

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



UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAID- TLEMCCEN
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PYSIQUE
UNITE DE RECHERCHE MATERIAUX



ET ÉNERGIES RENOUVELABLES(URMER)

THESE

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR EN PHYSIQUE

Spécialité: Physique Energétique et Matériaux

Par

Mr MERAD BOUDIA Mustapha Réda

Sur le thème

Modélisation électro-optique et optimisation des cellules solaires organiques

Présenté le 13/04/2016 Devant le jury composé de MM.

- | | | |
|--------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| - <i>Président</i> | <i>Pr. Boumediene BENYOUCEF</i> | <i>Université de Tlemcen</i> |
| - <i>Encadreur</i> | <i>Pr. Ali CHEKNANE</i> | <i>Université de Laghouat</i> |
| - <i>Examineur</i> | <i>Pr. Tayeb BENOUAZ</i> | <i>Université de Tlemcen</i> |
| - <i>Examineur</i> | <i>Pr. Khadidja RAHMOUNE</i> | <i>Université de Tlemcen</i> |
| - <i>Examineur</i> | <i>Dr Abderrahmane HAMIDAT</i> | <i>CDER ALGER</i> |
| - <i>Examineur</i> | <i>Dr. Ali MALEK</i> | <i>CDER ALGER</i> |

Année universitaire : 2015-2016

Remerciements

Cette étude a été menée à l'unité de recherche sur les matériaux et les énergies renouvelables (URMER) de l'université Abou Bekr Blkaïd de Tlemcen et guidé sous la direction du Pr. Ali CHEKNANE de l'université Amar Telidji de Laghouat que j'exprime à lui toutes mes reconnaissances .

J'exprime mon remerciement au Pr B.ENYOUCHEF qui m'a fait aussi l'honneur de présider le jury de cette thèse.

*Je tiens à exprimer mes sincères remerciements aux membres du jury de cette thèse:
Pr K.RAHMOUN , Pr.T.BENOUAZ, Dr.A.HAMIDAT et Dr.A.MALEK qui m'ont fait le grand plaisir d'examiner avec soin mon manuscrit.*

*Je remercie tous les Chercheurs de (UREMR)
Je remercie tous les collègues surtout Abdelmadjid et je leur souhaite bonne chance dans leurs projets et leurs avenir.
Je tiens à remercier sincèrement tous les membres d'Unité de Recherche de Matériaux et des Energies Renouvelables (URMER). A tous les membres de ma famille et tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.*

SOMMAIRE

Introduction générale

CHAPITRE I

Généralités sur les cellules photovoltaïques

Introduction	1
I. 1 Notions préliminaires sur le rayonnement solaire	1
I. 2 Principe de fonctionnement	3
I. 3 Types de cellules.....	4
I. 4 Modèle équivalent d'une cellule photovoltaïque.....	5
I. 5 Paramètres des cellules photovoltaïques.....	8
I. 6 Objectifs de la thèse	10

CHAPITRE II

Les cellules photovoltaïques organiques

Introduction	14
Historique des cellules photovoltaïques organiques.....	14
II.1 Les semi-conducteurs organiques.....	15
II.1.1- Origines de la conductivité.....	15
II.1.2- Ressemblances avec les semi-conducteurs inorganiques.....	16
II. 2 Fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques.....	16

II.2.1- Génération des porteurs dans les matériaux organiques.....	16
II.2.2- Processus de génération du photocourant.....	17
II. 3 Estimation du rendement énergétique maximal des cellules solaires organique.....	19
II. 4 Conduction par sauts	20
II. 5 Différentes structures pour les cellules solaires organiques.....	21
II.5.1 Structure monocouche (Schottky).....	21
II.5.2 Structures à hétérojonction bicouches.....	21
II.5.3 Structures hétérojonctions en volume	23
II.5.4 Structures Tandem.....	27
II.5.5- Cellules de type Graetzel.....	28
II. 6 Comparaison avec les cellules solaires classiques et à base de silicium.....	29
References.....	31

CHAPITRE III

Modélisation du transport de charges dans les matériaux désordonnés

Introduction.....	34
III.1 Modélisation optique	34
III.1.1 Rappel théorique.....	34
III.1.2 La méthode de transfert de matrice (TMM Transfer Matrix Method).....	36
III. 2 Description mathématique du transport par Hopping.....	42
III. 2.1 Équation maitresse.....	42
III. 2.2 Percolation.....	43
III. 2.3 Modèle de L.Li.G.Meller and H.Kosina.....	44
Conclusion	48
References.....	49

CHAPITRE IV

Résultats de la simulation numérique des cellules photovoltaïques organiques

Introduction	51
IV.1 Cellule solaires organiques à base de matériau actif MDMO-PPV: PCBM.....	51
IV.1.1. Description élaboration et caractérisation.....	51
IV.1.1. Etude de la réflectivité.....	53
IV.1.2. Effet de la couche PEDOT:PSS et de l'épaisseur de la couche active sur le champ électrique.....	55
IV.1.3 Effet de l'épaisseur de la couche active sur le champ électrique sans couche PEDOT:PSS.....	57
IV.2 Cellule solaires organiques à base de matériau actif MEH-PPV: PCBM.....	61
IV.2.1 Modèle expérimentale utilisé.....	61
IV.2.2 Influence des propriétés optiques sur les paramètres électriques.....	62
IV.2.3 Contribution à l'électrode polymère en PEDOT:PSS.....	66
IV.3 Cellule solaires organiques à base de matériau actif P3HT:PCBM.....	68
IV.3.1 Modèle expérimentale utilisé.....	68
IV.3.2 Résultats de simulation.....	69
Conclusion	71
References.....	73

CHAPITRE V

Les cellules photovoltaïques tandem

Introduction	76
V. 1 Rappels théoriques.....	76
V.1-a Modèle à une seule diode	77
V.1-b Modèle à deux diodes	78
V. 2 Modèle expérimentale utilisé	79
V. 3 Résultats et discussion	80
Conclusion	98
References.....	99
Conclusion générale.....	101

Liste des symboles utilisés

α	Coefficient d'absorption
d	Épaisseur du film
E_C	Bas de la bande de conduction
E_g	Largeur de la bande interdite
E_F	Niveau de Fermi
E_V	Haut de la bande de valence
W	Travail de sortie
$\Phi(\lambda)$	Éclairement
η	Rendement de conversion photovoltaïque
EQE	Rendement quantique externe
J_{CC}	Densité de courant de saturation en tension inverse
J_S	Densité de courant de court-circuit
L_{Dext}	Longueur de diffusion des excitons
P_{MAX}	Puissance maximale délivrée par la cellule
R_S	Résistance série
R_{SH}	Résistance shunt
V_{CO}	Tension de circuit ouvert
V_{bi}	Potentiel de jonction
FF	facteur de forme de la cellule solaire
η_{TC}	l'efficacité de transfert de charges
η_{CC}	l'efficacité de collecte des charges libres aux électrodes
η_A	l'efficacité d'absorption du matériau
h	la constante de Plank
c	la vitesse de la lumière
λ	la longueur d'onde
K_B	constante de Boltzman

Listes des figures

Chapitre I

Figure I-1	<i>Représentation graphique des spectres AM0 et AM1.5 d'après.....</i>	2
Figure I-2	<i>Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.....</i>	3
Figure I-3	<i>Circuit électrique équivalent d'une cellule solaire idéale s-éclairage...6</i>	6
Figure I-4	<i>Circuit électrique équivalent d'une cellule solaire PV réelle sous éclairage (modèle à une seule diode).....</i>	6
Figure I-5	<i>Schéma équivalent d'une cellule PV (modèle à deux diodes).....</i>	7
Figure I-6	<i>Caractéristique densité de courant - tension d'une cellule PV.....</i>	8

Chapitre II

Figure II-1	<i>Formes d'un système conjugué.....</i>	15
Figure II-2	<i>Les étapes de génération du photocourant.....</i>	18
Figure II-3	<i>Processus rentrant en compétition.....</i>	18
Figure II-4	<i>Schéma du processus PV dans une jonction D/A.....</i>	19
Figure II-5	<i>Polaron dans un polythiophène.....</i>	21
Figure II-6	<i>Photogénération de charges dans une structure MIM.....</i>	21
Figure II-7	<i>Polythiophène (PT).....</i>	22
Figure II-8	<i>Schématization d'une structure interpénétré.....</i>	23
Figure II-9	<i>Schématization du procédé physique dans un composite d'un polymère PoD et de C60.....</i>	26
Figure II-10	<i>Structure d'une cellule solaire Tandem.....</i>	27
Figure II-11	<i>Schéma de principe et énergétique d'une cellule solaire à colorant...28</i>	28

Chapitre III

Figure III-1 Représentation de l'onde électromagnétique.....	29
Figure III-2 Polarisation de E en fonction de Φ	36
Figure III-3 Structure multicouche générale ayant m couches entre un milieu transparent semi-infinie ambiant et un substrat semi-infinie.....	37
Figure III-4 Diagramme de séparation de charge à l'interface entre le polymère (Donneur; D) et le fullerène (Accepteur; A).	40
Figure III-5 Chemin de percolation dans un semi-conducteur organique.....	43
Figure III-6 Le courant de percolation en fonction de l'inverse de la température avec $E=100$ V/cm.....	47
Figure III-7 Variation du courant de percolation en fonction du champ électrique.....	47

