  $\text{TiO}_2$  est élevée. Une concentration plus élevée d'électrons signifie un haut niveau de quasi-Fermi ce qui nous donne une tension plus élevée. Ainsi des valeurs moins élevées de  $k_e$  signifie moins de recombinaison donc des rendements plus élevés.

### **IV-3 Conclusion**

Un modèle simplifié électrique de la cellule solaire sensibilisée par colorant a été présenté, il nous permet d'obtenir la caractéristique courant-tension de la cellule à partir de ses paramètres intrinsèques.

D'autre part, certaines propriétés internes peuvent être déduites du modèle, tel que le champ électrique, la densité de courant, Néanmoins, le modèle a le potentiel d'être un outil important pour l'optimisation des CSSC.

Les résultats numériques présentés donnent une idée plus précise du mécanisme de fonctionnement de la CSSC. La détermination des paramètres d'entrée est très essentielle pour la pertinence des calculs.

## Conclusion Générale

Le développement des énergies renouvelables est devenu une priorité, sinon une nécessité de survie à l'échelle humaine pour se détourner de la course insensée vers le mur invisible des contraintes et du fini.

La filière photovoltaïque a connue des bonds et rebonds significative en matière de performances et de cout ces dernières décennies puisqu'elle a profité, d'une part, comme les autres filières technologiques des nouvelles connaissances acquises dans le domaine des matériaux, et d'autre part de la stimulation qu'elle provoque chez les chercheurs puisque 'elle leur pose un noble défi.

Notre objectif était de modéliser les paramètres électriques d'une cellule solaire sensibilisée par colorant.

Dans la première partie nous avons tout d'abord présenté un aperçu général sur la conversion photovoltaïque, en retraçant en premier lieu son principe de fonctionnement ainsi que les différents types de cellules solaires. Aussi nous avons pu constater que la fabrication de ces cellules est onéreuse, ce qui limite leur emploi pour la production d'électricité à grande échelle et qu'il est utile de réfléchir à des procédés moins coûteux comme l'utilisation de nouveaux matériaux dont font partie les matériaux organiques. De ce fait on a présenté un nouveau type de cellules solaires nommées les cellules solaires sensibilisées par colorant ou cellules de Grätzel. Une attention particulière a été donnée à chaque compartiment de la CSSC en définissant chaque matériau utilisés puis, le principe général de fonctionnement d'une CSSC a été donné en détaillant les réactions qui se déroulent dans chaque compartiment. Les différents transferts de charge ont été décrits. L'étude théorique montre clairement la complémentarité des étapes clés de la génération de photocourant au sein de ce type de cellule.

La deuxième partie a été consacrée à l'étude du circuit équivalent d'une cellule solaire sensibilisée par colorant où nous avons étudié un circuit équivalent d'une CSSC pour un modèle à une exponentielle, et en utilisant les résultats de

## Conclusion Générale

quelques travaux on a fait une simulation par le logiciel Scilab pour obtenir les caractéristiques (I-V).

Le point de départ de la troisième partie est que les informations obtenues à partir du circuit équivalent ne nous permettent pas de connaître les propriétés internes de la cellule d'où la nécessité de construire un modèle permettant de comprendre en détail le mécanisme interne de la CSSC.

La quatrième partie a été consacrée à l'implantation du modèle électrique de la cellule solaire sensibilisée par colorant en Matlab et l'obtention de différents courbes qui représentent les propriétés internes de la cellule donc une meilleur compréhension du mécanisme de fonctionnement de la cellule.

La modélisation d'une cellule solaire est l'outil performant qui nous permettra par simulation, de lier les caractéristiques photovoltaïques de cette cellule avec les propriétés internes du matériau et la technologie de fabrication en vue d'améliorer les performances de la cellule.

