

Table des matières

Table des matières	1
INTRODUCTION GÉNÉRAL	
1 GÉNÉRALITÉS	10
1.1 Motivations	10
1.1.1 Le défi énergétique du 21 ^{ème} siècle [1]	10
1.1.2 La technologie photovoltaïque	10
1.1.3 L'importance et les promesses du PV organique [2]	10
1.2 Historique [3]	11
1.3 Fonctionnement général d'une cellule solaire PV [5]	11
1.4 Principaux types de cellules solaires [6]	12
1.4.1 Cellules photovoltaïques inorganiques	12
1.4.1.1 Les cellules à base de silicium	12
1.4.1.2 Les cellules à base d'arséniure de gallium	12
1.4.1.3 Les cellules CIS ou CIGS	12
1.4.1.4 Les cellules à base de tellure de cadmium (CdTe)	13
1.4.2 Cellules photovoltaïques organiques	13
1.4.2.1 Les cellules de type Schottky	13
1.4.2.2 Les cellules hétérojonction de type bicouche	13
1.4.2.3 Les cellules hétérojonction de type réseaux interpénétrés	14
1.4.2.4 Les cellules hybrides sensibilisées par un colorant	14
1.5 Caractérisation physique des cellules photovoltaïques	15
1.5.1 Caractéristique courant/tension et schéma équivalent	15
1.5.2 Paramètres des cellules photovoltaïques	17
1.5.2.1 Courant de court-circuit I_{cc}	17
1.5.2.2 Tension de circuit ouvert V_{co}	17
1.5.2.3 Facteur de forme FF	18
1.5.2.4 Le rendement η	18
1.5.2.5 Le rendement quantique	19
1.6 Effet photovoltaïque dans les cellules organiques [7,8]	19
1.7 État de l'art sur les cellules PV organiques	20

1.7.1	Cellules PV à base de petites molécules : Phtalocyanine ^[8]	20
1.7.2	Cellules PV à base de polymères ^[8]	22
1.7.3	Conclusions	23
2	CELLULES PV ORGANIQUES A BASE DE RÉSEAU INTERPÉNÉTRÉ POLYMÈRE CONJUGUÉ-FULLERÈNE	26
2.1	Introduction	26
2.2	Les polymères organiques conjugués	26
2.2.1	Définition et caractéristiques ^[9]	26
2.2.2	Configuration électronique	27
2.2.3	Les polymères conducteurs d'électricité	31
2.2.3.1	Rappels sur la conductivité ^[11]	31
2.2.3.2	Dopage des polymères ^[11]	32
2.2.4	Photoexcitation dans les polymères	32
2.2.5	Transport de charges	33
2.2.6	Charge d'espace	34
2.3	Le fullerène C_{60}	35
2.3.1	Découverte des fullerènes	36
2.3.2	Synthèse du C_{60} ^[15]	36
2.4	Composite polymère conjugué-fullerène	37
2.5	Interface Métal/Semi-conducteur	39
2.5.1	Contact ohmique	40
2.5.2	Contact rectifiant	40
2.6	Recombinaisons et pièges ^[8]	41
2.7	Avantages et inconvénients des cellules ^[8,10,16,18,19]	42
2.7.1	Avantages	42
2.7.2	Inconvénients	43
2.8	Stratégies d'amélioration des performances ^[8,20]	43
2.8.1	Amélioration de la mobilité	43
2.8.2	Réduction de l'énergie du gap	44
2.8.3	Élaboration de couche auto-assemblée	44
2.8.4	Augmentation du coefficient d'absorption α	45
2.8.5	Utilisation de cellules en série/en parallèle	45
2.8.6	Encapsulation	47
2.9	Conclusion	47
3	LES CELLULES DSSC OU GRAETZEL	49
3.1	Introduction ^[21]	49
3.2	Principe de fonctionnement d'une cellule Graetzel ^[22,23]	49
3.3	Etude théorique des DSSC ^[21]	51
3.3.1	Absorption de la lumière	51
3.3.2	Séparation de charges	52
3.3.3	Transport de charge	53

3.3.3.1	Transport des électrons	53
3.3.3.2	Transport ionique dans l'électrolyte redox	54
3.3.4	Recombinaison	54
3.4	Matériaux de la cellule solaire à colorant	55
3.5	Procédé de fabrication d'une cellule DSSC	56
3.5.1	Matériaux et outils ^[24]	56
3.5.2	Procédure de montage ^[24]	57
3.5.3	Conclusion	61
3.6	Optimisation des DSSC ^[21]	61
3.6.1	L'électrode nanostructurée TiO_2	61
3.6.2	Colorant sensibilisant	61
3.6.3	Electrolyte	62
3.6.3.1	Le couple redox	62
3.6.3.2	Le solvant	62
3.7	Promesses des cellules Graetzel ^[22]	63
3.7.1	Rendement et stabilité des DSSC	63
3.7.2	Un nouveau "design" solaire	66

CONCLUSION GÉNÉRALE

Bibliographie

71

INTRODUCTION GÉNÉRAL

Pendant de nombreuses années, l'épuisement des ressources énergétiques fossiles associé à l'augmentation continue de la demande, ainsi que la pollution engendrée par l'utilisation de ces carburants pose un gros problème. Le thème récurrent de la plupart de ces inquiétudes est le réchauffement de la planète causé par les gaz à effet de serre, et les changements climatiques qui en découlent.

En plus de ces problèmes écologiques mondiaux, la dépendance de quelques pays producteurs de cette source d'énergie extrêmement stratégique est une grande préoccupation géopolitique. Toutes ces raisons font que de nombreux pays investissent massivement dans le domaine des énergies renouvelables, particulièrement ceux qui se sont prononcés en faveur de l'environnement lors de la conférence de Kyoto en 1997. D'autre part, l'industrie s'attend à une forte augmentation des ventes dans ce domaine, en particulier le photovoltaïque et la thermique, ainsi que dans l'utilisation de la biomasse et de l'énergie éolienne.

Parmi toutes les technologies permettant la production d'énergie renouvelable, notre travail se concentrera sur le domaine du solaire, et plus précisément sur la filière photovoltaïque. La raison est que les cellules PV ont un avantage concurrentiel : ils peuvent être indépendantes et sont donc utiles dans les régions éloignées ainsi que pour les applications mobiles.

Le travail de recherche présenté dans ce manuscrit est plus particulièrement axé sur l'étude des cellules photovoltaïques organiques en configuration réseau interpénétré ainsi que les cellules DSSC (Dye-Sensitized Solar Cells ou cellules Graetzel). La première structure présente le grand avantage d'accroître l'interface entre le donneur et l'accepteur, et la deuxième, par sa simplicité, est présentée comme la cellule PV du futur.

Dans le premier chapitre, nous détaillons, tout d'abord, les motivations qui nous ont poussé vers le choix de ce thème en abordant brièvement l'histoire du photovoltaïque. Ensuite, nous présentons le principe de fonctionnement général d'une cellule solaire PV et nous donnons les principaux types de cette dernière avant de définir les paramètres photovoltaïques à partir desquels nous évaluons les performances des cellules. Nous terminons ce chapitre par la description de l'effet photovoltaïque dans les cellules organiques et l'état de l'art de ces cellules à base de petites molécules (phthalocyanine) et à base de polymères.

Dans le deuxième chapitre, nous nous concentrons particulièrement sur les cellules organiques en réseau interpénétré (polymère conjugué et fullerène). Nous présentons les processus physiques mis en jeu dans les polymères conjugués et à l'interface polymère/fullerène, ainsi que les mécanismes qui se produisent à l'interface composite/électrode. Nous présentons les avantages et inconvénients des cellules puis nous terminons par la description des stratégies d'amélioration des performances de ces dernières.

Le troisième chapitre est consacré aux cellules solaires organiques de type Graetzel (DSSC). Ainsi, après une brève introduction, nous étudions ce type de cellule en citons les étapes clés qui amènent à la génération de photocourant. Ensuite, on verra de quoi est composée une DSSC et la procédure à suivre pour la fabrication. Nous terminerons ce dernier chapitre par l'étude des conditions nécessaires pour l'optimisation des rendements de ces cellules et on illustrera toute l'importance de la recherche dans ce domaine à travers trois surprenants projets réalisés à base de la technologie des DSSC. Nous terminerons ce dernier chapitre par l'étude des conditions nécessaires pour l'optimisation

des rendements de ces cellules et on illustreras toute l'importance de la recherche dans ce domaine à travers trois surprenants projets réalisés à base de la technologie des DSSC.us terminerons ce dernier chapitre par l'étude des conditions nécessaires pour l'optimisation des rendements de ces cellules et on illustreras toute l'importance de la recherche dans ce domaine à travers trois surprenants projets réalisés à base de la technologie des DSSC.

Chapitre 1

GÉNÉRALITÉS

1.1 Motivations

1.1.1 Le défi énergétique du 21^{ème} siècle ^[1]

Dans le domaine de l'énergie, le 21^{ème} siècle sera celui de la transition, l'ensemble des experts spécialisés s'accordent à le penser. Les ressources en hydrocarbure ne pourront répondre indéfiniment à la croissance de la demande énergétique mondiale.

L'objectif premier est de mieux utiliser les ressources existantes, de découvrir de nouvelles réserves et de diversifier les sources d'énergie. Des solutions devront également être apportées au dérèglement climatique due notamment aux émissions de gaz à effet de serre. Cette double contrainte économique et environnementale fonde la stratégie des spécialistes dans le monde pour les années à venir.

1.1.2 La technologie photovoltaïque

La technologie photovoltaïque (PV) transforme l'énergie solaire en énergie électrique à l'aide de semi-conducteurs. C'est la technologie qui a le plus grand potentiel, mais aussi qui nécessite le plus de développement technique.

Cette technologie est à la base des cellules solaires photovoltaïques qui ont sérieusement commencé à être étudiées depuis les années 1950 quand la première cellule solaire à base de silicium cristallin, avec un rendement de 6%, a été développée dans les laboratoires Bell. Mais en dépit de l'intérêt des scientifiques pendant des années, ce n'est que lors de la course vers l'espace que les cellules solaires trouvèrent leurs premières applications dans l'alimentation des satellites.

1.1.3 L'importance et les promesses du PV organique ^[2]

Aujourd'hui, le silicium sous toutes ses formes (mono-cristalline, poly-cristalline ou amorphe) est encore à plus de 80% le matériau de base des panneaux solaires, mais peut être pas pour très longtemps. En effet, après s'être imposés dans le domaine de l'optique, les matériaux organiques sont sur le point de devenir une technologie clef de la prochaine révolution électronique à faible coût.

En effet, les cellules solaires photovoltaïques organiques sont porteuses d'un potentiel de développement important dans la recherche de modules bas coût pour la production de l'électricité domestique.

Ce domaine est en train de devenir un axe de développement industriel fort, maintenant qu'il existe une volonté de réduction de la consommation d'énergie fossile et des émissions de gaz à effet de serre. Un rendement solaire nominal voisin des 10% sera l'objectif des recherches pour les années qui viennent.

1.2 Historique ^[3]

Le découverte de l'effet photovoltaïque est communément attribuée au physicien BECQUEREL, qui observa un photo-courant quand des électrodes en platines, recouvertes de bromure d'argent ou de chlorure d'argent, sont illuminées dans une solution aqueuse.

En 1873 et 1876, SMITH et ADAMS déposèrent respectivement les premiers rapports sur la photoconductivité en travaillant sur du selenium.

L'anthracène était le premier composant organique où la photoconductivité a été observée par POCHETTINON en 1906 et VOLMER en 1913, et dans la fin des années 1950, l'utilisation potentielle de matières organiques comme photorécepteurs de systèmes d'imagerie a été reconnue.

En 1954, la première cellule solaire inorganique a été développée dans les laboratoires Bell. Elle était basée sur le Si et avait un rendement de 6%, ainsi l'intérêt scientifique et le potentiel commercial a conduit à l'accroissement de la recherche en photoconductivité.

En 1986, TANG publia la première hétérojonction organique, suivie 5 ans plus tard par HIRAMOTO qui conceva la première structure interpénétrée à base de petites molécules par co-évaporation.

Trois ans plus tard, la première hétérojonction dans le volume *polymère/C₆₀* a été attribuée à YU. Ce dernier fabriqua avec la collaboration de HALL la première hétérojonction *polymère/polymère* en 1995.

En 2001, SHMIDT-MENDE réalisèrent une cellule solaire auto-assemblée à base de cristaux liquides de hexabenzocoronene et pérylène, et quelques années plus tard, les avancées scientifiques et technologiques sont telles qu'en 2008 ^[4], 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 Gratzel) en continu à une température de 85°C et à un taux d'humidité de 85% pendant 1000 heures.

Avec l'amélioration du rendement de conversion et la réduction des coûts de production, le marché photovoltaïque s'est considérablement développé durant ces dernières années, et la substitution du silicium par les matériaux organiques est considérée comme une alternative prometteuse pour diverses raisons : faible coût, matière première illimitée, facilité de mise en oeuvre, technologie de basse température, grandes surfaces, dispositifs souples...

1.3 Fonctionnement général d'une cellule solaire PV ^[5]

L'effet photovoltaïque (PV) utilisé dans les cellules solaires permet de convertir directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité et de transporter dans un matériau semi-conducteur, des 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 de type p. Lorsque la première partie 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 dans 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 égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite communiquent leur énergie aux atomes, chacun fait passer un électron de la bande de valence dans 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.

1.4 Principaux types de cellules solaires [6]

1.4.1 Cellules photovoltaïques inorganiques

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

1.4.1.1 Les cellules à base de silicium

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

1.4.1.2 Les cellules à base d'arséniure de gallium

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

1.4.1.3 Les cellules CIS ou CIGS

Les premières sont composées de diséléniure de cuivre et d'indium (CuInSe_2) alors que les deuxièmes font intervenir en plus, du gallium. Ce type de cellules présente un faible coût de fabrication.

1.4.1.4 Les cellules à base de tellure de cadmium (CdTe)

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

1.4.2 Cellules photovoltaïques organiques

Face à la technologie utilisant les matériaux inorganiques, les cellules solaires à base de composés organiques connaissent un développement considérable.

Les cellules organiques peuvent être de plusieurs types :

1.4.2.1 Les cellules de type Schottky

Ce type de cellule utilise un semi-conducteur de type p (ou n) 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 1.1).

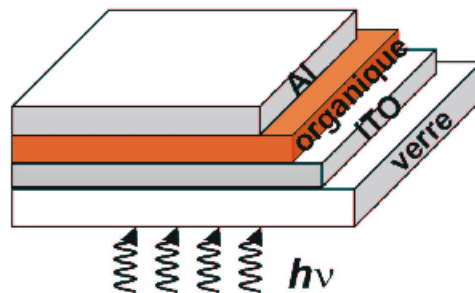


Figure 1.1-Structure d'une cellule de type Schottky.

1.4.2.2 Les cellules hétérojonction de type bicouche

Deux semi-conducteurs, un de type p et l'autre de type n, sont en contact formant une jonction p-n. La zone active se trouve à l'interface entre les deux semi-conducteurs (figure 1.2).

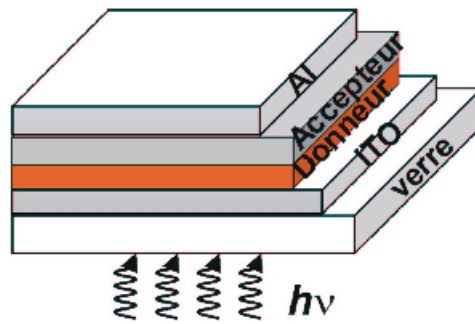


Figure 1.2-Structure d'une cellule hétérojonction de type bicouche.

1.4.2.3 Les cellules hétérojonction de type réseaux interpénétrés

Dans ce type de cellule, des semi-conducteurs p et n sont mélangés intimement au sein d'une même couche. La surface de contact entre les semi-conducteurs p et n est multipliée par plusieurs ordres de grandeur par rapport aux cellules bicouches, ce qui permet d'augmenter le nombre d'excitons dissociés (figure 1.3).

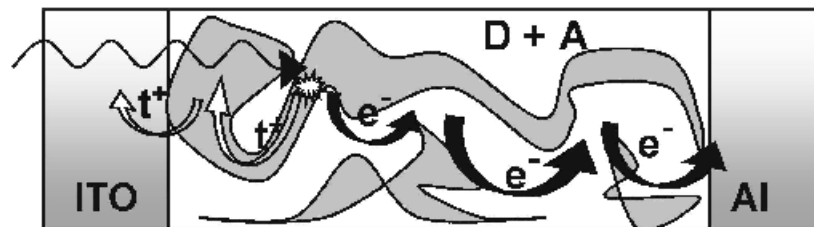


Figure 1.3-Structure d'une cellule hétérojonction de type réseaux interpénétrés.

1.4.2.4 Les cellules hybrides sensibilisées par un colorant

Ils sont communément appelés DSSC (Dye-Sensitized Solar Cells) ou cellules Graetzel. Dans ces cellules, une couche de dioxyde de titane TiO_2 , semi-conducteur de type n, recouverte d'un colorant organique qui absorbe la lumière, est mise en contact avec un électrolyte (solution aqueuse contenant un couple redox)(figure 1.4).