Chapitre IV

Figure IV-1 Cellule solaire d'hétérojonction en volume donneur-accepteur, aussi avec la structure chimique des différents matériaux organiques employés.....	51
Figure IV-2 Réflectivité du dispositif en fonction de l'angle d'incidence.....	54
Figure IV-3 Réflectivité du dispositif en fonction de l'épaisseur de couche active. En trait plein (impédance globale du système). Triangles (modèle édité par H. Hoppe et al.[4])	54
Figure IV-4 (a) Maximum du champ électrique E^2 dans la couche active(140 nm).56	
Figure IV-4 (b) Maximum du champ électrique E^2 dans la couche active(190 nm).56	
Figure IV-4 (c) Maximum du champ électrique E^2 dans la couche active(210 nm).57	
Figure IV-4 (d) Maximum du champ électrique E^2 dans la couche active(420 nm).57	
Figure IV-5 (a) Maximum du champ électrique E^2 dans la couche active(210 nm).58	
Figure IV-5 (b) Maximum du champ électrique E^2 dans la couche active(220 nm).58	
Figure IV-5 (c) Maximum du champ électrique E^2 dans la couche active(310 nm).59	
Figure IV-5 (d) Maximum du champ électrique E^2 dans la couche active(370 nm).59	
Figure IV-6 Division du champ électrique sur le facteur de forme pour les huit prototypes de cellules solaires avec et sans couche PEDOT:PSS.....	60

Figure IV-7 <i>Partie expérimentale de la cellule solaire hétérojonction en volume, avec la structure moléculaire pour les deux matériaux formant l'hétérojonction dans la couche active[8]</i>	62
Figure IV-8 <i>Point équivalent du champ électrique entre le modèle de Filippov et Inganas dans la couche active</i>	63
Figure IV-9 <i>Le champ électrique et l'épaisseur de la couche active en fonction de la longueur d'onde pour le spectre 400-800 nm</i>	64
Figure IV-10 <i>Efficacité quantique de la cellule solaire étudiée après optimisation en fonction du champ électrique</i>	64
Figure IV-11 <i>Taux de génération en fonction de l'efficacité quantique</i>	65
Figure IV-12 <i>Relation entre le taux de génération et le champ électrique</i>	65
Figure IV-13 <i>Le taux de recombinaison en fonction du champ électrique</i>	66
Figure IV-14 <i>Le carré du champ électrique dans la couche active de la cellule solaire composée de Glass/ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV:PCBM/métal(Ca, Al, Ag)</i>	67
Figure IV-15 <i>La cellule solaire composée de Glass/ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV:PCBM/Ag : (A) avec, (B) sans couche protectrice en PEDOT:PSS sur l'électrode d'ITO, (C) avec la nouvelle anode.</i>	68
Figure IV-16 <i>Schéma de la cellule solaire organique étudiée.</i>	69
Figure IV-17 <i>Champ électrique dans la couche active en P3HT/PCBM d'une cellule solaire organique avec différents matériaux d'électrode en Ag, Al et Ca.</i>	70
Figure IV-18 <i>Champ électrique dans la couche active en P3HT/PCBM d'une cellule solaire organique avec et sans couches protectrices Buffer et électrode métallique en argent.</i>	70
Figure IV-19 <i>Taux de dissociation dans la présence d'un champ électrique donné par la théorie d'Onsager.</i>	71

Chapitre V

Figure V-1 Croquis de la cellule solaire tandem pliée réalisée par Tvingstedt et al [6].....	77
Figure V-2 Schéma de la structure tandem organique utilisée dans toutes les simulations. Les épaisseurs de la couche d'oxyde de titane sont fixées à 8nm. P3HT:PC71BM (de 132nm) /PCPDTBT:PC71BM(126nm) et P3HT:PC71BM (de 176nm) /PCPDTBT:PC71BM(259nm)	79
Figure V-3(a) Comparaison entre les deux ajustements de la caractéristique I-V sous illumination en utilisant d'abord le modèle d'une seule-diode,	80
Figure V-3(b) et puis le modèle de deux-diodes.....	81
Figure V-4 (a1) , Courbes de FF, simulés en fonction de R_S avec les modèles d'une seule et deux diodes à la température 300k et I_{sc} est constant	82
Figure V-4 (b1) , Courbes de V_{OC} , simulés en fonction de R_S avec les modèles d'une seule et deux diodes à la température 300k et I_{sc} est constant	83
Figure V-4 (c1) , Courbes de l'efficacité simulés en fonction de R_S avec les modèles d'une seule et deux diodes à la température 300k et I_{sc} est constant	83
Figure V-4 (a2) , Courbes de FF, simulés en fonction de R_S avec les modèles d'une seule et deux diodes à la température 300k et I_{sc} est constant	84
Figure V-4 (b2) , Courbes de l'efficacité simulés en fonction de R_S avec les modèles d'une seule et deux diodes à la température 300k et I_{sc} est constant	85
Figure V-5 (a1) , Courbes de FF, simulés en fonction de la température avec les modèles d'une seule et deux diodes	86
Figure V-5 (b1) , Courbes de V_{OC} , simulés en fonction de la température avec les modèles d'une seule et deux diodes	86
Figure V-5 (c1) , Courbes de I_{sc} simulés en fonction de la température avec les modèles d'une seule et deux diodes	87
Figure V-5 (d1) , Courbes de l'efficacité simulés en fonction de la température avec les modèles d'une seule et deux diodes	87
Figure V-5 (a2) , Courbes de FF, simulés en fonction de la température avec les modèles d'une seule et deux diodes	88
Figure V-5 (b2) , Courbes de V_{OC} , simulés en fonction de la température avec les modèles d'une seule et deux diodes	89

Figure V-5 (c2), Courbes de I_{sc} simulés en fonction de la température avec les modèles d'une seule et deux diodes	89
Figure V-5 (d2), Courbes de l'efficacité simulés en fonction de la température avec les modèles d'une seule et deux diodes	90
Figure V-6 (a1), Courbes de FF, simulés en fonction de E_g avec les modèles d'une seule et deux diodes à la température 300k et I_{sc} constant	91
Figure V-6 (b1), Courbes de V_{OC} , simulés en fonction de E_g avec les modèles d'une seule et deux diodes à la température 300k et I_{sc} constant	91
Figure V-6 (c1), Courbes de l'efficacité simulés en fonction de E_g avec les modèles d'une seule et deux diodes à la température 300k et I_{sc} constant	92
Figure V-6 (a2), Courbes de FF, simulés en fonction de E_g avec les modèles d'une seule et deux diodes à la température 300k et I_{sc} constant	94
Figure V-6 (b2), Courbes de V_{OC} , simulés en fonction de E_g avec les modèles d'une seule et deux diodes à la température 300k et I_{sc} constant	95
Figure V-6 (c2), Courbes de l'efficacité simulés en fonction de E_g avec les modèles d'une seule et deux diodes à la température 300k et I_{sc} constant	95
Figure V-7, Simulation de la cellule solaire d'efficacité expérimentale η en fonction de n , n_1 , et n_2 respectivement avec le modèle à une et à deux diodes à R_s , I_{sc} , et la température comme paramètres constants.....	96
Figure V-8 Simulation de la cellule solaire d'efficacité expérimentale η en fonction de n , n_1 , et n_2 respectivement avec le modèle à une et à deux diodes à R_s , I_{sc} , et la température comme paramètres constants.....	97

Introduction générale

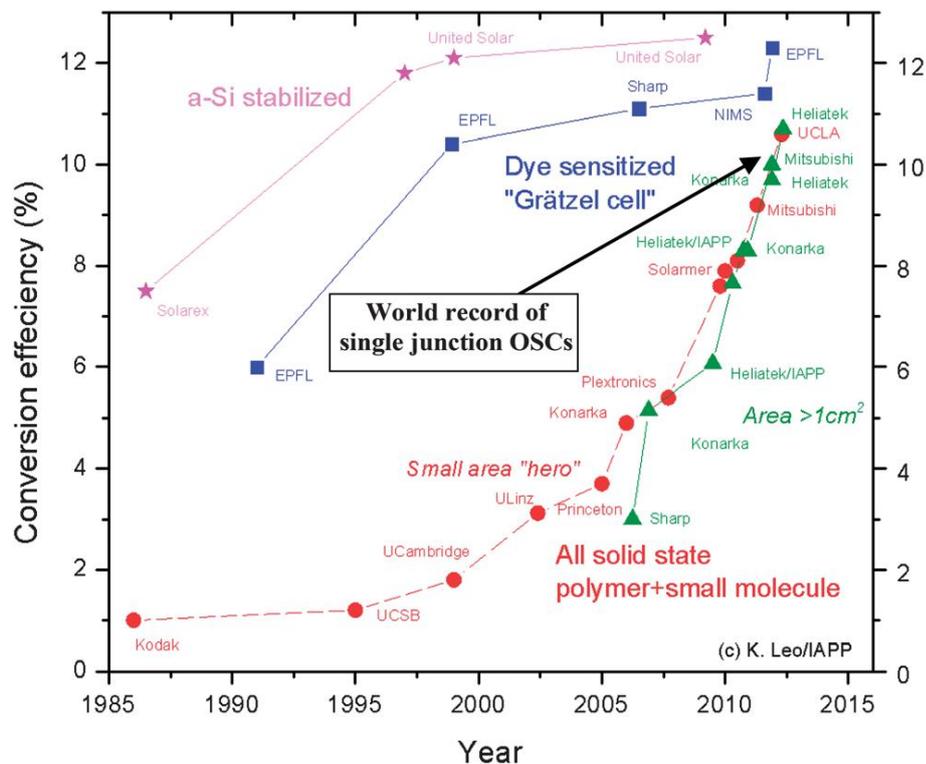
L'énergie solaire est l'énergie renouvelable par excellence. Respectueuse de l'environnement, elle présente de nombreux avantages spécifiques en raison notamment de l'épuisement prévisible des ressources d'énergies fossiles et de la montée des problèmes liés à la dégradation de l'environnement.

Le champ de l'optoélectronique a vu des développements importants dans les cellules photovoltaïques organiques (OPVCs) et les diodes luminescentes (LED) depuis les années 90. Pendant que les applications mûries provoquaient par la technologie de LED, le photovoltaïque polymère attire une attention générale. La recherche des matériaux organiques appropriés aux applications électroniques remonte au début des années 50. Les cellules photovoltaïques polymères (ou plastique) ont été étudiés depuis Kearns et autres dès 1958 et ont rapporté l'effet photovoltaïque de la phtalocyanine de magnésium (MgPh), qui est un composé macrocyclique. Depuis lors, la matière a attrapé l'attention des chercheurs et a été due activement étudié au bas coût, au poids léger, et à l'élasticité des matériaux polymères entre 2003-2012 par Brabec et Li G respectivement. Les cellules photovoltaïques organiques ont la forme de cellules solaires polymères qui produisent l'électricité à partir des polymères flexibles employant la lumière du soleil. En raison de leur plus large bande d'énergie, les OPVCs ont des efficacités inférieures une fois comparé aux cellules photovoltaïques inorganiques.

