

République Algérienne Démocratique et populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Abou-Bakr Belkaid



Tlemcen

Faculté des Sciences

Département : Physique

Spécialité : Physique Energétique et Matériaux

Mémoire de Master

Thème :

Etude des cellules photovoltaïques organiques

Présenté par :

ABDELLI Mohammed Chafik

Encadré par :

Dr. Réda BENMOUNA

Soutenue publiquement le: 27-02-2013

Devant le jury compose de

Mr. Tewfik BAGHDADLI	Dr.univ.de Tlemcen	MCB	Président
Mr. Laarej MERAD	Dr.univ.de Tlemcen	MCB	Examineur
Mr. Abdellah BENYOUCEF	Dr.univ.de Tlemcen	MCB	Examineur

Année Universitaire : 2012-2013

Remerciements

Au terme de ce travail, je tiens à exprimer toute ma gratitude à ce qui ont contribué à son élaboration.

Je remercie en premier lieu Dieu tout puissant pour m'avoir accordé la puissance et la volonté de terminer ce travail.

Je remercie également monsieur BenmounaReda, mon encadreur qui m'a aidé beaucoup dans ce mémoire.

Mes remerciements les plus vifs vont aux membres du Laboratoire de Physique Energétique.

Dédicaces

*Je dédie ce mémoire à chacun des membres de ma famille, en particulier Mes **parents** qui m'ont soutenu durant mes études, mes **sœurs** pour leur compréhension et Tous mes **amis et collègues**.*

Résumé en français

Le photovoltaïque organique connaît actuellement un développement rapide. Les records d'efficacité en laboratoire sont ainsi passés de 5% à 10% dans les cinq dernières années. De plus, cette technologie présente beaucoup d'avantages: légèreté, flexibilité, fabrication facile et bon marché à grande échelle. Cependant, deux inconvénients majeurs limite le déploiement à grande échelle de panneaux organiques: leur durée de vie est encore faible, et leur efficacité. Ce travail de recherche porte sur l'étude des cellules tandems qui consiste à empiler deux cellules l'une sur l'autre. Cette cellule permet d'améliorer l'absorption et la conversion d'énergie lumineuse. Cependant, la mise au point de ces cellules est délicate et nécessite de jouer sur de nombreux paramètres: nature, structure et mise en œuvre des matériaux, ordre des couches, équilibre optique et électrique. Une étude de différents matériaux a permis d'augmenter le spectre d'absorption des cellules photovoltaïques ainsi améliorer les performances par rapport a chaque cellule indépendante, nous avons un rendement de 1.6fois plus élevé par rapport a la cellule d'entrée et de 2.5fois plus élevé par rapport a la cellule arrière.

Mots clés : cellule photovoltaïque organique,tandem,matériau polymère, absorption, rendement, caractéristique I(V).

Résumé en anglais

The Organic photovoltaic is currently undergoing rapid development. Record of effectiveness in laboratory and from 5% to 10% in the last five years. In addition, this technology has many advantages: lightweight, flexible, easy to manufacture and inexpensive to scale. However, two major drawbacks limit the deployment of large-scale organic panels: their life is still low, and efficiency. This research focuses on the study of cells involves stacking tandems two cells on the other. This unit improves the absorption and conversion of light energy. However, the development of these cells is difficult and requires to play on many parameters: nature, structure and implementation of materials, layer order, optical and electrical balance. A study of various materials increased the absorption spectrum of photovoltaic cells and improve performance with respect to each cell independently, we returned 1.6fois higher compared to the input cell and 2.5fois higher compared to the cell rear.

Résumé en arabe

تخضع الخلايا الكهروضوئية العضوية حاليا تطورا سريعا . حيث أنه سجل الفعالية في المختبر من 5% إلى 10% في السنوات الخمس الماضية. وبالإضافة إلى ذلك هذه التكنولوجيا لها العديد من المزايا : خفيفة الوزن ومرنة وسهلة وغير مكلفة لتصنيع على نطاق كبير. ومع ذلك يوجد اثنين من العوائق الرئيسية حيث أن هذه اللوحات العضوية :حياتهم لا تزال منخفضة و قليلة الكفاءة. هذا البحث يركز على دراسة الخلايا الكهروضوئية العضوية حيث أنها تعمل على امتصاص الضوء أي تحويل الطاقة الضوئية الشمسية إلى طاقة كهربائية . ومع ذلك فإن تطوير هذه الخلايا من الصعب ويتطلب اللعب على الكثير من العوامل :طبيعة وبناء وتنفيذ المواد، نظام الطبقة و البصرية والتوازن الكهربائي .أي دراسة المواد المختلفة ، زيادة الامتصاص من الخلايا الضوئية و تحسين الأداء فيما يتعلق بكل خلية مستقلة.

Table des matières

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE 1 :

MATERIAUX SEMI-CONDUCTEURS ORGANIQUES: PRESENTATION, PRINCIPE DE CONDUCTION ET APPLICATIONS

1.1. Introduction.....	4
1.2. Propriétés des matériaux semi-conducteurs organiques.....	5
1.2.1. Liaisons π et σ	5
1.2.2. Propriétés électroniques.....	6
1.2.3. Propriétés d'absorption.....	8
1.2.4. Transport de charge.....	8
1.3. Dopage des polymères.....	9
1.4. Applications.....	12
1.4.1. Batteries organiques.....	12
1.4.2. Diodes électroluminescentes organiques.....	13
1.4.3. Transistor organique.....	14
1.4.4. Cellule photovoltaïque.....	15

CHAPITRE 2 :
GENERALITES SUR LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES
ORGANIQUES

2.1. Introduction.....	16
2.2. bref historique des cellules photovoltaïques.....	17
2.3. Matériaux organiques semi-conducteurs utilisés dans les cellules photovoltaïques	18
2.3.1. Polymères conjugués.....	19
2.3.2. Petites molécules organiques.....	20
2.4. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique.....	23
2.5 Structures de la couche active.....	25
2.5.1. Cellule monocouche.....	26
2.5.2. Cellule bicouche.....	26
2.5.3. Cellule à réseau interpénétré.....	27
2.5.4. La structure tandem.....	27
2.6. Caractérisation des cellules photovoltaïques organiques.....	29
2.6.1. Spectre Solaire.....	29
2.6.2. Caractéristiques courant-tension I(V).....	31

CHAPITRE 3:
CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES
SIMPLES ET TANDEM

3.1. Introduction.....	36
3.2. Quelques stratégies d'amélioration des performances des cellules OPV.....	36
3.2.1. Amélioration de la mobilité.....	36
3.2.2. Réduction du gap.....	37
3.2.3. Couches auto-assemblées.....	38
3.2.4. Absorption de la couche active.....	38
3.3. Cellules OPV tandem.....	39
3.3.1. Spectre d'absorption.....	39
3.3.2. Structure des cellules OPV tandem.....	41
3.3.3. Caractéristique J(V) de la cellule tandem.....	48

INTRODUCTION GENERALE

L'humanité fait face à des défis majeurs dans l'avenir proche et lointain. Parmi les problèmes à résoudre à l'horizon 2050, nous pouvons citer ceux relatifs aux manques d'énergie, d'eau, de nourriture, aux questions de l'environnement, de la pauvreté, des maladies et de l'éducation. Nous sommes actuellement proches de 6,5Milliards d'habitants sur terre. D'après certaines prévisions nous serons plus de 9Milliards à l'horizon 2050 et tous ces besoins connaîtront une augmentation vertigineuse.

Du point de vue de l'énergie, source de vie et de progrès, il paraît maintenant vital de réfléchir aux sources renouvelables respectant l'environnement et le cadre dans lequel nous vivons. Quelques chiffres pour appréhender l'importance de l'énergie solaire. Nous recevons du soleil une puissance totale de $10^5 \text{TW} = 10^{14} \text{W}$ ($1 \text{TW} = 10^9 \text{W}$ TéraWatt= TW) mais la puissance utilisable techniquement n'est que de 10^4TW . A titre d'exemple, la puissance éolienne est de 14TW , la biomasse fournit quelque chose comme 5 à 7TW , la puissance géothermique est de l'ordre de $1,9 \text{TW}$ tandis que la puissance hydroélectrique est de l'ordre de $1,2 \text{TW}$ alors que la capacité installée n'est que de $0,6 \text{TW}$. Il apparaît d'après ces chiffres que le manque d'énergie sera de 14TW en 2050 et peut atteindre 33TW en 2100. C'est un défi majeur et une responsabilité primordiale que nous avons vis-à-vis des générations futures.

Notons que l'énergie fournie par le soleil en 1heure équivaut à une puissance de 14TW pendant une année : c'est gigantesque. Un rendement de conversion de 10% sur une surface de 0,16% de celle de la terre donnerait 20TW c'est-à-dire 2 fois la consommation mondiale à partir des sources d'énergie fossiles. C'est aussi l'équivalent de 20000 réacteurs nucléaires de 1GW chacun. Toutes les sources d'énergie, à partir des éléments radioactifs utilisés dans les centrales nucléaires proviennent du soleil et du processus de photosynthèse (charbon, pétrole, gaz naturel, biomasse, eau, vents). Les projections à l'horizon 2050 montrent qu'avec une population de 12Milliards et un taux de croissance économique moyen, les besoins en énergie seront de 28TW environ. La consommation actuelle est de 11TW environ.

Pour réduire le niveau de CO₂ dans l'atmosphère, la plupart de ces besoins d'énergie devraient venir de sources sans carbone et l'énergie solaire représente la plus grande source d'énergie de ce type (10⁵TW) comme nous l'avons signalé à travers des chiffres précis et concrets. Le seul grand défi reste de nature technologique dans le taux de conversion, rendement et coût.

L'énergie photovoltaïque a connu un développement impressionnant en l'espace de 50 ans. La recherche spatiale a permis de financer les recherches initiales. La compréhension des phénomènes physiques qui a découlée de ces recherches a permis à de nombreux matériaux d'être développés avec succès par la suite, et petit à petit, avec la baisse du coût des matières utilisées et une meilleure maîtrise de la technologie. Les politiques d'incitation gouvernementales ont permis l'essor de cette filière arrivée à maturité qui connaît depuis maintenant 20 ans des taux de croissance à deux chiffres. Les matériaux utilisés dans un premier temps par ces cellules photovoltaïques étaient essentiellement inorganiques : aujourd'hui encore le matériau le plus couramment utilisé reste le silicium, malgré la concurrence toujours plus rude des tellures de cadmium et autres arséniure de gallium. Cependant dès le début des années 80, un nouveau type de matériau voit le jour : l'effet photovoltaïque peut en effet être obtenu à partir de molécules organiques. Ces nouveaux matériaux portent de grands espoirs : ils sont peu onéreux à fabriquer en grande quantité et ouvrent la voie à des volumes de production bien plus importants que leurs cousins inorganiques.

Il y a 3 types de cellules solaires organiques : Les cellules électrochimiques utilisant des colorants photosensibles ; les cellules organiques utilisant de petites molécules obtenus par dépôt sous vide, cellules solaires à base de polymères élaborés en solution utilisant des procédures à base de température. Chacune de ces options présente les mêmes problèmes et défis qui sont essentiellement de 3 natures : Augmenter le taux de conversion de la puissance, augmenter la stabilité, développer une nouvelle technologie pour les grandes surfaces.

L'objectif de ce travail de master est d'étudier les cellules solaires à base de polymères afin d'augmenter leurs rendements notamment en améliorant les interfaces du dispositif sandwich que constitue la cellule solaire.

Ce travail comprend 3 chapitres :

Le premier chapitre porte sur la présentation des matériaux composites polymères et leurs applications dans les différentes technologies. Nous présentons plus particulièrement les notions de conjugaison, le principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques à base de polymère et les différentes structures des cellules photovoltaïques organiques à base de polymères. Ensuite, nous montrons les différents paramètres entrant dans le circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque.

Au deuxième chapitre, nous citons quelques stratégies pour améliorer les performances des cellules photovoltaïques organiques et nous étudions les cellules photovoltaïques organiques tandem à partir des résultats expérimentaux obtenus dans la littérature.

Et le troisième chapitre est consacré aux cellules photovoltaïques organiques simples et tandem.

A l'issue de cette étude, plusieurs résultats ont été obtenus et seront résumés dans une conclusion.

CHAPITRE 1 :

MATERIAUX SEMI-CONDUCTEURS ORGANIQUES: PRESENTATION, PRINCIPE DE CONDUCTION ET APPLICATIONS

CHAPITRE 1 :

MATERIAUX SEMI-CONDUCTEURS ORGANIQUES: PRESENTATION, PRINCIPE DE CONDUCTION ET APPLICATIONS

1.1. Introduction

Il y a une quarantaine d'années, l'industrie des semi-conducteurs s'est développée autour des matériaux tels que le Silicium. Cette même industrie s'intéresse désormais aux matériaux organiques : les polymères conducteurs. Les polymères sont des macromolécules formées par un grand nombre d'unités monomères identiques ou différentes. Ils sont présents dans notre vie quotidienne et se sont imposés dans tous les domaines de nos activités. Ils font l'objet de nombreux travaux de recherche dans des laboratoires à travers le monde. Les avantages des polymères de type organique, par rapport aux métaux comme l'acier, le cuivre, l'aluminium, le zinc ou le silicium, résident dans leur faible poids à volume donné et leurs bonnes propriétés mécaniques (élasticité, ductilité, résistance à la rupture). Cependant, le principal inconvénient de beaucoup de ces polymères est leur faible conductivité.

Il existe 3 familles de polymères conducteurs : les polymères conducteurs ioniques, les polymères conducteurs électroniques et les polymères conducteurs extrinsèques [1]. Les deux premiers types de polymères conducteurs font partie des polymères intrinsèques, puisqu'ils sont directement rendus conducteurs grâce à un dopage électronique ou ionique des chaînes. Les polymères extrinsèques ou polymères chargés sont des polymères classiques auxquels l'adjonction de particules métalliques ou de carbone donne un caractère conducteur [1].

1.2. Propriétés des matériaux semi-conducteurs organiques

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

1.2.1. Liaisons π et σ

Le caractère semi-conducteur des matériaux organiques conjugués a été mis en évidence en 1977 à partir de l'étude du polyacétylène par Shirakawa, Heeger et MacDiarmid, (prix Nobel de Chimie en 2000) [2-4]. Ce caractère semi-conducteur est dû à l'alternance des liaisons simples et doubles entre atomes de carbones le long de la chaîne. La double liaison C=C correspond à l'hybridation sp^2 de l'atome de carbone et la liaison simple C-C correspond à l'hybridation sp^3 .

Chacune des orbitales sp^2 des atomes de C voisins forment par recouvrement une liaison covalente σ stabilisant la molécule. Les électrons σ sont peu mobiles et les liaisons qu'ils résultent sont rigides et constituent le squelette plan saturé de la molécule. Par conséquent, les électrons formant cette liaison ne peuvent pas se déplacer et participer à la conduction.

Les orbitales $2p_z$ des deux atomes voisins se recouvrent latéralement pour donner lieu à une orbitale liante π et une orbitale moléculaire anti-liante π^* de plus haute énergie. Les électrons π sont à l'origine de la conduction dans les matériaux organiques.

Lorsque la molécule présente une alternance de simples (liaison σ) et doubles liaisons (liaison σ et π) les électrons π ne peuvent pas être attribués à un atome particulier, ils se délocalisent, c'est ce qu'on appelle phénomène de conjugaison.

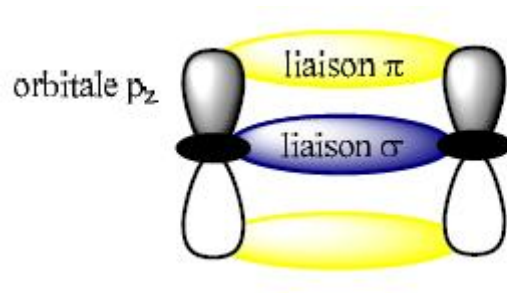


Figure 1.1: Représentation des liaisons π et σ de la molécule d'éthylène.