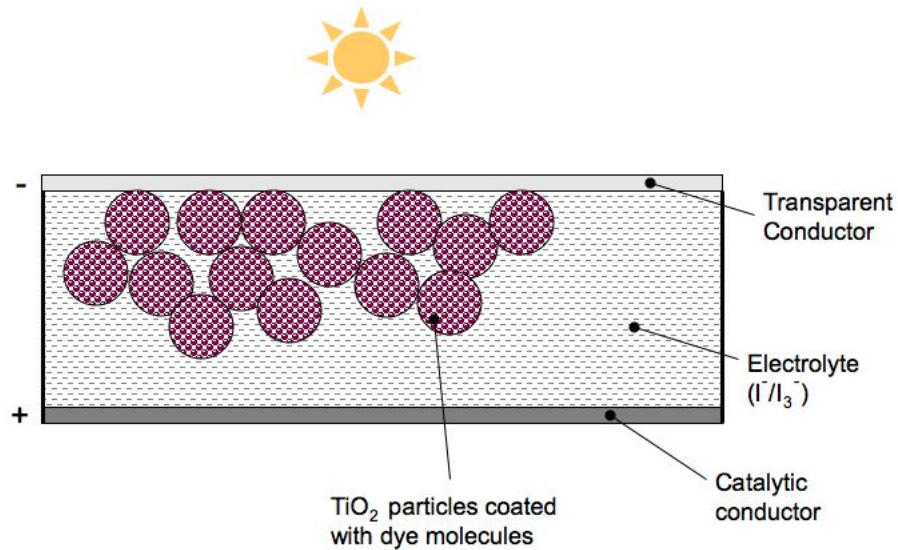


Figure 1.4-Structure d'une cellule de type DSSC.

1.5 Caractérisation physique des cellules photovoltaïques

1.5.1 Caractéristique courant/tension et schéma équivalent

Les figures 1.5 représentent une caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque. Selon la convention de signe usuelle, le photocourant peut être assimilé dans le cas d'une cellule solaire idéale à une source de courant dirigée dans le sens opposé de la caractéristique de la diode dans le noir, ainsi qu'il est montré dans le schéma c de la figure 1.5 [7].

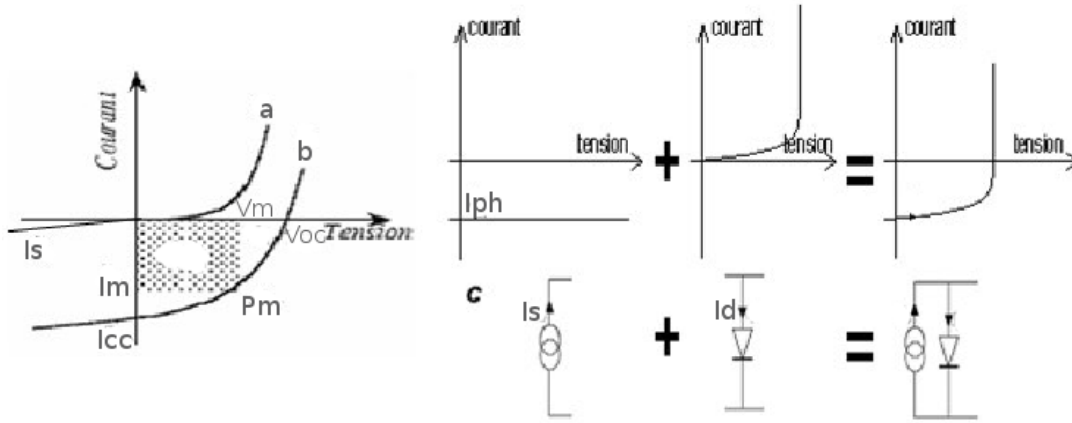


Figure 1.5- Caractéristique courant/tension d'une cellule PV a) obscurité b) sous éclairement c) schéma équivalent d'une cellule solaire idéale sous illumination.

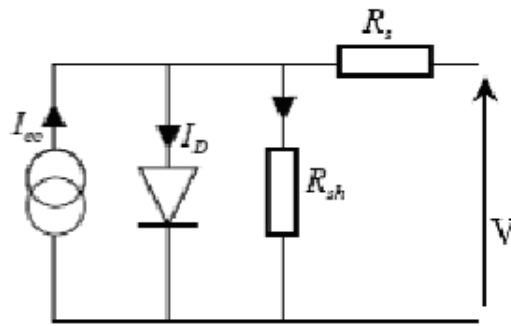


Figure 1.6-Schéma équivalent d'une cellule.

Pour une cellule solaire non éclairée et polarisée par une tension V , la courbe obéit à l'équation de SHOCKLY suivante [7] :

$$I = I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (1.1)$$

où I_s est le courant de saturation, q la charge de l'électron, k la constante de Boltzmann, T la température et n le facteur d'idéalité de la diode qui tient compte des recombinaisons (dans le cas idéal, il est égale à 1).

Sous éclairement, un courant supplémentaire inverse I_{ph} vient s'ajouter (il tient compte du photocourant) [7] :

$$I = I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] - I_{ph} \quad (1.2)$$

On peut voir clairement dans la figure 1.5 que dans l'obscurité total, la caractéristique $I(V)$ passe par l'origine, tandis que ce n'est pas le cas en présence d'un rayonnement lumineux.

Dans le cas réel, des résistances de contacts (résistivité des électrodes et des interfaces métal-matériaux organiques) et des pertes ohmiques (dus à la résistivité des couches organiques) ainsi que des courants de fuite (des courants de court-circuit) apparaissent à travers la cellule. La figure 1.6 représente le schéma équivalent d'une cellule PV réelle.

R_s est une résistance série liée à la résistivité volumique et à l'impédance des électrodes et des matériaux. Elle représente l'inverse de la pente de la courbe courant tension au point V_{co} .

R_{sh} est une résistance shunt liée aux effets de bord et aux recombinaisons volumiques. Elle représente l'inverse de la pente de la courbe courant-tension au point I_{cc} .

Ces résistances donnent dans le cas réel une évaluation des imperfections de la diode, et en général, la valeur de R_{sh} est plus grande que R_s ($R_{sh} \gg R_s$). Le cas idéal est représenté par $R_{sh} \rightarrow \infty$ et $R_s = 0$.

1.5.2 Paramètres des cellules photovoltaïques

Les paramètres des cellules photovoltaïques (I_{cc} , V_{co} , FF et η), extraits des caractéristiques courant-tension, permettent de comparer différentes cellules éclairées dans des conditions identiques. Ces paramètres sont définies comme suit [7] :

1.5.2.1 Courant de court-circuit I_{cc}

Le courant de court-circuit I_{cc} est le courant qui circule à travers la jonction sous illumination sans application de tension. Il croît avec l'intensité d'illumination de la cellule et dépend de la surface éclairée, de la longueur d'onde du rayonnement, de la mobilité des porteurs et de la température.

1.5.2.2 Tension de circuit ouvert V_{co}

Le tension de circuit ouvert V_{co} est la tension mesurée lorsqu'aucun courant ne circule dans le dispositif photovoltaïque. Elle dépend essentiellement du type de cellule solaire (jonction pn, jonction Schottky), des matériaux de la couche active et de la nature des contacts couche active-électrode. De plus, elle dépend de l'éclairement de la cellule.

On peut facilement avoir l'expression de V_{co} dans le cas d'un courant nul à partir de l'expression (1.2) :

$$V_{co} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1 \right) \quad (1.3)$$

Deux régimes peuvent être observés suivant le degré d'éclairement (figure 1.7) :

- Régime de faibles flux lumineux : dans ce cas, $I_{ph} \ll I_s$, ce qui permet d'écrire $\ln\left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1\right) \simeq \frac{I_{ph}}{I_s}$, d'où $V_{co} = \frac{kT}{q} \times \frac{I_{ph}}{I_s}$: c'est la zone de comportement linéaire de la cellule.
- Régime des flux lumineux suffisamment intenses pour que $I_{ph} \gg I_s$, soit $\frac{I_{ph}}{I_s} \gg 1$, d'où : $V_{co} = \frac{kT}{q} \ln \frac{I_{ph}}{I_s}$: c'est le domaine du comportement logarithmique.

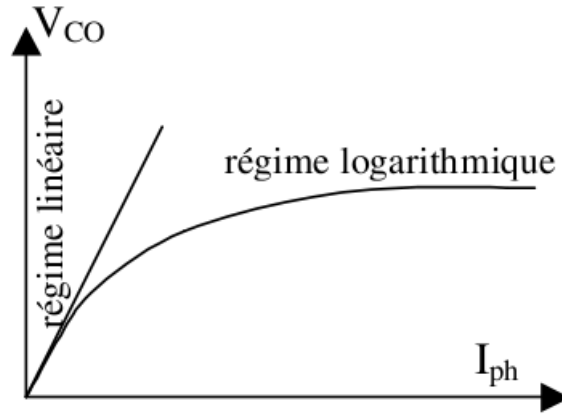


Figure 1.7-Différents régimes selon la puissance d'éclairement.

1.5.2.3 Facteur de forme FF

La puissance fournie au circuit extérieur par une cellule photovoltaïque sous éclairement dépend de la résistance de charge. Cette puissance est maximale (notée P_{max}) pour un point de fonctionnement $P_m(I_m, V_m)$ de la courbe courant-tension (courant compris entre 0 et I_{cc} et tension comprise entre 0 et V_{co}) (figure 1.5).

On peut définir le facteur de remplissage ou facteur de forme FF par la relation suivante :

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{co} \cdot I_{cc}} = \frac{I_m \cdot V_m}{V_{co} \cdot I_{cc}} \quad (1.4)$$

On voit bien qu'il dérive de la représentation graphique et est égal au rapport de la surface du rectangle P_{max} sur celle du rectangle dont les cotés mesurent V_{co} et I_{cc} .

1.5.2.4 Le rendement η

C'est le rendement énergétique externe de conversion de puissance. Il est défini par la relation suivante :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \cdot I_{cc} \cdot V_{co}}{P_{in}} \quad (1.5)$$

avec P_{in} la puissance lumineuse incidente .

Ce rendement peut être optimisé en augmentant le facteur de forme, le courant de court-circuit et la tension à circuit ouvert. C'est un paramètre essentiel, car la seule connaissance de sa valeur permet d'évaluer les performances de la cellule.

1.5.2.5 Le rendement quantique

Le rendement quantique est le rapport entre le nombre d'électrons dans le circuit externe et le nombre de photons incidents. Lorsque les photons perdus par réflexion (à la fenêtre de la cellule) et les photons perdus par transmission à travers toute l'épaisseur de la cellule (à cause de l'absorption incomplète) ne sont pas pris en compte, cette grandeur s'appelle alors le rendement quantique interne, IQE (Internal Quantum Efficiency). Dans le cas contraire, ce paramètre s'appelle le rendement quantique externe, EQE (External Quantum Efficiency).

Le rendement quantique externe est défini comme suit :

$$EQE(\lambda) = \frac{J_{cc}(\lambda)}{\varphi(\lambda)} \times \frac{E_{ph}(\lambda)}{e} = \frac{J_{cc}(\lambda)}{\varphi(\lambda)} \times \frac{hc}{e\lambda} \quad (1.6)$$

où $\varphi(\lambda)$ est le flux lumineux incident, e la charge de l'électron et E_{ph} l'énergie du photon (avec $E_{ph}(\lambda) = hc/\lambda$, h étant la constante de Planck, c la vitesse de la lumière et λ la longueur d'onde).

L'EQE est aussi désigné sous le terme d'IPCE (de l'expression anglaise Incident Photon to Current Efficiency). En remplaçant les trois constantes par leurs valeurs numériques, on obtient :

$$IPCE = 1,24 \cdot \frac{J_{cc}}{\varphi(\lambda) \cdot \lambda} \quad (1.7)$$

où J_{cc} est exprimé en $A \cdot cm^{-2}$, $\varphi(\lambda)$ en $w \cdot cm^{-2}$ et λ en μm .

1.6 Effet photovoltaïque dans les cellules organiques [7,8]

Après avoir vu de manière générale le fonctionnement d'une cellule solaire photovoltaïque dans la section 3 du présent chapitre, nous allons nous intéresser à l'ensemble des processus impliqués dans la conversion lumineuse en énergie électrique au sein des cellules organiques :

a) Absorption des photons incidents et génération d'excitons

L'absorption de la lumière dans les couches organiques photoactives aboutit à la création d'un état excité neutre mobile dénommé exciton, qui est en fait une paire électron-trou très liée par rapport à celle produite dans les cellules solaires inorganiques.

Il existe deux types d'excitons : exciton de FRENKEL (petit, fortement lié) et exciton de WANNIER (faiblement lié, distance électron-trou importante) (figure 1.8).

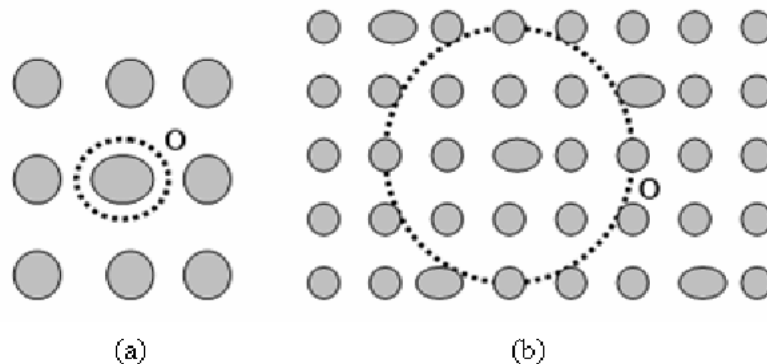


Figure 1.8- Représentation de l'exciton de FRENKEL (a) et de l'exciton de WANNIER (b).

b) Diffusion et dissociation des excitons

Les excitons diffusent jusqu'à atteindre un site de dissociation qui permet de séparer les porteurs de charges. Si on est en présence d'une jonction, les électrons sont attirés par le matériau ayant une grande affinité électronique et les trous par le matériau ayant un faible potentiel d'ionisation.

c) Transport et collection de charges

Les porteurs de charges fraîchement créés rejoignent les électrodes et le circuit externe à la cellule. Le transport de charge est contrôlé par la mobilité des porteurs dans les couches organiques.

1.7 État de l'art sur les cellules PV organiques

Deux groupes de composants coexistent sous la dénomination des cellules solaires organiques : ceux à base de petites molécules et ceux à base de polymères (macromolécules). Dans cette section, nous nous limitons à quelques familles de molécules que l'on retrouve régulièrement dans la composition des cellules photovoltaïques organiques et nous nous intéressons aux performances obtenues avec ses matériaux.

1.7.1 Cellules PV à base de petites molécules : Phtalocyanine [8]

Une des techniques de base pour réaliser des cellules photovoltaïques à base de petites molécules est l'évaporation sous vide. Cette technique permet d'avoir des films minces ordonnés afin de faciliter les transferts de charges intermoléculaires.

On peut trouver beaucoup de molécules utilisées dans la conception des cellules PV organiques, mais les plus utilisées sont les phtalocyanines (Pc) qui ont un fort coefficient d'absorption (10^5 cm^{-1}) et qui sont, à l'état oxydé, des transporteurs de trous indépendamment de la nature de l'ion métallique inséré (M=Mg, Zn, Cu, Al, Cl).

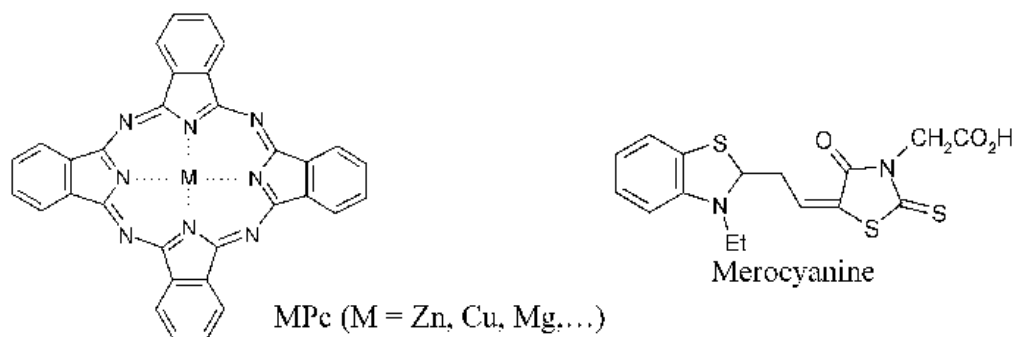


Figure 1.9-Structure chimique des phtalocyanines et de mérocyanine.

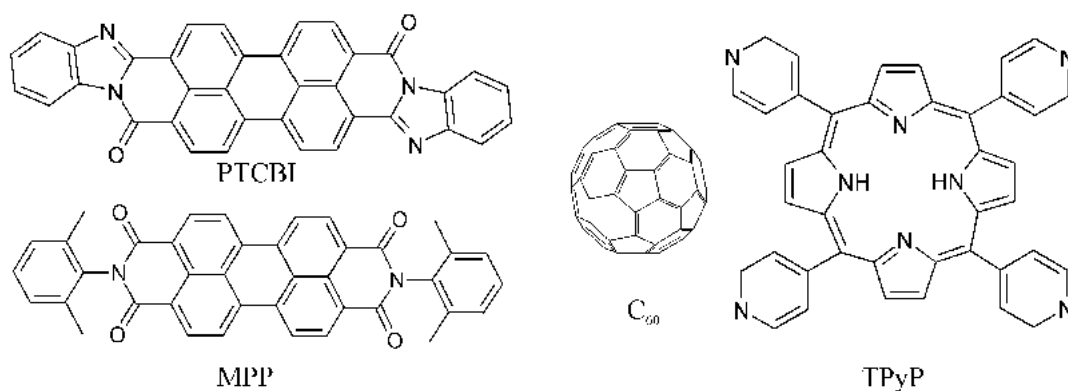


Figure 1.10-Structure moléculaire de quelques matériaux organiques de type n utilisés dans les cellules bicouches.