Les semi-conducteurs inorganiques cristallins traditionnels peuvent absorber un spectre continu de lumière et ont le réseau rigide tridimensionnel qui fournit une grande mobilité de porteur. Une cellule solaire de silicium avec une bande d'énergie de 1.1eV peut atteindre une efficacité de conversion de 22% sous la condition AM1.5 d'après Smestad GP, Krebs FC (2008). Tandis que les meilleures cellules solaires polymères sont faites avec le poly(3) d'hexylthiophene (P3HT), ce dernier matériau a une bande de 1.9eV (650nm) et a ainsi seulement la possibilité d'absorber 22.4% des photons disponibles d'après Bundgaard E et Krebs FC (2007) et donne une densité de courant théorique maximale de 14.3mA/cm². Couplé au matériau le plus largement

répandu comme accepteur, le [6, 6]-phenyl-C61- acid methyl ester(PCBM) butyrique, l'exécution d'un système de P3HT:PCBM s'approche de son optimum environ de 5% d'après Ko C-J, Lin Y-K, Cen F-C, Chu C-W (2007), qui est inférieur à un quart des cellules solaires en silicium.

L'efficacité des OPVCs a grimpé jusqu'à environ de 6%. La compréhension des mécanismes de perte dans le processus de l'excitation optique pour améliorer la collection devraient mener aux efficacités de 10% dans un proche avenir. Dans la théorie, l'efficacité de conversion de puissance est d'environ 15% avec une simple hétérojonction et l'empilement des cellules multiples peut être une clef pour les plus hauts rendements et le diagramme qui suit montre une comparaison entre les différentes générations photovoltaïques existante.



Comparaison des records mondiaux entre la technologie photovoltaïque de films minces de a-Si (étoiles), les cellules solaires à colorant (carrés) et les cellules solaires organiques (cercles et triangles) de 1985 à l'heure actuel

[source d'image :<http://www.orgworld.de>].

Le manuscrit est composé de cinq chapitres :

Le premier chapitre est consacré à un état de l'art portant sur les cellules photovoltaïques, leurs types, les différents paramètres extraits à partir de la caractéristique courant-tension, ainsi que les modèles utilisés régissant le fonctionnement des cellules solaires. Enfin, une comparaison sera utile entre les cellules solaires organiques et les cellules solaires conventionnelles.

Le deuxième chapitre présente une étude des matériaux semi-conducteurs organiques et les mécanismes de transport de charges dans ce type de matériaux, ainsi que les différentes structures qui existent pour la réalisation des cellules solaires organiques.

Dans le troisième chapitre, notre étude sera portée sur des exemples de cellules solaires organiques à hétérojonctions en volume. Pour ce fait, nous allons faire le calcul du champ électrique dans un dispositif photovoltaïque en passant par quelques notions de bases, puis la modélisation du dispositif par une méthode très récente qui est la méthode de transfert de matrice, la dérivation de différents quantités optiques (énergie dissipé, taux de génération et de recombinaison , et la probabilité de dissociation).

Dans le quatrième chapitre nous présenterons les résultats de simulations des propriétés électro-optiques des cellules solaires à base de MDMO-PPV:PCBM, MEH-PPV:PCBM et P3HT:PCBM avec le modèle qui décrit uniformément le champ électrique dans les cellules solaires organiques, ce modèle nous a permis de dériver plusieurs paramètres électro-optiques tel que le taux de génération, le taux de dissociation des excitons, le taux de recombinaison et l'efficacité quantique..

Enfin, le dernier chapitre a pour objectif la détermination des différents paramètres électriques régissant le fonctionnement d'une cellule solaire tandem comme la résistance série, la résistance shunt, le photocourant...etc., afin de trouver le modèle correspondant (modèle à une seule diode ou bien à deux diodes) décrivant le comportement d'une cellule solaire organique tandem sous éclairage en faisant référence aux données expérimentales délivrées par Patrik Poland et son groupe de recherche. Ceci est effectué à travers des simulations faites dans l'environnement Matlab couplé avec le programme en appliquant les méthodes numériques usuelles telles que la méthode de Newton-Raphson.

CHAPITRE I

Généralités sur les cellules photovoltaïques

CHAPITRE I

GENERALITES

Introduction

Ce premier chapitre est un rappel de la filière photovoltaïque d'où il domine le principe de fonctionnement d'une cellule solaire classique, les différents types de cellules solaires, les circuits qui existent pour modéliser les cellules solaires, ainsi que les principaux paramètres qui peuvent être extraites pour n'importe quelle cellule solaire.

I. 1 Notions préliminaires sur le rayonnement solaire

Le développement, l'optimisation et la caractérisation de cellules photovoltaïques impliquent une certaine connaissance de la source d'énergie utilisée : le soleil. La surface de celui-ci se comporte comme un corps noir à la température d'environ 5800 K. Ceci conduit à un pic d'émission situé à une longueur d'onde de $0.5 \mu\text{m}$ pour une puissance d'environ $60\text{MW}/\text{m}^2$, soit un total de $9,5 \cdot 10^{25}\text{W}$. En tenant compte de la surface apparente du soleil et de la distance entre celui-ci et la terre, cela conduit à un éclairage moyen dans l'année de $1,36 \text{KW}/\text{m}^2$ hors atmosphère

Cette irradiante est pondérée par divers facteurs à la surface de la terre : absorption par les molécules des différentes couches de l'atmosphère, conditions climatiques, l'altitude du lieu d'observation et saison. Des gaz comme l'ozone (O_3), pour des longueurs d'ondes inférieures à $0,3 \mu\text{m}$, le dioxyde de carbone (CO_2) et la vapeur d'eau (H_2O), pour les infrarouges au dessus de $2 \mu\text{m}$, absorbent les énergies proches de leur énergie de liaison, ce qui conduit à des « trous » dans le spectre solaire visible au sol. Par ailleurs, les poussières et aérosols présents dans l'atmosphère conduisent à une absorption répartie quasiment sur toute la gamme spectrale, ce qui conduit à une baisse globale de la puissance incidente. Afin de comparer et d'unifier les performances des cellules photovoltaïques élaborés dans les différents laboratoires du monde, il a été institué la notion d'Air Mass (AM). Elle quantifie la quantité de puissance absorbée par l'atmosphère en fonction de l'angle θ du soleil par rapport au zénith [1] :

$$AM = \frac{1}{\cos(\theta)} \quad (I.1)$$

Si le soleil est au zénith du lieu d'observation, $\theta=0^\circ$, $AM=1$: la notion utilisée est AM1. AM0 correspond à l'irradiante hors atmosphère, et est surtout utilisée pour prédire le comportement des cellules pour applications spatiales. Le spectre standard le plus étudié est AM1.5G, G signifiant global car il tient compte à la fois des radiations directes et diffuses, par opposition à AM1.5D qui ne tient compte que des directes. AM1.5G donne une irradiante de 970W/m^2 , mais a été arrondi à 1KW/m^2 . L'intensité I_p reçue à la surface de la terre peut être calculée grâce à la formule empirique suivante [1] :

$$I_p = 1,353(0,7^{AM})^{0,678} \quad (I.2)$$

Avec I_p en kW/m^2 , pour une surface perpendiculaire aux rayons incidents. Les spectres AM0 et AM1.5 sont représentés sur la figure I-1.

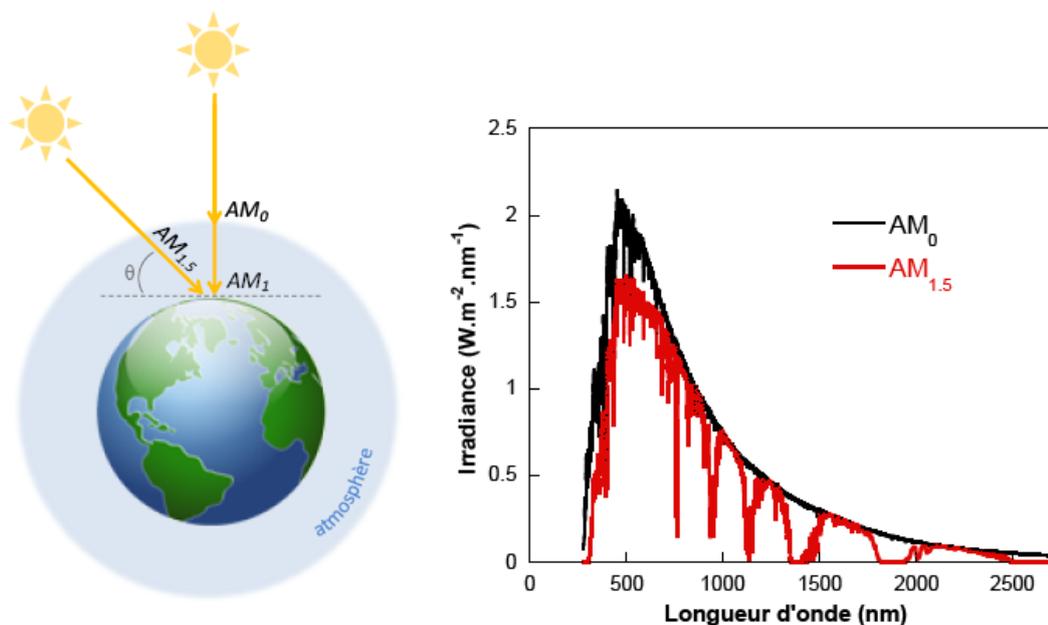


Figure I.1 Représentation graphique des spectres AM0 et AM1.5 d'après [1].