La liaison liante π est associée à l'orbitale la plus haute occupée ou niveau HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) qui nécessite la plus forte énergie d'extraction. La liaison anti-liante π^* nécessite une énergie d'extraction plus faible et correspond à la plus basse orbitale atomique inoccupée ou niveau LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). L'intervalle entre les niveaux HOMO et LUMO correspond à la bande d'énergie interdite ou gap (E_g). Ces niveaux correspondent respectivement, dans le cas des matériaux inorganiques aux bandes de valence et de conduction.

1.2.2. Propriétés électroniques

La position par rapport au vide d'un niveau haut de la bande de valence (HOMO) de la molécule correspond à l'énergie d'oxydation ou potentiel d'ionisation. La position d'un niveau LUMO, bas de la bande de conduction correspond à l'énergie nécessaire pour que la molécule accepte un électron, c'est à dire, l'affinité électronique. Une représentation simplifiée de la structure de bandes d'un semiconducteur organique est donnée sur la figure 1.2.

Dans les semi-conducteurs organiques on parle de matériau de type accepteur s'il possède une grande valeur d'affinité électronique et de type donneur si son potentiel d'ionisation est faible. Un matériau accepteur conduit mieux les électrons que les trous et inversement pour un donneur. [5-7]

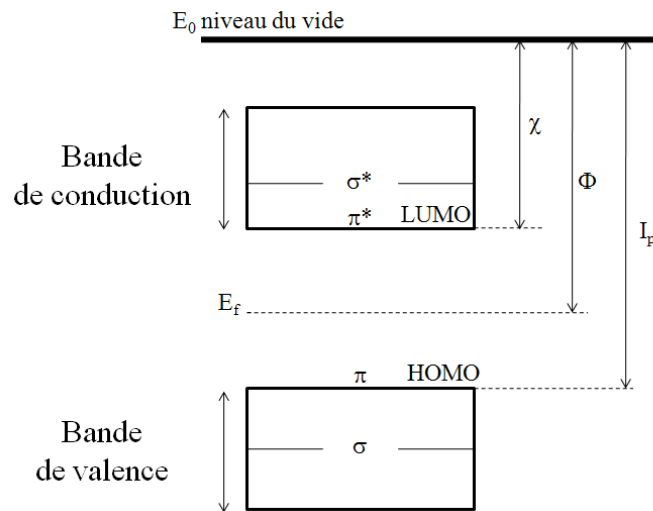


Figure 1.2 : Bandes d'énergie d'un semi-conducteur organique; χ représente l'affinité électronique, Φ le travail de sortie et I_p le potentiel d'ionisation.

La largeur de la bande interdite dépend de la délocalisation des électrons le long de la molécule et donc du degré de conjugaison (figure 1.3). Il faut noter que la diminution de la largeur de la bande interdite n'augmente pas avec la longueur de conjugaison que sur une certaine distance. Ceci est dû aux défauts structuraux (torsion de chaînes, plis, défauts de conjugaison,...). Il n'existe pas de polymère ayant une structure parfaitement périodique.

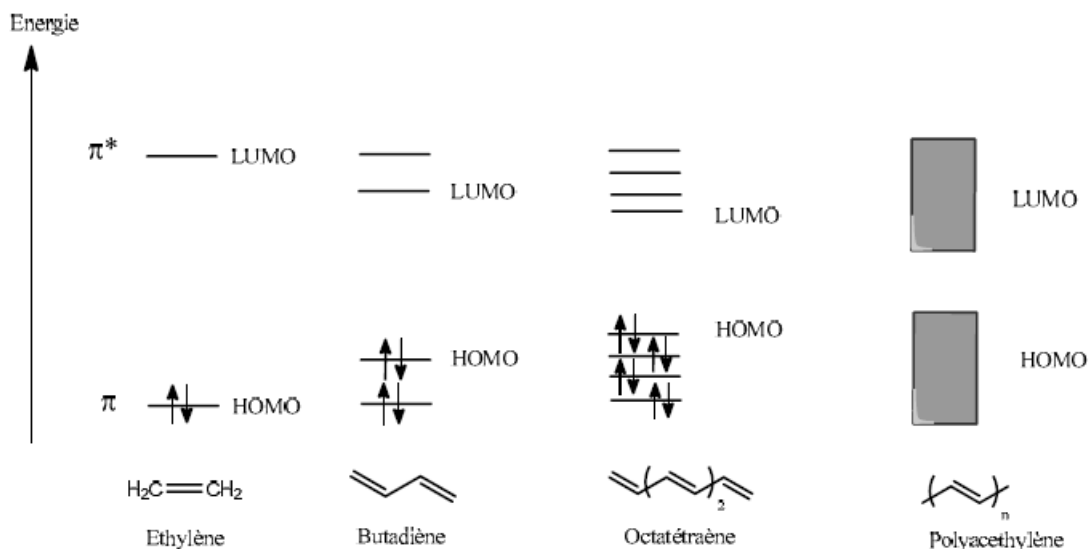


Figure 1.3: Illustration du mécanisme de formation de bandes d'énergies avec l'augmentation de la longueur de conjugaison de l'éthylène au polyacéthylène.

1.2.3. Propriétés d'absorption

La largeur de la bande interdite influence directement les propriétés d'absorption des polymères semi-conducteurs. Une énergie de bande interdite entre 1 et 3eV correspond environ à l'énergie des photons du visible. Donc un semi-conducteur de gap de 2eV absorbe les photons dont la longueur d'ondes est inférieure à 620nm.

$$E_g = \frac{1240}{\lambda(nm)} \quad (1.1)$$

Les polymères conjugués présentent un autre avantage par rapport au silicium. Ils possèdent un coefficient d'extinction important ($\sim 10^5 \text{cm}^{-1}$) dû à la probabilité de transition élevée permise par le chevauchement des orbitales moléculaires (HOMO et LUMO), ce qui permet de travailler avec des faibles épaisseurs de la couche active (de l'ordre de quelques nm). Par contre, le coefficient d'extinction dans le cas du silicium est inférieur à 10^4cm^{-1} .

1.2.4. Transport de charge

Le transport des charges dans les matériaux semi-conducteurs organiques est différent dans le cas des semi-conducteurs inorganiques et les métaux, du fait des nombreux défauts de conjugaison. Dans les matériaux organiques le transport se fait principalement suivant un mécanisme par sauts successifs (hopping). On peut définir deux types de transports de charges dans ces matériaux organiques : le transport intrachaîne et le transport interchaîne.

Le transport intrachaîne se fait le long de la chaîne de polymère conjuguée. A cause des défauts structuraux ce transport n'est pas suffisant pour le déplacement des charges sur des distances macroscopiques.

Le transport interchaîne permet aux charges de passer d'une chaîne à l'autre. Les polymères sont généralement amorphes ou semi-cristallins, la mobilité des charges est généralement limitée par ce transport interchaîne [4,8]. La mobilité des charges est définie par l'équation

suivante :

$$\mu = \frac{v}{E} \quad (1.2)$$

Où v est la vitesse d'un porteur de charge sous l'action d'un champ électrique E .

La mobilité des charges dans les polymères semi-conducteurs sont très faibles par rapport à celle du silicium ($1000\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$).

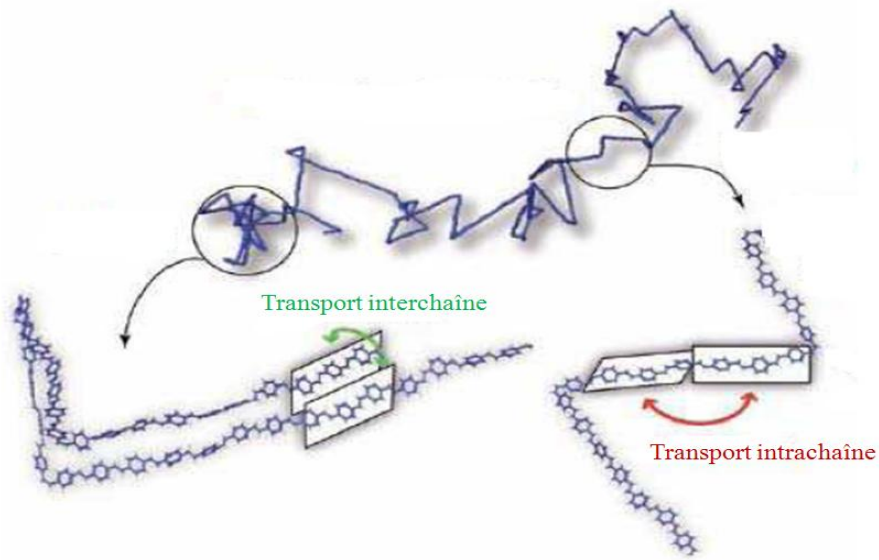


Figure 1.4 : Schéma du mécanisme de transport intrachaine et interchaîne suivant la conformation que prend la chaîne de polymère.

1.3. Dopage des polymères

Le dopage des polymères conducteurs relève d'un processus différent de celui des semi-conducteurs inorganiques. Les impuretés dopantes appelées dopants ou contreions, sont introduites à proximité des chaînes de polymères et non insérées dans le réseau cristallin comme pour les semi-conducteurs classiques (figure 1.5).

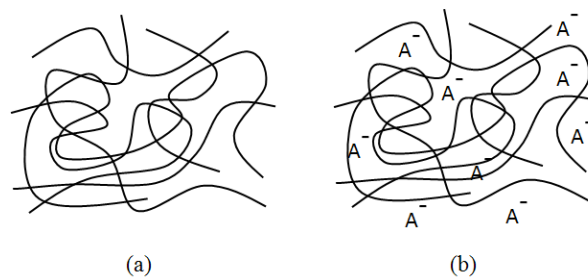


Figure 1.5 : Processus de dopage d'un polymère conducteur (a) polymère conjugué non dopé (b) polymère conjugué dopé (A^- : contre ion).

Les valeurs de dopage des polymères conducteurs peuvent aller jusqu'à une impureté dopante pour 3 unités monomères. Un tel dopage permet d'augmenter considérablement la conductivité pour atteindre des valeurs comparables à celles des métaux. L'augmentation du taux de dopage peut donner lieu à une transition métal isolant. [9,10]

Le processus de dopage des polymères conducteurs est réversible puisque les impuretés dopantes ne sont pas liées à la chaîne. Ceci peut conduire à un dé-dopage du polymère et réduire la stabilité de la conductivité dans le temps.

Le dopage de type N a lieu lorsque les impuretés dopantes sont donneuses d'électrons comme les contre-ions de Li^+ , Na^+ , K^+ . Le dopage est de type P pour les halogènes (I_2 , Br_2) ou les sels des métaux de transition (FeCl_3). Les polymères dopés P sont généralement plus stables à l'air que ceux dont le dopage est de type N [11-13].

Il existe différentes méthodes de dopage : le dopage chimique, le dopage électrochimique ou encore le dopage par implantation ionique. Le dopage chimique peut se faire en phase gazeuse, les agents dopants et le polymère sont alors introduits dans une enceinte sous vide primaire. Ce type de dopage est difficilement contrôlable. Le dopage peut être réalisé en phase liquide en mélangeant en solution le polymère conducteur et les agents dopants. Il peut aussi se faire en trempant un dépôt de polymère dans une solution de dopants, comme cela se fait pour le poly(3-octyl)thiophène [14]. Dans le cas du dopage électrochimique le polymère à doper est placé sur une électrode métallique et plongé dans une solution organique. L'application d'une tension entre cette électrode et une électrode de référence (Li, Pt) entraîne par passage du courant, l'ionisation du polymère et par conséquent, son dopage.

Ce type de dopage est plus homogène et plus facilement contrôlable que le dopage chimique. De plus, il peut permettre le dépôt d'un film mince de polymère dopé ou non sur une électrode métallique [15]. Dans le dopage par implantation ionique ils'agit de bombarder un film de polymère par des ions alcalins (Na^+ , Cs^+ ...) et de générer des défauts par rupture de liaisons chimiques. Cette technique peut être utilisée car coûteuse et destructive et a été employée dans le cas de films de polyparaphénylène [16,17].

La différence fondamentale entre les matériaux organiques et les semi-conducteurs classiques (inorganiques) réside dans la grande faculté de déformation des molécules organiques, alors que les réseaux cristallins tridimensionnels sont bien décrits par des modèles de bandes rigides. Contrairement aux semi-conducteurs inorganiques, l'introduction d'une charge dans un matériau organique se traduit pas nécessairement par l'apparition d'un trou dans la bande de valence ou d'un électron dans la bande de conduction mais entraîne une déformation locale de la molécule.

Lorsqu'un polymère organique conjugué interagit avec la lumière visible, l'énergie de l'onde électromagnétique est parfois suffisante pour faire passer un électron d'un niveau occupé de la bande de valence du polymère vers un niveau inoccupé de la bande de conduction, nous sommes en présence d'un processus de photoexcitation. Ce processus conduit à la création d'un exciton. Les niveaux d'énergie des excitons sont à l'intérieur du gap du polymère et peuvent migrer dans le film sur des sites énergétiques plus faibles. Leur durée de vie est inférieure à des centaines de picosecondes, après quoi, ils peuvent se recombiner radiativement ou non-radiativement. La longueur de diffusion typique est de l'ordre de 10 à 20 nm.

Une autre quasiparticule peut être créée lors d'une photoexcitation dans un polymère conjugué si, dans la femtoseconde qui suit l'absorption du photon, l'électron (ou le trou) de l'exciton est piégé par un défaut ou une impureté. L'association de cette charge et de la déformation locale qui lui est associée est appelée polaron. Il peut être positif ou négatif selon le signe de la charge introduite dans la chaîne polymérique (voir figure 1.6b). Si une seconde charge est introduite, soit un deuxième polaron peut naître sur un autre niveau d'énergie, soit la charge se place sur le défaut déjà existant, formant ainsi un bipolaron (figure 1.6c). En réalité, du point de vue énergétique, la formation de bipolarons est plus favorable [18] que celle de deux polarons mais les répulsions coulombiennes [19] peuvent favoriser la création de polarons à partir de la dissociation d'un bipolaron. Les deux phénomènes sont en compétition et il est difficile de prédire la configuration la plus stable. La formation de polarons ou de bipolarons a pu être mise en évidence à partir de mesure RPE (Résonance Paramagnétique Électrique) [20] et par des mesures optiques [21].

L'augmentation du nombre de bipolarons peut entraîner le recouvrement des niveaux d'énergie et créer des bandes polaroniques.

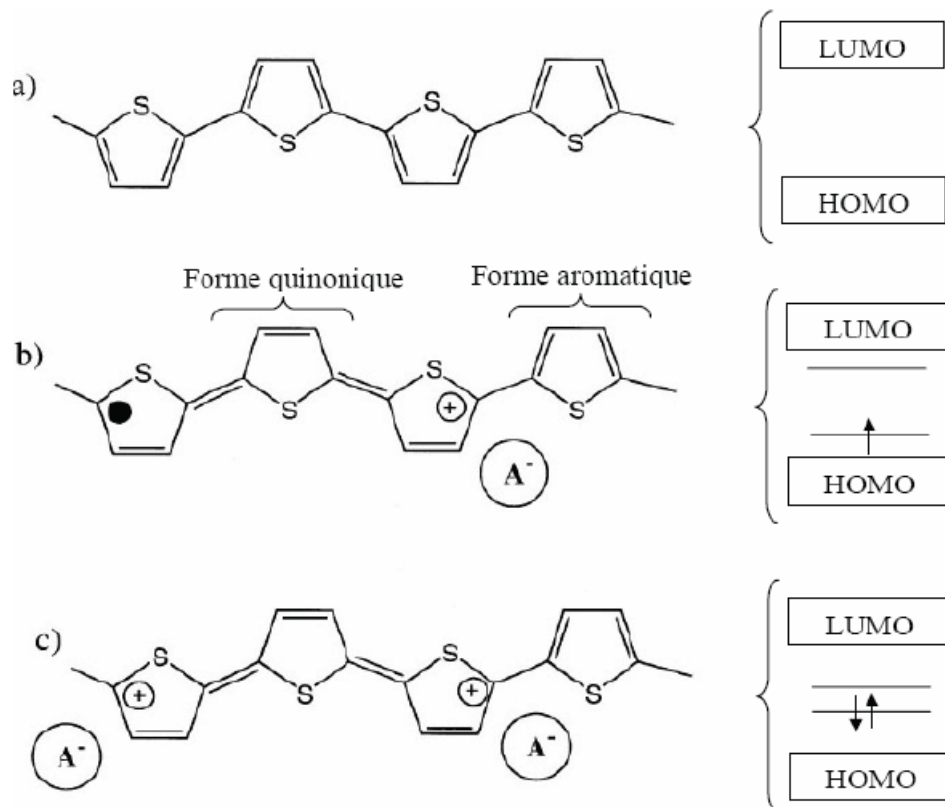


Figure 1.6 : (a) Chaîne de polythiophène non dopé à l'état neutre (forme aromatique) et structure de bandes associée, (b) représentations schématiques d'un polaron et (c) d'un bipolaron.