Vous retrouverez dans le tableau suivant les plus importantes structures de cellules photo-voltaïques réalisées à base des phtalocyanines :

Type de structure	Matériaux utilisés	Rendement η
Schottky	Al/MgPc/Ag (A.K.GHOSH ET AL)	$10^{-2}\%$
Bicouche	Au/ZnPc/TPyP/Al (Y.HARIMA ET AL)	2%
	ITO/CuPc (30 nm)/PTCBI (50nm)/Ag (C.W.TANG ET AL)	0,95%
	ITO/MPP (20 nm)/ZnPc (220 nm)/Au (J.ROSTALSKI ET AL)	0,5%
Multicouche	ITO/PEDOT/CuPc/PTCBI/BcP/Al (PEUMANS ET FORREST)	2,4%
	ITO/PEDOT/MTDATA/ZnPc :C ₆₀ (1 :1)/ MPP/LiF/Al (GEBEYEHU ET AL)	1,04%
Réseau interpénétré	ITO/ZnPc :C ₆₀ /Al (B.BROUSSE ET AL)	0,35%

Tableau 1-Principales structures des cellules PV à base des phtalocyanines.

1.7.2 Cellules PV à base de polymères [8]

Les polymères sont des macromolécules qui résultent de la répétition régulière d'unités élémentaires (monomères) pour former de longues chaînes de plusieurs milliers de monomères. Ils sont élaborés par des techniques supposées peu coûteuses, par exemple de type voie humide : tournette, sérigraphie. Bien que la structure des films moléculaires obtenus soit faiblement organisée, ce qui affecte la mobilité des charges, les composants polymères connaissent un fort engouement en raison de la simplicité des techniques de fabrication employées.

Dans ce paragraphe, nous nous limitons aux composants photovoltaïques réalisés à partir de trois familles de polymères : le poly(p-phénylène vinylène) (PPV), le polythiophène (PT) et le polyfluorène (PF). Les structures chimiques de ces polymères sont présentées sur la figure 1.11.

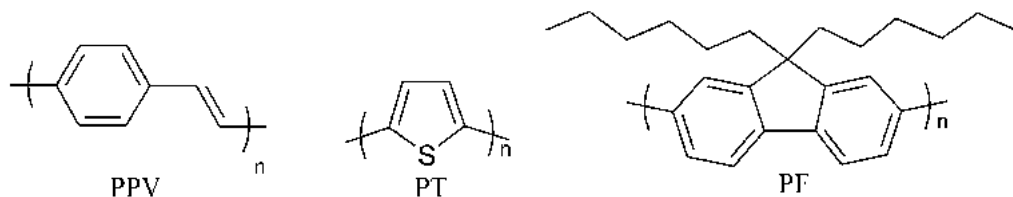


Figure 1.11-Structures chimiques de PPV, polythiophène (PT) et polyfluorène (PF).

Comme pour les phtalocyanines, vous retrouverez dans le tableau 2 quelques exemples de structures de cellules photovoltaïques réalisées à base de polymères.

Polymères	Type de structures	Matériaux utilisés	Rendement η
PPV	Bicouche	ITO/MEH-PPV/ C_{60} /Au (N.S.SARICIFTI ET AL)	0,04%
	Réseau interpénétré	MEH-PPV : C_{60} (G.YU ET AL)	2,9%
PT	Schottky	Al/P3MT/Au	4%
PF et PT	Réseau interpénétré	ITO/PEDOT :PSS/LBPF3 :PCBM/Al	1,7%

Tableau 2-Exemples de cellules PV réalisées à base de polymères.

1.7.3 Conclusions

L'énergie d'origine photovoltaïque est considérée comme stratégique dans une perspective de développement durable.

Si jusqu'à présent le silicium, mono-cristallin ou amorphe, reste le matériau le plus utilisé pour la fabrication des cellules photovoltaïques, les cellules solaires organiques présentent de nombreux avantages potentiels.

En effet, contrairement au silicium dont la production nécessite de très hautes températures, leur fabrication implique un faible coût financier et énergétique et un faible impact environnemental.

Si aujourd'hui les rendements obtenus avec les cellules organiques ($\sim 5\%$) sont loin de concurrencer les cellules solaires inorganiques, l'accélération des recherches et des innovations pourrait

rapidement rendre la filière organique viable. La course au rendement est lancée entre différentes équipes de chercheurs du monde entier.

Dans le but d'améliorer les performances des cellules organiques, de nombreux matériaux et différentes architectures ont été développés.

Dans le cadre de ce mémoire, nous nous sommes intéressés à la configuration de réseau interpénétré pour laquelle l'efficacité de séparation de charges est souvent meilleure que dans les structures monocouches et bicouche. Nous consacrerons aussi un chapitre complet pour décrire les cellules PV de type Graetzel.

Dans le chapitre suivant, nous développerons le processus PV dans le réseau interpénétré "polymère conjugué-fullerène".

Chapitre 2

CELLULES PV ORGANIQUES A BASE DE RÉSEAU INTERPÉNÉTRÉ POLYMÈRE CONJUGUÉ-FULLERÈNE

2.1 Introduction

Les polymères, appelés communément “matières plastiques”, sont des systèmes formés par des enchaînements de grand nombre de motifs monomères identiques ou différent [12]



Figure 2.1-Exemples d'objet à base de plastique.

Au cours de ces dernières années, ils ont envahi notre vie quotidienne et se sont imposés dans tous les domaines de nos activités. Pour cette raison, une recherche intense s'effectue à l'heure actuelle sur des plastiques capables, par exemple, de conduire l'électricité aussi bien que les métaux, ou d'émettre de la lumière de différentes couleurs.

2.2 Les polymères organiques conjugués

2.2.1 Définition et caractéristiques [9]

Les polymères organiques dit conjugués présentent une caractéristique fondamentale. Pour l'il-

lustrer, considérons le *trans*-polyacétylène :

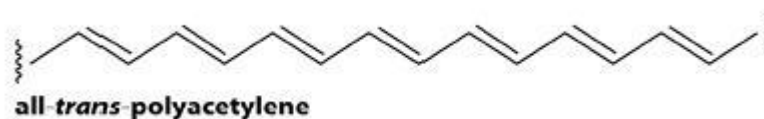


Figure 2.2-Conformation *trans*-polyacétylène.

Le *trans*-polyacétylène possède des liaisons chimiques covalentes de type σ entre les atomes de carbone de la chaîne et entre les atomes de carbone et les atomes d'hydrogène. Les électrons impliqués dans la formation de telles liaisons ont pour rôle essentiel d'assurer la stabilité du squelette de la chaîne.

Les polymères organiques conjugués se distinguent par la présence de liaisons chimiques de type π entre les atomes de carbone de la chaîne, qui vont engendrer la création d'un nuage d'électrons π ; ces derniers ont la faculté de se déplacer très aisément le long de la chaîne conjuguée, à l'inverse des électrons σ et des électrons des couches internes, et sont responsables des propriétés uniques des polymères organiques conjugués. Ce sont donc en toute logique ces électrons π qui retiendront notre attention par la suite.

Donc, un polymère conjugué est caractérisé par l'alternance de liaisons simples et doubles entre atomes de carbone le long de la chaîne.

2.2.2 Configuration électronique

Intéressons-nous maintenant à la structure électronique des polymères organiques conjugués en nous basant sur les effets et les mécanismes amenant à la formation des différentes liaisons au sein de la chaîne carbonée.

L'atome de carbone possède 4 électrons de valence, qui se répartissent entre l'orbitale atomique $2s$ et les trois orbitales atomiques $2p$ (figure 2.3) ^[10] .

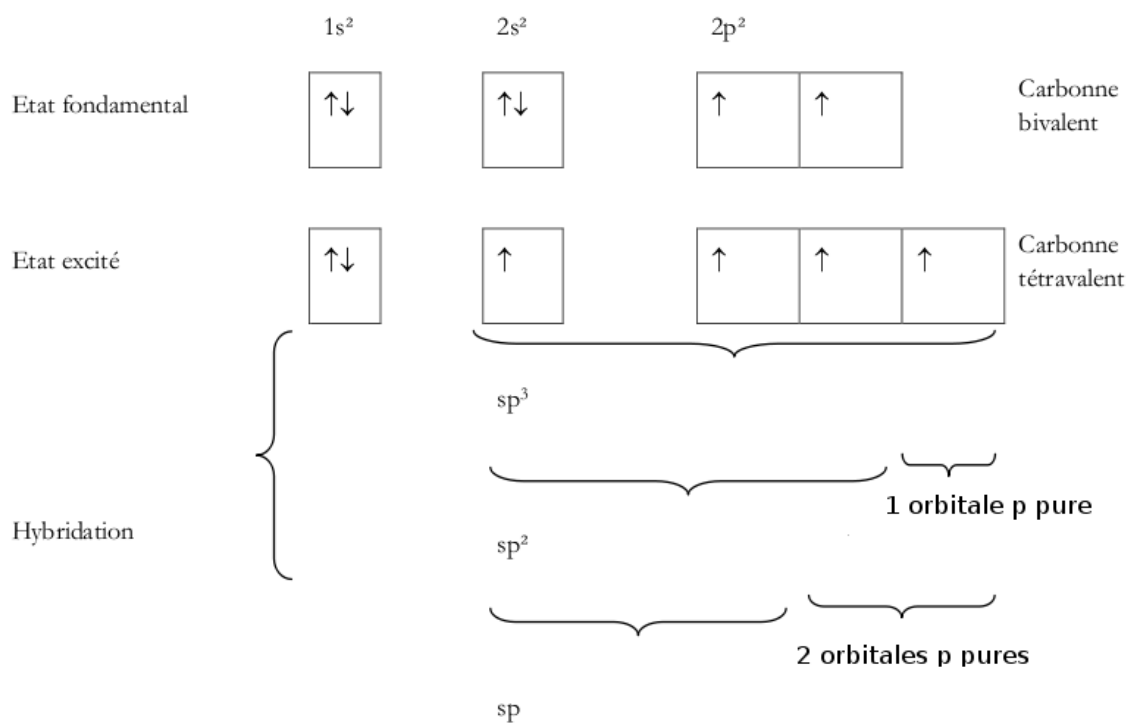


Figure 2.3-Configuration électronique de l'atome de carbone.

Une liaison simple σ entre deux atomes de carbone résulte du recouvrement d'une des orbitales sp^2 de chaque atome (figure 2.4) ^[11] .

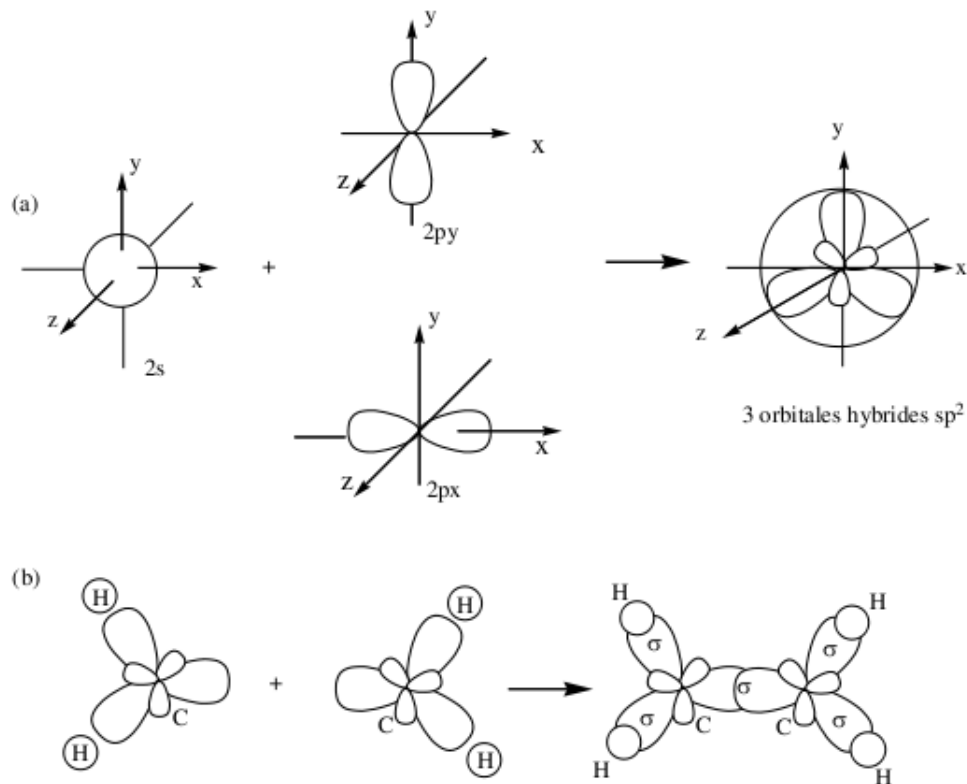
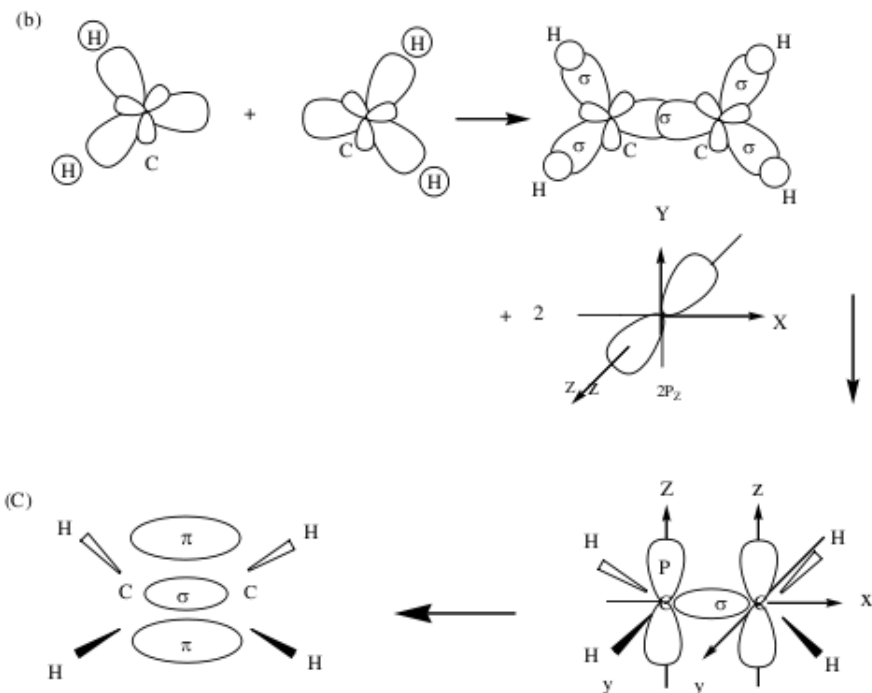


Figure 2.4-a) Formation des trois orbitales hybrides sp^2 , b) Formation de la liaison σ .

Quant aux orbitales p_z des deux carbones, qui pointent perpendiculairement aux autres orbitales hybrides sp , elle se chevauchent pour former une liaison π délocalisée le long de la chaîne, comme il est montré sur la figure 2.5 [10].


 Figure 2.5-c) Formation de la liaison π .

Les polymères peuvent être décrits par un modèle de bandes analogue à celui des semi-conducteurs classiques. En effet, les orbitales moléculaires, issues de l'association de deux orbitales atomiques, peuvent avoir deux niveaux d'énergie. La bande la plus élevée en énergie est appelée bande de valence, ou HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital). La première bande au delà de la bande interdite est appelée bande de conduction, ou LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). L'énergie nécessaire pour amener un électron du haut de la bande HOMO vers le bas de la bande LUMO est appelée gap du polymère (figure 2.6) ^[11] .

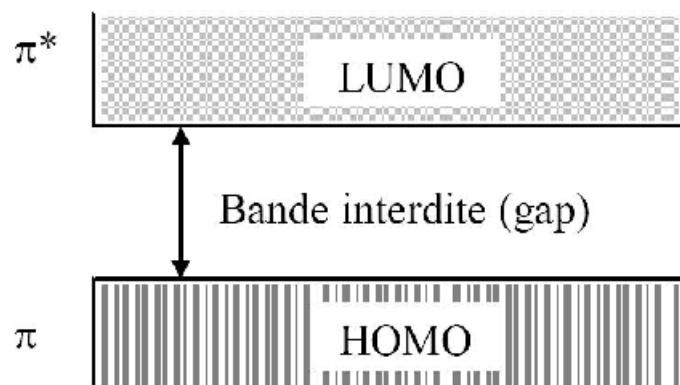


Figure 2.6-Structure de bandes des polymères conducteurs.

Le gap d'un polymère conducteur est typiquement compris entre 1,5 et 3eV. Ceci implique qu'un polymère conjugué absorbe (ou émet) de la lumière dans le domaine du visible ^[11].

2.2.3 Les polymères conducteurs d'électricité

L'ère des polymères organiques conjugués s'ouvrit en 1977 lorsque HEEGER, MACDIARMID et SHIRAKAWA découvrirent qu'en exposant le *trans*-polyacétylène à des agents oxydants, tels que l'iode I_2 , ou réducteurs (c'est-à-dire des agents capables d'extraire ou d'injecter des électrons π), la conductivité électronique du polymère pouvait être augmentée de plusieurs ordres de grandeur et atteindre un régime métallique. Les processus de ce "dopage chimique" résultant de l'introduction de charges positives ou négatives sur le polymère conjugué firent par la suite l'objet d'un très grand nombre d'études théoriques et expérimentales ^[9].

Cependant, il fut dans un premier temps primordial de remédier à la grande instabilité environnementale du *trans*-polyacétylène, qui réagit et se dégrade très rapidement, notamment en présence d'oxygène. C'est la raison pour laquelle de nouveaux polymères conjugués plus stables furent synthétisés; citons entre autres le polyparaphénylène (PPP), le polyvinyle de paraphénylène (PPV) et le polythiophène (PT) ^[9].