# *Bibliographie*

- [1] Loïc BAILLY, 'cellules photovoltaïques organiques souple à grande surface' thèse de Doctorat, l'université Bordeaux, 2010.
- [2] Travail de maturité, Alexandra Catana, 3M7 Assistée par Schoulep nikoff Gymnase Auguste Piccard, Novembre 2009.
- [3] [www.sensagent.com/cellule polymère photovoltaïque](http://www.sensagent.com/cellule-polymere-photovoltaïque).
- [4] Les cellules photovoltaïques par Pierre Destruel et Isabelle Seguy.
- [5] [Le physicien.co.cc/lettres-science](http://Le.physicien.co.cc/lettres-science).
- [6] [www.ekopedia.org/Cellules Grätzel](http://www.ekopedia.org/Cellules-Grätzel).
- [7] Janne Halme, 'Dye-sensitized nanostructured and organic photovoltaic cells: technical review and preliminary tests' Thèse University of Technology, 2002 de master, Helsinki.
- [8] A. Benyoucef 'développement de surfaces à base de dioxyde de titane par PVD pour une application aux cellules solaires'
- [9] Kalyanasundaram, Grätzel, M. Coordination Chemistry Reviews 1998, 177, 347.
- [10] Hore, S.; Vetter, C.; Kern, R.; Smit, H.; Hinsch, A. Sol. Energy Mater. and Sol. Cells 2006, 90, 1176.
- [11] Glenis, S.; Tourillon, G.; Garnier, F. Thin Solid Films 1984, 122, 9.
- [12] Barbe, C.J.; Arendse, F.; Comte, P.; Jirousek, Lenzmann, Shklover,
- [13] Park, N.G; van de Lagemaat, J.; Frank, J. Phys. Chem. B 2000, 104, 8989.
- [14] Chen, X. B.; Mao, S. S. Chem. Rev. solar cells 2007, 107, 2891.
- [15] Ding, I. K.; Tetreault, Brillet, J.; Hardin, B. E.; Smith, E. H.; Rosenthal, S. J.; Sauvage, Grätzel, M.; McGehee, M. D. Adv. Funct. Mater. 2009, 19, 2431.

- [16] Greene, L. E.; Law, M.; Tan, D. H.; Montano, M.; Goldberger, J.; Somorjai, G.; Yang, P. *Nano Lett.* 2005, 5, 1231.
- [17] Olson, D. C. Shaheen, S. E.; Collins, R. T. Ginley, D. S. *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 9544.
- [18] Enache-Pommer, E.; Boercker, J. E.; Carter, C. B. Kortshagen, Norris, J. Aydil, E. S. *Appl. Phys. Lett.* 2007, 91, 123116.
- [19] Greene, L. E.; Law, M.; Yuhas, B. D.; Yang, P. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 18451.
- [20] Liu, B.; Aydil, E. S. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 3985.
- [21] Feng, X. J.; Shankar, K.; Varghese, O. K.; Paulose, M.; Latempa, T. J.; Grimes, C. A. *Nano Lett.* 2008, 8, 3781.
- [22] Zhu, K.; Neale, N. R.; Miedaner, A.; Frank, A. J. *Nano Lett.* 2007, 7, 69.
- [23] A. Balducci, U. Bardi, S. Caporali, M. Mastragostino, F. Soavi, *Electrochim. Commun.* 6 (2004) 566-570
- [24] B. Xu, F. Wu, R. Chen, G. Cao, G. Wang, *J. Power Sources* (2005)
- [25] P. Wang, et al., "A stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cell with an amphiphilic ruthenium sensitizer and polymer gel electrolyte" *Nat Mater*, vol. 2 (2003): 402-407.
- [26] S. M. Zakeeruddin, et al., "Solvent-Free Ionic Liquid Electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cells" *Adv. Funct. Mater.* vol. 19 (2009): 2187-2202.
- [27] B. Li, et al., "Review of recent progress in solid-state dye-sensitized solar cells" *Solar. Energ. Mater. and Solar. Cell.* vol. 2007 (March 2006): 549-573.
- [28] W. Kubo, et al., "Quasi-Solid-State Dye-Sensitized TiO<sub>2</sub> Solar Cells: Effective Charge Transport in Mesoporous Space Filled with Gel Electrolytes Containing Iodide and Iodine" *J. Phys. Chem. B.*, vol. 105 (December 2001): 12809-12815.
- [29] On the modeling of the dye-sensitized solar cell, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 54 (1998) 255-264.
- [30] O. Gergaud, B. Multon, H. Ben Ahmed « Analysis and Experimental Validation of Various Photovoltaic System Models » 7th International ELECTRIMACS Congress, Montréal, Août 2002.