I. 2 Principe de fonctionnement

L'effet photovoltaïque utilisé dans les cellules solaires permet de convertir directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité par le biais de la production et du transport dans un matériau semiconducteur de charges électriques positives et négatives sous l'effet de la lumière [2]. Ce matériau comporte deux parties, l'une présentant un excès d'électrons et l'autre un déficit en électrons, dites respectivement *dopée* de type *n* et dopée de type *p*. Lorsque la première est mise en contact avec la seconde, les électrons en excès dans le matériau *n* diffusent dans le matériau *p*. La zone initialement dopée *n* devient chargée positivement, et la zone initialement dopée *p* chargée négativement. Il se crée donc entre elles un champ électrique qui tend à repousser les électrons dans la zone *n* et les trous vers la zone *p*. Une jonction (dite *p-n*) a été formée. En ajoutant des contacts métalliques sur les zones *n* et *p*, une diode est obtenue. Lorsque la jonction est éclairée, les photons d'énergie 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 (figure I-2).

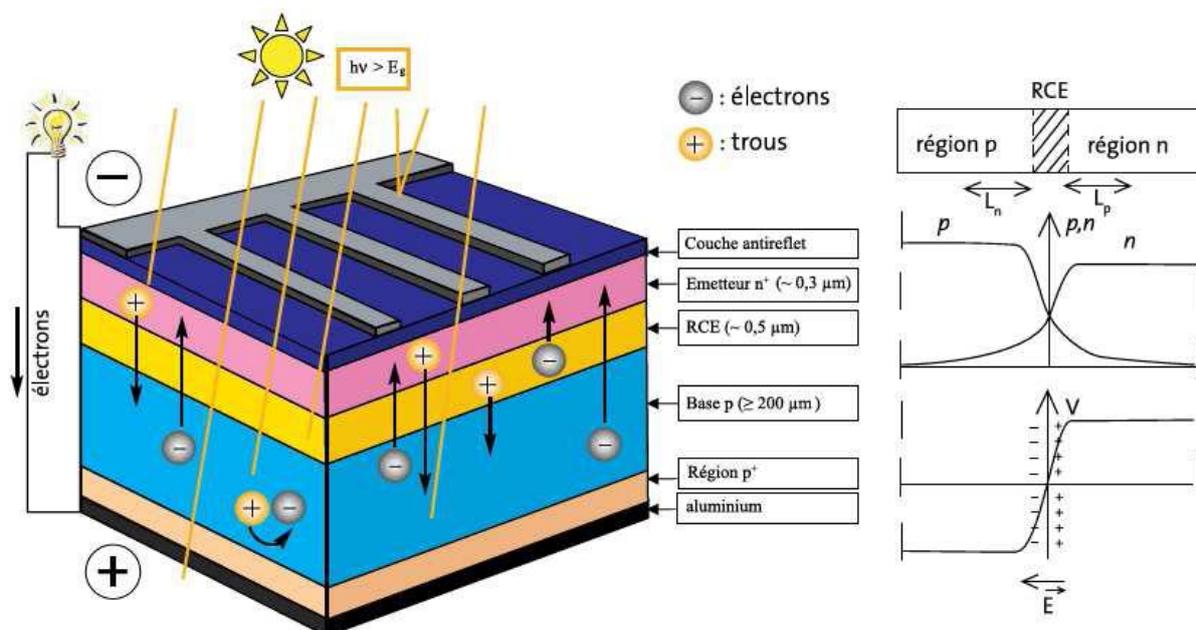


Figure I.2 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.

I.3 Génération des cellules solaires

On distingue quatre générations de cellules photovoltaïques en fonction des développements technologiques. [3]

I.3.1 - 1^{ère} génération

Les cellules de première génération sont basées sur une seule jonction p-n et utilisent généralement le silicium sous forme cristalline comme matériau semi-conducteur. La méthode de production basée sur les wafers (gaufrettes) de silicium est très énergétique et donc très chère. Elle nécessite par ailleurs un silicium d'une grande pureté. On différencie également les cellules à base de silicium monocristallin et poly-cristallin. Ces dernières ont un rendement inférieur par rapport aux premières, mais ont un coût de fabrication moins élevé.

I.3.2- 2^{ème} génération

Les films minces (« thin films ») constituent la seconde génération de technologie photovoltaïque. Dans cette génération, on distingue le silicium amorphe (a-Si), et le tellure de cadmium (CdTe). Dans le cas de films minces, la couche de semi conducteur est directement déposée sur un substrat (par exemple du verre). La production de ce type de cellules est moins cher que la première génération puisqu'elle consomme moins de matériau semi-conducteur et ne nécessite pas de passer par l'étape de transformation du silicium en « wafers ». Le problème des cellules de seconde génération est le rendement moindre de ce type de cellules (6-7% et 14% en labo) et la toxicité de certains éléments (Cadmium) pour leur fabrication. Cependant, cette seconde génération a beaucoup d'avantages pour des marchés de niche comme les applications en modules flexibles, avec de faibles illuminations ou avec des températures élevées.

Les réductions de coût attendues à moyen terme pour cette technologie sont donc très prometteuses. D'ailleurs, les premières lignes de production industrielle viennent d'être installées, notamment en Allemagne et en Asie.

I.3.3- 3^{ème} génération

La troisième génération vise à passer la limite maximale de rendement des cellules actuelles, qui est d'environ 30%. Plusieurs concepts sont envisagés pour atteindre cet objectif:

- Superposition de multiples cellules (utilisant des bandes d'énergie différentes)
- Utilisation des photons à basse énergie qui ne sont habituellement pas absorbés par la cellule
- Cellules à électrons chauds produisant plus de paires électron/trou pour des énergies supérieures à la bande d'énergie
- Conversion des photons pour ajuster le spectre de la lumière solaire aux caractéristiques du semi-conducteur .

I.3.4- 4^{ème} génération

Les cellules photovoltaïques organiques constituent la quatrième génération de cellules solaires, et qui repose sur l'utilisation des matériaux organiques pour leur fabrication, le principe de fonctionnement de ces cellules est différent des cellules inorganiques dont il y a une création d'exciton au lieu de paire électron-trou, leur rendement est d'environ 7.1% [4] à l'heure actuel .

I.4 Modèle équivalent d'une cellule photovoltaïque

Le tracé du circuit électrique équivalent d'un système est fréquemment utilisé afin de décrire son comportement électrique à l'aide de composants électriques (Source, résistance, diode). Nous allons décrire ici par cette méthode une cellule PV inorganique ou organique dans l'obscurité et sous illumination.

Dans l'obscurité, une cellule solaire suit le comportement d'une diode classique.

Selon si la tension appliquée est supérieure ou inférieure à une tension seuil, la diode est respectivement passante ou bloquante. La densité de courant J_d dans la diode suit une équation de type Shockley :

$$J_d = J_s \cdot \left(e^{\frac{q(V+R_s J)}{K_B T}} - 1 \right) \quad (I.3)$$

Avec I_s le courant de saturation sous polarisation inverse, $V = V_{\text{appliquée}} - V_{bi}$ (V_{bi} barrière de potentiel interne) et n le facteur d'idéalité ($0 < n \leq 1$ où 1 est le cas idéal).

Les schémas de la Figure I-3 présentent les circuits électriques équivalents d'une cellule solaire PV idéale sous éclairement. Une source de courant a été mise en parallèle à la jonction (diode). Cette source de courant génère le photocourant J_{PH} sous illumination. R_c est la résistance de charge du circuit extérieur. On modélise sous éclairement la densité de courant J du circuit extérieur comme étant la somme de J_d et de J_{PH} [5] :

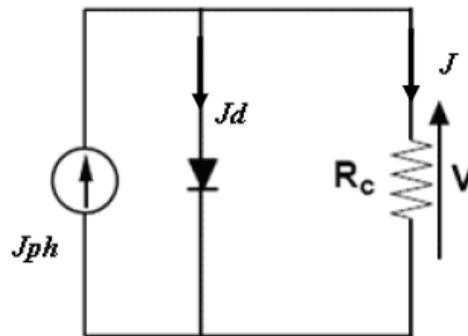


Figure I.3 Circuit électrique équivalent d'une cellule solaire PV idéale sous éclairement.

Pour passer au cas d'une cellule solaire réelle (Figure I-4), il faut modifier le schéma électrique en prenant en compte les pertes dues aux résistances série et shunt (R_s et R_{sh}) de la cellule. La loi des nœuds donne :

$$J + J_{PH} = J_d + J_{SH} \quad (I.4)$$

$$V = J.R_S + J_{SH}.R_{SH} \quad (I.5)$$

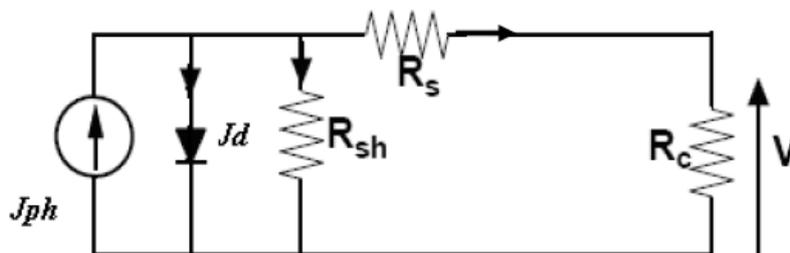


Figure I.4 Circuit électrique équivalent d'une cellule solaire PV réelle sous éclairement (modèle à une seule diode)

L'équation déterminant la densité de courant est alors :

$$J = J_{PH} - J_S \left[\exp\left(\frac{q(V + R_S J)}{n K_B T}\right) - 1 \right] - \frac{(V + R_S J)}{R_{SH}} \quad (I.6)$$

. R_s : résistance série (idéalement $< 50 \Omega$) est la résistance interne de la cellule ; elle dépend principalement de la résistance du semi-conducteur utilisé, de celle des électrodes et du contact métal-semiconducteur ;

. R_{sh} : résistance shunt (idéalement $\sim M\Omega$) est due à un courant de fuite au niveau de la jonction ; elle dépend de la façon dont celle-ci a été réalisée.