2.2.3.1 Rappels sur la conductivité ^[11]

La conductivité électrique est l'aptitude d'un matériau à laisser les charges électriques se déplacer librement, autrement dit à permettre le passage du courant électrique. Pour rappel, la loi empirique à la base de tout ce qui va suivre est la loi d'Ohm :

$$U = RI \tag{2.1}$$

où U est la tension, R la résistance et I l'intensité du courant.

La plupart des matériaux suivent cette loi pour des tensions relativement faibles. A des tensions élevées, les semi-conducteurs et les chaînes de polymères ont un comportement qui dérive par rapport à la loi d'Ohm. Dans les matériaux Ohmiques, la résistance est proportionnelle à la longueur de l'échantillon considéré et inversement proportionnelle à sa section utile.

$$R = \frac{\rho l}{S} \tag{2.2}$$

où ρ est la résistivité, l la longueur et S la section utile.

L'inverse de la résistivité est la conductivité, σ , qui se mesure en $\Omega^{-1}m^{-1}$ ou $S m^{-1}$. La conductivité dépend de la densité de porteurs de charge et de leur mobilité dans le matériau considéré. Dans les métaux, les porteurs de charge à considérer sont les électrons. Dans les semi-conducteurs, il faut également considérer les trous, porteurs de charge positive.

On considère généralement qu'un matériau est conducteur lorsque $\sigma > 10^5 S m^{-1}$, isolant lorsque $\sigma < 10^{-7} S m^{-1}$ et semi-conducteur lorsque sa conductivité est comprise entre ces deux valeurs.

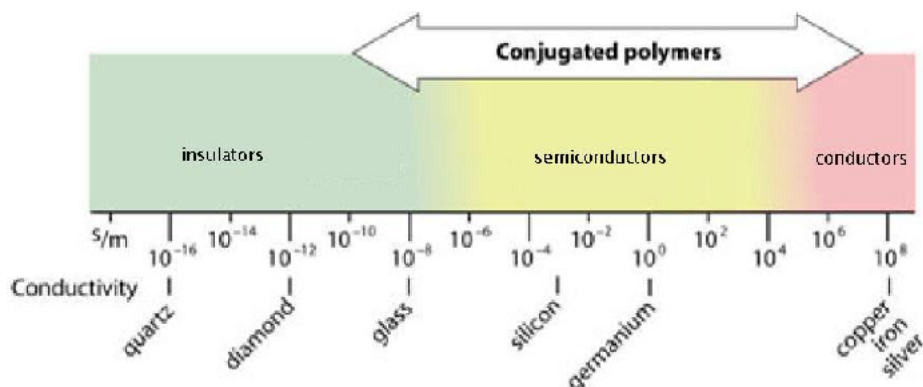


Figure 2.7-Ordre de grandeur de la conductivité de différents matériaux.

2.2.3.2 Dopage des polymères ^[11]

Au début des années 1970, SHIRAKAWA a réussi à former des films de polyacétylène de deux conformations différentes : *cis* et *trans*. Ces matériaux sont semi-conducteurs, avec des conductivités de l'ordre de $10^{-3}\Omega^{-1}m^{-1}$ pour la forme *trans* et $10^{-7}\Omega^{-1}m^{-1}$ pour la forme *cis*.

Pour expliquer le phénomène de dopage des polymères, on peut citer l'expérience de HEEGER et MAC DIARMID, qui ont exposé à du brome ou à du chlore pendant quelques minutes et à température ambiante, des films de polyacétylène. Après un certain moment, ces derniers ont vu leur conductivité augmenter de façon significative du fait de cette exposition. Ainsi, le polyacétylène est transformé en conducteur lorsqu'il est "dopé" avec des halogènes : il s'agit donc d'un dopage par oxydation, appelé aussi "dopage de type p". Il est également possible de doper le polyacétylène par réduction ("dopage de type n") en utilisant des métaux alcalins.

Pour clarifier encore plus, on peut avoir les deux exemples suivants :

- Dopage par oxydation : $[CH]_n + \frac{3x}{2}I_2 \rightarrow [CH]_n^{x+} + xI_3^-$
- Dopage par réduction : $[CH]_n + xNa \rightarrow [CH]_n^{x-} + xNa^+$

Les porteurs de charge mobiles ne sont pas les ions Na^+ ou I_3^- , mais bien les charges sur le polymère. Une fois dopé, le polyacétylène peut avoir une conductivité d'environ 10^7Sm^{-1} .

2.2.4 Photoexcitation dans les polymères

Lorsqu'un polymère organique conjugué interagit avec de la lumière visible, l'énergie de l'onde électromagnétique est parfois suffisante pour faire passer un électron π 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. Ces derniers peuvent migrer dans le film sur des sites énergétiques plus faibles ^[8].

La durée de vie des excitons 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 10nm [8].

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 un polaron. Il peut être positif ou négatif selon le signe de la charge introduite dans la chaîne polymérique [8].

Pour le diagramme énergétique, la formation d'un polaron est équivalente à la création de niveau d'énergie localisé à l'intérieur de la bande interdite comme illustré sur la figure 2.8.

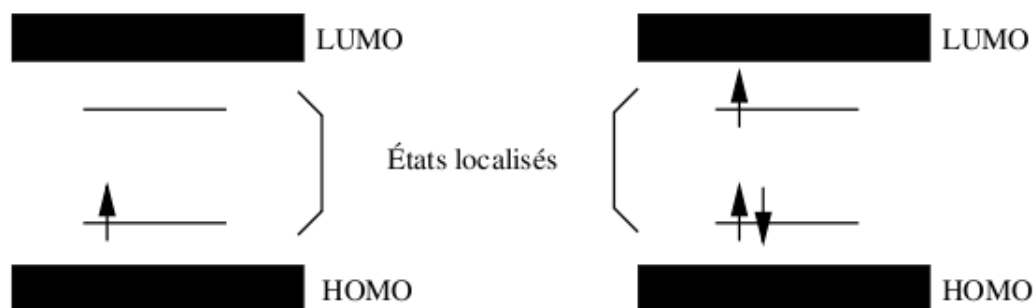


Figure 2.8-Diagramme énergétique d'un semi-conducteur organique

2.2.5 Transport de charges

Il y a essentiellement deux types de transport de charges : le transport en bandes, et le transport par saut (hopping).

Du fait que les polymères conjugués diffèrent des matériaux classiques par la nature des porteurs de charge qui ne sont pas des électrons ou des trous délocalisés dans les bandes de semi-conducteur, mais des défauts chargés auto-localisés (polarons et bipolarons dans les polymères constitués de cycles benzéniques ou solitons dans le polyacétylène), la conduction va procéder par sauts [8].

Dans le transport par saut, les porteurs de charge se déplacent par effet tunnel entre les états localisés dans le gap. Ce processus peut être limité par deux facteurs : la distance séparant les deux sites et l'écart énergétique entre les deux.

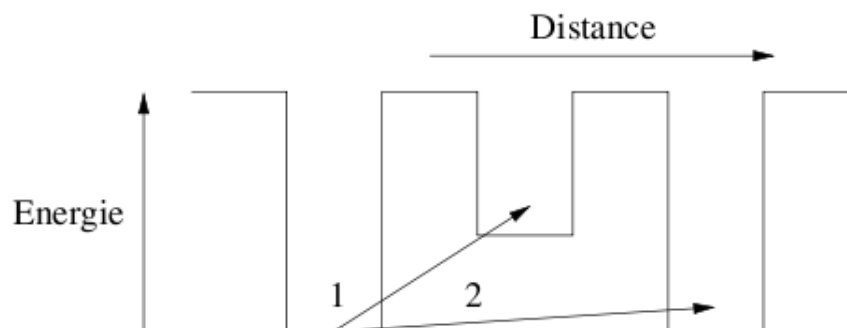


Figure 2.9- Représentation schématique du mécanisme de conduction par état localisés :

- 1) saut au plus proche voisin. 2) saut à distance.

On peut aussi distinguer deux types de transfert par saut dans les polymères conjugués comme le montre la figure suivante :

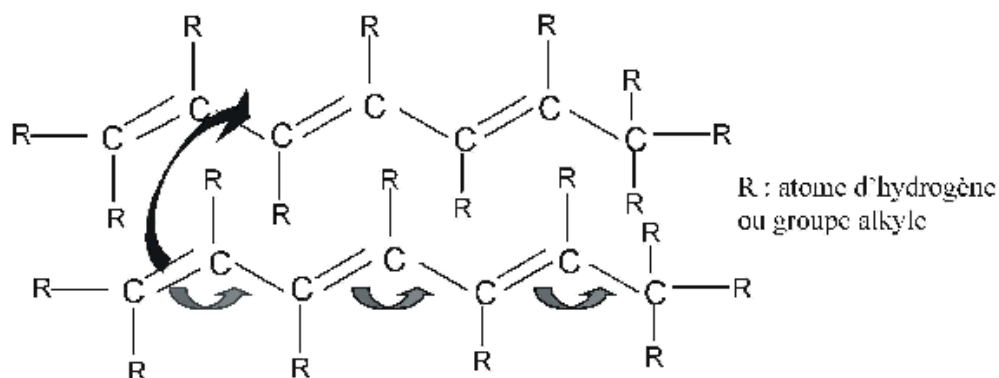


Figure 2.10-Transport intramoléculeire (flèche grise) et intermoléculeire (flèche noire).

2.2.6 Charge d'espace

Pour les matériaux avec une très faible concentration de porteurs libres de faibles mobilités, deux concepts relatifs au transport dans les isolants peuvent être appliqués : l'un est appelé SCLC (Space Charge Limited Current) et l'autre TCLC (Trap Charge Limited Current) [8] .

Une charge d'espace désigne le cas dans lequel la charge électrique excédentaire est considérée comme étant un continuum de charge répartie sur une région de l'espace (soit un volume ou une zone) plutôt qu'un point distinct [12] . Ce continuum est dû principalement à la mobilité réduite des charges dans le matériau qui ne peuvent pas s'évacuer rapidement sous l'effet de champ interne.

Pour illustrer cette définition, on peut s'appuyer sur une expérience très simple qui consiste à placer dans le vide un objet métallique et le porter à incandescence, l'énergie ainsi fournie est suffisante pour laisser les électrons "bouillir" loin de la surface des atomes et entourer l'objet en métal dans un nuage d'électrons libres. C'est ce qu'on appelle émission thermo-ionique. Le nuage qui en résulte est chargé négativement et produit un courant électrique qui traverse le vide.

Ainsi, dans le cas de l'étude des cellules PV, une charge d'espace induit un champ électrique qui augmente le temps de transit des charges entre les électrodes du composant. Ce processus est connu sous le nom de "Courant limité par la charge d'espace" (SCLC) [8] .

La densité de courant J limitée par la charge d'espace est donnée par l'équation de CHILD :

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \frac{\mu \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0}{L^3} \cdot V^2 \quad (2.3)$$

$$J_{SCLC(p)} = \frac{9}{8} \frac{\mu \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0}{L^3} \cdot \theta \cdot V^2 \quad (2.4)$$

où l'indice "p" désigne le cas de présence de niveaux pièges discrets profonds dans le matériau, V est la tension appliquée à la structure, μ la mobilité des porteurs, L l'épaisseur de la couche, ϵ et ϵ_0 sont, respectivement, la constante diélectrique relative du matériau et la permittivité du vide, et θ est donné par l'équation suivante :

$$\theta = \frac{n}{n + n_t} \quad (2.5)$$

n est la densité de porteurs libres générés dans le volume de l'échantillon, n_t étant la densité de charge piégées.

La loi du courant limité par les pièges (TCLC) qui dépend de la densité de ces derniers et de leur distribution à l'intérieur du gap est établie pour une distribution exponentielle de pièges. Elle est de la forme :

$$J_{TCLC} \propto \frac{V^{m+1}}{L^{2m+1}} \quad (2.6)$$

m étant la caractéristique de la profondeur moyenne E_t des niveaux pièges ($E_t = kmT$, où k est la constante de Boltzmann et T la température absolue).

2.3 Le fullerène C_{60}

Du fait de sa forte affinité électronique, le C_{60} s'est imposé dans les cellules solaires organiques comme molécule acceptrice de type n. De plus, sa structure sphérique lui confère une conductivité isotrope.

2.3.1 Découverte des fullerènes

La découverte de nouvelles formes cristallines du carbone est le résultat d'un travail qui avait pour but une meilleure compréhension de la nature des amas carbonés interstellaires. Ces petites particules de carbone étaient supposées comme pouvant être reproduites en laboratoires par vaporisation de graphite sous une atmosphère d'hélium. A partir des premières études, notamment en spectrométrie de masse, une image a commencé à émerger : toute une famille de molécules cages, les fullerènes étaient synthétisés dans ces vapeurs. La forme la plus abondante contient 60 atomes de carbone : le C_{60} (figure 2.11). Les premiers à avoir réussi cette synthèse sont HARRY KROTO , professeur d'astrophysique de l'université de Sussex (UK) et les professeurs RICHARD SMALLEY et ROBERT CURL de la Rice University (USA) [13] .

Un modèle hypothétique de la molécule de C_{60} a été publié pour la première fois en 1985. Chaque carbone est à un sommet d'un icosaèdre tronqué qui contient 12 faces pentagonales et 20 faces hexagonales. Chaque pentagone est entouré de 5 hexagones [14] .

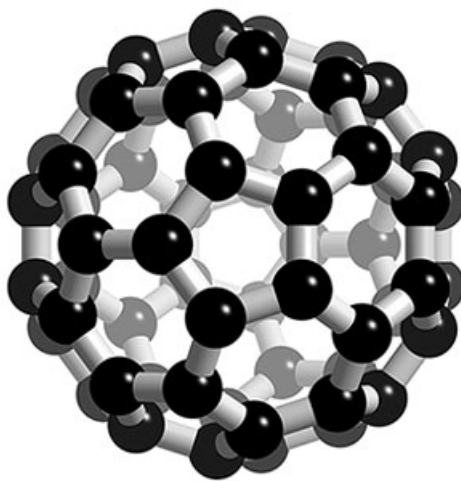


Figure 2.11-Fullerène C_{60} .

2.3.2 Synthèse du C_{60} [15]

La méthode la plus simple de synthèse de fullerène consiste à produire un arc électrique entre deux électrodes de graphite dans une enceinte remplie d'hélium. La suie récoltée sur les parois contient quelques pour-cent de molécules C_n (C_{60} , C_{70} , C_{84} , ...). Ces molécules sont solubles dans des solvants organiques comme le benzène ou le toluène et leur séparation s'effectue par chromatographie en phase liquide (la couleur du C_{60} est magenta alors que la solution de C_{70} est orangée).

2.4 Composite polymère conjugué-fullerène

Afin d'améliorer les rendements des systèmes à hétérojonction (et spécialement les structures bicouches), les chercheurs ont défini une nouvelle architecture qui a l'avantage de multiplier les interfaces entre le donneur et l'accepteur permettant ainsi une dissociation des excitons dans l'ensemble du volume de la couche. Cette nouvelle architecture est basée sur le mélange intime des molécules donneuses D et acceptrices A et elle est connue sous le nom de "structure interpénétrée" ou "réseau interpénétré" (figure 2.12).

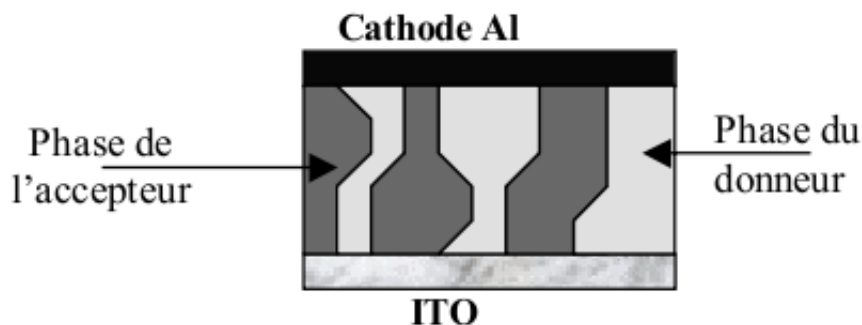


Figure 2.12-Schématization d'une structure à hétérojonction dans le volume.

Dans les polymères conjugués, la stabilisation de la paire électron (e) - trou (h) photogénérée peut être obtenue en mélangeant le polymère (surtout de type p) avec une couche acceptrice ayant une affinité électronique supérieure à celle du polymère mais inférieure au potentiel d'ionisation de ce dernier : majoritairement, ce sont les dérivés du C_{60} qui jouent le rôle de couche acceptrice. Le donneur et l'accepteur sont soit en liaison covalente (intramoléculaire : chaîne polymère entée C_{60} , polymère "double câble"), soit proches spatialement mais non liés (intermoléculaires : film composite polymère- C_{60}) [16].

Le mécanisme de génération du photocourant dans les cellules photovoltaïques à base de réseau interpénétré de polymère et fullerène peut être décrit en plusieurs étapes (figure 2.13) [8].