1.4. Applications

1.4.1. Batteries organiques

Une des premières applications industrielles des polymères conducteurs concernait la réalisation de batteries rechargeables organiques. Le caractère réversible du dopage permet de charger et décharger l'anode réalisée en polymère conducteur intrinsèque. Dans les années 80, Brigestone a commercialisé des accumulateurs rechargeables fonctionnant avec du polypyrrole ou de la polyaniline du fait de leur niveau élevé de conductivité (jusqu'à 500 S.cm⁻¹) et de leur constante diélectrique "modérée" (inférieure à celle des métaux).

C'est dans le secteur des composants électroniques que les polymères conjugués connaissent le plus grand intérêt. Leur facilité de mise en œuvre, leur faible coût en font de bons candidats

pour la fabrication de dispositifs électroniques tels que les diodes électroluminescentes ou les transistors.[22]

1.4.2. Diodes électroluminescentes organiques

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

Dans les dispositifs électroluminescents, la couche active de polymère (<100nm), déposée par spin-coating sur l'anode, est prise en sandwich entre deux électrodes: une anode transparente, permettant d'observer l'émission lumineuse, constituée d'une plaque de verre recouverte d'une couche d'oxyde d'indium (ITO: Indium Tin Oxide) et une cathode métallique, classiquement une couche d'aluminium évaporée sous vide (100nm).

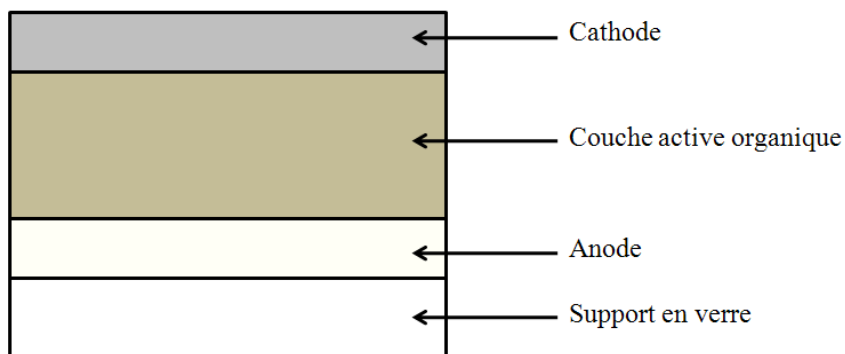


Figure 1.7: Schéma d'une diode organique monocouche

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

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

Dans les cellules électrochimiques électroluminescentes (OLECs), un polymère solvatant est associé au polymère conducteur électronique, permettant d'adjoindre un sel dans la couche active. Lorsqu'on applique une tension, une jonction à semi-conducteur P/N est créée au sein du polymère. L'oxydation (dopage P) et la réduction (dopage N) du polymère conducteur s'accompagnent de la migration de cations (respectivement d'anions) vers la cathode (respectivement l'anode) permettant d'assurer localement l'électro-neutralité au sein de la couche active. Par ailleurs, l'accumulation non compensée d'ions à chaque interface permet de supprimer les barrières énergétiques qui limitent l'injection d'électrons et de trous. Les tensions de fonctionnement sont voisines du gap de polymère (LUMO-HOMO) et la principale limitation de ce type de dispositif concerne le temps requis pour atteindre un régime permanent, souvent voisin de quelques minutes lorsqu'on désire travailler à bas voltage (3,5V par exemple) et une absence de stabilité en fonctionnement au cours du temps. [23-25].

1.4.3. Transistor organique

L'idée de réaliser des transistors organiques est née à la fin des années 80 [26,27]. Depuis, les transistors élaborés à partir de polymères ou de petites molécules organiques sont envisagés comme une alternative aux transistors inorganiques classiques pour certaines applications telles que les matrices actives d'écrans. Bien évidemment, à cause des faibles mobilités des matériaux organiques, ce type de transistors ne peut rivaliser avec les performances des transistors à effet de champ à base de Si ou de Ge qui possèdent des mobilités 1000 fois plus

importantes. Les transistors à effet de champ organiques ne sont pas adaptés pour un usage à hautes fréquences. Toutefois, ils se placent comme de très bons candidats pour des applications peu coûteuses à faible complexité technologique, avec de basses températures de réalisation et sur de grandes surfaces. La souplesse de ces matériaux est aussi exploitable. On

pense à des matrices actives d'écrans à cristaux liquides [28,29] ou à base de diodes organiques mais on peut aussi évoquer la réalisation de capteurs [30], de circuits intégrés [31], de papiers électroniques [32-35], de badges d'identification électronique.

1.4.4. Cellule photovoltaïque

L'effet photovoltaïque est un phénomène qui consiste à générer de l'électricité par absorption et conversion de rayonnement solaire en énergie électrique. Le dispositif d'une cellule photovoltaïque organique est identique à celui d'une diode électroluminescente (figure 1.7). La couche active est constituée de molécules organiques respectivement donneurs d'électrons (possèdent un faible potentiel d'ionisation et permettant le transport des trous) et accepteurs d'électrons (possédant une forte affinité électronique et permettant le transport des électrons). Ce système fera l'objet d'une attention particulière au chapitre 2.

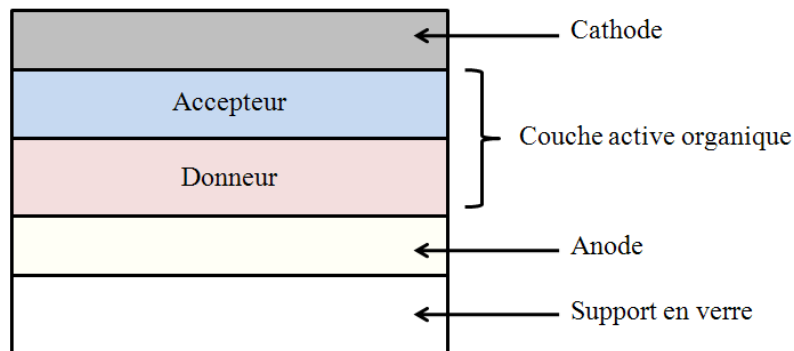


Figure 1.8: Schéma d'une cellule photovoltaïque organique

CHAPITRE 2 :

ETUDE DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES

ORGANIQUES

CHAPITRE 2 :

ETUDE DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES

2.1. Introduction

Actuellement le marché des cellules solaires à base de Silicium (*Si*) représente 99% des cellules photovoltaïques. Nous savons que la filière du *Si* utilise des procédés de purification très chers, polluants car le *Si* n'existe pas en très grande qualité à cause de son utilisation très forte en microélectronique.

Les cellules photovoltaïques (PV) organiques sont une alternative possible. Elles sont composées essentiellement d'une fine couche d'un matériau organique pris en sandwich entre 2 électrodes, l'une transparente à la lumière souvent en ITO (Indium Tin Oxide) et l'autre métallique (Or, Ag par exemple). Le dispositif est facile à mettre en œuvre, laissant la possibilité de couvrir des surfaces explicites plus grandes que dans la filière du *Si* et beaucoup moins cher. L'inconvénient majeur à l'heure actuelle est le faible rendement qui reste de 5% alors que la filière du *Si* cristallin permet d'atteindre 24%. On pense qu'un rendement de 10% stable sur une période de 10ans donnerait à la filière des OPV (OrganicPhotovoltaiccells) une compétitivité substantielle par rapport à celle du *Si*.

Dans ce chapitre, nous décrivons le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique, l'importance de la morphologie de la couche active ainsi que les différents matériaux utilisés et nous présentons également les caractéristiques électriques des cellules photovoltaïques.

2.2. Bref historique des cellules photovoltaïques

La cellule photovoltaïque est un dispositif qui permet de produire l'électricité à partir de l'énergie solaire. L'effet photovoltaïque qui transforme directement l'énergie solaire en électricité a été découvert par Becquerel en 1839 [1,2]. Après plus de trente ans la photoconductivité du sélénium sous illumination a été découverte en 1877 [3], donnant lieu à la première photopile de rendement de conversion de 1%.[4] En 1905, A. Einstein donnait l'explication de la nature physique de ce phénomène : l'extraction de charges électriques de la matière sous l'effet lumineux et l'effet photoélectrique. Par la suite, l'effet photovoltaïque a été observé avec plusieurs autres matériaux tels que l'anthracène, le premier matériau organique photoconducteur.[5,6]

En 1953, les chercheurs de « Bell Laboratories » ont découvert au travers de leurs études sur les transistors au silicium [7,8] que ce matériau présentait de nouveaux intérêts pour les cellules solaires. Après un an de recherche et développement, ils ont préparé les premières cellules solaires capables de produire des quantités utiles de puissance.[9,10] Le rendement de conversion était d'environ 6%.

En raison des prix élevés des cellules photovoltaïques, leur commercialisation et utilisation dans la vie quotidienne a échoué. En 1955, les américains ont annoncé leur projet de lancer un satellite spécial utilisant des cellules solaires au silicium. Jusque là, les satellites étaient équipés de piles, dont la puissance décroissante dans le temps rendait les coûts excessifs. En avril 1958, le satellite Vanguard-1 fut le premier équipé de cellules solaires.

Aujourd'hui, la technologie la plus répandue dans le domaine du photovoltaïque utilise le silicium comme matériau actif. Les cellules produites industriellement donnent des rendements de conversion de 15% en moyenne.[11] En laboratoire, les meilleurs prototypes atteignent environ 25% de rendement avec du silicium monocristallin.[12] Toutefois, la purification du silicium et l'utilisation de produits hautement toxiques constituent aujourd'hui un obstacle majeur au développement de l'énergie photovoltaïque.[13]

Pour des raisons de coût de fabrication et pour la protection de l'environnement les recherches se sont intensifiées depuis plusieurs années sur des plastiques capables par exemple, de conduire l'électricité aussi bien que les métaux, ou d'émettre de la lumière de différentes couleurs.

Les avantages des polymères de type organique, par rapport aux matériaux classiques comme le cuivre, l'aluminium, le zinc ou le silicium, résident dans leur faible poids à volume donné et leurs bonnes propriétés mécaniques (élasticité, ductilité, résistance à la rupture).

Le secteur photovoltaïque organique remonte à 1959 lorsque Kallmann et Pope ont découvert que l'antracène pouvait être utilisé pour fabriquer une cellule solaire.[5,14] Vers la fin des années 1970, Heeger, MacDermid et Shirakawa, lauréats du prix Nobel ont montré que par un simple dopage de polyacétylène, un plastique peut devenir conducteur d'électricité, avec une très bonne conductivité électrique de l'ordre de 10^3 S/cm [15]. En 1986, Tang a décrit les premières cellules solaires organiques bicouches avec un rendement de conversion de 0,95% à base des petites molécules (phthalocyanine de cuivre, donneur d'électrons, et un dérivé de pérylène tétracarboxylique, accepteur d'électrons).[16]

En 2001, les cellules solaires organiques à base de phthalocyanine de cuivre et fullerène ont été décrites avec une efficacité de conversion de 3,6%.[17] Trois ans plus tard, les rendements ont atteint 4,2%.[18] En 2007, un rendement 6,5% a été revendiqué lors de la fabrication de cellules solaires tandem à base de polymères.[19] En 2009, des chercheurs américains ont signalé des rendements approchant 7% (Yang et al.,[20] Heeger et al.[21]). À l'heure actuelle, les meilleurs rendements sont de l'ordre de 8%. SolarmerEnergyInc a communiqué un rendement de 7,9% pour les cellules à base de polymères avec une surface de $0,1\text{cm}^2$ fabriquée par la technique d'impression. Récemment, Heliatek a annoncé le rendement de 7,7% pour les cellules de grande surface ($1,1\text{cm}^2$) à base des petites molécules déposées par évaporation sous vide. Cependant, la stabilité de ces dispositifs n'a pas encore été étudiée.

2.3. Matériaux organiques semi-conducteurs utilisés dans les cellules photovoltaïques

Les matériaux organiques semi-conducteurs se classent en deux catégories : les petites molécules et les polymères conjugués.

La nature des semi-conducteurs se détermine par leur affinité électronique. Les semi-conducteurs organiques donneurs d'électrons se caractérisent par une faible affinité électronique et les semi-conducteurs organiques accepteurs d'électrons se caractérisent par

une forte affinité électronique. Dans le cas des cellules photovoltaïques, nous considérerons que les semi-conducteurs donneurs d'électrons sont des conducteurs de trous avec une valeur élevée de la mobilité des trous par rapport à celle des électrons et les semi-conducteurs accepteurs d'électrons sont des conducteurs d'électrons avec une valeur élevée de la mobilité des électrons par rapport à celle des trous.

2.3.1. Polymères conjugués

Dans les mélanges Donneur/Accepteur (D/A), le polymère le plus connu, et faisant aujourd'hui office de référence, est le P3HT ou poly(3-hexylthiophène) (Figure 1.1). Les niveaux énergétiques du P3HT (LUMO : 3,2eV ; HOMO : 5,2eV) font de lui un matériau donneur d'électrons et sa structure semi-cristalline est à l'origine d'une mobilité des trous relativement élevée (des valeurs de $0,1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)[22]. En plus, ce matériau a la faculté d'absorber la lumière sur une large plage de longueurs d'onde, comprise entre 400 et 650 nm, ce qui correspond à 22,4 % des photons solaires incidents [23]. La majorité des polymères conjugués sont des donneurs d'électrons. On distingue 3 familles principales de polymères conjugués:

- **Le polythiophène (PT)** résultant de la polymérisation des thiophènes et qui sont des hétérocycles de soufre. Les dérivés les plus connus sont le poly(3-hexylthiophène) (P3HT) et le poly(α -sexithiophène).
- **Le polyparaphénylène vinylène (PPV)** dont les dérivés les plus connus sont le poly[2-méthoxy-5-(2'-éthyl-hexyloxy)-1,4-phénylène vinylène] (MEH-PPV) et le poly[2-méthoxy-5-(3',7'-diméthyl-octyloxy)-1,4-phénylène vinylène] (MDMO-PPV).
- **Le polyfluorène (PF)** dont le poly[2,7-(9,9-dioctyl-fluorene)-alt-5,5-(4,8,7,8-di-2-thienyl-2,8,18,38-benzothiadiazole)] (PFDTBT) est un dérivé.