Il existe aussi un autre schéma équivalent qui est souvent utilisé pour la modélisation des cellules photovoltaïques et qui utilise une deuxième diode en parallèle avec la première comme montre le schéma ci-dessous :

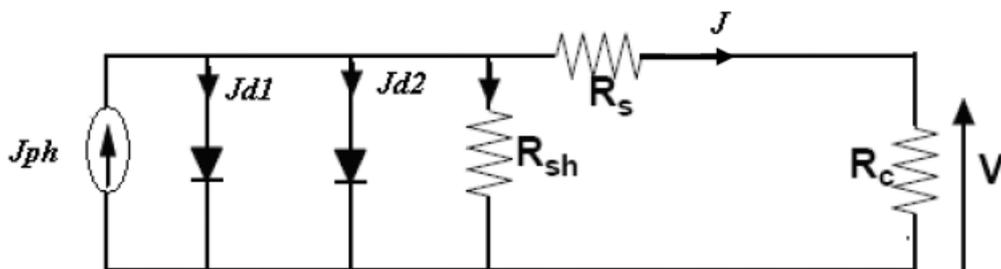


Figure I.5 Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque (modèle à deux diodes)

L'équation déterminant la densité de courant dans ce modèle est donc :

$$J = J_{PH} - J_{S1} \left[\exp\left(q \frac{(V + R_S J)}{K_B \cdot T}\right) - 1 \right] - J_{S2} \left[\exp\left(q \frac{(V + R_S J)}{n \cdot K_B \cdot T}\right) \right] - \frac{V + R_S J}{R_{SH}} \quad (I.7)$$

Où J_{S1} et J_{S2} sont respectivement la densité de courant de saturation inverse dû à la diffusion des porteurs minoritaires dans la jonction et la densité de courant de saturation dû aux recombinaison et génération des porteurs à travers de centres localisés dans la zone de charge d'espace.

I.5 Paramètres des cellules photovoltaïques [5]

Les paramètres des cellules photovoltaïques (J_{CC} , V_{CO} , FF et η), extraits des caractéristiques densité de courant-tension, permettent de comparer les différentes cellules éclairées dans des conditions identiques.

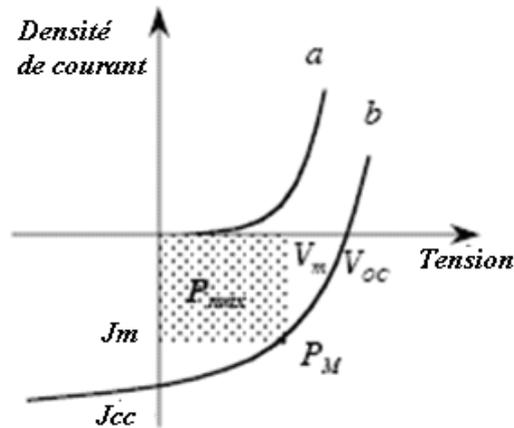


Figure.I.6 Caractéristique densité de courant - tension d'une cellule PV
a) obscurité b) sous éclairement

I.5 .1- Courant de court-circuit, J_{CC}

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

I.5 .2- Tension à circuit ouvert, V_{OC}

La tension à circuit ouvert est obtenue quand la densité de courant qui traverse la cellule est nul. Elle dépend de la barrière d'énergie et de la résistance shunt. Elle décroît avec la température et varie peu avec l'intensité lumineuse.

I.5 .3- Facteur de forme FF :

On appelle facteur de forme FF (*filling factor*), le rapport entre la valeur maximale de la puissance pouvant être extraite $I_m \times V_m$ de la photopile sous les conditions de mesures standardisées, et le produit $J_{CC} \times V_{CO}$ où:

J_{cc} = densité de courant de court-circuit

V_{co} = tension de circuit ouvert

$$FF = \frac{J_m \times V_m}{J_{CC} \times V_{CO}} \quad (I.8)$$

Il représente une mesure de la qualité de l'allure de la caractéristique J-V

I.5.4- Le rendement, η

Le rendement, η (*efficiency*) des cellules PV désigne le rendement de conversion en puissance. Il est défini comme étant le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente, P_{in} .

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \times J_{CC} \times V_{CO}}{P_{in}} \quad (I.9)$$

Ce rendement peut être amélioré en augmentant le facteur de forme, la densité courant de court-circuit et la tension à circuit ouvert.

I.5.5- Le rendement quantique externe, EQE

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 transmis (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 est défini comme suit[6]:

$$EQE = \frac{J_{cc}}{\varphi(\lambda)} \times \frac{E_{ph}(\lambda)}{e} = \frac{J_{cc}(\lambda)}{\varphi(\lambda)} \times \frac{hc}{e\lambda} \quad (I.10)$$

Où J_{cc} est la densité de courant de court-circuit, φ le flux lumineux incident, e la charge de l'électron et E_{ph} l'énergie du photon (avec $E_{ph}=hc/\lambda$, h étant la constante de Plank, c la vitesse de la lumière et λ la longueur d'onde).

Le rapport $J_{cc}(\lambda)/\varphi(\lambda)$ est appelé "la réponse spectrale" de la cellule, elle est notée $SR(\lambda)$. Cette dernière représente la sensibilité de la cellule pour chaque longueur d'onde. Elle est souvent utilisée dans le marché de l'électronique comme caractéristique des photodiodes.

EQE peut s'écrire suivant l'expression :

$$EQE = SR(\lambda) \times \frac{hc}{e\lambda} \quad (I.11)$$

Le rendement quantique dépend du coefficient d'absorption des matériaux utilisés, de l'énergie d'ionisation, de la largeur de la zone de déplétion et de l'efficacité de collecte. Il est mesuré en fonction de la longueur d'onde émise par une source monochromatique. Le rendement de 100 % dans le cas idéal (sans pertes) correspond à la récolte par les électrodes d'une paire électron-trou par photon incident. Des valeurs de 50 % et 80 % ont été reportées pour les matériaux organiques et inorganiques respectivement.

I.6 Objectifs de la thèse

Dans cette thèse, nous essayerons d'étudier les propriétés optiques de différentes couches de cellules solaires organiques en s'appuyant surtout sur l'une des composantes principale d'une onde électromagnétique qui est le champ électrique, plus particulièrement dans la couche active de la cellule solaire organique. Pour cela nous nous sommes fixés sur les objectifs suivants :

I.6.1 Modélisation électro-optique

L'interaction rayonnement matière est l'un des phénomènes physiques les plus étudiés aux cours de ce dernier siècle, notamment avec les semi-conducteurs et plus précisément avec les matériaux polymères qui constituent la base de l'électronique du jetable. Le suivi de l'une des composantes de l'onde électromagnétique (champ électrique) et son influence sur le semi-conducteur organique nécessite une modélisation concrète afin de prédire une dissociation efficace des excitons. La dépendance des taux de dissociation et de recombinaison d'un champ électrique est nécessaire pour amorcer cette recherche, sans oublier bien sûr une description mathématique générale du transport électronique par hopping.

1.6.2 Applications aux différents matériaux

Le calcul de la réflectivité du dispositif multicouche par la méthode matricielle décrite précédemment pour des prototypes à base de MDMO-PPV/PCBM, nous a permis d'optimiser tout d'abord la répartition du module au carré du champ électrique selon l'épaisseur de la couche active, ainsi de trouver une relation de proportionnalité entre le facteur de forme et le module du champ électrique pour les cellules solaires sans couche supplémentaire et l'optimum des performances photovoltaïques avec les couches les plus minces de la couche protectrices.

Par simulation numérique des modèles détaillés au chapitre III et par application aux différents cellules solaires à base de MEH-PPV/PCBM, P3HT /PCBM et en introduisant des couches protectrices et des buffers on va dériver plusieurs paramètres électro-optiques tel que le taux de génération, le taux de dissociation des excitons, le taux de recombinaison et l'efficacité quantique.

1.6.3 Optimisation d'une cellule solaire Tandem

L'étude de la différence entre les modèles de une et deux diodes dans la nomenclature tandem des cellules solaires P3HT:PC₇₁BM/PCPDTBT:PC₇₁BM pour différents températures, résistances série facteur de qualité et gap. Les structures de dispositif à analyser ont été configurées dans un arrangement tandem en série où les cellules individuelles sont séparées par l'oxyde de titane (TiO_x).

References

- [1] Honsberg.C., Bowden,Photovoltaics:devices,systems andapplications .Sydney
austria:Univ of south Wales, 1998.
- [2] Mohsen Taherbaneh, Gholamreza Farahani and Karim Rahmani Evaluation the Accuracy
of One-Diode and Two-Diode Models for a Solar Panel Based Open-Air Climate
Measurements "Solar Cells - Silicon Wafer-Based Technologies", Leonid A. Kosyachenko,
ISBN 978-953-307-747-5,November 2, 2011
- [3] C.J. Brabec, J.A. Hauch, P. Schilinsky and C. Waldauf, ‘Theme Article – Production
Aspects of Organic Photovoltaics and Their Impact on the Commercialization of Devices’,
Mrs Bull., Vol. 30, p. 50, 2005.
- [4] “Hiigh Power Organiic Sollar Celllls ffrom Effffficiientt Uttiilliizattiion off Near--
Inffrared Sollar Energy” ,**Green Power** the magazine of renewable ,sustainable and clean
energy.
- [5] Le pompage photovoltaïque, manuel de cours à l’intention des ingénieurs et des
techniciens.
- [6] Mimoun OUKACHMIH; Les cellules photovoltaïques a base de matériaux organiques
discotiques thèse de doctotat Université Paul SABATIER2003.

CHAPITRE II

Les cellules
photovoltaïques
organiques

CHAPITRE II

CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES

Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter une étude sur les cellules solaires organiques et leur principe de fonctionnement. Une comparaison sera introduite entre les cellules solaires organiques et inorganiques.