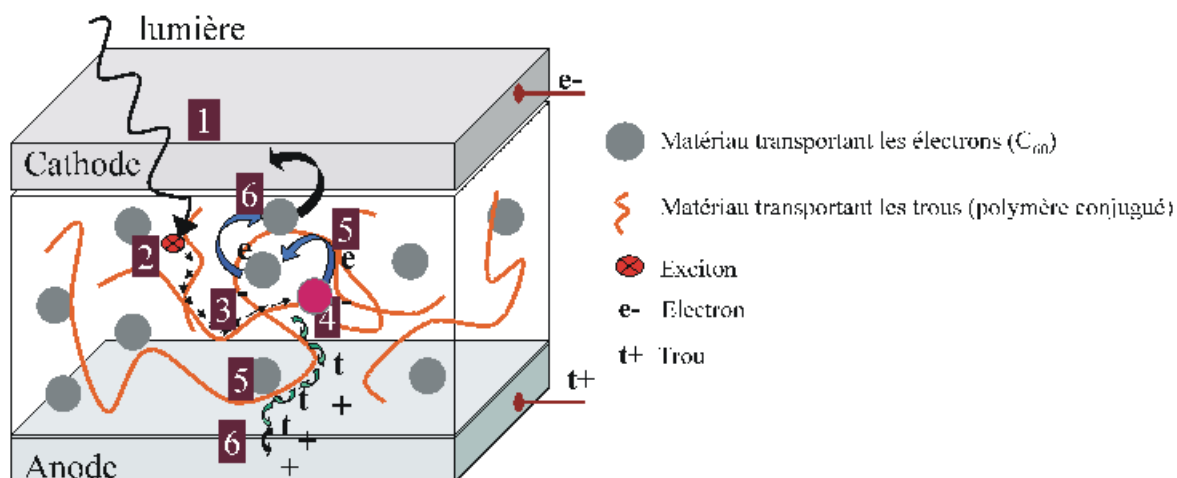


Figure 2.13-Schématization du fonctionnement des composites polymères conjugué - fullerène.

1. Absorption de photons de la part du donneur (D) et de l'accepteur (A).
2. Création d'excitons (transition d'électrons entre les bandes π et π^*).
3. Déplacement de l'exciton le long de la chaîne polymérique.
4. Dissociation de l'exciton à l'interface Donneur-Accepteur.
5. Transport de charges libres (électrons par A et polaron positif par D).
6. Collection des charges (électron sur la cathode et trou sur l'anode).

Le transfert de charge entre les deux espèces est représenté sur la figure suivante :

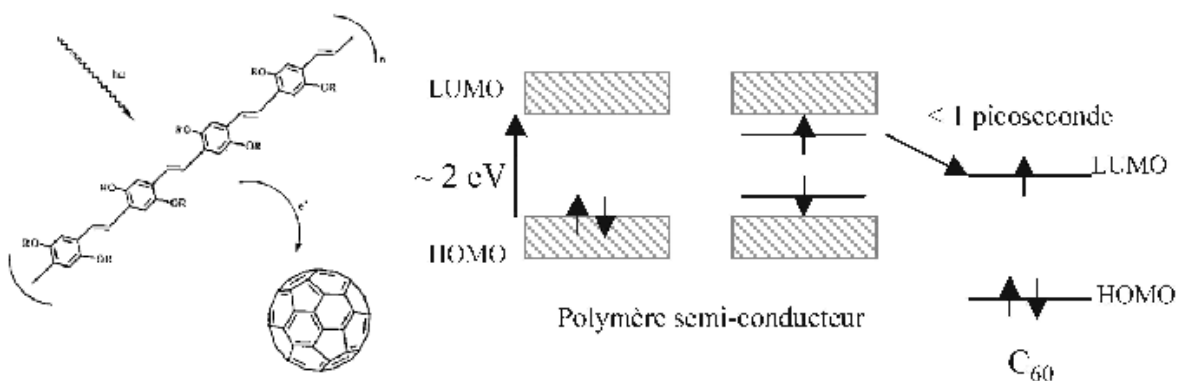


Figure 2.14-Schéma (à gauche) et diagramme d'énergie (à droite) illustrant le transfert d'électron photo-induit entre le polymère et le fullerène.

Le processus de transfert électronique photoinduit d'un polymère conducteur vers le fullerène est ultrarapide. Les électrons photoexcités se transfèrent au C_{60} en des temps inférieurs à la picoseconde après excitation (20fs avec le PPV) soit environ 1000 fois plus rapide que le délai concurrentiel radiatif ou non radiatif des photoexcitations [16].

Le transfert d'électrons s'effectue selon la chaîne de réactions suivantes :

1. $D + A + h\nu \rightarrow {}^{1,3}D^* + A$ excitation du donneur $\pi - \pi^*$.
2. ${}^{1,3}D^* + A \rightarrow {}^{1,3}(D - A)^*$ excitation délocalisée sur le couple D-A.
3. ${}^{1,3}(D - A)^* \rightarrow {}^{1,3}(D^{\delta+} + A^{\delta-})^*$ initialisation du transfert de charges.
4. ${}^{1,3}(D^{\delta+} + A^{\delta-})^* \rightarrow {}^{1,3}(D^{+\bullet} + A^{-\bullet})^*$ formation d'une paire de radicaux.
5. ${}^{1,3}(D^{+\bullet} + A^{-\bullet})^* \rightarrow D^{+\bullet} + A^{-\bullet}$ séparation de charges.

D et A sont respectivement le donneur et l'accepteur, les indices 1 et 3 indiquent les états excités singulet ou triplet, et δ est le taux de transfert.

Nous rappelons que pour une séparation efficace des charges, il faut que [16] :

$$I_D^* - A_A - U_C < 0 \quad (2.7)$$

avec I_D^* le potentiel d'ionisation de l'état excité du donneur, A_A l'affinité électronique de l'accepteur, et U_C l'énergie coulombienne des radicaux séparés.

2.5 Interface Métal/Semi-conducteur

Afin de récolter les charges fraîchement séparées dans le composite, des contacts métalliques (électrodes avant et arrière) sont nécessaires. Nous allons voir ci-dessous les différents types de contacts possibles entre un métal et un semi-conducteur.

Pour rappel, ψ_m est appelé travail de sortie du métal et il représente l'énergie nécessaire pour arracher un électron à ce dernier sous vide. Il est lié au niveau de Fermi du métal $E_{f,m}$ par :

$$\psi_m = E_{vide} - E_{f,m} \quad (2.8)$$

Le travail de sortie du semi-conducteur, ψ_{sc} , est l'énergie nécessaire pour lui arracher un électron. Il est donné par la relation suivante :

$$\psi_{sc} = E_{vide} - E_{f,sc} \quad (2.9)$$

où $E_{f,sc}$ représente le niveau de Fermi du semi-conducteur.

2.5.1 Contact ohmique

Par définition, le contact Métal/Semi-conducteur (ou isolant) est dit ohmique si sa résistance (son impédance) est négligeable devant celle du volume du semi-conducteur lui même [17].

Dans le cas, par exemple, d'un semi-conducteur de type p, on peut avoir un contact ohmique si et seulement si $\psi_{sc} < \psi_m$ (figure 2.15).

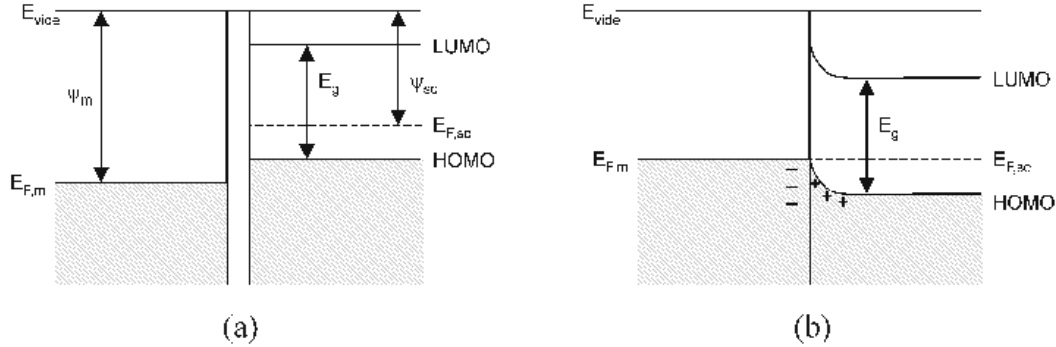


Figure 2.15-Schéma énergétique d'un contact ohmique. (a) avant contact. (b) après contact.

Après contact, les électrons de la bande de valence du semi-conducteur diffusent dans le métal jusqu'à l'alignement des niveaux de Fermi. Il se forme alors une zone enrichie (zone d'accumulation) en porteurs majoritaires (trous) dans le semi-conducteur proche de l'interface [8]. Il n'existe pas de barrière de potentiel entre le semi-conducteur et le métal, et le courant passe dans les deux sens indifféremment [17].

Il est à noter que pour un semi-conducteur de type n, il apparaît un contact ohmique lorsque $\psi_{sc} > \psi_m$.

2.5.2 Contact rectifiant

Pour un semi-conducteur de type p, un contact rectifiant peut être formé entre lui et le métal si et seulement si $\psi_{sc} > \psi_m$.

Lorsque les deux matériaux se trouvent en contact, les électrons du métal diffusent dans la bande de valence du semi-conducteur. On observe une migration des porteurs jusqu'à égalisation des niveaux de Fermi, et à l'équilibre, les contributions au courant de chaque côté de la jonction doivent être égales [17] (figure 2.16).

Dans le semi-conducteur, une zone appauvrie en trous se crée, et il apparaît ainsi une zone de charge d'espace (ZCE) négative due aux accepteurs ionisés [17].

A l'équilibre, on aura :

$$\Delta E_{ms} = E_g + A_{Esc} - \psi_m \quad (2.10)$$

$$e.V_d = \psi_{sc} - \psi_m \quad (2.11)$$

ΔE_{ms} est la barrière de potentiel qui s'oppose au trou du métal, $e.V_d$ est le potentiel de diffusion des trous du semi-conducteur. E_g et $A_{E_{sc}}$ sont, respectivement, l'énergie du gap et l'affinité électronique du semi-conducteur.

Pour un semi-conducteur de type n, le contact est rectifiant lorsque $\psi_{sc} < \psi_m$.

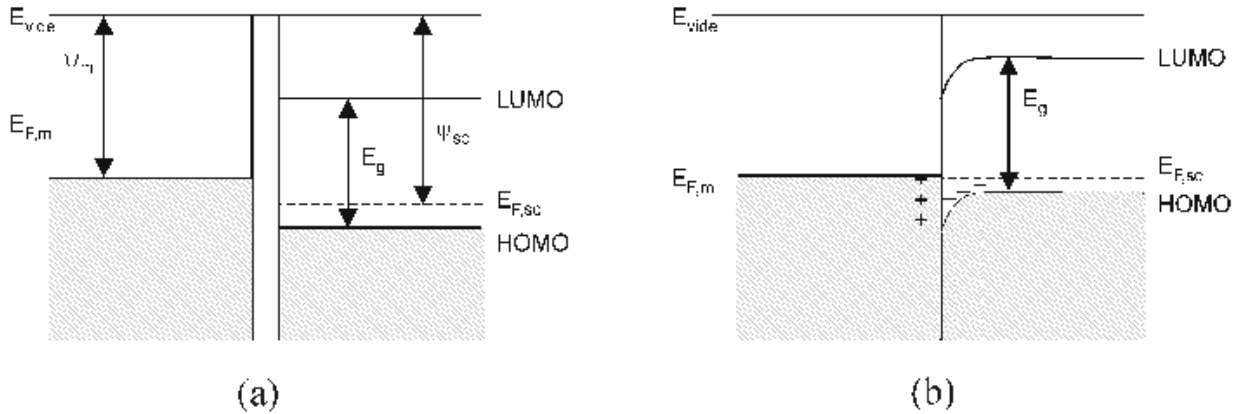


Figure 2.16-Schéma énergétique d'un contact rectifiant. (a) avant contact. (b) après contact.

Il est souhaitable, dans le cas d'une cellule photovoltaïque, à base de réseaux interpénétrés, ainsi que pour les bicouches et les multicouches, d'avoir des contacts ohmiques aux interfaces avec les électrodes suivant les porteurs de charges majoritaires [8].

A titre d'exemple, dans le cas du système ITO/MDMO-PPV : C_{60} /Al, on recherche du côté de l'interface avec l'anode ITO/MDMO-PPV un contact ohmique selon les trous et du côté de la cathode C_{60} /Al suivant les électrons [8].

2.6 Recombinaisons et pièges [8]

Plusieurs processus entrent en compétition avec la formation de porteurs de charges et contribuent ainsi à la diminution du photocourant. Certains processus peuvent se produire juste après la photoexcitation tels que la photoluminescence ou la recombinaison bimoléculaire (un électron d'un exciton se recombine avec un trou appartenant à un autre exciton) alors que d'autres peuvent se produire pendant le transfert de charges (pièges et SCLC).

- **Piégeage** : l'origine des pièges dans les polymères peut être attribuée aux impuretés, aux défauts sur la chaîne polymère ou à la présence d'oxygène. Dans le PPV, la réaction de l'oxygène avec le groupe vinylène conduit à la formation d'un groupe carbonyle. Ce groupe possède une

affinité électronique élevée qui le rend favorable à accepter un électron d'un exciton et par conséquent entraîne une dissociation inefficace de l'exciton.

- **Photoluminescence** : l'extinction de la photoluminescence est associée à la dissociation de l'exciton. Par conséquent, l'intensité de la photoluminescence dans les cellules PV à base de réseaux interpénétrés permet d'évaluer l'efficacité de la séparation de charges et la qualité de l'interface donneur-accepteur.

2.7 Avantages et inconvénients des cellules [8,10,16,18,19]

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons aux principaux avantages et inconvénients des cellules photovoltaïques organiques en général et en particulier de celles à base de réseau interpénétré .

2.7.1 Avantages

- **Légèreté et flexibilité** : les semi-conducteurs organiques sont très légers, ce qui peut être pratique pour des installations de grandes envergures. En plus, ils sont moins fragiles que les semi-conducteurs inorganiques, qui doivent être déposés sur des substrats plans et rigides.
 - **Dissociation excitonique plus efficace** : dans les réseaux interpénétrés, tout le volume organique déposé est susceptible de collaborer à la conversion photovoltaïque du fait que tout exciton généré se trouve proche d'une zone de séparation, et ceci quelque soit la direction prise durant sa diffusion.
 - **Facilité de fabrication** : les cellules PV organiques peuvent être produites avec relativement peu de moyens en laboratoire, ce qui fait que leur processus de fabrication est facile et économique.
 - **Auto-assemblage** : en effet, le génie chimique peut mettre au point des molécules qui s'auto-assemblent. La preuve de cela est qu'en 2001, SHMIDT - MENDE réalisèrent une cellule solaire auto-assemblée à base de cristaux liquides de hexabenzocoronène et pérylène.
 - **Essor de l'électricité organique** : les avancées scientifiques et technologiques réalisées dans ce domaine peuvent présenter un avantage majeur pour la filière du photovoltaïque organique qui se base essentiellement sur les études et les recherches autour des matières organiques semi-conductrices.
 - **Solubilité** : étant donné que les matériaux organiques sont solubles, on peut donc les obtenir sous forme liquide (encres, peintures) et donc les imprimer sur des matériaux divers.
 - **Transparence** : il est possible de créer des cellules transparentes, qui ouvrent de nombreuses possibilités :
1. Utilisation bifaciale : l'énergie solaire peut être captée par les deux faces, donc il est possible d'utiliser ces cellules dans un environnement de faible luminosité.
 2. Insertion dans des éléments architecturaux : ces cellules pourront être insérées dans des menuiseries (fenêtres, porte,...) ou sur des éléments (toitures, parois,...).

3. Utilisation multicouche : plusieurs couches transparentes peuvent être superposées, ce qui augmentera l'efficacité des cellules.

2.7.2 Inconvénients

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

2.8 Stratégies d'amélioration des performances ^[8,20]

De nombreuses stratégies et techniques ont été entreprises par les chercheurs du monde entier afin d'améliorer les performances des cellules photovoltaïques organiques. Nous détaillons dans cette section quelques unes en nous basant sur les plus prometteuses.

2.8.1 Amélioration de la mobilité

Le transport de charges au sein des cellules PV organiques est caractérisé par la valeur de la mobilité μ définie par le rapport entre la vitesse moyenne des charges et le champ électrique appliqué.

Dans les matériaux organiques, cette mobilité est affectée 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 interchaîne) 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 nanostructuration de la couche active. Cette morphologie consiste à (figure 2.17) :

- Avoir des domaines orientés perpendiculairement à l'électrode.
- Mettre en contact le donneur et l'accepteur avec exclusivement l'anode et la cathode.

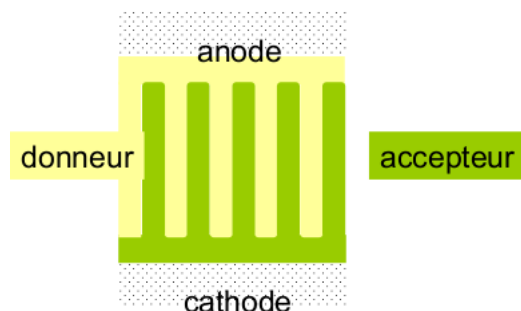


Figure 2.17-Schématisme de la morphologie idéale.

Les objectifs de cette nanostructuration étaient d'améliorer la dissociation des excitons et d'avoir en plus des chemins de conduction continus permettant ainsi un meilleur transport de charges.

2.8.2 Réduction de l'énergie du gap

Nous l'avons vu précédemment, l'énergie de la bande interdite des polymères semi-conducteurs (en général $\geq 2eV$) limite l'absorption du rayonnement solaire à seulement 30%, ce qui limite significativement le photocourant généré dans la couche active de la cellule. Pour y remédier, les chercheurs ont utilisé une caractéristique formidable des matériaux organiques (qu'on ne trouve pas dans les matériaux inorganiques) qui n'est d'autre que la flexibilité de leur gap. 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.

2.8.3 Élaboration de couche auto-assemblée

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.