[31] Olivier GERGAUD, Modélisation énergétique et optimisation économique d'un système de production éolien et photovoltaïque couplé au réseau et associé à un accumulateur, Thèse de Doctorat de l'école Normale Supérieure de Cachan 9 décembre 2002

[32] Grätzel, M., 1991. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. *Nature* 353, 737–739.

[33] Naoki Koide, Liyuan Han Measuring methods of cell performance of dye-sensitized solar cells *Review of Scientific Instruments*, 75 (2004), pp. 2828–2831

[34] L. Bay, K. West An equivalent circuit approach to the modeling of the dynamics of dye sensitized solar cells *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 87 (2005), pp. 613–628

[35] Murayama, Masaki, Mori, Tatsuo, 2006. Evaluation of treatment effects for high-performance dye-sensitized solar cells using equivalent circuit analysis. *Thin Solid Films* 509, 123–126.

[36] Physique des semi-conducteurs, école polytechnique universitaire de Marseille.

[37] S.f.liotta «High field mobility and diffusivity of Electron ».

[38] Istophe DELERUE « Théorie des nanostructures de silicium » Mémoire présenté à l'université des Sciences et Technologies de Lile pour obtenir l'Habilitation à diriger des recherches.

[39] A. Hagfeld, M. Grätzel, *Chem. Rev.* 95 (1995) 49.

[40] S.Sodergreen, A. Hagfeld, J. Olson, S.E. Lindquist, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 5552.

[41] G. Smestad, C. Bignozzi, R. Argazzi, *Sol. Energy. Mat. And Sol. Cells* 32 (1994) 259.

[42] M.A. Green, *Solar Cells, Operating Principles, Technology and System Applications*, Prentice-Hall, Englewood Chiffs NJ 1982.

- [43] R. Stangl, J. Ferber, J. Luther, On the Electrical Modelling of the Dye Sensitized Solar Cell, proc. of the 14th European Photovoltaic Conf. and Exhibition, Barcelona, Spain July 1997.
- [44] An electrical model of the dye-sensitized solar cell Solar Energy Materials and Solar Cells, Volume 53, Issues 1–2, 12 May 1998, Pages 29–54.
- [45] G. Smestad, C. Bignozzi, R. Argazzi Solar Energy Mater. 32 (1994), p. 259
- [46] K.J. Vetter Elektrochemische Kinetik Springer, Berlin (1961)
- [47] J. Ferber, J. Luther, Proceedings International Symposium on Opt. Mat. Techn. for En. Eff. and Sol. En. Conv., L. Klehr (Ed.), DGS-Sonnenenvgie Volags-GmbH, münchen 1997, p. 288–293, to appear also in a special issue of Solar Energy Mater., 1998.
- [48] D. Fitzmaurice Solar Energy Mater. 32 (1994), p. 289
- [49] N. Papageorgiou, Y. Athanassov, M. Armand, P. Bonhote, H. Pettersson, A. Azam, M. Grätzel J. Electrochem. Soc., 143 (1996), p. 3099
- [50] N. Papageorgiou, W.F. Maier, M. Grätzel, J. Electrochem. Soc. 144 (3) (1997).
- [51] G. Smestad Solar Energy Mater. 32 (1994), p. 273
- [52] A. Hagfeldt, M. Grätzel Chem. Rev., 95 (1995), p. 49
- [53] Joseph Louis Lagrange et Louis Poincot, Traité de la résolution des équations numériques de tous les degrés
- [54] N. Papageorgiou, M. Grätzel, P. Infelta, Solar Energy Mater. (1996) 1481.
- [55] M.K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel J. Am. Chem. Soc., 115 (1993), p. 6382
- [56] Phenomenological modeling of dye-sensitized solar cells under transient conditions Luísa Andradea, José Sousaa, b, Helena Aguilar Ribeiroa, Adélio Mendesa,