Historique des cellules photovoltaïques organiques

Au début des années 1970, le rendement en puissance des cellules organiques était inférieur à 10^{-5} % . Cette valeur est passée à 0,7 % en 1978 puis à 1 % en 1986 . Les dix années suivantes n'ont pas vu d'évolution notable de ce rendement ; les travaux publiés traitaient alors des propriétés optoélectroniques et structurales des cellules organiques. Les quelques publications de rendements dépassant les 3% concernaient des mesures avec irradiation sous une lumière monochromatique de faible intensité qui ne pouvaient pas être comparées avec celles obtenues sous lumière naturelle. En 1998, le cap des 1% a été franchi avec la publication d'un rendement de 1,9%.

Malgré ces progrès, le doute subsistait quant à une future utilisation de ces dispositifs à cause de problèmes tels que la stabilité et la durée de vie des cellules. La commercialisation des premières diodes électroluminescentes à base de matériaux organiques (OLED) par Pioneer en 1996 a atténué les critiques concernant la stabilité des matériaux organiques et leur capacité à remplacer les matériaux inorganiques dans certains dispositifs électriques. Il s'en est suivi un regain d'intérêt dans le domaine des convertisseurs photovoltaïques organiques. Les efforts de recherche ont été multipliés, soutenus par des budgets provenant de quelques industries et d'organismes de développement des énergies renouvelables. Récemment, des rendements de plus de 4% ont été reportés dans des publications et des prototypes ayant un rendement d'environ 5% ont été fabriqués pour des cellules solaires 100% organiques. Ces progrès accomplis depuis peu laissent supposer qu'une commercialisation future de ces dispositifs est envisageable.

II.1 Les semi-conducteurs organiques

Un semi-conducteur organique est un composé organique, sous la forme d'un cristal ou d'un polymère, qui montre des propriétés similaires aux semi-conducteurs inorganiques. Ces propriétés sont la conduction par les électrons et les trous, ainsi que la présence d'une bande interdite. Ces matériaux ont donné naissance à l'électronique organique, ou électronique des plastiques. Par *organique*, on entend que les molécules utilisées sont à base de carbone [1].

II.1.1- Origines de la conductivité

Lorsque deux orbitales atomiques s'associent, elles donnent naissance à une orbitale moléculaire. Celle-ci peut avoir deux niveaux d'énergie. Dans le cas de la liaison π , la plus basse énergie π est dite *liante*, formant la bande de valence : HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), alors que la plus haute π^* est dite *anti-liante*, formant la bande de conduction : LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Ce bandgap confère le caractère semi-conducteur[2].

Le caractère semi-conducteur d'un matériau organique est dû aussi à la présence d'un système conjugué, c'est-à-dire à l'alternance de liaison carbone simple (σ) et double ($\sigma+\pi$). La différence de longueur des liaisons permet d'envisager les deux formes suivantes qui sont énergétiquement équivalentes[3].

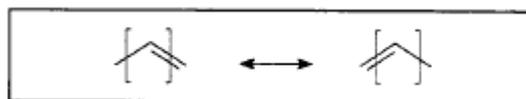


Figure II.1 Formes d'un système conjugué.

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont des exemples de ce type de semi-conducteur. Malgré tout, les polymères conducteurs ont une grande résistance, comparativement aux conducteurs inorganiques. On peut doper les matériaux organiques avec des métaux pour augmenter leur conductivité.

II.1.2- Ressemblances avec les semi-conducteurs inorganiques

Comme les semi-conducteurs inorganiques, les semi-conducteurs organiques peuvent être dopés, c'est-à-dire qu'on peut y produire des électrons en excès (dopage N) ou des trous (dopage P). Dans les semi-conducteurs inorganiques, cela est fait habituellement par implantation ionique, c'est-à-dire en ajoutant des ions dans le semi-conducteur. Ces ions ont des électrons de valence en supplémentaires ou manquants, selon le cas, ce qui permet d'ajouter les porteurs de charge désirés. Cependant, cette technique est trop énergétique pour doper des films de semi-conducteurs organiques, ces derniers étant trop fragiles pour ce genre d'intervention. La technique préconisée est donc d'exposer le film de semi-conducteur organique à une vapeur d'un oxydant ou d'un réducteur, ce qui aura comme effet d'arracher ou d'ajouter des électrons au film. Les semi-conducteurs très dopés comme la polyaniline (Ormecon) et le PEDOT:PSS sont aussi appelés métaux organiques d'après [1].

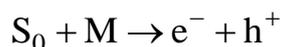
II.2 Fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques*II.2.1- Génération des porteurs dans les matériaux organiques [4]*

Même si le processus de photogénération des porteurs de charges dans les matériaux organiques n'est pas rigoureusement expliqué, il est souvent attribué à la dissociation des excitons (molécules à l'état excité) en présence d'un champ électrique interne généré par une interface, une impureté ou des défauts.

L'absorption de la lumière entraîne dans un premier temps la création des excitons suivant le processus décrit par la relation:



Où S_0 et S^* dénotent respectivement les états fondamental et excité de la molécule. En raison d'un gradient de concentration, ces excitons diffusent vers un contact, une interface, une impureté, ou autre inhomogénéité notée M. Ils vont alors se dissocier pour donner une paire électron-trou (e^- et h^+).



Le mécanisme de génération du photocourant est expliqué par le modèle décrit dans le paragraphe suivant.

II.2.2- Processus de génération du photo-courant [2,5]

Dans le cas d'une cellule PV formée par la jonction de deux matériaux organiques, l'absorption s'effectue dans les deux couches en doublant la largeur de la zone photo-active. La génération du photo-courant s'effectue à l'interface entre les matériaux organiques. Les étapes de génération du photo-courant, schématisées sur la figure 6, sont les suivantes :

(1) L'absorption des photons (η_A) par les matériaux génère des excitons dans les deux matériaux,

(2) La migration de l'énergie s'effectue par la diffusion des excitons (η_{diff}) vers l'interface entre les deux matériaux organiques. Si les excitons sont générés à une distance inférieure à L_{Dexc} appelée longueur de diffusion des excitons, ils peuvent diffuser jusqu'à l'interface. Sinon les charges qui les constituent finissent par se recombiner,

(3) La dissociation des excitons (η_{TC}) qui atteignent l'interface entre les deux matériaux organiques constitue la 3ème étape du processus. Les électrons sont attirés par le matériau ayant une grande affinité électronique et les trous par le matériau ayant un faible potentiel d'ionisation. Si la dissociation s'effectue loin de l'interface dans une région neutre, l'électron et le trou finissent par se recombiner,

(4) Enfin les porteurs de charge ainsi créés rejoignent les électrodes (η_{CC}) et le circuit externe à la cellule. Le transport de charge vers les électrodes est contrôlé par les mobilités des porteurs dans les couches organiques.

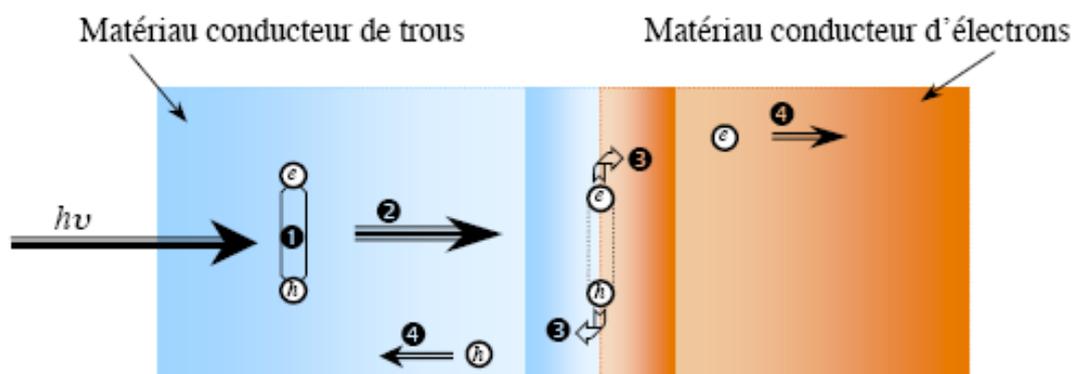


Figure II.2 Schéma descriptif montrant les étapes de génération du photo-courant

Plusieurs processus rentrent en compétition avec la formation des porteurs de charge et contribuent ainsi à la diminution du photo-courant. Parmi ces processus, représentés sur la figure II-9, on peut citer la fluorescence (II.1), l'extinction de la lumière «quenching» (II.2), le piégeage des porteurs (II.3, II.4) et les recombinaisons (II.5, 6, 7).

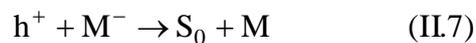
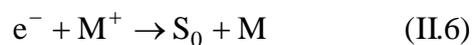
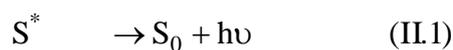


Figure II.3 Processus rentrant en compétition avec la formation des porteurs de charge

II.3 Estimation du rendement énergétique maximal des cellules solaires organique [5] :

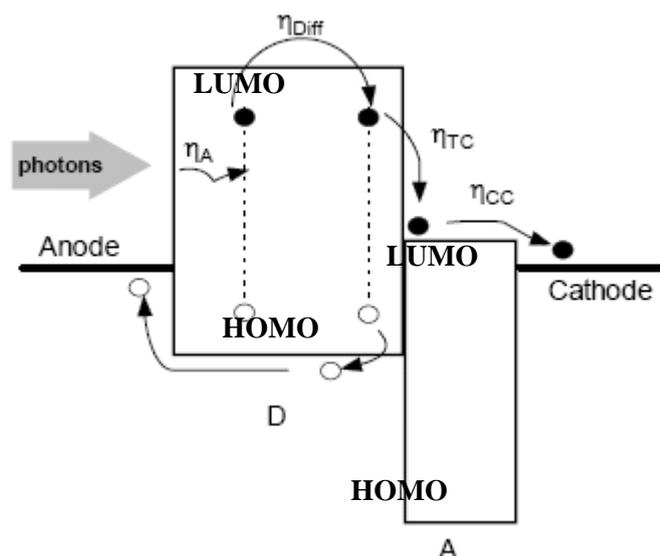


Figure II.4 Schéma du processus PV dans une jonction D-A

Le rendement d'IQE (pour Internal Quantum Efficiency) est, par définition, le rapport du rendement EQE et de l'efficacité d'absorption (η_A) c'est-à-dire le nombre de photons absorbés par la cellule.