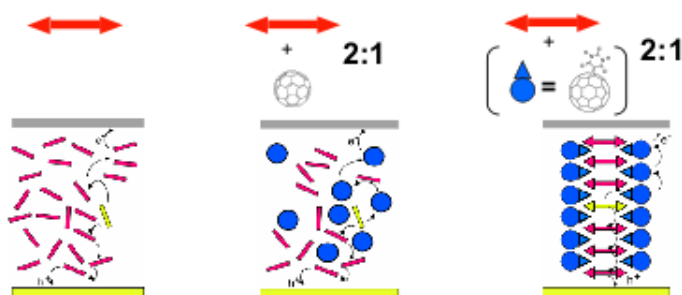


Figure 2.18-Auto-assemblage de molécules.

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

2.8.4 Augmentation du coefficient d'absorption α

Afin d'augmenter le coefficient d'absorption α de la couche active, on peut utiliser deux matériaux d'absorption complémentaires (figure 2.19). Ce principe est connu sous le nom de cellule tandem.

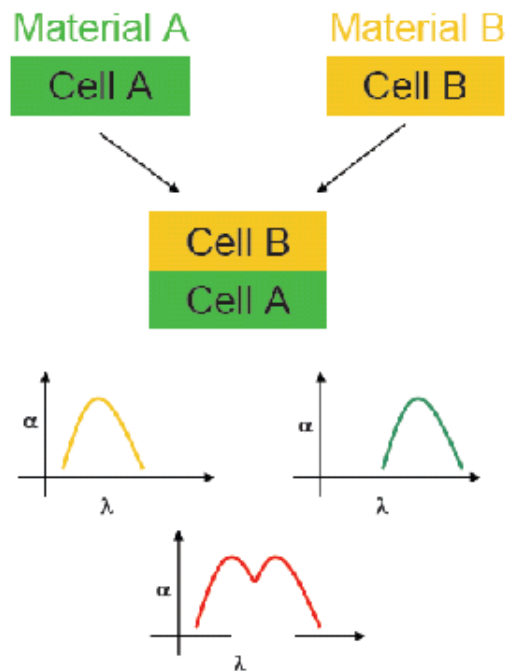


Figure 2.19-Schématisme d'utilisation de 2 matériaux d'absorption complémentaire.

2.8.5 Utilisation de cellules en série/en parallèle

Si on utilise une association de cellules PV organiques en série (figure 2.20), on augmente la tension de circuit ouvert $V_{co'}$ résultante de cette association d'après la relation suivante :

$$V_{co'} = \Sigma V_{co} \quad (2.12)$$

avec V_{co} la tension de circuit ouvert d'une seule cellule.

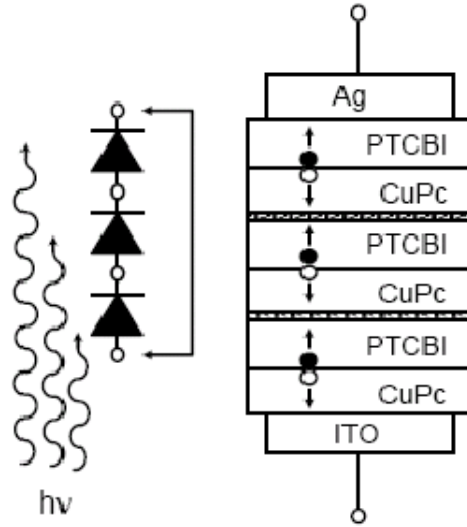


Figure 2.20-Association de cellules en série.

Mais le problème qui se pose dans ce cas, est que l'intensité de courant de court circuit $I_{cc'}$ résultante est faible devant le I_{cc} initial (d'une seule cellule). Afin d'y remédier, on peut associer les cellules en parallèle (figure 2.21)

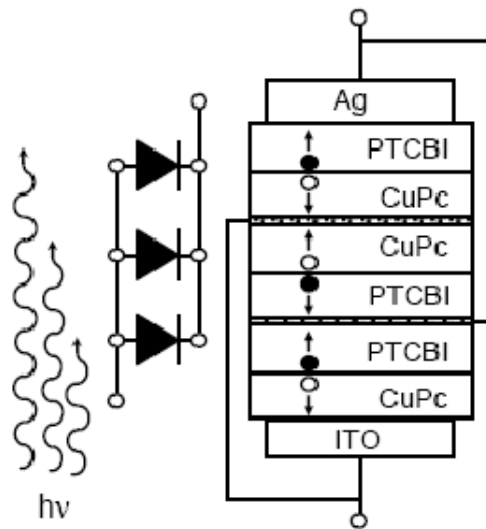


Figure 2.21-Association de cellules en parallèle.

Dans ce cas, on aura :

$$I_{cc'} = \Sigma I_{cc} \quad (2.13)$$

$$V_{co/} = V_{co} \quad (2.14)$$

2.8.6 Encapsulation

La durée de vie nécessaire qui traduit le temps au bout duquel la cellule atteint 50% de ses performances initiales est de 10000 heures. Or, les matériaux actuellement utilisés (polymères et/ou électrodes) se dégradent avec l'oxygène O_2 et l'eau H_2O , ce qui amène à une dégradation à l'air libre en quelques heures. La solution idéale est de procéder à une encapsulation des cellules réalisées.

2.9 Conclusion

Dans le réseau interpénétré polymère conjugué-fullerène (Donneur-Accepteur), la photogénération des charges est principalement assurée par le polymère. La clé de la conductivité de ce dernier réside dans la succession de liaisons simples et doubles le long de son squelette. Toutefois, il est nécessaire d'introduire des porteurs de charge sous forme d'électrons ou de trous au sein du matériau par un processus de dopage (réaction d'oxydation ou de réduction chimique) afin d'augmenter et d'assurer une bonne conductivité.

La photoexcitation du polymère organique conjugué se fait quand ce dernier interagit avec de la lumière. Ce processus conduit à la création d'un exciton qui migre sur la chaîne polymérique.

Quand les excitons arrivent à l'interface D-A, leurs dissociations permet d'avoir des porteurs de charges libres qui migrent vers leurs électrodes respectives.

Le contact entre le semi-conducteur (polymère ou fullerène) et l'électrode peut être de nature ohmique ou rectifiant. Pour avoir une bonne collection de charges, il est souhaitable d'avoir des contacts ohmiques.

Les cellules photovoltaïques organiques en général offrent de nombreux avantages pratiques. Mais en face, il reste toujours des difficultés à surmonter. Afin d'améliorer les performances de ces cellules, de nombreuses stratégies ont été entreprises par des équipes de chercheurs dans le monde entier, tels que l'amélioration de la mobilité des porteurs de charges, la réduction de l'énergie du gap des polymères, la mise en place d'une morphologie idéale via les techniques de nanostructuration...etc.

Chapitre 3

LES CELLULES DSSC OU GRAETZEL

3.1 Introduction ^[21]

Historiquement, la sensibilisation par colorant date du 19^{ème} 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, où 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, dans le laboratoire de photonique et interfaces de l'EPFL en Suisse. Par la recombinaison réussie d'électrodes nanostructurées et de l'injection efficace de charges par un colorant, le professeur GRAETZEL et ses collègues ont élaboré une cellule solaire avec un rendement de conversion d'énergie supérieure à 7% en 1991 et 10% en 1993. Cette cellule solaire est appelée Dye-Sensitized Solar Cell (cellule solaire sensibilisée par un colorant) ou cellule Graetzel (en référence à son inventeur le professeur MICHEL GRAETZEL).

Dans ce chapitre, la technologie des DSSC est 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 DSSC en étudiant les étapes clés de la conversion photovoltaïque.

3.2 Principe de fonctionnement d'une cellule Graetzel ^[22,23]

Le schéma de fonctionnement d'une DSSC typique est illustré sur la figure 3.1, montrant une couche de TiO_2 (dioxyde de Titane) sur un verre ITO conducteur. Le colorant est greffé à la surface de ce film semi-conducteur en contact avec un électrolyte.

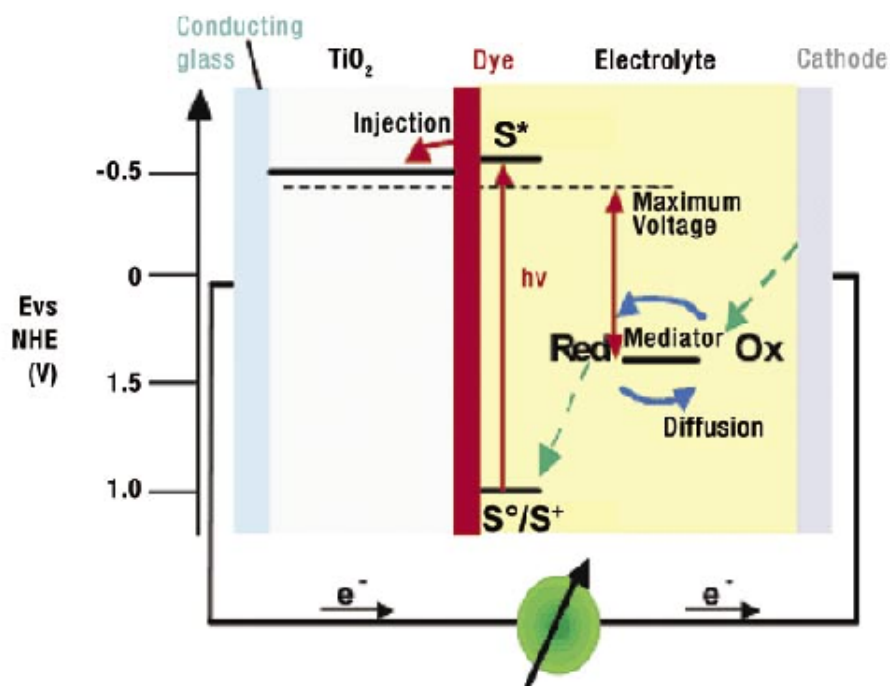


Figure 3.1-Schéma de fonctionnement d'une cellule Graetzel.

Le TiO_2 est sous forme d'une couche monomoléculaire et est composé par des particules dont la taille n'est que de quelques dizaines de nanomètres (figure 3.2) créant ainsi une structure mésoscopique qui capte efficacement la lumière.

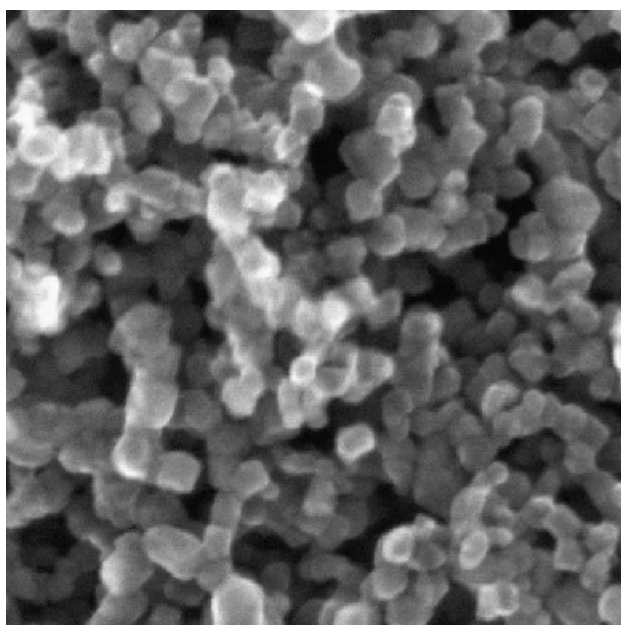


Figure 3.2-Image d'une couche mésoscopique du dioxyde de titane déposée sur un verre ITO.

L'absorption d'irradiations solaires conduit à l'excitation du colorant S (il passe à un état électroniquement excité S^*) qui est suivie par l'injection des électrons résultant dans la bande de conduction du semi-conducteur, d'où ils atteignent l'anode de la cellule (généralement en verre ou en plastique conducteur).

La régénération des électrons du colorant se produit grâce à un don de l'électrolyte redox, qui est en contact avec la teinture. Cela se produit par un solvant organique contenant un couple iode/triiodure : le triiodure est réduit à son tour à la contre électrode et le cycle est fermé par une réduction du colorant oxydé par l'iode dans l'électrolyte. La tension maximale débitée correspond à la différence entre le potentiel d'oxydoréduction du médiateur oxydé et le niveau de Fermi du semi-conducteur.

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

Anode : $S + h\nu \rightarrow S^*$ Absorption.

$S^* \rightarrow S^+ + e^- (TiO_2)$ Injection d'électrons.

$2S^+ + 3I^- \rightarrow 2S + I_3^-$ Régénération.

Cathode : $I_3^- + 2e^- (Pt) \rightarrow 3I^-$

Cellule : $e^- (Pt) + h\nu \rightarrow e^- (TiO_2)$

3.3 Etude théorique des DSSC [21]

Dans cette section on va, théoriquement, voir les étapes clés qui amènent à la génération du photocourant au sein des cellules Graetzel.

3.3.1 Absorption de la lumière

Comme mentionné plutôt, dans les DSSC, l'absorption des photons incidents se fait en posant sur la surface interne de l'électrode poreuse avec le TiO_2 une couche spéciale de colorant. La figure 3.3 représente les structures moléculaires de trois photosensibilisateurs efficaces pour les cellules Graetzel.

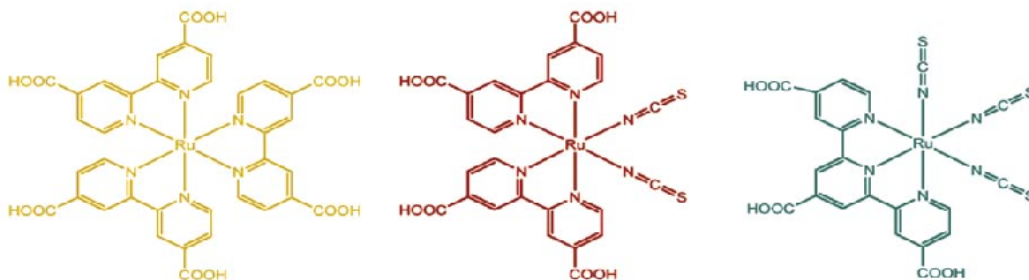


Figure 3.3-Structure de quelques sensibilisant (de gauche à droite) : ruthénium RuL_3 , $RuL_2(NCS)_2$ (colorant N3), $RuL(NCS)_3$ (la teinture noire).

L'adsorption du photosensibilisateur à la surface du semi-conducteur se fait généralement via des groupes d'ancrage spéciaux attachés à la molécule de colorant. Dans le colorant N3, par exemple, ce sont les quatre groupes carboxyliques (COOH) à la fin des anneaux pyridyles : le COOH forme une liaison avec la surface treillis du TiO_2 en lui donnant un proton (figure 3.4).

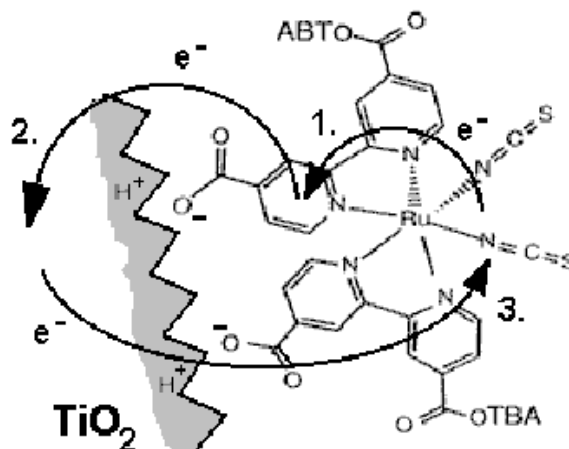


Figure 3.4-Transfert de charge entre la teinture et le réseau TiO_2 : 1. MLCT excitation, 2. injection électronique 3. recombinaison des charges.

L'excitation des complexes Ru par absorption de photons est de type "transfert de charge de métal à ligand" (MLCT pour "Métal to Ligand Charge Transfer" en anglais) (figure 3.4). Cela veut dire que l'orbital moléculaire occupant la plus haute (HOMO) du colorant est localisée à côté de l'atome métallique, Ru dans ce cas, alors que l'orbital moléculaire occupant la plus basse (LUMO) 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 HOMO au niveau LUMO. En outre, le niveau LUMO 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 LUMO de la teinture et la bande de conduction du TiO_2 . 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 .

3.3.2 Séparation de charges

La séparation de charge dans les cellules Graetzel est basée sur un processus de transfert d'électrons de la molécule de colorant au TiO_2 et un processus de transport des trous de la teinture ainsi oxydée 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'énergie entre l'état excité de la

teinture et la bande de conduction du T_iO_2 .

Bien que la séparation de charge dans les jonctions pn se fait grâce à un champ électrique naissant de la charge d'espace dans la zone de jonction, la situation dans une DSSC est très différente. La taille individuelle des particules dans l'électrode nanostructurée, typiquement de quelque 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 collective s'il se comporte comme un ensemble. Cependant, l'électrolyte entourant de manière efficace toutes les particules découple ces dernières et les écarte de tous les champs électriques au sein d'un nanomètre.

Même si la bande de pliage à l'intérieur des particules est inhibée, il existe toutefois un champ électrique à l'interface semi-conducteur/électrolyte en raison de la teinture absorbée (figure 3.4). Les molécules de 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 de 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'énergies entre la molécule de colorant et les autres nanoparticules. L'état excité S^* de la teinture (Le niveau LUMO) est supérieur à la limite de la bande de conduction du T_iO_2 , et le niveau HOMO de cette même teinture est inférieur au potentiel chimique de la paire redox iodure/triiodure dans l'électrolyte. Ces deux-là présentent une force motrice énergétique pour la séparation des électrons et des trous.