# Annexes

## A-Scripts du programme de simulation en Scilab :

### Groupe 1 :

```
Icc=0.0024;Vco=0.699;Rs =38.1;Rp=3683;
K=1.38e-23;T=298;q=1.6e-19;n=2.5;
W=q/(n*K*T);
Io=(Icc*(1+Rs/Rp)-Vco/Rp)/(exp(W*Vco));
Iph=Vco/Rp+Io*exp(W*Vco);
U=0; k=0; I=Icc;
while I>=0;
Id=Io*(exp(W*(U+Rs*I))-1); IRp=(U+Rs*I)/(Rp); I=Icc-Id-IRp;
if I>=0; k=k+1; II(k)=I; IIRp(k)=IRp; UU(k)=U;
Iph(k)=Icc; IId(k)=Id; end;
U=U+0.01; end;
xset('color',1);xgrid(1);
xlabel('Tension (V)');ylabel('Courant (mA)');
UU=[UU Vco]; II=[II 0];PP=UU.*II;
[Pmax,j]=max(PP)
Imth=II(j)
Vmth=UU(j)
plot2d(UU,II,style=1);
```

### Groupe 2:

```
set(gca(),"auto_clear","on")
Icc=0.00236819;Vco=0.69173;Rs =53.1;Rp=9959;
K=1.38e-23;T=298;q=1.6e-19;n=2.402;
W=q/(n*K*T);
Io=(Icc*(1+Rs/Rp)-Vco/Rp)/(exp(W*Vco));
Iph=Icc*(1+Rs/Rp);
Iph=Vco/Rp+Io*exp(W*Vco);
U=0; k=0; I=Icc;
while I>=0;
Id=Io*(exp(W*(U+Rs*I))-1); IRp=(U+Rs*I)/(Rp); I=Icc-Id-IRp;
if I>=0; k=k+1; II(k)=I; IIRp(k)=IRp; UU(k)=U;
Iph(k)=Icc; IId(k)=Id; end;
U=U+0.01; end;
xset('color',1);xgrid(1);
xlabel('Tension (V)');ylabel('Courant (mA)');
UU=[UU Vco]; II=[II 0];
plot2d(UU,II,style=3);
```

### **Groupe 3:**

```
set(gca(),"auto_clear","on")
Icc=0.00236867;Vco=0.6907;Rs =54.1;Rp=9442;
K=1.38e-23;T=298;q=1.6e-19;n=2.348;
W=q/(n*K*T);
Io=(Icc*(1+Rs/Rp)-Vco/Rp)/(exp(W*Vco));
Iph=Icc*(1+Rs/Rp);
Iph=Vco/Rp+Io*exp(W*Vco);
U=0; k=0; I=Icc;
while I>=0;
Id=Io*(exp(W*(U+Rs*I))-1); IRp=(U+Rs*I)/(Rp); I=Icc-Id-IRp;
if I>=0; k=k+1; II(k)=I; IIRp(k)=IRp; UU(k)=U;
Iph(k)=Icc; IId(k)=Id; end;
U=U+0.01; end;
xset('color',1);xgrid(1);
xlabel('Tension (V)');ylabel('Courant (mA)');
UU=[UU Vco]; II=[II 0];
plot2d(UU,II,style=2);
```

### **Groupe 4:**

```
set(gca(),"auto_clear","on")
Icc=0.00235573;Vco=0.6938;Rs =50.2;Rp=22410;
K=1.38e-23;T=298;q=1.6e-19;
W=q/(n*K*T);
Io=(Icc*(1+Rs/Rp)-Vco/Rp)/(exp(W*Vco));
Iph=Icc*(1+Rs/Rp);
Iph=Vco/Rp+Io*exp(W*Vco);
U=0; k=0; I=Icc;
while I>=0;
Id=Io*(exp(W*(U+Rs*I))-1); IRp=(U+Rs*I)/(Rp); I=Icc-Id-IRp;
if I>=0; k=k+1; II(k)=I; IIRp(k)=IRp; UU(k)=U;
Iph(k)=Icc; IId(k)=Id; end;
U=U+0.01; end;
xset('color',1);xgrid(1);
xlabel('Tension (V)');ylabel('Courant (mA)');
UU=[UU Vco]; II=[II 0];
plot2d(UU,II,style=5);
```