Dès lors, on peut écrire le rendement EQE comme le produit des efficacités des étapes successives du processus.

On peut donc écrire :

$$EQE = \eta_A \times IQE = \eta_A \times \eta_{Diff} \times \eta_{TC} \times \eta_{CC} \quad (II.8)$$

Si on considère, que η_{TC} et η_{CC} sont égales à 100%, alors les étapes limitantes viennent de l'absorption menant à la génération des excitons et de la diffusion des excitons vers l'interface Donneur-Accepteur. Ainsi l'efficacité quantique externe devient simplement l'équation :

$$EQE \approx \eta_A \times \eta_{Diff} \quad (II.9)$$

Le rendement de conversion énergétique (η) d'une cellule solaire organique est le produit de quatre contributions :

$$\eta = \eta_A \times \eta_{TC} \times FF \times \frac{eV_{\max}}{hv} \quad (\text{II.10})$$

- η_{TC} est l'efficacité de transfert de charges, elle dépend du champ interne. On peut attendre une valeur de 100% pour une zone de champ fort.
- η_{CC} est l'efficacité de collecte des charges libres aux électrodes elle est théoriquement élevée ($\eta_{CC} \sim 100\%$) car les contacts SC/Métal sont de type ohmique dans le cas des hétérojonctions D-A.
- η_A est l'efficacité d'absorption du matériau. On peut supposer que $\eta_A = 50\%$, compte tenu des forts coefficients d'absorption ($\alpha > 10^5 \text{ cm}^{-1}$) sur une large gamme de longueur d'onde (de 100 à 200 nm).
- FF, le facteur de forme, peut être pris proche de 1 (~ 0.8) si la résistance série est faible ($R_s < 50 \Omega$) et la résistance shunt est grande ($R_{sh} < 25 \text{ k}\Omega$)
 - Enfin, le rapport d'énergie eV_{\max}/hv entre l'énergie électrique extraite (0.5 eV) et l'énergie de photons absorbés (2eV) donne la valeur $1/4$.

On obtient ainsi un ordre de grandeur accessible pour le rendement de cellules solaires organiques : 10%. C'est le rendement nécessaire pour une application industrielle.

II.4- Conduction par sauts

La conduction telle que nous l'avons présentée ci-dessus et dans le cas réel est limitée par la possibilité de piégeage de la charge électrique, ce qui tend à localiser la charge sur certains sites du polymère ou de la molécule. En effet, l'apparition d'une charge sur une chaîne conjuguée ne se traduit pas nécessairement par la présence d'un électron dans la bande de conduction (ou d'un trou dans la bande de valence). La charge électrique déforme localement la chaîne et provoque la création de niveaux d'énergie localisés dans la bande interdite. Le défaut résultant de cette déformation, représenté sur la Figure II-5, est appelé **polaron**. Il correspond à un piégeage de la charge électrique, conséquence de la déformation qu'elle a elle-même induite [3].

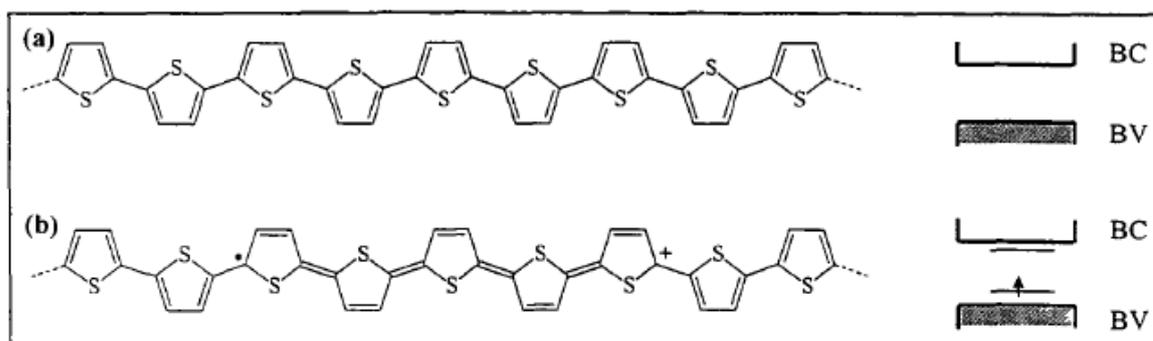


Figure II.5 Polaron dans un polythiophène.

(a) Chaîne de polythiophène neutre avec une représentation simplifiée de son diagramme d'énergie.

(b) L'introduction d'une charge positive fait apparaître un défaut qui s'étend sur plusieurs unités monomères. Deux niveaux sont créés dans la bande interdite.

II.5 Différentes structures pour les cellules solaires organiques:

II.5.1 Structure monocouche (Schottky)[6]:

Dans les structures MIM (métal-isolant-métal), seule la différence du potentiel interne (ΔW_{int}) s'efforce de dissocier l'exciton photogénéré comme il est représenté sur la figure II-6 (avec $\Delta W_{int} = W_{anode} - W_{cathode}$; ΔW_{int} est la différence des travaux de sortie de l'anode et de la cathode). Ne pouvant que difficilement traverser la couche d'isolant (une certaine vue de la couche organique), les électrons sont piégés ou se recombinent avec les trous, donnant un résultat global médiocre et faible dans une telle structure.

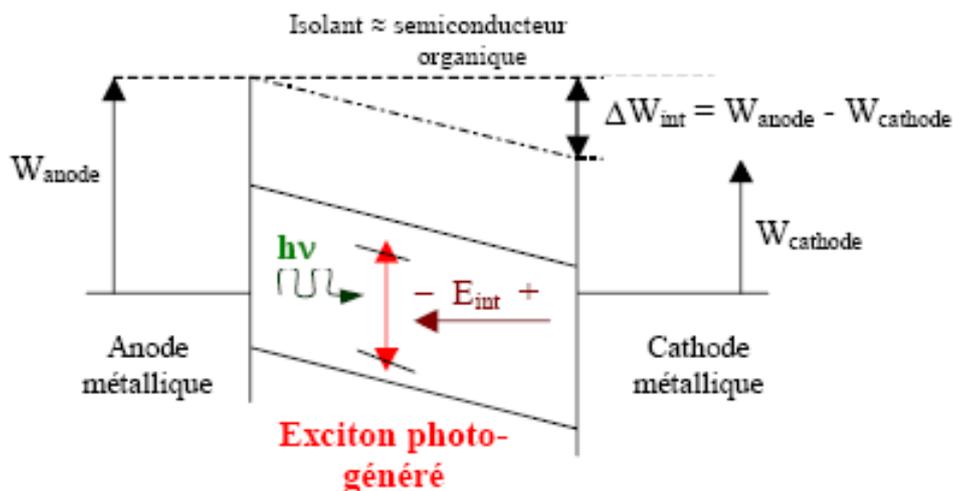


Figure II.6 photogénération de charges dans une structure MIM.

Les rendements publiés pour ces structures sont faibles (inférieurs à 0,1%) à cause d'une hauteur de barrière d'énergie insuffisante pour dissocier efficacement les excitons, mais aussi à cause d'un faible facteur de forme. L'utilisation des hétérojonctions s'est avérée une solution pour pallier ces problèmes.

II.5.2 Structures à hétérojonction bicouches:

On distingue deux types de structures bicouches à hétérojonction :

II.5.2-1 Structures à base de polymères

Les polymères de la famille du polythiophène sont largement utilisés dans tous les domaines de l'électronique plastique.

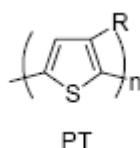


Figure II.7 Polythiophène (PT)

Des cellules de type Schottky Al/poly(3-méthylthiophène)/Au ont été réalisées électrochimiquement par S. Glénis *et al.* en 1984 . Les rendements obtenus étaient de l'ordre de 0.01% sous 1mW/cm².

Afin d'éviter la formation d'une couche d'oxyde à l'interface SC-Aluminium, des cellules ont été réalisées en utilisant le SC inorganique transparent TiO₂. Les rendements ont atteints 0.008% sous 100mW/cm² et 0.3% en monochromatique[7] .

Dans le groupe de J.M. Nunzi, L. Sicot a travaillé sur des structures D-A « hybride » ITO/molécules/polymère dopé/Or à base de dérivé de pérylène (accepteur) et de P3BT dopé par un colorant. Le rendement maximal mesuré était de 0.15% de 0.2 à 200mW/cm², et l'EQE maximal atteignait 1.4%. L'approche proposée par C. Sentein d'orientation de molécules par un champ externe (poling) a été appliquée au P3BT contenant une molécule polaire et un colorant. Une amélioration des rendements d'un facteur 40 a été montré sur cette diode Schottky[8,9] .

II.5.2-2 Structure à bases de molécules évaporées [10]

Les cellules PVs organiques de type bicouche évaporées ont été étudiées depuis près de trois décennies.

La plupart ont porté sur des diodes à base de phthalocyanines et de pérylènes, faisant suite à la performance de la diode de C. W. Tang de Eastman Kodak en 1986. La cellule réalisée par C.W. Tang à base de phthalocyanine de cuivre et de dérivé de pérylène pris en sandwich entre des électrodes d'ITO et d'argent affiche un rendement de conversion de 1% sous $75\text{mW}/\text{cm}^2$ (AM2).

D. Meissner travail depuis 1991 sur ces cellules de type Tang à base de phthalocyanines et de pérylènes sans toutefois l'égaliser. Les premiers résultats donnaient des rendements de 0.014% ($V_{oc}=0.45\text{V}$, $36\mu\text{A}/\text{cm}^2$ probablement sous $30\text{mW}/\text{cm}^2$). Meissner propose ensuite dans ses différents articles parus en 2000 l'insertion d'une couche co-évaporée de fullerène et de phthalocyanine de zinc (1:1) entre les deux couches de la structure classique (ITO/ZnPc/Pérylène/Or). Le rendement de la cellule augmente de façon significative jusqu'à 1% sous AM1.5 .