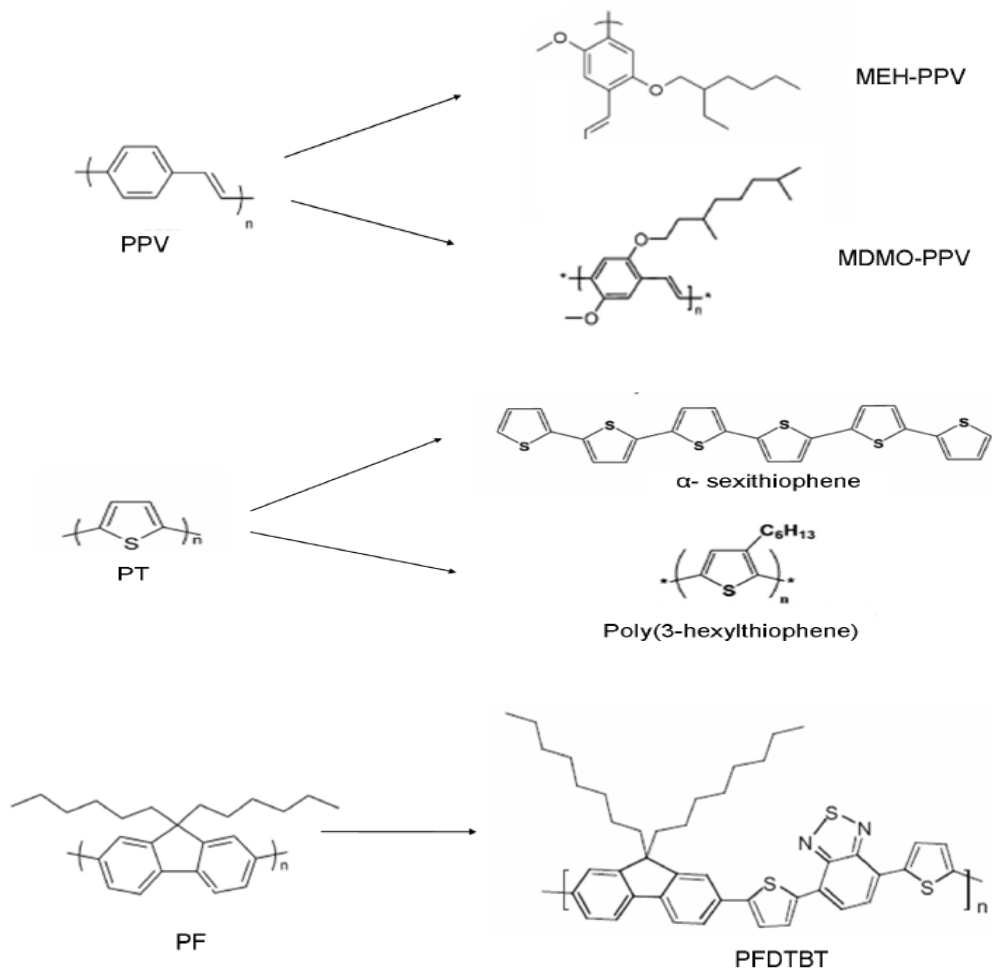


Figure 2.1: Exemples de polymères conjugués couramment utilisés dans les cellules photovoltaïques organiques (à droite les dérivés)

2.3.2. Petites molécules organiques

Les petites molécules se caractérisent par leur faible masse moléculaire inférieure à 1000g/mol. Il existe peu de matériaux accepteurs d'électrons utilisables dans les cellules photovoltaïques organiques. Cela s'explique par le fait que ces matériaux contribuent à la fois à la dissociation des excitons et au transport des charges électriques. Les semi-conducteurs accepteurs d'électrons doivent donc posséder à la fois :

- une mobilité élevée des électrons
- une affinité électronique plus élevée que celle des semi-conducteurs donneurs
- une affinité électronique adapté la cathode

Les matériaux qui répondent positivement à ces critères sont les suivants :

- La molécule de C₆₀ appelée fullerène qui est composée de 60 atomes de carbone et dont la forme sphérique est proche de celle d'un ballon de football. Le C₆₀ a été découvert par H. Kroto, R. Smalley et R. Curl ce qui leur a valu le prix Nobel de chimie en 1996 [24,25]. La recherche sur le C₆₀ est également à l'origine de la découverte des nanotubes de carbone.
- De nombreux dérivés solubles du C₆₀ ont été synthétisés par différentes équipes pour des applications photovoltaïques [26,27]. L'un de ces dérivés est le 1-[3-(méthoxycarbonyl)propyl]-1phényl-[6,6]C₆₁, plus connu sous son acronyme PCBM, est représenté sur Figure 1.2.

Le faible LUMO du PCBM, de 4.3eV, fait de lui un très bon candidat pour être utilisé comme accepteur d'électrons dans les mélanges photovoltaïques organiques [28]. De plus, le PCBM a la faculté de conduire les électrons avec une mobilité élevée d'environ $10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [29].

- Le pérylène qui est un noyau aromatique d'hydrocarbures de formule chimique C₂₀H₁₂. Les dérivés les plus utilisés dans les cellules photovoltaïques organiques sont le N,N'-Diméthyl-3,4,9,10 perylenete-tracarboxylicdiimide (PTCDI) qui est un dérivé du pérylène avec deux atomes d'azote, deux atomes d'oxygène et deux groupes méthyles (CH₃) et le perylene-3,4,9,10- tetracarboxylic- dianhydride (PTCDA) qui est un dérivé du pérylène avec six atomes d'oxygène.

Le PCBM et le C₆₀ sont les matériaux accepteurs d'électrons les plus utilisés en électronique organique.

Les petites molécules donneuses d'électrons sont beaucoup plus nombreuses que les molécules accepteuses d'électrons. On distingue le pentacène (P5) qui est une chaîne aromatique d'hydrocarbure composée de cinq noyaux benzéniques et les phtalocyanines de métal (MPc) qui sont composées de quatre groupes isoindoles (C₈-H₇) liés par huit atomes d'azote qui forment une chaîne conjuguée avec un atome de métal au centre.

La structure moléculaire des petites molécules les plus utilisées dans les cellules photovoltaïques est donnée sur la figure 1.2.

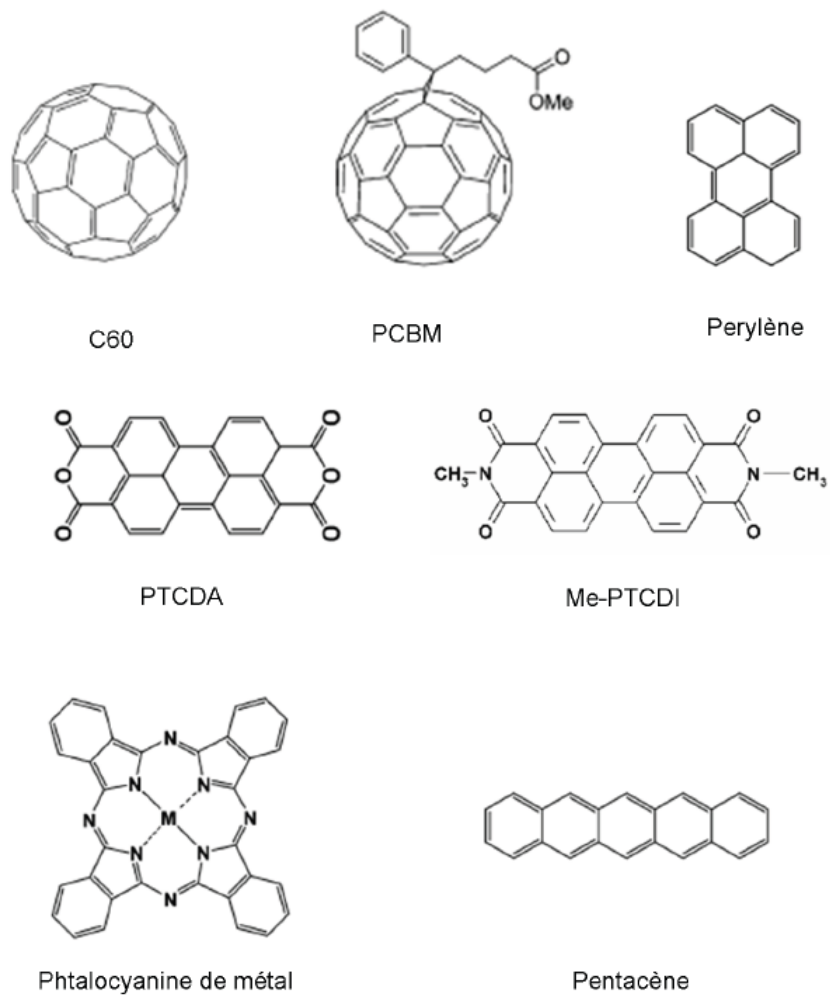


Figure 2.2: Exemples de petites molécules conjuguées couramment utilisées dans les cellules photovoltaïques organiques

2.4. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique

L'effet photovoltaïque est la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique. Une cellule photovoltaïque organique (OPV) comprend une couche active, généralement constituée d'un matériau donneur d'électrons (D) et d'un matériau accepteur d'électrons (A), insérée entre deux électrodes dont l'une est transparente (Figure 1.3).

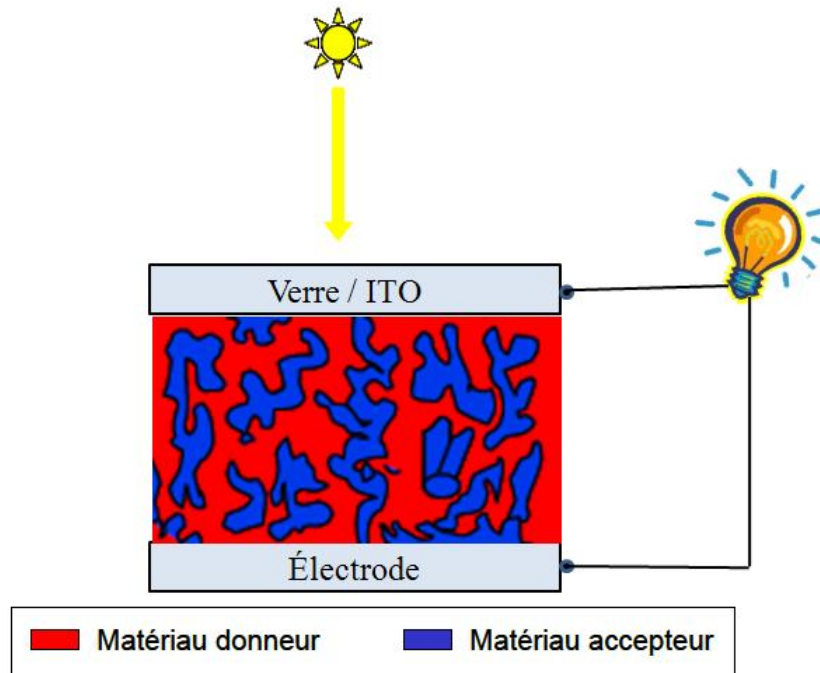


Figure 2.3 : Représentation d'une cellule photovoltaïque organique.

La conversion photovoltaïque dans une cellule organique peut être décrite en quatre étapes comme le montre la figure 1.4. Ces étapes sont :

- Absorption de la lumière et génération d'excitons
- Diffusion des excitons jusqu'à l'interface D/A
- Dissociation de l'exciton en porteurs libres
- Transport des porteurs libres sous l'influence d'un champ électrique interne et collectes des charges aux électrodes.

Nous allons décrire ces 4 étapes d'une façon succincte.

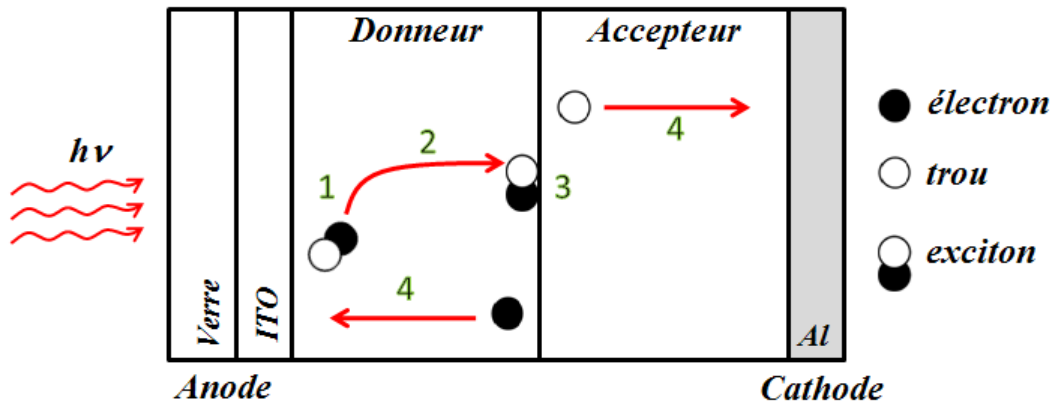


Figure 2.4 : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique.

Absorption des photons et création d'excitons

La première étape du processus photovoltaïque est l'absorption du rayonnement lumineux. Après absorption des photons par la couche active, des paires électron-trou liées appelées excitons sont générées suite à la transition d'électrons entre les bandes HOMO et LUMO.

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

Diffusion des excitons photogénérés

Les matériaux organiques possèdent une faible mobilité et seule une faible fraction des excitons contribuent à générer un courant. Pendant la durée de vie, si l'exciton ne se recombine pas et n'est pas piégé, il diffusera dans le matériau donneur jusqu'à atteindre un site de dissociation (interface D/A). La longueur de diffusion de l'exciton doit être suffisamment grande pour que celui-ci puisse atteindre l'interface D/A. Cette longueur caractéristique, limitée par la durée de vie de l'exciton, est de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

Dissociation des excitons

L'exciton doit être dissocié en porteurs de charges libres pour produire un courant électrique.

A l'interface D/A l'exciton peut être dissocié si son énergie satisfait la relation :

$$E_{EX} = I_{PD} - \chi_A \quad (1.1)$$

où I_{PD} est le potentiel d'ionisation du matériau donneur et χ_A est l'affinité électronique du matériau accepteur. E_{EX} est l'énergie de l'exciton dans le matériau donneur.

Dans ces conditions, la position des niveaux d'énergie à l'interface D/A est favorable pour la dissociation des excitons le potentiel d'ionisation du donneur est faible et l'affinité électronique de l'accepteur est élevée.

Lorsque l'exciton est dissocié en charges libres, il y a transfert de l'électron du niveau LUMO du donneur vers le niveau LUMO de l'accepteur.

Transport et collection des charges aux électrodes

Après dissociation de l'exciton, le trou est transporté dans le matériau donneur puis collecté à l'anode, tandis que l'électron est transporté dans le matériau accepteur puis collecté à la cathode. La collecte de charge dépend essentiellement de la qualité de l'interface entre les électrodes et la couche active. De plus, pour que la collecte soit efficace il est nécessaire que la différence énergétique que doivent franchir les porteurs de charge soit la plus faible possible.

2.5. Structures de la couche active

On considère que la cellule photovoltaïque de base est constituée d'une ou plusieurs couches actives entourées par des électrodes. La cellule photovoltaïque est le siège de la photoexcitation, de la création d'excitons et du transport de charges aux électrodes. Pour ne pas nuire à l'un de ces mécanismes, chaque couche de l'empilement doit vérifier certains critères. La première chose à vérifier est que la lumière incidente ne soit pas absorbée dans les premières couches avant d'atteindre la couche organique active. Pour cela on choisit généralement une électrode transparente placée avant la couche organique si l'on considère le sens positif dirigé du milieu incident vers la couche organique.

Cette électrode transparente est généralement une couche d'oxyde d'étain et d'indium (ITO) qui peut être utilisée en tant qu'anode ou cathode. La structure de la couche active influence directement le rendement photovoltaïque des cellules solaires donc elle doit être contrôlée.

2.5.1. Cellule monocouche

Historiquement, la première cellule solaire organique est constituée d'une seule couche (monocouche) de phtalocyanine de magnésium (MgPh) [30]. Le principal inconvénient de cette structure est la forte résistance interne de la cellule qui limite ses performances.