3.3.3 Transport de charge

Pour le transport de charge dans les DSSC, on distingue le transport d'électrons dans l'électrode nanostructurée T_iO_2 et le transport de trous via l'électrolyte.

3.3.3.1 Transport des électrons

Le réseau de nanoparticules semi-conducteur fonctionne non seulement comme une grande surface substrat pour les molécules de colorant, mais aussi comme moyen de transport pour les électrons injectés à partir de ces dernières. La nature hautement efficace du transport d'électrons dans une électrode sensibilisée par colorant est particulièrement intrigante et a laissée perplexes les chercheurs depuis l'invention de la cellule Graetzel. Le transport des électrons est conduit par un champ électrique ou par diffusion ? Comment le T_iO_2 , qui est intrinsèquement mauvais conducteur, peut amener

à la génération de photocourant aussi élevé dans les cellules ? Les électrons se déplacent-ils dans la masse ou sur la surface des particules ?

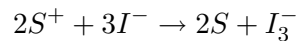
En raison de l'effet de filtrage de l'électrolyte et de la structure poreuse de l'électrode, cette dernière peut être considérée comme un réseau de particules individuelles par laquelle les électrons peuvent s'infiltrer par saut d'une particule à l'autre. Comme mentionné plus haut, la petite taille des particules empêche la formation d'une couche de charge d'espace ou d'un champ électrique à l'intérieur de ces dernières. Cela veut dire que le transport d'électron dans l'électrode nanostructurée ne peut être 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 T_iO_2 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 .

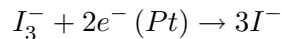
Les mesures ont montré que la diffusion des électrons est caractérisée par une distribution des coefficients de diffusion, qui ont été liés à des sauts d'électrons via des pièges de surface de différentes profondeurs. Ces pièges sont des états d'énergies localisés juste en dessous du bord de la bande de conduction du T_iO_2 et ils jouent un rôle très important dans le transport.

3.3.3.2 Transport ionique dans l'électrolyte redox

L'électrolyte dans les DSSC 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 T_iO_2 , le colorant oxydé, laissé ainsi après l'injection d'électrons, est régénéré par le 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 :



3.3.4 Recombinaison

La recombinaison des électrons générés avec les trous dans l'électrode nanostructurée de T_iO_2 peut en principe se produire à la fois après l'injection d'électrons ou au cours de leur migration dans cette dernière sur leur chemin de retour vers la contre-électrode.

L'illumination des DSSC initialement en équilibre (dans le noir) génère un champ électrique transitoire entre les électrons injectés dans le T_iO_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 cellules solaires à base de silicium, la recombinaison des porteurs de charge dans les états pièges de surface, sur les bords, ou dans le volume peut facilement dégrader les performances de la cellule, et un matériau semi-conducteur avec un taux de pureté cristalline élevée est requis. Dans les électrodes T_iO_2 des cellules DSSC, il y'a au contraire 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.

3.4 Matériaux de la cellule solaire à colorant

Dans cette section, on va voir les composants essentiels des cellules Graetzel décrits dans la littérature. Ainsi, dans les tableaux suivants on donne de brèves définitions de chaque composants et les matériaux les plus fréquemment utilisés dans la conception de ces derniers. Vous pourrez ainsi voir à travers ces tableaux les rôles essentiels que jouent ces composants au sein des cellules DSSC.

a) Substrats

Définition / Caractéristiques	Matériaux utilisés	Rôles
Ce sont en général des TCO enduits (transparent conducting oxide)	- Oxyde d'étain dopé au fluor ($S_nO_2 : F$) . - Oxyde d'étain-indium ($In_2O_3 : Sn$) ou ITO .	- Le substrat sert de structure d'appui à la cellule et joue le rôle d'une couche d'étanchéité.

b) Electrodes nanostructurées

Définition / Caractéristiques	Matériaux utilisés	Rôles
Elles sont généralement basées sur un semi-conducteur oxydé en raison de la stabilité de ce dernier contre la photo-corrosion lors de l'excitation optique du gap.	T_iO_2 (le plus fréquent), ZnO, CdS, Fe_2O_3 ...	- Grâce à leurs large gap ($\geq 3eV$) les semi-conducteurs oxydés permettent d'avoir des électrodes transparentes afin de récolter la plus large partie possible du spectre solaire. - Elles servent de collecteurs de courant électrique .

c) Colorants sensibilisants

Définition / Caractéristiques	Matériaux utilisés	Rôles
Ce sont des molécules de colorant spécifiques mises sur la surface des électrodes semi-conductrices	-La structure générale est sous la forme $ML_2(X)_2$ Exemple : - Le <i>Cis</i> – $RuL_2(NCS)_2$	- Ils remplissent la fonction de pompe à électrons .

d) Electrolyte

Définition / Caractéristiques	Matériaux utilisés	Rôles
L'électrolyte utilisée dans les DSSC se compose d'un couple rédox <i>iode</i> (I^-) / <i>triiodure</i> (I_3^-) dans un solvant organique avec l'éventualité de trouver d'autres substances visant à améliorer les performances de la cellule	- Pour le couple rédox : I^-/I_3^- . - Pour le solvant : l'acétonitril, le méthoxyacétonitrile, 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

Définition / Caractéristiques	Matériaux utilisés	Rôles
Ce sont les électrodes de la face opposée à la cathode (l'électrode nanostructurée de TiO_2)	- Généralement, le Platine (<i>Pt</i>) est exclusivement utilisé dans les DSSC. - Le carbone (<i>C</i>) (moins coûteux que le Pt) est entrain de percer.	- Elles servent à récolter les trous. - Elles servent aussi de revêtement catalytique pour une réaction rapide de réduction du triiodure à la cathode TCO.

3.5 Procédé de fabrication d'une cellule DSSC

Pour fabriquer une cellule solaire standard de type Graetzel, il existe un procédé basique qui permet en effet à la fin d'avoir une vrai DSSC à portée de main.

3.5.1 Matériaux et outils [24]

Avant de commencer à décrire les étapes de fabrication, il convient tout d'abord de donner la liste des matériaux nécessaires :

- Colorant (éosine Y, éosine B, etc).
- Ethanol.
- Suspension de TiO_2 préparée comme suit :

1. Mélanger 3,5g de la nano-poudre de TiO_2 avec 15ml d'éthanol.
2. Laisser reposer pendant 30 minutes.

3. Ajouter 0,5ml de titane (IV) tetraisopropoxide dans la suspension.
 4. Mélanger jusqu'à ce que la suspension soit uniforme.
- Espasseur
1. Couper un film en plastique (1,5cm par 2cm).
 2. Faire un trou sur le film (exemple sur la figure 3.5).

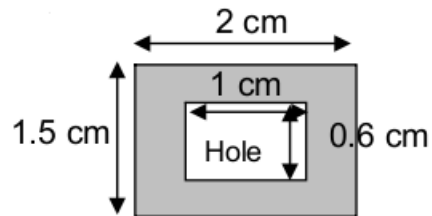


Figure 3.5-Exemple d'espasseur.

- Electrolyte liquide : 0,5g d'iodure de lithium et 0,5g d'iode dans de l'acétonitrile.
- 2 clips pour une seule cellule.

3.5.2 Procédure de montage ^[24]

Pour monter la cellule solaire, nous suivons les étapes suivantes :

- On met du scotch sur la face conductrice de la lame ITO (figure 3.6).

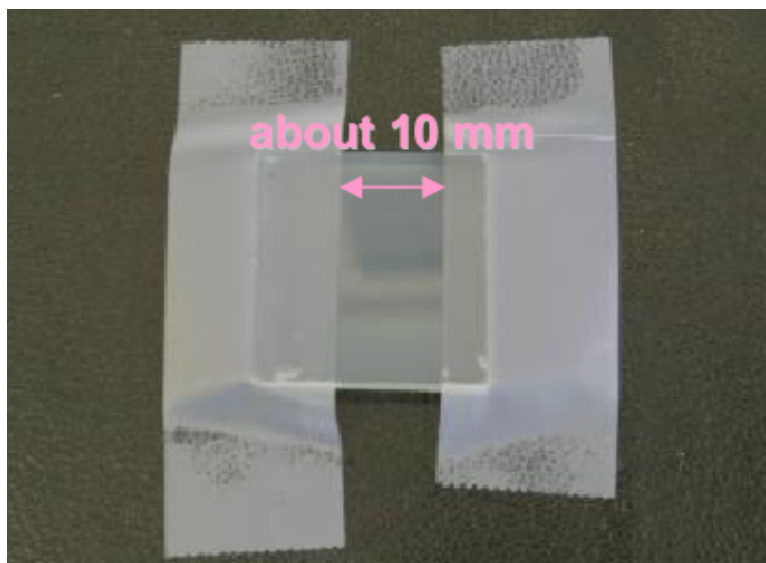


Figure 3.6-Application de deux bandes de scotch sur le verre ITO.

- On met la pâte de TiO_2 et on l'aplatie sur le même coté du verre ITO (face conductrice) (figure 3.7).

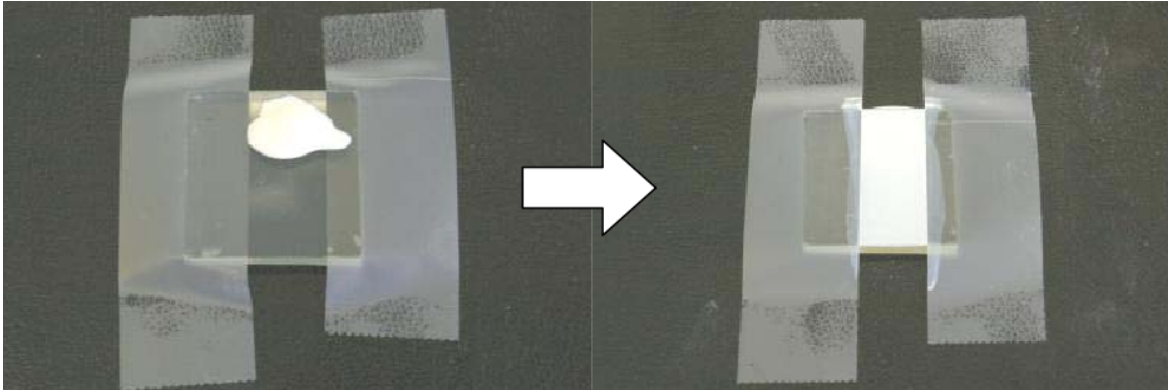


Figure 3.7-Application de la pâte de TiO_2 .

- On met cette électrode sur une plaque de cuisson et on la chauffe à environ $150^{\circ}C$ pendant 10 minutes (figure 3.8).



Figure 3.8-Chauffage de l'électrode.

- On prépare la solution de colorant (Ex : $20ml$ de $1mM$ d'éosine Y dans de l'éthanol).
- On plonge l'électrode de TiO_2 dans la solution de colorant pendant 10 minutes (le temps de trempage peut être variable selon le colorant choisi. La solution peut être légèrement chauffée $60 - 80^{\circ}C$ si la coloration est trop lente).
- On met du graphite avec un crayon foncé sur la surface conductrice d'un autre verre ITO comme

une autre contre-électrode (figure 3.9). Une plaque Pt ou du Pt déposé sur une électrode ITO peut être une solution de rechange en cas de photocourant ou facteur de remplissage trop faible.



Figure 3.9-Contre-électrode.

- On sort l'électrode de TiO_2 précédemment plongée dans la solution de teinture de cette dernière et on la lave une nouvelle fois avec de l'éthanol.

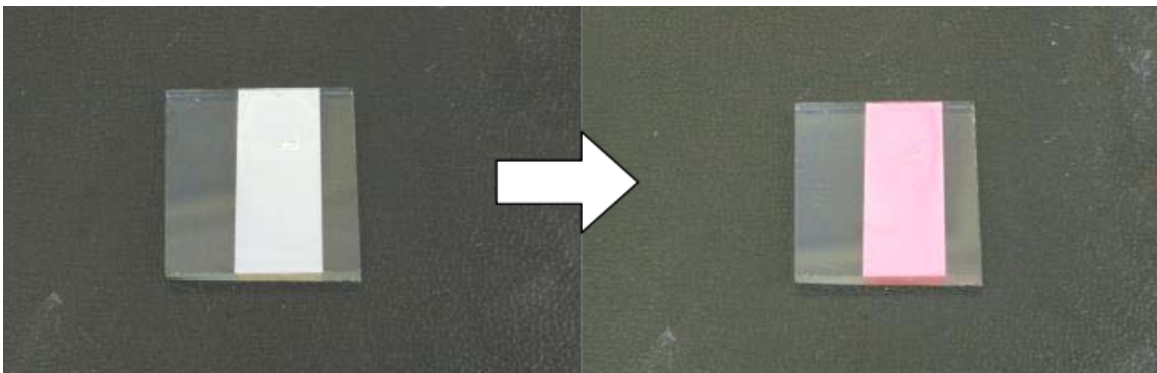


Figure 3.10-Electrode de TiO_2 : de gauche à droite avant et après trempage.

- On place l'épasseur sur l'électrode TiO_2 et on met quelques gouttes de la solution électrolyte dans le trou. Cette étape et la prochaine doivent être faites très rapidement pour empêcher le solvant de se dessécher.

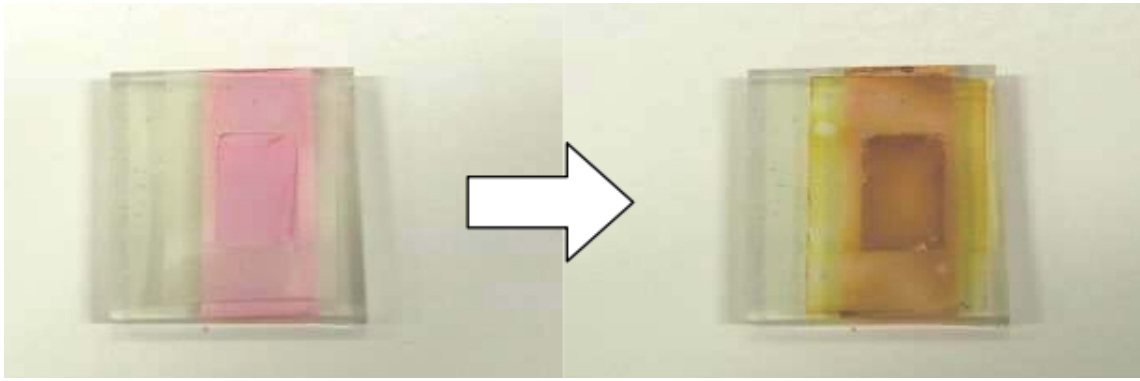


Figure 3.11-Placement de l'épasseur et de l'électrolyte.

– On associe l'électrode à la contre-électrode comme il est montré sur la figure 3.12.

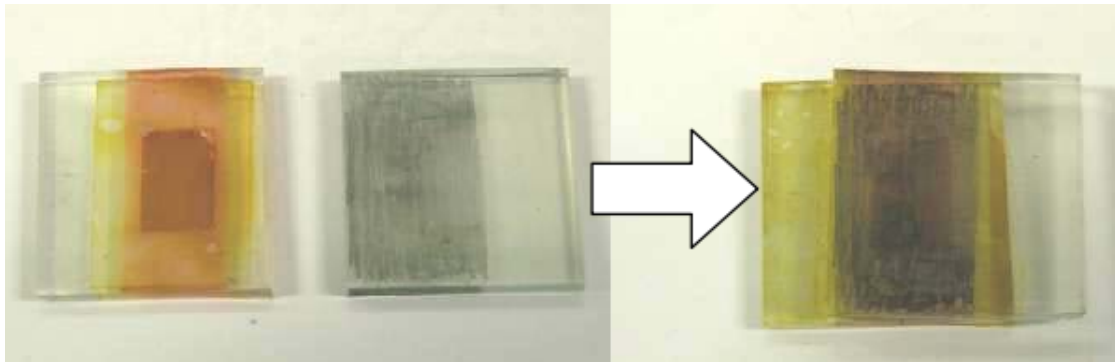


Figure 3.12-Association de l'électrode à la contre-électrode.

– On les fixe avec les clips.

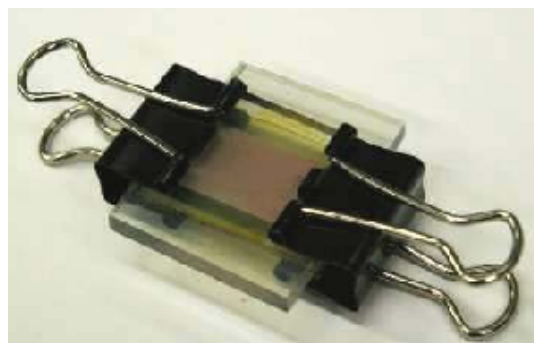


Figure 3.13-Photo finale de la cellule.

3.5.3 Conclusion

On a vu à travers cette section qu'il est presque enfantin de monter sa propre cellule solaire à partir de matériaux disponibles et peu coûteux. La technique de fabrication de cellule DSSC décrite dans ce présent chapitre est l'une des plus basiques qui puisse exister. Bien sûr, la production de cellule Graetzel au niveau industriel peut être un peu plus compliquée et perfectionnée même si à ce jour, et du point de vue de nombreux chercheurs dans le monde, la fabrication de cellule solaire sensibilisée par colorant est la plus facile et la moins coûteuse en comparaison avec les cellules à base de silicium ou les cellules composite polymère conjugué/fullerène C_{60} .

3.6 Optimisation des DSSC [21]

Afin d'avoir un rendement de conversion énergétique élevé au sein d'une cellule Graetzel, 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 essentiels d'une cellule DSSC.