### **Groupe 5:**

```
set(gca(),"auto_clear","on")
Icc=0.00240234;Vco=0.6957;Rs =24.6;Rp=11942;
K=1.38e-23;T=298;q=1.6e-19;n=3.948;
W=q/(n*K*T);
Io=(Icc*(1+Rs/Rp)-Vco/Rp)/(exp(W*Vco));
Iph=Icc*(1+Rs/Rp);
Iph=Vco/Rp+Io*exp(W*Vco);
U=0; k=0; I=Icc;
while I>=0;
Id=Io*(exp(W*(U+Rs*I))-1); IRp=(U+Rs*I)/(Rp); I=Icc-Id-IRp;
if I>=0; k=k+1; II(k)=I; IIRp(k)=IRp; UU(k)=U;
```

```

Iph(k)=Icc; IId(k)=Id; end;
U=U+0.01; end;
xset('color',1);xgrid(1);
xlabel('Tension (V)');ylabel('Courant (mA)');
UU=[UU Vco]; II=[II 0];
plot2d(UU,II,style=6);

```

### **Groupe 6:**

```

set(gca(),"auto_clear","on")
Icc=0.00234593;Vco=0.69764;Rs =48.3;Rp=264089;
K=1.38e-23;T=298;q=1.6e-19;n=2.709;
W=q/(n*K*T);
Io=(Icc*(1+Rs/Rp)-Vco/Rp)/(exp(W*Vco));
Iph=Icc*(1+Rs/Rp);
Iph=Vco/Rp+Io*exp(W*Vco);
U=0; k=0; I=Icc;
while I>=0;
Id=Io*(exp(W*(U+Rs*I))-1); IRp=(U+Rs*I)/(Rp); I=Icc-Id-IRp;
if I>=0; k=k+1; II(k)=I; IIRp(k)=IRp; UU(k)=U;
Iph(k)=Icc; IId(k)=Id; end;
U=U+0.01; end;
xset('color',1);xgrid(1);
xlabel('Tension (V)');ylabel('Courant (mA)');
UU=[UU Vco]; II=[II 0];
plot2d(UU,II,style=7);

```

### **Groupe 7 :**

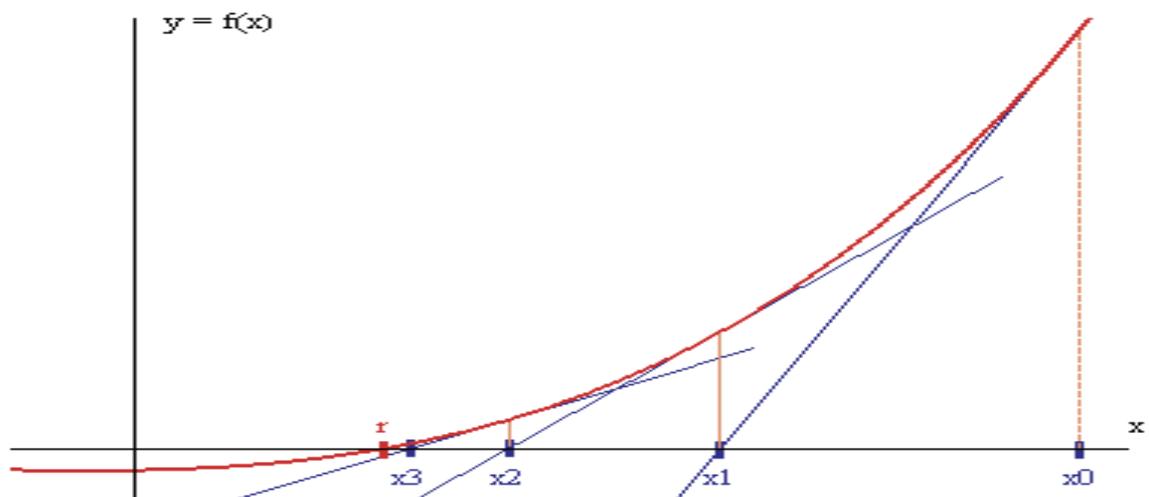
```

set(gca(),"auto_clear","on")
Icc=0.002345864;Vco=0.68593;Rs =47.9;Rp=5.427e11;
K=1.38e-23;T=298;q=1.6e-19;n=2.735;
W=q/(n*K*T);
Io=(Icc*(1+Rs/Rp)-Vco/Rp)/(exp(W*Vco));
Iph=Icc*(1+Rs/Rp);
Iph=Vco/Rp+Io*exp(W*Vco);
U=0; k=0; I=Icc;
while I>=0;
Id=Io*(exp(W*(U+Rs*I))-1); IRp=(U+Rs*I)/(Rp); I=Icc-Id-IRp;
if I>=0; k=k+1; II(k)=I; IIRp(k)=IRp; UU(k)=U;
Iph(k)=Icc; IId(k)=Id; end;
U=U+0.01; end;
xset('color',1);xgrid(1);
xlabel('Tension (V)');ylabel('Courant (mA)');
UU=[UU Vco]; II=[II 0];
plot2d(UU,II,style=9);