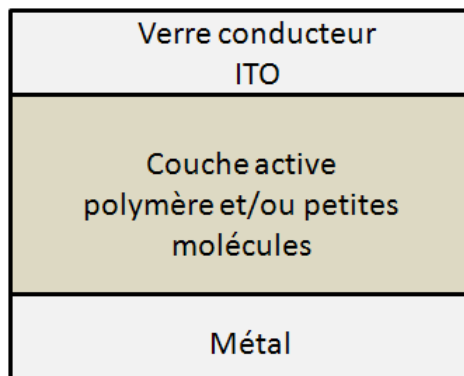


Figure 2.5 : Schéma d'une cellule monocouche

2.5.2. Cellule bicouche

Cette structure utilise deux matériaux semi-conducteurs organiques. Un semi-conducteur donneur d'électrons et un autre accepteur d'électrons. L'épaisseur de la couche active est ainsi doublée par rapport à une cellule monocouche, afin d'améliorer l'absorption des photons. La structure d'une jonction bicouche est représentée sur la figure 1.6.

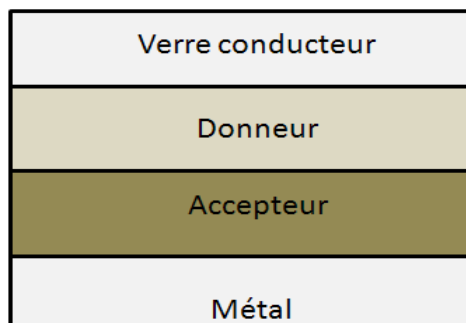


Figure 2.6 : Schéma d'une cellule bicouche

Les cellules bicouches ne donnent pas encore totalement satisfaction car la largeur de la zone d'absorption utile se limite à la longueur de diffusion des excitons dans les semi-conducteurs. Or, cette longueur de diffusion est de l'ordre de la dizaine de nanomètres ce qui correspond à une largeur de la zone d'absorption de seulement 20nm. Avec des rendements de conversion photovoltaïque faibles cette structure n'est pas la plus adaptée au photovoltaïque organique.

2.5.3. Cellule à réseau interpénétré

A l'heure actuelle, les réseaux interpénétrés forment la structure la plus répandue. Cette structure correspond au mélange de matériaux donneur et accepteur, distribués dans tout le volume de la couche active. Contrairement à la bicouche, elle offre une interface D/A beaucoup plus grande et la largeur nanométrique des domaines favorise la dissociation de l'exciton[31]. Les rendements atteints avec ce type de structure sont actuellement les plus élevés. Le schéma d'un réseau interpénétré D/A est donné sur la figure 2.7.

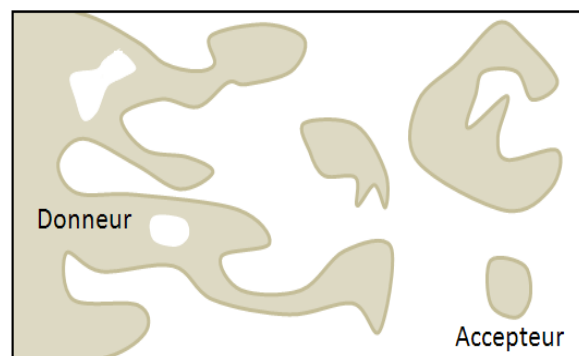


Figure 2.7 : Schéma d'un réseau interpénétré Donneur/Accepteur

2.5.4. La structure tandem

L'absorption de la plus grande partie du spectre solaire est l'une des conditions pour l'amélioration des performances des cellules photovoltaïques organiques. Afin de répondre à ce besoin, de nouvelles structures dites tandem ont été étudiées depuis 2006. Il s'agit de l'empilement de deux cellules l'une sur l'autre. Ces deux cellules sont mises en série grâce à une couche de recombinaison des porteurs de charges (figure 1.8).

La tension de circuit ouvert du dispositif est donc la somme des tensions de circuit ouvert des cellules si elles étaient prises seules, et le courant de court circuit est le plus faible des deux cellules [32].

Cette structure offre l'avantage de pouvoir utiliser deux matériaux dont les bandes interdites (Spectres d'absorption) différent. Ce dispositif est capable d'absorber la somme des deux spectres d'absorption. Les couches actives peuvent être composées de mélanges polymère/fullerène ou de petites molécules. On peut par ailleurs utiliser différents types de matériaux dans les deux couches, ce qui donne une grande latitude quant à la fabrication de la cellule.

La première des cellules tandem était par exemple composée d'une couche de petites molécules évaporées pour la première cellule et d'une couche polymère déposée par voie humide pour la seconde. Par la suite, des cellules tandem utilisant différents matériaux ont été testées, jusqu'à atteindre des rendements de 6,7% grâce à l'utilisation d'une couche de recombinaison en TiO_x et de deux polymères dont les bandes interdites sont différentes.[33-39]

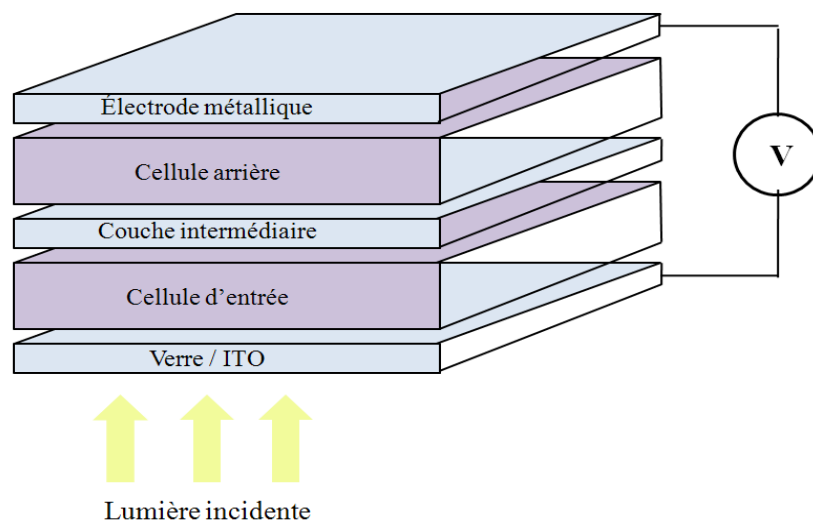


Figure 2.8 : Schéma d'une structure tandem

2.6. Caractérisation des cellules photovoltaïques organiques

2.6.1. Spectre Solaire

Le soleil libère continuellement une énorme quantité d'énergie rayonnante. En moyenne 1367Watts atteignent chaque mètre carré de la couche atmosphérique externe. Il faut noter que la terre reçoit une fraction minuscule de cette énergie puis qu'en traversant les différentes couches de l'atmosphère, ou une partie de l'énergie solaire s'atténue et certaines longueurs d'onde du spectre solaire sont absorbées par des composants comme la couche d'ozone. Pourtant, la quantité d'énergie solaire qui atteint la surface de la terre en une heure est plus importante que la quantité totale d'énergie consommée par la population mondiale en une année. Pour tenir compte de la longueur effective parcourue à travers l'atmosphère terrestre traversée par le rayonnement solaire direct, on introduit la notion de masse d'air (AM_x). Elle correspond à la perte de l'énergie solaire par l'absorption atmosphérique. La masse d'air est exprimée comme un multiple du parcours traversé en un point au niveau de la mer, le soleil étant directement à l'aplomb [40].

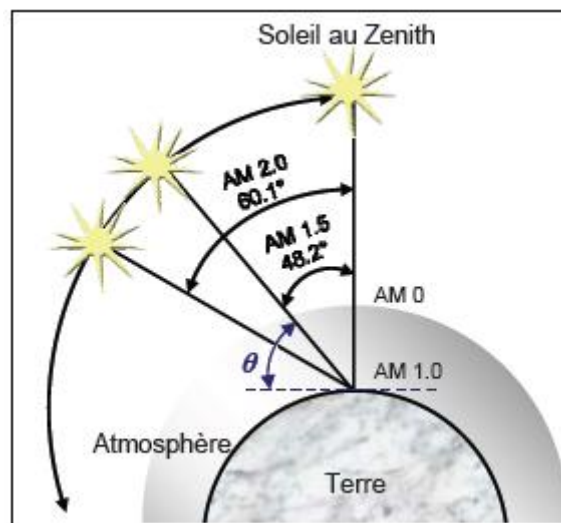


Figure 2.9 : Schématisation de l'incidence du rayonnement solaire sur la terre

En chaque point, la valeur de la masse d'air est donnée par l'équation 2.2:

$$AM \approx \frac{1}{\sin \theta} \quad (2.2)$$

où l'angle θ est l'angle en radian entre le rayonnement solaire et le plan horizontal. Le spectre solaire AM0, correspond à une masse d'air nulle pour un éclairage solaire au delà de l'atmosphère à incidence normale. Pour un ciel clair avec le soleil à l'aplomb, on a le rayonnement de la masse d'air "1" (ou AM1). L'éclairage solaire arrivant sur la terre avec un angle de 48° est de 1000W/m^2 avec une masse d'air AM1.5 [40].

Le spectre solaire AM1.5 est composé de 3~4 % de lumière ultraviolette (< 390 nm), de 45 % de lumière visible (390-750 nm) et de 52 % de lumière infrarouge [Proche IR (750-1400 nm) = 38 % et IR Lointain (> 1400 nm) = 14%] [40].

La figure 1.10 montre que l'éclairage est maximal entre 450 et 700nm. Parmi les facteurs majeurs qui sont impliqués dans une conversion photovoltaïque efficace, il y a l'absorption de la lumière blanche reçue sur terre. En effet, pour optimiser les performances des dispositifs photovoltaïques, le choix s'impose d'un matériau possédant un spectre d'absorption qui correspond au mieux au spectre d'émission du soleil. Il faut également considérer sa capacité à absorber une grande quantité de lumière sur une faible épaisseur afin d'éviter la recombinaison des charges libres. Les caractéristiques photovoltaïques délivrées pour les cellules sont obtenues à partir de leur illumination sous AM1.5.

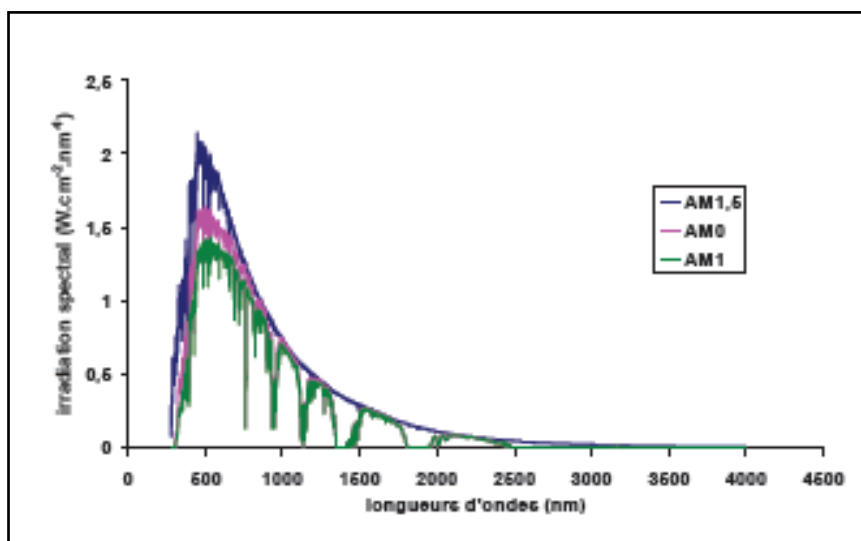


Figure 2.10 : Représentation du spectre solaire [40]

2.6.2. Caractéristiques courant-tension I(V)

Caractéristiques idéales en obscurité et sous éclairnement

La figure 1.11 représente les paramètres d'une cellule déterminés à partir de la caractéristique courant-tension I(V). Nous montrons les caractéristiques dans le noir et sous illumination typique d'une cellule photovoltaïque organique. Le tracé de ces courbes permet de dresser les paramètres physiques importants de la cellule. Les premiers paramètres sont le courant de court-circuit (I_{cc}), la tension à circuit ouvert (V_{co}) et le facteur de forme (FF) de la cellule.

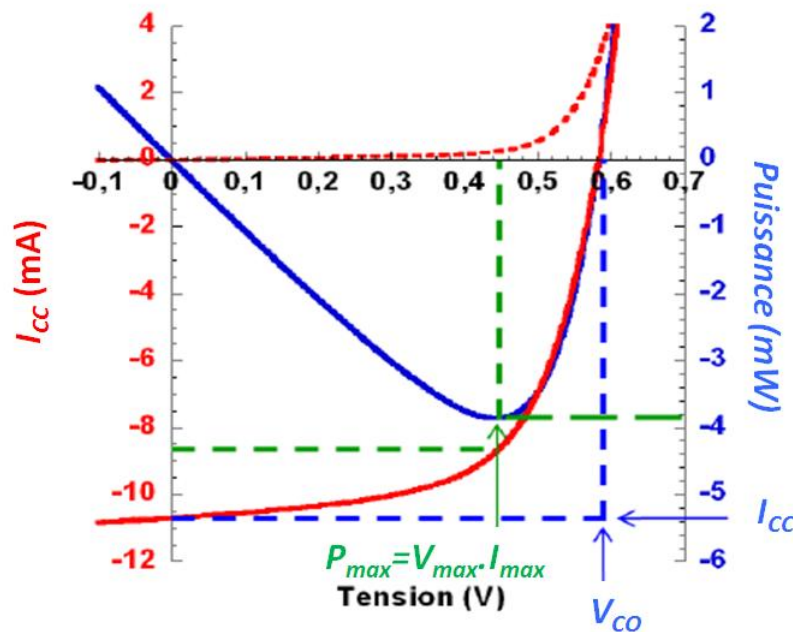


Figure 2.11 : Caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque

Le Courant de court-circuit I_{cc} : c'est le courant obtenu avec une différence de potentiel nulle aux bornes de la cellule ($V=0$). Il s'agit du courant le plus important que l'on puisse obtenir avec une cellule solaire. Il croît avec l'intensité d'illumination et dépend de la surface de la cellule, du spectre d'excitation, de la mobilité des porteurs et de la température.

La tension de circuit ouvert V_{co} : correspond à la tension à circuit ouvert. Elle est obtenue quand le courant qui traverse la cellule est nul.

Le facteur de forme (*FF*) : un indicateur de la qualité de la diode. Il est défini par :

$$FF = \frac{P_m}{I_{CC} \times V_{CO}} = \frac{I_m \times V_m}{I_{CC} \times V_{CO}} \quad (2.3)$$

où I_m et V_m correspondent au courant et tension maximum qui permettent ont d'extraire le maximum de puissance P_m de la cellule.

Le rendement de conversion en puissance est calculé d'après l'expression suivante :

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{ff \times I_{CC} \times V_{CO}}{P_{in}} \quad (2.4)$$

P_{in} étant la puissance lumineuse incidente. Le rendement quantique externe *EQE* (External Quantum Efficiency) est le rapport entre le nombre d'électrons dans le circuit externe et le nombre de photons incidents. Le rendement *IQE* (Internal Quantum Efficiency) est le rapport du rendement *EQE* et de l'efficacité d'absorption ou nombre de photons absorbés par la cellule.

$$EQE = \frac{I_{CC}}{P_{in}} \times \frac{hc}{q\lambda} \quad (2.5)$$

q étant la charge de l'électron, h la constante de Planck, c la vitesse de la lumière et λ la longueur d'onde. Le rendement quantique dépend du coefficient d'absorption du matériau utilisé, du potentiel d'ionisation et de l'efficacité de la collecte. Il est mesuré en fonction de la longueur d'onde émise par une source monochromatique. Un rendement de 100%, dans le cas idéal, correspond à une collecte par les électrodes d'une paire électron-trou par photon incident.

Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque

Une cellule photovoltaïque dans l'obscurité se comporte comme une diode classique. Elle obéit à la loi de Shockley [41]

$$I_D = I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{nKT}\right) - 1 \right] \quad (2.6)$$

I_s est le courant de saturation, K est la constante de Boltzmann, T est la température et n est le facteur d'idéalité ($n=2$ pour une diode en silicium)

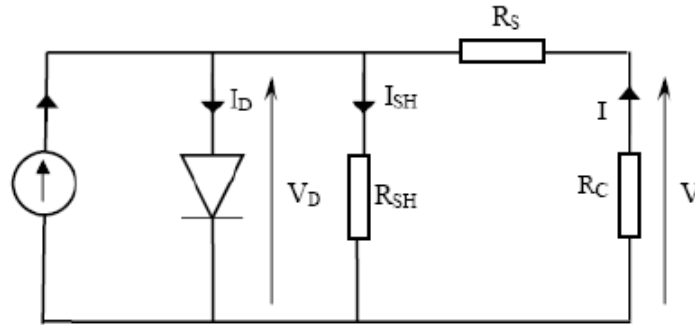


Figure 2.12 : Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque.

Sous éclairage, il faut tenir compte du photocourant généré (I_{ph}) et on obtient l'équation suivante :

$$I_D = I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{nKT}\right) - 1 \right] - I_{ph} \quad (2.7)$$

Dans le circuit équivalent d'une cellule réelle (figure 3.6) on peut observer la présence de deux résistances, une résistance série (R_s) et une résistance parallèle ou résistance shunt (R_{SH}). La résistance série rend compte de la résistivité du matériau, de celle des électrodes et du contact semi-conducteur-métal. Sa valeur est déterminée par l'inverse de la pente de la caractéristique $I(V)$ pour une tension V égale à V_{CO} , comme le montre la figure 1.13. La résistance shunt traduit la présence de courants de fuite dans la diode dus à la recombinaison des porteurs à proximité des sites de dissociation des charges (à l'interface D/A et aux électrodes). La valeur de la résistance shunt est égale à l'inverse de la pente de la caractéristique au point de court-circuit ($V=0$) comme on l'observe sur la figure 2.13. Une cellule photovoltaïque idéale est caractérisée par une résistance série nulle et une résistance shunt égale à l'infinie.

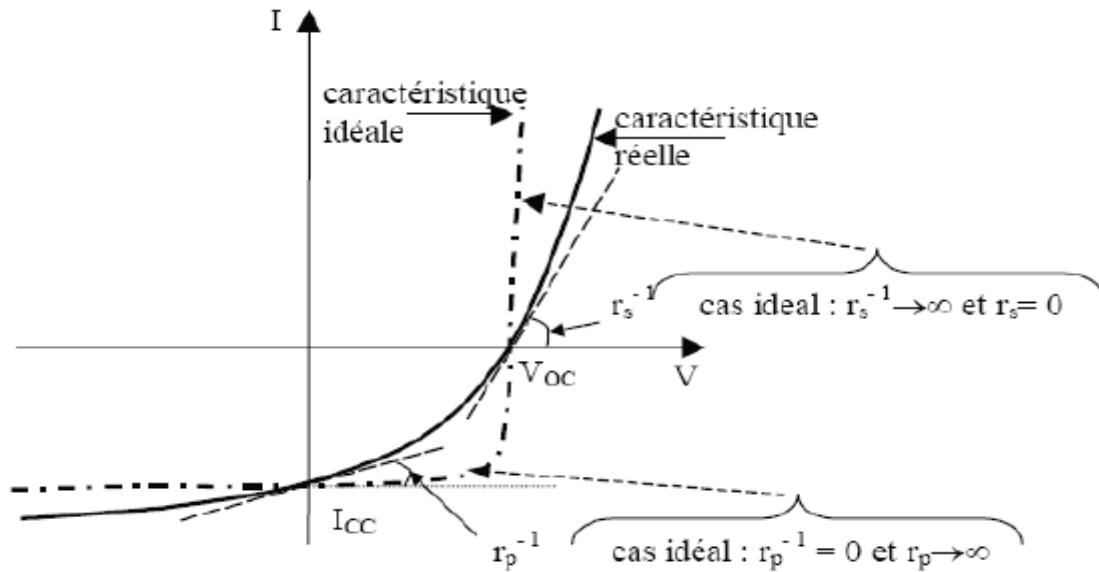


Figure 2.13 : Résistances série R_S et shunt R_{SH}

L'équation déterminant la densité de courant s'écrit alors

$$J = J_{ph} - J_s \left[\exp\left(\frac{q(V + R_s J)}{nKT}\right) - 1 \right] - \frac{(V + R_s J)}{R_p} \quad (2.8)$$

où $J = I/S$, S étant la surface de la cellule. La figure 2.13 montre les deux caractéristiques $I(V)$ en question et une représentations des points indiqués. Elle ne nécessite pas d'autre commentaire concernant la définition des différentes propriétés de la base de la cellule photovoltaïque en relation avec ses performances et rendement de conversion.

Cette densité de courant est fournie par le dispositif sans application de tension aux bornes de ce dernier. Ce paramètre dépend principalement de la densité de charges photo-générées et de leur mobilité dans le matériau.

$$J = \frac{ne\mu E}{S} \quad (2.9)$$

où n la densité de porteurs de charges (positives et négatives), e la charge élémentaire, μ la mobilité et E le champ électrique interne.

Il faut noter que la densité de courant J dépend aussi de la mobilité des porteurs de charges libres dans la couche photo-active. Il en résulte que la densité de courant prend en compte l'ensemble des matériaux (donneur/accepteur) constituant la cellule solaire (ce qui limite l'épaisseur de la couche). Le faible gap énergétique et la mobilité élevée des matériaux représentent généralement les facteurs essentiels pour améliorer la densité de courant. Des études ont montrées que la morphologie de la couche photo-active a un impact direct sur la densité de courant J et sur le rendement de conversion η %.

CHAPITRE 3 :

CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES SIMPLES ET TANDEM

CHAPITRE 3 :

CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES SIMPLES ET TANDEM

3.1. Introduction

Dans la technique des cellules photovoltaïques, tous les paramètres progressent rapidement : robustesse, prix de revient, surface, durée de vie, sensibilité etc. Dans ce chapitre nous discutons quelques stratégies et techniques qui ont été entreprises par les chercheurs afin d'améliorer les performances des cellules photovoltaïques organiques. Nous considérons en particulier le cas des cellules simples et tandem en mettant l'accent sur les voies et stratégies permettant l'amélioration des performances.

3.2. Améliorations des performances des cellules OPV

3.2.1. Amélioration de la mobilité

Le transport de charges dans les cellules OPV est caractérisé par la valeur de la mobilité définie par le rapport entre la vitesse moyenne des charges et le champ électrique appliqué [42]. Dans les matériaux organiques, cette mobilité est affecté par

- La densité de pièges ou de défauts dans les matériaux et dans les réseaux interpénétrés par la taille des domaines formés par le donneur et l'accepteur.
- L'enchevêtrement naturel des chaînes de polymère qui conduit à un certain désordre où les deux processus de transport (intra et inter-chaîne) seront très limités.

Afin d'augmenter la mobilité des charges dans les polymères conjugués et spécialement au sein des cellules PV organiques à base de réseau interpénétré, une morphologie idéale a été définie en se basant sur la nano-structuration de la couche active. Cette morphologie consiste à orienter les domaines perpendiculairement à l'électrode et de mettre en contact le donneur et l'accepteur avec exclusivement l'anode et la cathode.

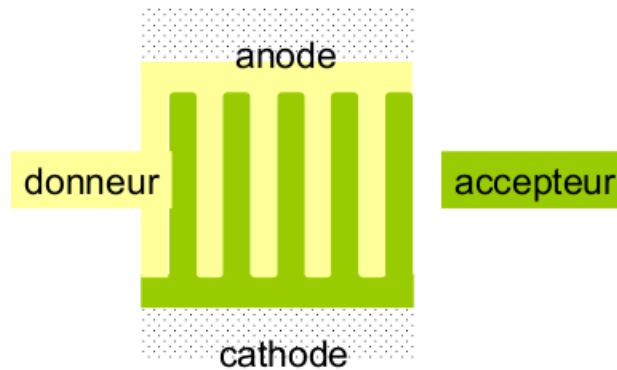


Figure 3.1: Schéma la nano-structuration idéale.

Les objectifs de cette nano-structuration est d'améliorer la dissociation des excitons et d'augmenter les chemins de conduction continus permettant ainsi un meilleur transport des charges.

3.2.2. Réduction du gap

L'énergie de la bande interdite des polymères semi-conducteurs (en général de 2eV) limite l'absorption du rayonnement solaire à seulement 30%, ce qui limite significativement le photo-courant généré dans la couche active de la cellule. Pour y remédier, les chercheurs ont utilisé une caractéristique particulière des matériaux organiques (qu'on ne trouve pas dans les matériaux inorganiques) qui n'est autre que la flexibilité de leur gap [40,43]. En effet, en augmentant la longueur de la chaîne conjuguée, on peut réduire la bande interdite et ainsi collecter un plus grand nombre de photons pour augmenter l'efficacité.

3.2.3. Couches auto-assemblées

L'un des avantages majeurs des polymères est la grande flexibilité des méthodes d'élaboration et la possibilité de corréler entre les conditions de synthèse et les propriétés recherchées du matériau final.

La faisabilité de cette technique a été démontrée sur des cellules photovoltaïques électrochimiques à l'état liquide. Mais elle a ouvert aussi la voie et la possibilité de leur réalisation à l'état solide à partir de molécules qui peuvent s'auto-assembler.

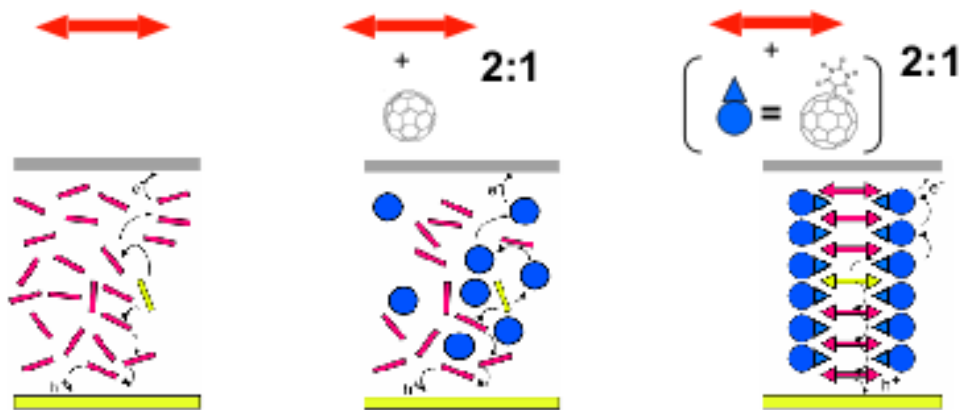


Figure 3.2: Auto-assemblage de molécules

Les cellules photovoltaïques à base de couches auto-assemblées entrent aussi dans le domaine de la nano-structuration des couches actives. Cette technique promet de faciliter encore plus les processus de réalisation des cellules PV organiques.

3.2.4. Absorption de la couche active

Afin d'augmenter l'absorption de la couche active, on peut utiliser deux matériaux d'absorption complémentaires (figure 2.3). Ce principe est connu sous le nom de cellule tandem. Les cellules tandem sont obtenues par empilement de deux cellules simples, leur sensibilité s'étend donc sur une large plage de longueur d'onde. Leur rendement est théoriquement meilleur que celui des cellules simples.

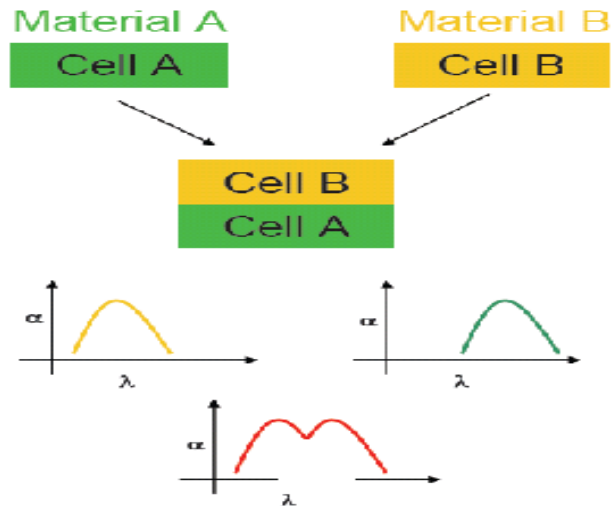


Figure 3.3: Schéma d'utilisation de 2 matériaux d'absorption complémentaires.

Les cellulaires solaires en tandem permettent de combiner des matériaux qui absorbent l'énergie par des bandes d'énergie différentes. Le défi est de trouver des cellules qui vont bien se combiner pour extraire du soleil le maximum d'énergie pour une superficie donnée. Ceci est réalisé en ajoutant un nouveau polymère qui absorbe l'énergie provenant des bandes d'énergie infrarouges. C'est un peu comme si on ajoutait un second étage à un autobus [32]. Le premier étage permet de transporter un certain nombre de passagers, et en ajoutant un second étage, on peut transporter beaucoup plus de passagers pour un même espace utilisé sur la route. Ce passage d'une cellule simple à une cellule tandem permet d'atteindre rapidement un rendement énergétique de l'ordre 10,6% [32]. Il sera maintenant possible à ce niveau de rendement de planifier des applications commerciales de ce produit dans un avenir rapproché.

3.3. Cellules OPV tandem

3.3.1. Spectre d'absorption

Les cellules OPV à jonction hétérogène en volume sont caractérisées par une surface interfaciale (D/A) beaucoup plus grande permettant une collecte d'une grande quantité d'excitons.

La plus grande partie de l'énergie absorbée des photons incidents n'est pas utilisée à la formation de porteurs de charges libres parce que cette énergie est dissipée dans la recombinaison de charges et les excitons produits sont dissociés en porteurs libres seulement au niveau de l'interface D/A.

Si la différence d'énergies potentielles à l'interface D/A est grande que l'énergie de liaison de l'exciton, il y a séparation de charges. Le trou reste dans le matériau donneur à faible potentiel d'ionisation où (HOMO) et l'électron est capturé par le matériau accepteur à grande affinité électronique où (LUMO).

Une possibilité pour élargir le spectre d'absorption de la couche active est de combiner les propriétés d'absorption des matériaux D à et A. Les polymères les plus utilisés sont :

MDMO-PPV: poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylene vinylene

P3HT: poly(3-hexylthiophene)

PFDTBT: poly((2,7-(9,9-dioctyl)-fluorene)-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiazole)

PTBEHT: poly[5,7-di-2-thienyl-2,3-bis(3,5-di(2-ethylhexyloxy)phenyl)-thieno[3,4-b]pyrazine]

Il n'a pas de polymères possèdent un large spectre d'absorption, et les cellules tandem sont une alternative parce qu'elles permettent de combine les spectres d'absorptions de différents polymères. De plus, l'énergie des photons est utilisée plus efficacement puisque les tensions où les charges sont collectées dans les deux cellules sont proches de l'énergie des photons absorbés.