3.6.1 L'électrode nanostructurée T_iO_2

L'efficacité d'une DSSC dépend de manière significative des propriétés de l'électrode nanostructurée T_iO_2 , et il ne peut pas être exagéré de dire que l'art de préparation de DSSC à haut rendement est l'art de contrôler la morphologie et les propriétés interfaciales de l'électrode de T_iO_2 . Par exemple :

- La surface intérieure du film détermine l'absorption de la teinture.
- La distribution granulométrique détermine les propriétés optiques de la cellule.
- La percolation des électrons dépend de l'interconnexion des particules de T_iO_2 .
- etc...

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

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 :

1. **Absorption** : le colorant doit absorber la lumière de longueur 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.
2. **Energie** : Afin de minimiser les pertes d'énergie et de maximiser le photovoltage, l'état de la molécule absorbante du colorant ne devrait être que légèrement au-dessus du bord de la bande

de conduction du 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.

3. **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.
4. **Propriétés interfaciales** : on doit avoir une bonne adsorption à la surface des semi-conducteurs.
5. **Propriétés pratiques** : par exemple, une grande solubilité dans le solvant utilisé pour l'imprégnation de la teinture.

Celles-ci peuvent être considérées comme des conditions préalables pour un bon colorant sensibilisant. Cependant les facteurs, qui font que le travail de sensibilisation de la teinture soit efficace et qui donnent dans la pratique des performances élevées de cellules DSSC, sont plus compliqués avec des détails qui ne sont même pas entièrement compris à l'heure actuelle.

3.6.3 Electrolyte

3.6.3.1 Le couple redox

Les caractéristiques idéales du couple redox pour l'électrolyte d'une DSSC sont énumérées dans ce qui suit :

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

Depuis la découverte des cellules DSSC 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.

3.6.3.2 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.
2. Il doit avoir une faible viscosité pour permettre une diffusion rapide des porteurs de charge.
3. Le couple redox destiné doit être soluble dans le solvant.
4. Le colorant de sensibilisation ne doit pas désorber dans le solvant.
5. Il doit être résistant à la décomposition sur de longues périodes de temps.
6. Du point de vue de la production commerciale, le solvant doit être de faible coût et à faible toxicité.

3.7 Promesses des cellules Graetzel ^[22]

3.7.1 Rendement et stabilité des DSSC

En 2009, un rendement global en plein soleil de 11,1% est obtenu, cette valeur a été ensuite confirmée par des mesures au laboratoire de contrôle et de calibrage des cellules solaires (AIST) au Japon. A la lumière diffusée, l'efficacité augmente jusqu'à environ 15 – 18% . La figure 3.14 donne la performance photovoltaïque d'une telle cellule de laboratoire. Outre la courbe du photo-courant en fonction de la tension $I = f(V)$, elle montre également l'effet de la longueur d'onde sur le rendement de conversion de la lumière en électricité.

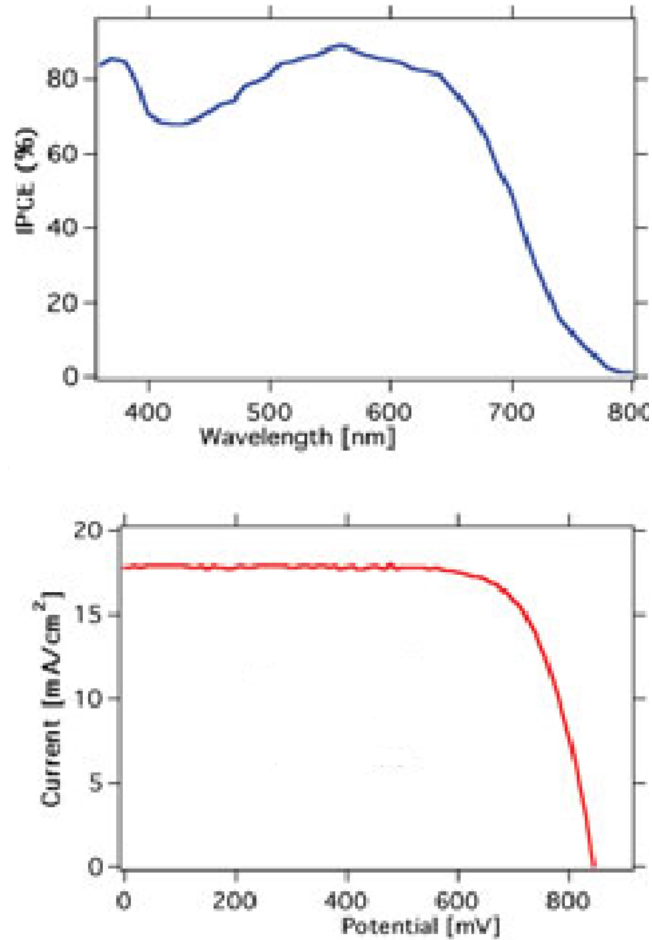


Figure 3.14-Performance photovoltaïque de la nouvelle cellule solaire nanocristalline.

Une cellule solaire doit être capable de produire de l'électricité pendant vingt ans au moins sans baisse de rendement significatif, et il a fallu plusieurs années de recherche pour trouver un électrolyte qui résiste à la dégradation à haute température en ne donnant aucune baisse de performance sous illumination prolongée. Les figures 3.15 et 3.16 montrent des résultats récents obtenus avec ce système très robuste.

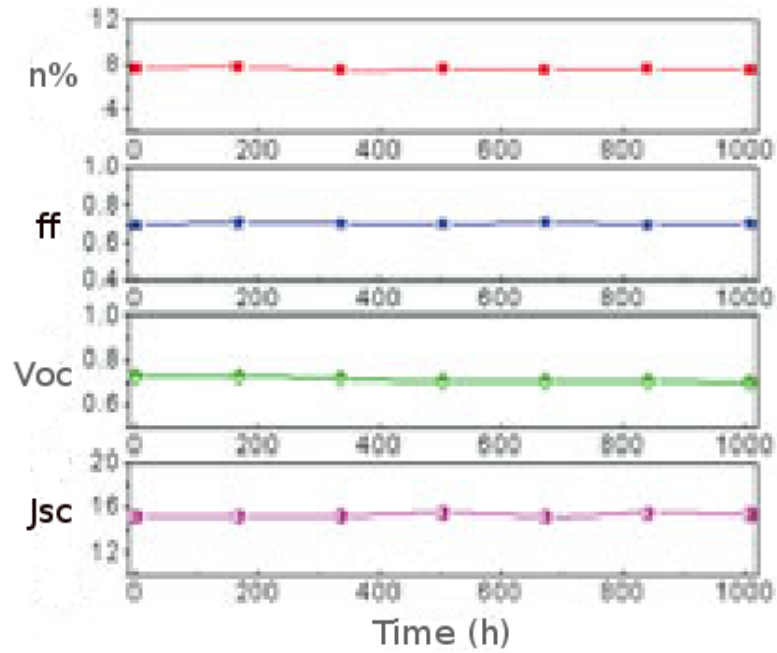


Figure 3.15-Effet du vieillissement (80-85°C, 1 000 h).

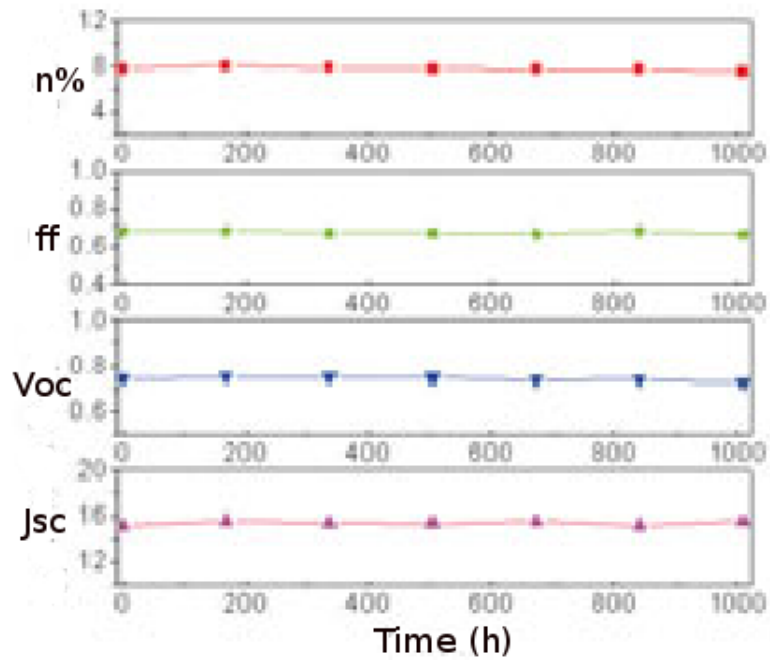


Figure 3.16-Effet du vieillissement (1000W/m², 60-65°C, 1 000 h).

3.7.2 Un nouveau “design” solaire

Comment faire descendre les cellules solaires de leurs panneaux en toiture ? Comment les intégrer dans les objets du quotidien ? Pour répondre à ces deux questions, nous vous proposons 3 surprenants projets réalisés et qui ont été exposés à l'école nationale supérieure de création industrielle de Paris.

a) Insect Killer

Des étudiants du Royal College of Art (RCA) de Londres ont pris comme point de départ pour leurs projets des objets existants, qui fonctionnaient déjà à l'énergie solaire. Ils ont ainsi examiné des horloges, des luminaires, des calculatrices, des chargeurs de piles ou un appareil anti-moustique. Ce dernier s'est révélé particulièrement mal conçu : il fallait deux jours pour le charger, puis un jour seulement pour en épuiser l'énergie.



Figure 3.17-Projet “Insect Killer”.

De cette réflexion est née notamment “l’insect killer” . Un projet de MING KYU CHOI (figure 3.17). Afin de résoudre le problème de l'appareil douteux qui a constitué le point de départ, ce projet a divisé les tâches : il alimente en énergie uniquement une diode UV, qui attire les insectes, et laisse une plante carnivore faire le reste. Peut-on imaginer plus simple ?

b) Hang

L'auteur du projet “Hang”, GEORGES MOANACK, est parti d'une torche solaire. Problème : pour

être opérationnel, il fallait que l'objet soit longuement exposé à la lumière. Or une torche, quand on ne l'utilise pas, on la met de côté et pas forcément au soleil.

L'étudiant a alors pensé aux "Do not disturb", ces petits signes qu'on accroche aux portes des chambres d'hôtel. Et a décidé de joindre les deux bouts : sa "torche" prend la forme du petit panneau avertisseur de l'hôtellerie et se transforme ainsi en une lampe nocturne pour la chambre d'enfants.



Figure 3.18-Projet "Hang".

c) **Electriflore**

Une idée particulièrement originale a fleuri au sein de l'école nationale supérieure de création industrielle (ENSCI) de Paris. Il s'agit d'un support mural qui permet de faire pousser, à l'intérieur de l'habitat, des plantes décoratives, aromatiques ou médicinales (figure 3.19).

Le concepteur de ce projet, ALEXANDRE KOURNWSKY, a expliqué qu'il a voulu utiliser l'effet bénéfique de l'électricité sur la croissance et la qualité végétales. Ainsi, son "Electriflore" se déroule comme un ruban et s'accroche au mur. Après avoir incisé des ouvertures dans sa peau en toile batyline, on y insère des bandes de graines pré-semées. Les végétaux prennent alors racine dans un substrat hydrophile qui propage l'eau qu'on verse dans un réservoir. La stimulation électrique provient de cellules solaires intégrées dans le flanc de l'objet et se transmet jusqu'aux racines grâce à deux grillages structurels.



Figure 3.19-Projet "Electriflore".

CONCLUSION GÉNÉRALE

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.

L'objectif de notre étude était de faire un examen exhaustif de la littérature sur les nouvelles cellules solaires organiques à base de polymères et celles dites de Graetzel.

Dans la première partie de notre mémoire, nous avons étudié les cellules organiques en configuration réseau interpénétré, où le matériau composite formé par deux matériaux, l'un donneur et l'autre accepteur d'électron, est confiné entre deux électrodes.

Nous avons étudié en premier le donneur qui n'est autre qu'un polymère. Ce dernier est dit conjugué s'il y a alternance de liaisons σ et π le long de sa chaîne carbonée (l'exemple donnée était le trans-polyacétylène), cette caractéristique joue un rôle primordial dans la conductivité électrique.

Aussi, nous avons pu voir qu'on a recours au dopage chimique pour faire augmenter la conductivité d'un polymère conjugué, cette technique peut faire atteindre à ce dernier un régime quasi-métallique.

Deuxièmement, nous avons analysé le côté accepteur du composite : le fullerène. Il en existe plusieurs types avec différentes formes (sphère, ellipsoïde, tube, ...). La molécule qui nous intéresse est le C_{60} (60 carbones formant une sphère).

Tout l'intérêt de la configuration en réseau interpénétré réside dans l'accroissement des interfaces entre donneur et accepteur ce qui permet une meilleure efficacité dans la dissociation des excitons.

L'optimisation des différents paramètres de cette structure telles que la mobilité des charges, la réduction de l'énergie du gap ainsi que l'augmentation du coefficient d'absorption α représente une des nombreuses stratégies qui visent à améliorer le rendement des cellules solaires organiques.

Dans la deuxième partie, nous avons introduit la cellule solaire à colorant (DSSC ou Graetzel). Elle peut être décrite comme une cellule électrochimique.

Le principe de fonctionnement d'une DSSC est très simple, il repose essentiellement sur l'injection efficace d'électrons à partir d'un colorant et aussi sur des réactions d'oxydo-réduction dans l'électrolyte. L'étude théorique montre clairement la complémentarité des étapes clés de la génération de photocourant 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 TiO_2 et les trous sont portés par l'électrolyte.

La procédure de fabrication d'une cellule solaire à colorant est très simple, et les matériaux constituant cette dernière sont disponibles et pas trop coûteux. L'optimisation des performances de la cellule passe inévitablement par l'amélioration des caractéristiques de ces matériaux.

La simplicité et la légèreté des cellules Graetzel ont poussé de nombreux étudiants à travers le monde entier à donner libre cours à leurs imaginations. Ainsi, les trois projets décrits dans ce

mémoire ne sont qu'un avant goût de ce qu'on peut faire et où on peut appliquer cette technologie révolutionnaire.

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 terme 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] www.ifp.fr
- [2] www.cder.dz/vlib/bulletin/pdf/bulletin_005_04.pdf
- [3] H.SPANGGAARD, F.C.KREBS, “A brief history of the development of organique and polyméric photovoltaics”, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 125-156,83 (2004).
- [4] www.enerzine.com
- [5] www.cea.fr/content/download/3151/15007/file/122a123veriot.pdf
- [6] Q.BRICAUD, “Nouveaux polymères π -conjugués pour la conversion photovoltaïque de l’énergie solaire” Thèse de doctorat, Université d’Angers, 2008.
- [7] R.RADBEH, “Réalisation et caractérisation de cellules solaires organiques à couches composites polymères incluant des nanotubes de carbone” Thèse de doctorat, Université de Limoges, Faculté des Sciences et Techniques, 2008.
- [8] S.ALEM-BOUDJEMLINE, “Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques plastiques” Thèse de doctorat, Université d’Angers, 2004.
- [9] J.CORNIL, “Les matières plastiques émettrices de lumière : En route vers la télévision du futur”, Service de chimie des matériaux nouveaux, Université de Mons-Hainaut.
- [10] ZERGA Kamila, “Modélisation et Simulation de la mobilité des porteurs de charge dans les matériaux organiques” Mémoire de magister, Université de Tlemcen, 2010.
- [11] Marie-Elise ERNOULD, “Les polymères semi-conducteurs” Projet de physique appliqué, Année académique 2005-2006.
- [12] www.wikipédia.org
- [13] www.pharmacie.univ-paris5.fr
- [14] H.W.KROTO, J.R.HEATH, S.C.OBRIEN, R.F.CURL, R.E.SMALLEY, “C(60) : Buckminsterfullerene”, *Nature* vol 318, Novembre 1985.
- [15] *Phases magazine* N°13, Avril 1994.
- [16] B.BROUSSE, “Réalisation et caractérisation de cellules photovoltaïques organiques obtenues par dépôt physique” Thèse de doctorat, Université de Limoge, 2004.

-
- [17] R. de BETTIGNIES, “Cellules photovoltaïques organiques dérivées de nouveaux systèmes conjugués” Thèse de doctorat, Université d’Angers, 2003.
- [18] www.actu-environnement.com
- [19] A.DOUHA, “Étude de l’effet de la température sur les paramètres d’une cellule solaire organique” Ingénieria d’état en science des matériaux, Centre universitaire de Béchar, Juin 2008.
- [20] L.VIGNAU, “Les cellules photovoltaïques organiques” Cours communs Écoles doctorales SPI/SC, Laboratoire de l’intégration du Matériau au Système (IMS) Département MCM.
- [21] JANNE HALME, “Dye-sensitized nanostructured and organic photovoltaic cells : technical review and preliminary tests” Thèse de master, Helsinki University of Technology, 2002.
- [22] MARIO PAGLIARO, GIOVANNI PALMISANO, ROSARIA CIRIMINNA, “Working principles of dye-sensitized solar cells and future applications”, Photovoltaïque International journal, page 47–>50, Institut d’étude des matériaux nanostructurés de Palerm, Italy.
- [23] ” Tracés : designe renouvelable” Bulletin technique de la Suisse romande, 17 Juin 2009.
- [24] [http ://www.nd.edu/~pkamat/pdf/solarcell.pdf](http://www.nd.edu/~pkamat/pdf/solarcell.pdf)