```

### **B-Méthode Newton-Raphson** <sup>[53]</sup> :

La méthode de Newton-Raphson est basée sur l'utilisation de la tangente en un point de la courbe d'une fonction  $f$ . Plus précisément, le choix d'une première valeur  $x_0$  approchée d'un zéro réel à localiser détermine un premier point  $(x_0, f(x_0))$  sur la courbe qui sera considéré comme un premier point de tangence. Ce nombre  $x_0$  est appelé amorce (racine de départ) du procédé itératif de Newton-Raphson. L'abscisse  $x_1$  du point d'intersection de la première tangente avec l'axe des  $x$  sera considérée comme une deuxième valeur approchée du zéro à localiser. À son tour, cette valeur permettra de considérer un deuxième point de tangence  $(x_1, f(x_1))$ . A nouveau, l'abscisse  $x_2$  du point d'intersection de la deuxième tangente avec l'axe des  $x$  sera considérée comme une troisième valeur approchée du zéro. En poursuivant ce procédé itérativement, on obtiendra, sous certaines conditions, une séquence de différentes valeurs  $x_0, x_1, x_2, x_3, \dots$  qui vont se rapprocher de plus en plus d'un zéro réel de la fonction  $f$ .



**Figure B.1** : Méthode de Newton-Raphson pour estimer une racine de la fonction  $f(x)$ .

Soit  $X_0$ , une première estimation de la racine. On détermine les  $X_n$  selon la formule suivante :

$$X_n = X_{n-1} - f(X_{n-1})/f'(X_{n-1}) \quad \text{pour } n \geq 1 \quad (\text{B.1})$$

Conditions d'arrêt :

- Si  $|X_n - X_{n-1}| < \text{EPSILON}$  alors  $X_n$  est le résultat de l'estimation de la racine
- Si  $n > \text{MAX\_ITER}$  alors la méthode diverge ou elle n'a pas la convergence assez rapide pour fournir un résultat.
- Si  $f'(X_{n-1}) = 0$ , il y aura division par zéro.

Algorithme :

Obtenir racineAvant (une racine de départ)  
nbIterations = 1

**Répéter**

Si ( $|fPrime(racineAvant)| \leq \text{EPSILON}$ )

On termine : ne peut pas diviser par zero

Continuer = faux (pour quitter)

Sinon

racine = racineAvant - (f (racineAvant) / fPrime(racineAvant))

continuer =  $|racine - racineAvant| > \text{EPSILON}$

Si (continuer)

Incrémenter nbIterations

racineAvant = racine

**Tant que** (continuer ET nbIter  $\leq$  MAX\_ITER)

Si (nbIter  $>$  MAX\_ITER)

Afficher "On n'a pas encore la convergence vers la racine"

## C-Scripts du programme de simulation en Matlab :

### Sous-programme pour le calcul de la dérivée de la fonction :

```
% m-file pour le calcul de la dérivée de la fonction
function coeff_derivative=derivate(coeff_function)
der_order=size((coeff_function),2)-1;
coeff_derivative=0;
for index=1:size((coeff_function),2)-1
    coeff_derivative(index)=der_order*coeff_function(index);
    der_order=der_order-1;
end
```

### Sous-programme pour la division :

```
% m-file pour par division
% En donnant un polynôme et une racine cette fonction retourne
function
coeff_second=syn_division(coeff_function,fun_root_new)
order_fun=size((coeff_function),2);
coeff_second=0;
for index=1:size((coeff_function),2)-1
    if index==1
        coeff_second(index)=coeff_function(index);
    else
        coeff_second(index)=coeff_function(index)+fun_root_new*coeff_s
econd(index-1);
    end
end
```