La figure 3.4 montre les spectres d'absorptions normalisés des polymères cités précédemment (MDMO-PPV, P3HT, PFDTBT, PTBEHT).[44-46]

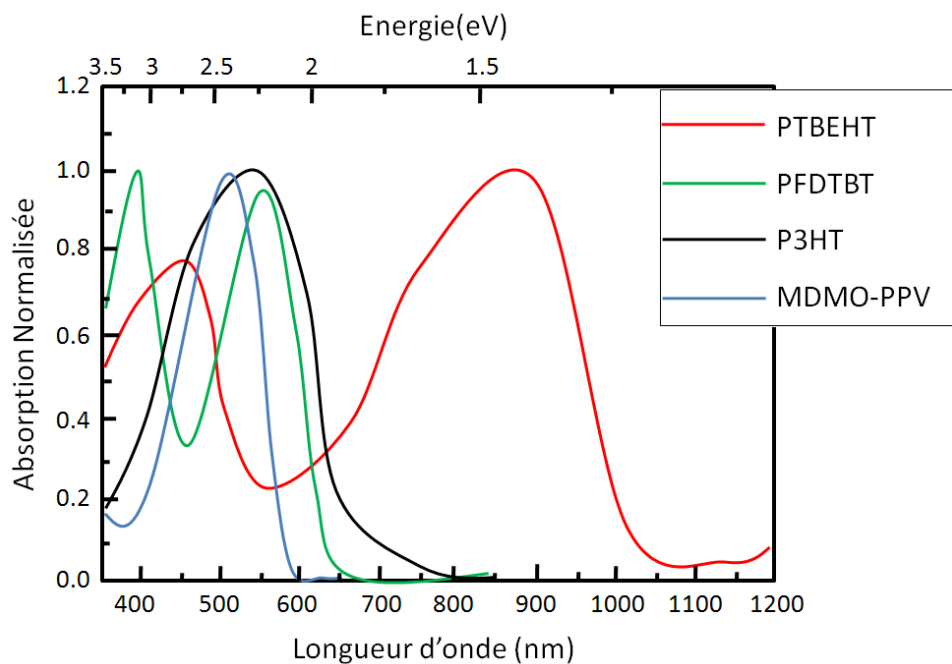


Figure 3.4 : Spectres d'absorptions des polymères PFDTBT, P3HT, MDMO-PPV et PTBEHT.

Ces polymères (MDMO-PPV, P3HT et PFDTBT) absorbent entre 350 et 650nm, c'est-à-dire partiellement dans l'UV-visible du rayonnement solaire. Les spectres présentent le même maximum d'absorption avec un faible déplacement en fonction des longueurs d'onde. Ces spectres sont complémentaires avec celui du polymère PTBEHT, qui montre un maximum d'absorption à 850nm. Les bandes d'absorption sont proches et le gap n'a pas d'influence sur la performance des cellules simples car elles sont au dessous du spectre d'émission solaire.

3.3.2. Structure des cellules tandem

Les cellules tandem obtenues par voie humide constituent le meilleur procédé pour la réalisation des cellules photovoltaïques performantes. Il y a cependant l'inconvénient que la première cellule puisse être affectée par le solvant lors de l'étalement de la deuxième cellule. Entre les deux cellules, il y a une couche de séparation/protection transparente pour permettre à la deuxième cellule de recevoir l'éclairement suffisant. Différentes solutions ont été évaluées.

- *Cellule tandem avec des couches actives identiques*

La cellule tandem est obtenue en connectant deux cellules identiques, chaque d'elle a une couche active de type MEH-PPV/PCBM. Cependant l'augmentation de l'absorption des deux cellules est diminuée par celle de la cathode à l'entrée et le rendement d'une cellule tandem devient identique à celui d'une cellule simple.[47-53]

- *Cellule tandem avec 2 couches actives complémentaire en absorption*

La couche active de la cellule d'entrée est du type PFDTBT/PCBM où le PFDTBT a un grand gap (1.95eV) et le PTBEHT a un faible gap (1.1eV). Le composite de la cellule arrière est choisi pour absorber les rayonnements de plus faible énergie comme par exemple PTBEHT/PCBM. De plus, les deux cellules sont séparées par une double couche LiF/Al et Au/PEDOT :PSS si bien que l'anode de chaque cellule est du même type (Au/PEDOT) tout comme chaque cathode (LiF/Al). La couche intermédiaire a alors 3 rôles : couche de recombinaison, couche de protection de la cellule d'entrée lors du dépôt de la cellule arrière, couche semi-réfléchissante. Ce dernier effet permet de créer une cavité optique afin d'ajuster l'épaisseur de la couche active de la cellule d'entrée de telle sorte que sa transmission optique vers la cellule arrière soit optimisée aux longueurs d'onde d'absorption de cette dernière. Pour une épaisseur optimisée de 110nm de PFDTBT/PCBM, les performances de la cellule tandem sont 1,6 fois plus élevées que celles de la cellule d'entrée (Cellule 1) et 2,5 fois plus élevées que celles de la cellule arrière (cellule 2).

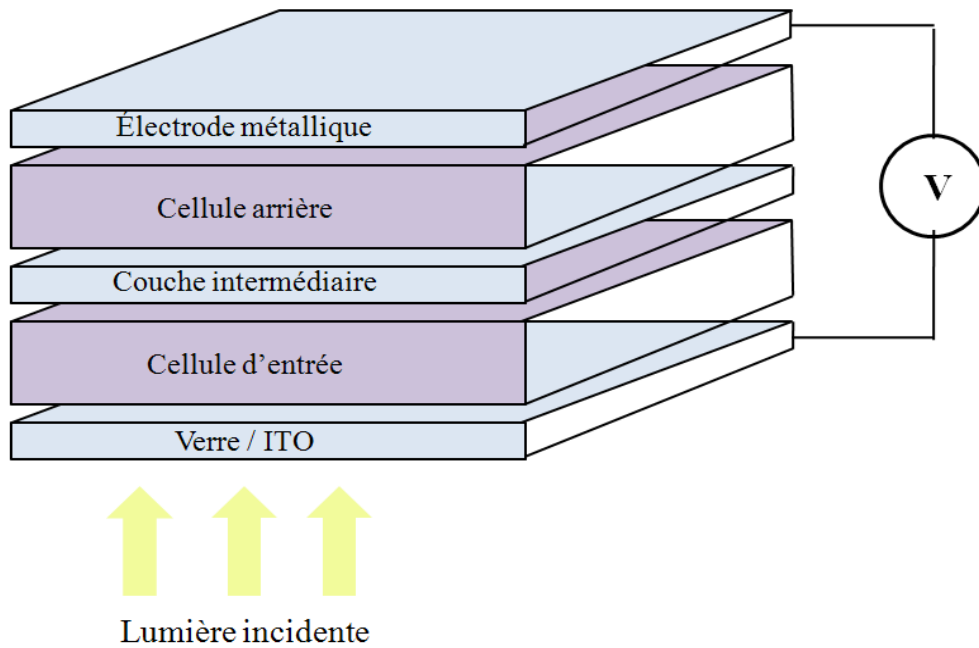


Figure 3.5 : Schéma des différentes couches d'une cellule tandem

On choisit une épaisseur optimale de la couche active de la cellule 1 (cellule d'entrée) pour une bonne transmission en fonction de l'épaisseur des différents constituants de la cellule. Le maximum de l'intensité de lumière qui atteint la 2^{ème} cellule (cellule arrière) estimé dans la figure 3.6 est de l'ordre de 34, 37 et 48% pour les matériaux MDMO-PPV, P3HT et PFDTBT, respectivement. Par conséquent le système PFDTBT/PCBM est la cellule d'entrée qui est la mieux adaptée dans la cellule tandem à cause de l'intensité de transmission élevée par rapport aux autres systèmes.

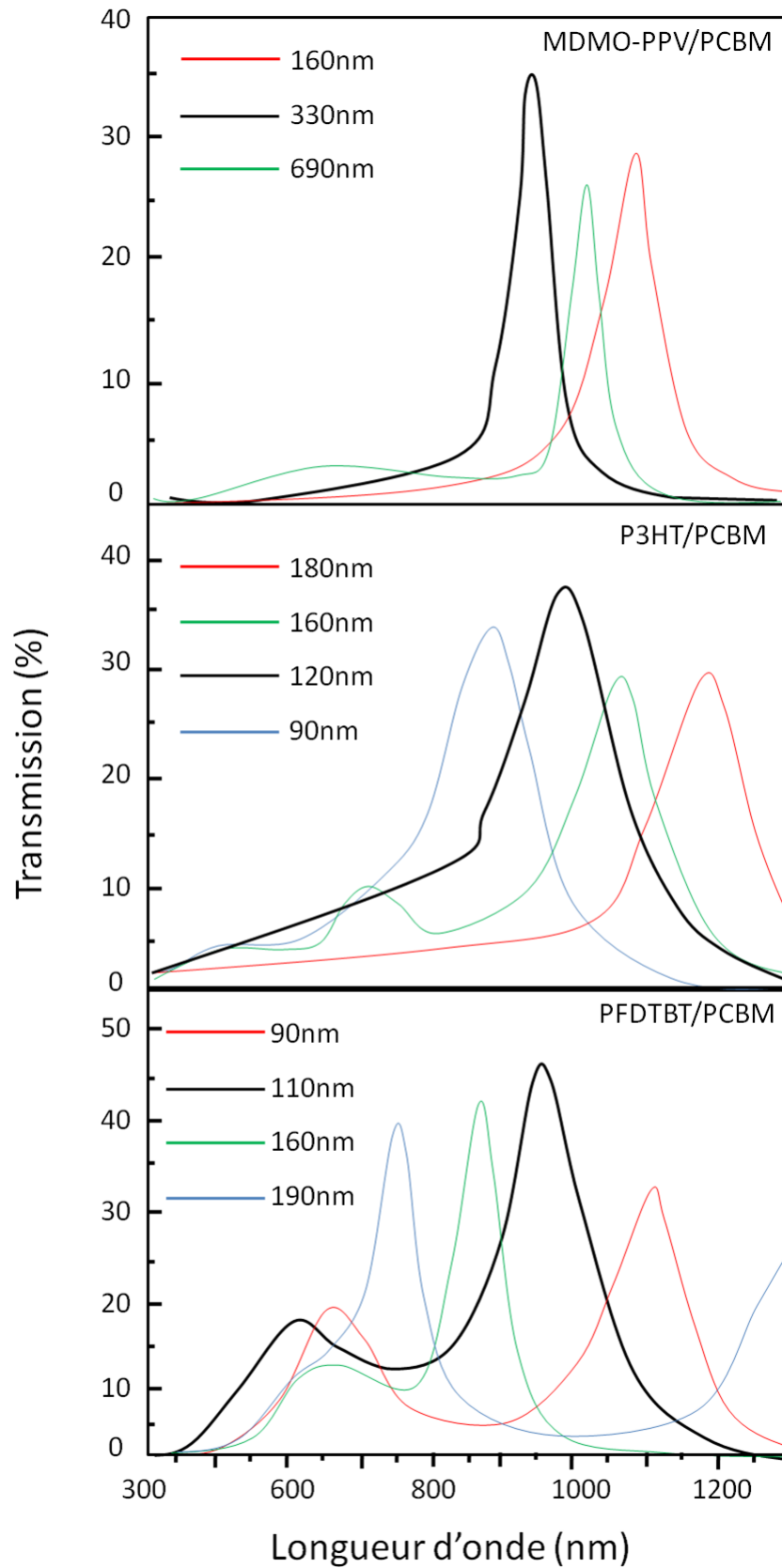


Figure 3.6 : Transmission de la lumière incidente à travers la cellule 1 pour les différents polymères considérés.

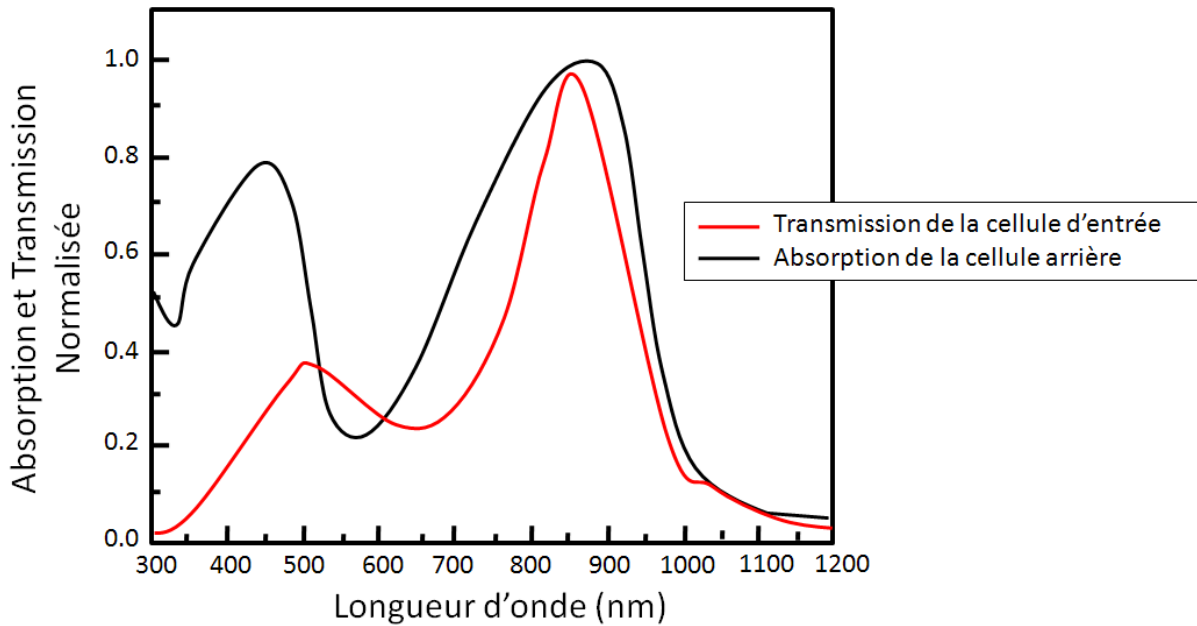


Figure 3.7 : Transmission de la cellule 1 et absorption de la cellule 2

La figure 3.7 montre les spectres d'absorption et transmission pour une épaisseur de 110nm de la cellule 1 (cellule d'entrée) du système PFDTBT/PCBM. Elle montre de bonnes propriétés optiques parce que l'intensité lumineuse transmise par la cellule 1 et le spectre d'absorption de la cellule 2 présentent un maximum d'intensité (transmission et absorption) commun à 850nm. La cellule 2 absorbe la lumière qui n'a pas été absorbée par la cellule 1 et produit un faible photo-courant. Cela veut dire que dans les cellules tandem le courant extrait est celui de la cellule qui génère un faible courant. Si la cellule 1 génère un courant plus élevé, l'excès d'électrons ne peut pas se recombiner avec les trous de la cellule 2 à cause de la couche du milieu. Ceci réduit la performance des cellules tandem.

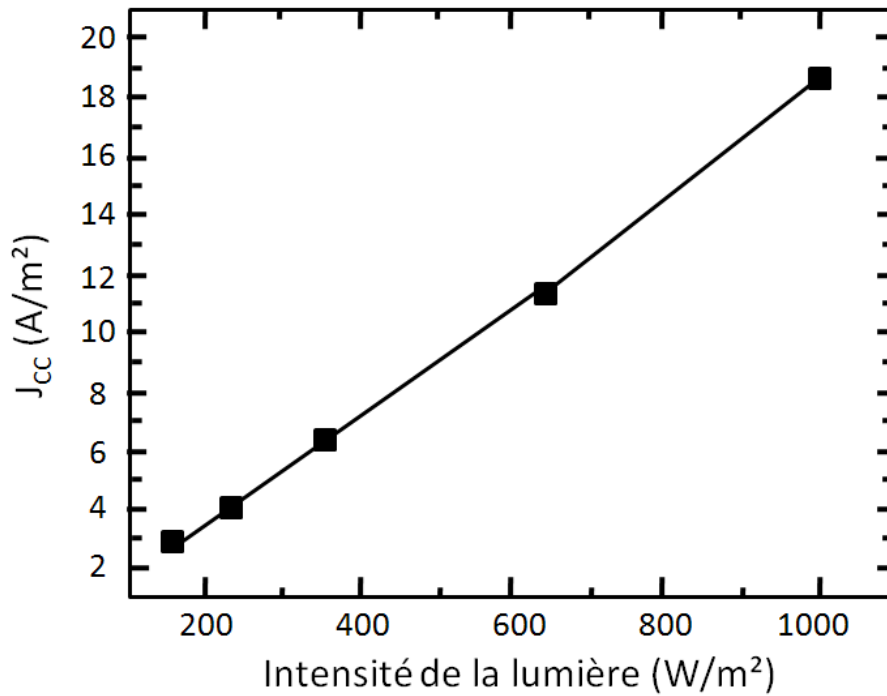


Figure 3.8 : Variation de J_{cc} en fonction de différentes valeurs de l'intensité de la lumière pour la cellule 2 (PTBEHT/PCBM).

La caractéristique $J(V)$ est la superposition d'un courant de diode sous obscurité et d'un courant photo-généré. Sous obscurité, la cellule se comporte comme une diode avec un courant très faible pour des tensions négatives et une intensité qui augmente rapidement pour des tensions positives au-delà d'une valeur de seuil. Sous illumination, un courant opposé au courant d'obscurité est généré et décale la courbe vers les courants négatifs. La puissance électrique délivrée par la cellule est maximal au point de fonctionnement pour lequel le produit courant-tension est le plus grand. La figure 3.9 montre la variation de la densité de courant en fonction de la tension de la cellule 1 pour les systèmes indiqués précédemment et des épaisseurs optimales (voir figure 3.6).

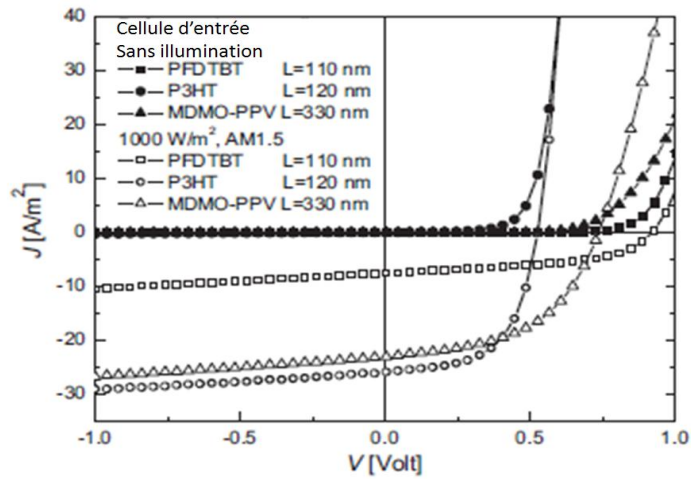
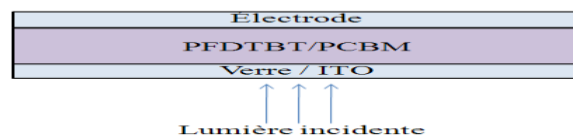


Figure 3.9 : Caractéristique $J(V)$ pour la cellule 1 et différentes épaisseurs de la couche active [32].

Le polymère PFDTBT génère une densité de courant J_{CC} de 10A/m² proche de celle de la cellule 2. Par contre les polymères P3HT et MDMO-PPV génèrent un courant plus élevé à cause de leurs mobilités élevées. Pour cela la meilleure comparaison des deux cellules est de faire les choix suivants :

Cellule d'entrée

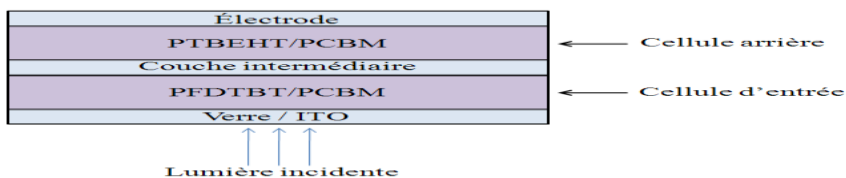


Lumière incidente



Lumière incidente

Cellule arrière



(a) Cellule Tandem

Figure 3.10 : Représentation des différentes couches d'une cellule

(a) d'entrée (b) arrière (c) tandem

Les cellules 1 et 2 sont rassemblées en série de telle sorte que $V_{CO} = V_{CO1} + V_{CO2}$ est la somme des tensions des cellules 1 et 2. La densité de courant court circuit J_{cc} est la plus faible densité des deux cellules.

3.3.3. Caractéristique $J(V)$ de la cellule tandem

On peut mesurer les courbes $J=f(V)$ des cellules indépendamment (figure 2.11). La cellule 1 est prise comme anode et la couche au milieu est considérée comme cathode. Pour la cellule 2, la couche du milieu est prise comme anode et la cellule 2 comme cathode.

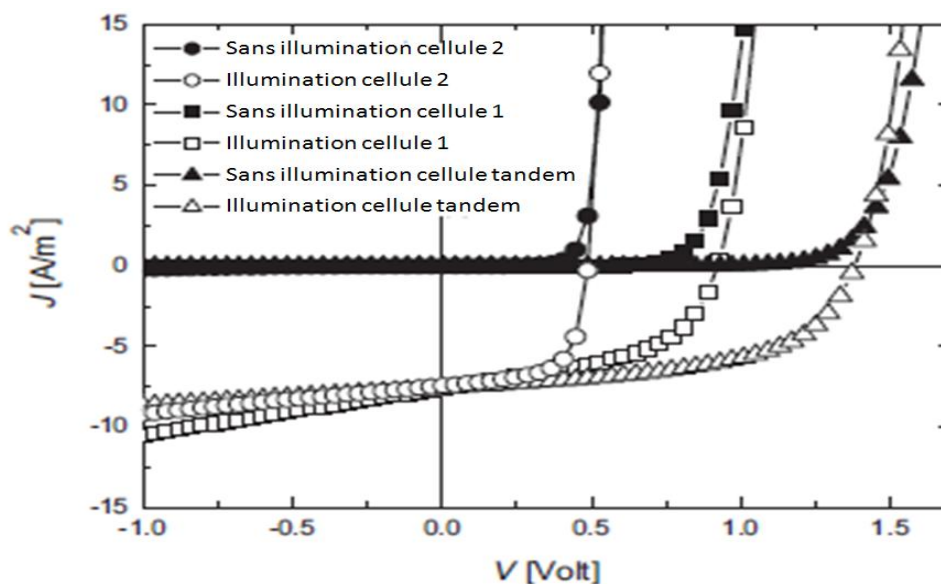


Figure 3.11 : Caractéristiques $J(V)$: Comparaison entre la cellule Tandem et les cellules simples (1 et 2).[32]

Les valeurs de V_{CO} , J_{CC} et FF sont obtenues à partir des courbes $J(V)$ et sont résumées dans le tableau 1.

Cellules	V_{CO} (V)	J_{CC} ($A.m^{-2}$)	FF (%)	η (%)
1	0.9	-10	50	0.35
2	0.5	-9	64	0.23
Tandem	1.4	-9	55	0.57

Tableau 1 : Quelques valeurs extraites des caractéristiques $J(V)$ (figure 2.11).

La figure 3.11 et le tableau 1 montrent que la cellule tandem présente une performance meilleure que chaque cellule indépendante, puisque nous avons un rendement de 1.6 fois plus élevé par rapport à la cellule 1 et de 2.5 fois plus élevé par rapport à la cellule 2.

La cellule 2 génère un courant plus faible que la cellule 1, ce qui limite les performances des cellules tandems dans une configuration en série.

CONCLUSION GENERAL

Le photovoltaïque est aujourd'hui une technologie d'énergie renouvelable en plein essor. La croissance du marché a été comprise entre 15% et 20% durant la dernière décennie. Malgré le développement des matériaux et des méthodes de fabrication fortement soutenus par la croissance de l'industrie des semi-conducteurs, le coût des cellules solaires est resté élevé. Cependant, de nouveaux matériaux photovoltaïques ont été développés durant les dernières années, cela pourrait bien ouvrir la voie à une production de cellules à faible coût.

Dans un premier temps, nous avons essayé de faire la présentation des matériaux composites polymères et leurs applications dans les différentes technologies. Nous présentons plus particulièrement les notions de conjugaison, le principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques à base de polymère et les différentes structures des cellules photovoltaïques organiques à base de polymères. Ensuite, nous montrons les différents paramètres entrant dans le circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque.

Dans la deuxième partie du mémoire, nous avons cité quelques stratégies pour améliorer les performances des cellules photovoltaïques organiques et nous étudions les cellules photovoltaïques organiques tandem à partir des résultats expérimentaux obtenus dans la littérature.

Dans la troisième partie de notre mémoire nous avons étudié les cellules photovoltaïques organiques simples et tandem et leurs rendements.

Donc, pour finir, on peut dire que dans le domaine des nouvelles technologies pour l'énergie, le solaire photovoltaïque est en train de devenir un axe de développement industriellement fort maintenant qu'il existe une volonté de réduction de la consommation d'énergie fossile et des émissions de gaz à effet de serre. Dans ce contexte, une recherche de base est indispensable pour valider et démontrer l'intérêt d'une filière organique par un abaissement décisif des coûts (en termes de matériaux et procédés industriels). Conscient de l'intérêt croissant dont bénéficieront les énergies renouvelables dans les prochaines années, il est impératif pour notre pays de prendre toutes les dispositions et mettre tous les moyens pour rattraper son retard dans ce domaine.

Bibliographie

- [1] R. Williams "Becquerel Photovoltaic Effect in Binary Compounds". *The Journal of Chemical Physics* 32 (5): 1505–1514, (1960).
- [2] M.Séguin, "Ondes et physique moderne", Physique XXI Volume C, [De Boeck](#), 2010.
- [3] DeWerd, L. A.; P. R. Moran "Solid-state electrophotography with Al₂O₃". *Medical Physics* 5 (1): 23–26, (1978).
- [4] A. Labouret, P. Cumunel, J-P. Braun, B. Faraggi, *Cellules solaires - les bases de l'énergie photovoltaïque*, Editions Techniques et Scientifiques Françaises, Paris, 2003.
- [5] Law, Kock Yee, "[Organic photoconductive materials: recent trends and developments](#)". *Chemical Reviews, American Chemical Society* 93: 449–486, (1993).
- [6] N.S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V.I. Srdanov, A.J. Heeger, G. Stucky, F. Wudl, *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 585-587 (1993).
- [7] *Renewable Energy Journal* n°10, Systèmes Solaires & The Franklin Company Consultants Ltd., juin 2000.
- [8] F. Nebeker, *The Electric Century*, IEEE Spectrum, june 2000
- [9] C. Rumelhard, *Les transistors, comment ça marche*, Séminaire: *L'électronique dans la société contemporaine*, Musée du CNAM, 28 avril 2006
- [10] C. Rumelhard, *Un transistor Français?* Séminaire: *L'électronique dans la société contemporaine*, Musée du CNAM, 14 décembre 2007.
- [11] N. Bodereau, Rapport de stage "Etude du système d'expérimentation de cellules photovoltaïques en couche mince à base de CuInSe₂ électrodéposé", I.U.T. Paris Jussieu, 2002.
- [12] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2010**, *18*, 144-150.
- [13] P. Destruel, I. Seguy, *Techniques de l'Ingénieur* **2004**, RE25.
- [14] M. Pope, H. P. Kallmann, and P. Magnante "Electroluminescence in Organic Crystals" *J. Chem. Phys.* 38, 2042 (1963).

- [15] C.K. Chiang, C.R. Fincher, Jr., Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098, (1977).
- [16] C.W. Tang, "Two-layer organic photovoltaic cell" *Appl. Phys. Lett.* **48**, 183 (1986).
- [17] P. Peumans, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 126-128.
- [18] J. Xue, S. Uchida, B. P. Rand, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 3013-3015.
- [19] J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, T.-Q. Nguyen, M. Dante, A. J. Heeger, *Science* **2007**, *317*, 222-225.
- [20] H.-Y. Chen, J. Hou, S. Zhang, Y. Liang, G. Yang, Y. Yang, L. Yu, Y. Wu, G. Li, *Nat. Photonics* **2009**, *3*, 649-653.
- [21] S. H. Park, A. Roy, S. Beaupre, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, A. J. Heeger, *Nat. Photonics* **2009**, *3*, 297-302.
- [22] Y. Kim, et al., *Nat. Mater.*, *5*, 197-203, 2006
- [23] W. Ma, C. Yang, X. Cong, k. Lee and J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.*, *15*, 1617-1622, 2005.
- [24] R.F. Curl, R.E. Smalley, H.W. Kroto, et al. How the news that we were not the first to conceive of soccer ball C60 got to us. *J Mol Graph Model.* *19*:185-6, (2001)
- [25] R.F. Curl, H.W. Kroto, R.E. Smalley, Nobel prize in chemistry for 1996. *South African Journal of Chemistry-Suid-Afrikaanse Tydskrif Vir Chemie.* *50*:102-5, (1997)
- [26] Z. An, et al., *Adv. Mater.*, *17*, 2580-2583, 2005.
- [27] X. Zhan, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, *129*(3), 7246-7247, 2007.
- [28] S. Sensfuss, M. Al-Ibrahim. *Optoelectronic Properties of Conjugated Polymer/Fullerene Binary Pairs with Variety of LUMO Level Differences*, page 529. Edited by Sam-Shajing Sun et Niyazi Serdar Sariciftci, CRC Press, 2004.
- [29] S. Sensfuss, M. Al-Ibrahim, A. Konkin, G. Nazmutdinova, U. Zhokhavets, D.A.M. Gobsch, Egbe, H.-K. Klemm, E. Roth. Characterization of potential donor acceptor pairs for polymer solar cells by esr, optical, and electrochemical investigations. *Proceedings of the SPIE*, *129*:5215, 2004.
- [30] A.K. Ghosb, D.L. Morel, T. Feng, R.F. Shaw, C.A. Rowe, *J. Appl. Phys.*, *45*, 230, 1974.

- [31] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger. Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science*, 270:1789_91, 1995.
- [32] A. Hadipour, et al., “Solution-Processed Organic Tandem Solar Cells”, *Adv. Funct. Mater.*, 16, 1897-1903, 2006.
- [33] M. Hiramoto, M. Suezaki, M. Yokoyama, *Chem. Lett.* **1990**, 327.
- [34] P. Peumans, V. Bulovic, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76, 2650.
- [35] J. Xue, S. Uchida, B. P. Rand, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85, 5757.
- [36] P. Peumans, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, 126.
- [37] A. Yakimov, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 1667.
- [38] J. Drechsel, B. Männig, F. Kozlowski, M. Pfeiffer, K. Leo, H. Hoppe, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 244 102.
- [39] a) K. Triyana, T. Yasuda, K. Fujita, T. Tsutsui, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **2004**, 43, 2352.
b) K. Triyana, T. Yasuda, K. Fujita, T. Tsutsui, *Thin Solid Films* **2005**, 477, 198.
- [40] R. Kroon, B. De Boer, et al., “Small gap polymers for organic solar cells”, *Polymer Reviews*, 48, 531-582, 2008.
- [41] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley (1981), 51.
- [42] A. Djellouli, mémoire de magister “Contribution à l’étude des propriétés électrique et thermique des matériaux composites à base de polymère” Université de Tlemcen, 2012.
- [43] J. Roncali “Synthetic principles for bandgap control in linear conjugated systems”, *Chem. Rev.*, 97, 173-205, 1997.
- [44] M. Svensson, F. Zhang, S.C. Veenstra, W.J.H. Verhees, J.C. Hummelen, J.M. Kroon, O. Inganäs, M.R. Andersson, *Adv. Mater.*, 15, 988, 2003.
- [45] M. Svensson, F. Zhang, O. Inganäs, M.R. Andersson, *Synth. Met.*, 135–136, 137, 2003.
- [46] M. Wienk, M. G. R. Turbiez, M.P. Struijk, M. Fonrodona, R.A.J. Janssen, *Appl. Phys. Lett.*, 88, 153 511, 2006.
- [47] M. Hiramoto, M. Suezaki, M. Yokoyama, *Chem. Lett.* **1990**, 327.

- [48] P. Peumans, V. Bulovic, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76, 2650.
- [49] J. Xue, S. Uchida, B. P. Rand, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85, 5757.
- [50] P. Peumans, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, 126.
- [51] A. Yakimov, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 1667.
- [52] J. Drechsel, B. Männig, F. Kozlowski, M. Pfeiffer, K. Leo, H. Hoppe, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 244 102.
- [53] a) K. Triyana, T. Yasuda, K. Fujita, T. Tsutsui, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **2004**, 43, 2352.
b) K. Triyana, T. Yasuda, K. Fujita, T. Tsutsui, *Thin Solid Films* **2005**, 477, 198.