### Sous-programme pour la méthode de Newton-Raphson :

```
% Méthode de Newton-Raphson fais appelle aux M.file de la dérivée de
la fonction plus le M.file de la division
% Le coefficient de la fonction est une matrice connectant le
coefficient au polynôme
function [final_roots,functionvalue] =
newton(coeff_function,initial_guess,error_tolerance,max_iterations)
iterations=0;
max_no_roots=size(coeff_function,2);
final_roots=0;
functionvalue=0;
for no_roots=1:max_no_roots-1
    fun_root_new=initial_guess;
    flag=1;
    coeff_der_function=derivate(coeff_function);
    order_fun=size(coeff_function,2);
    order_der_fun=size(coeff_der_function,2);
    while flag==1
        fun_root_old=fun_root_new;
        fx=0;
        dfx=0;
        nonzero=1;
        while nonzero==1
            powers=order_fun-1;
```

```

        for index=1:order_fun
            fx=fx+coeff_function(index)*fun_root_old^powers;
            powers=powers-1;
        end
        powers=order_der_fun-1;
        for index=1:order_der_fun

dfx=dfx+coeff_der_function(index)*fun_root_old^powers;
            powers=powers-1;
        end
        if dfx==0
            fun_root_old=fun_root_old+1;
        else
            nonzero=0;
        end
    end
    iterations = iterations + 1;
    fun_root_new = fun_root_old - fx/dfx;
    if iterations >= max_iterations
        flag=0;
    elseif abs(fun_root_new-fun_root_old)<=error_tolerance
        flag=0;
        final_roots(no_roots)=fun_root_new;
        functionvalue(no_roots)=fx;
    end
end
coeff_function=syn_division(coeff_function,fun_root_new);
end

```

### Sous-programme pour les itérations :

```

function [x,iter]=newton(x0,f,fp)
iter = 0;
err = tol + 1;
x = x0;
while err > tol & iter <= nmax
    J = feval(Jfun,x,varargin{:});
    F = feval(Ffun,x,varargin{:});
    delta = - J\F;
    x = x + delta;
    err = norm(delta);
    iter = iter + 1;
end
F = norm(feval(Ffun,x,varargin{:}));

if iter >= nmax
    fprintf(['Pas de convergence dans le nombre',...
        ' d'iterations imparti\n ']);
    fprintf([' La valeur retournée a un résidu',...
        ' relatif de %e\n'],F);
else
    fprintf(['La méthode a convergé à l''itération',...
        ' %i avec un résidu %e\n'],iter,F);
end
return

```

## Résumé

---

Les cellules solaires sensibilisées par colorant ont gagné ces dernières décennies une place importante parmi les technologies photovoltaïques grâce à leur faible coût de mise en œuvre et leur rendement qui devient de plus en plus performant. Les données expérimentales pour ce genre de cellules se sont enrichies et accumulées rapidement, vu l'engouement pour cette nouvelle technologie. Le présent travail consiste à présenter un modèle électrique qui relie les paramètres des matériaux de la cellule aux performances de la cellule. La cellule sera modélisée comme un « milieu effectif pseudo-homogène » se composant d'un semi-conducteur de  $\text{TiO}_2$  nano-poreux, de colorant absorbant de lumière et d'électrolyte. Le champ électrique macroscopique, qui résulte d'une distribution déséquilibrée des porteurs de charge sous-illumination, sera calculé avec l'équation de Poisson. Les limites avant et arrière de la cellule seront modélisées comme un contact ohmique métal-semi-conducteur et comme une électrode redox via l'équation de courant-tension, respectivement. Les résultats numériques obtenus donnent une idée plus précise du mécanisme de fonctionnement de la CSSC.

## Abstract

---

The dye-sensitized solar cells have gained in recent decades an important place among solar technologies due to their low cost of implementation and performance becomes more efficient. The experimental data for this type of cells are enriched and accumulated quickly, given the enthusiasm for this new technology. The present work is to present a model that links the electrical material parameters to cell performance; the cell is modeled as a "pseudo-homogeneous effective medium" consisting of a semiconductor of nanoporous  $\text{TiO}_2$ , of light absorbing dyes and electrolyte. The macroscopic electric field, resulting in an unbalanced distribution of charge carriers under illumination, will be calculated with the Poisson equation. The front and rear limits of the cell will be modeled as a metal-semiconductor ohmic contact and as a redox electrode via the voltage-current equation, respectively. The limitations of this model are discussed and compared with some experimental data from the literature, and providing opportunities to improve the model.