Enfin, une étude systématique a été effectuée par D. Wöhrle en 1995 en composant des cellules avec quatre phthalocyanines différentes comme donneur et deux dérivés de pérylènes comme accepteur. Il a étudié la reproductibilité des cellules, l'influence de la pureté, des vitesses d'évaporation, de la température du substrat et enfin de l'épaisseur des films. Le plus fort rendement obtenu est de 0.43% sous $100\text{mW}/\text{cm}^2$ pour une diode ITO/diméthyl pérylène (D1P) 25nm / ZnPc 50nm /Au délivrant $3.53\text{mA}/\text{cm}^2$ sous 0.4V et un FF de 0.3.

II.5.3 Structures hétérojonctions en volume :

II.5.3-1- Structures en réseaux interpénétrés:

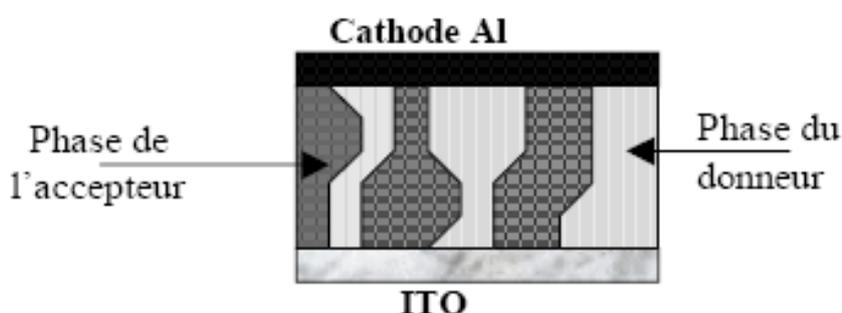


Figure II.8 Schématisation d'une structure interpénétrée.

L'approche suivie pour améliorer le système à hétérojonction est de redéfinir son architecture en élaborant des films fins constitués par un mélange intime des

molécules donneuses D et acceptrices A. Ainsi, 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. La figure I.8 représente un système composite de 2 phases p et n interpénétrées.

La réalisation de réseaux interpénétrés à base de petites molécules fait intervenir une co-évaporation des 2 molécules D et A à des vitesses appropriées pour l'obtention de différents rapports moléculaires ou pondéraux D:A. Ce mélange intime est ainsi obtenu sans le recours à une chimie sophistiquée de greffage ou de solubilisation hypothétique de matériaux. La difficulté, une fois passée celle du contrôle fin des taux d'évaporation des molécules, est de pouvoir contrôler la morphologie des films composites. Il est habituellement observé une amélioration des performances par rapport aux structures bicouches [11].

II.5.3-1-a Petites molécules

Des études furent principalement consacrées au couple phtalocyanine – C60 . Des cellules interpénétrées à base de ZnPc (phtlocyanine de zinc) et C60 montrent l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption optique à 1,5 eV et une forte modification de la bande d'absorption du ZnPc à 1,9 eV. On peut noter que l'intensité de ces bandes dépend de la concentration du dopant de C60 dans le ZnPc.

L'épaisseur de la région active de ces cellules est bien supérieure à celle des hétérojonctions. Il a été trouvé des épaisseurs au-delà de 30 nm (jusqu'à 50nm[12]) pour des hétérojonctions dans le volume à base de ZnPc : C60 . Il est aussi reporté qu'un mélange D : A où la concentration en C60 devient prépondérante améliore les performances des cellules.

Les rendements actuels de conversion d'énergie restent faibles à cause d'une faible mobilité des charges dans les solides organiques, même si les couches sont aussi fines que possible. Pour leur part, les polymères conjugués présentent une meilleure mobilité, et reportent de ce fait de meilleurs rendements.

II.5.3-1-b Réseaux interpénétrés à base de polymères

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 C60 qui jouent le rôle de couche acceptrice. Le donneur et l'accepteur sont soit en liaison covalente (intramoléculaire : chaîne polymère entée C60, polymère 'double cable'), soit proches spatialement mais non liés (intermoléculaire : film composite polymère – C60 rendu possible en utilisant un même solvant (ortho dichloro benzene : ODCB), afin d'obtenir une grande concentration de C60, soit une plus grande interface D – A). Nous rappelons que pour une séparation efficace des charges, il faut que : $ID^* - AA - UC < 0$, avec ID^* le potentiel d'ionisation de l'état excité du donneur, AA l'affinité électronique de l'accepteur, et UC l'énergie coulombienne des radicaux séparés (incluant les effets de polarisation). Outre la conversion photovoltaïque, il est à noter que cette séparation de charge pourrait aussi trouver son application dans le stockage d'informations [12].

L'équipe de Sariciftci et Heeger a mis en évidence le transfert électronique photoinduit de l'état excité d'un polymère conducteur vers le buckminster fullerène C60. Le composite de ces deux matériaux montre un transfert électronique photoinduit et une séparation de charge ultrarapide, réversible et métastable. Ce processus est similaire à la première étape de la photosynthèse.

Finalement d'un point de vue morphologique, la séparation efficace des charges n'apparaît qu'à l'interface D – A. Aussi, la photoexcitation créée loin de l'interface D – A donne lieu à des recombinaisons plutôt qu'à une diffusion efficace à l'hétérojonction. De plus, même si les charges sont séparées à l'interface, le rendement de conversion est limité par l'efficacité de la collecte des charges. Les différents rendements d'une cellule photovoltaïque sont fonction de la morphologie et de la composition chimique du composite. L'amélioration des rendements provient de l'augmentation de la surface d'interface D – A, et de la relative courte distance entre n'importe quel point du volume photoactif et l'interface D – A de séparation des charges. Les jonctions internes D – A empêchent de plus la recombinaison des porteurs et donc améliore la durée de vie des porteurs photoinduits[13].

Les dérivés solubles du C60 (par exemple le PCBM : (6,6)-phenyl-C61-butyric acid methyl ester) conduisent à des films composites contenant plus de 80 % en molécules de fullerène ; pour sa part, le C60 pur n'est que faiblement soluble. Un exemple d'une structure interpénétrée composée d'une phase de MEH-PPV agissant comme un donneur (type p), et d'une phase de fullerène (C60) de type n à cause de sa forte affinité électronique, est donné figure II-9.

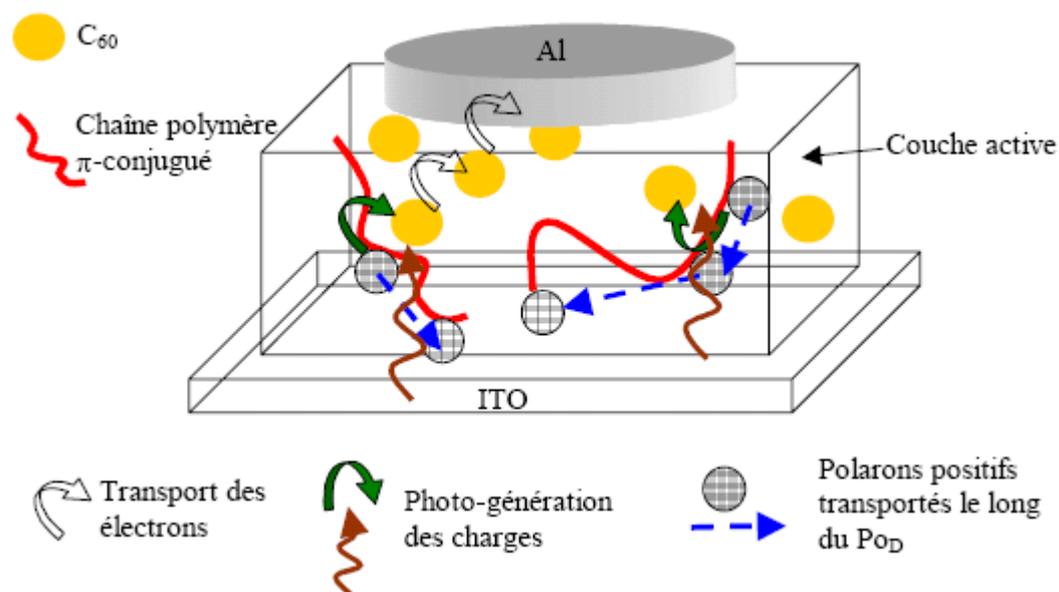
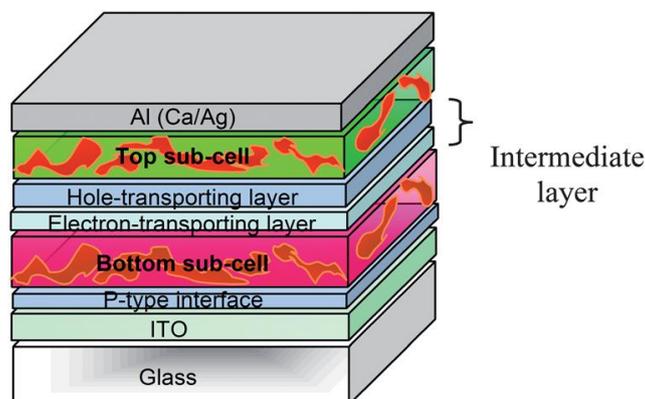


Figure II.9 Schématisation du procédé physique dans un composite d'un polymère PoD et de C60.

Cette structure peut être affiliée à un réseau interpénétré d'hétérojonctions D-A, permettant une séparation efficace quasi-immédiate des charges photo-générées, qui sont ensuite transportées par des chemins de percolation de type n et p vers leurs électrodes respectives. La couche photo-active englobe tout le volume. Les 2 matériaux mélangés de gaps différents donnent lieu à des zones sub-systèmes avec des niveaux où les électrons sont transférés entre les donneurs et les accepteurs. Pour une telle structure, l'idéal est que la distance donneur-accepteur reste inférieure à la longueur de diffusion des excitons, d'où une séparation des paires photo-générées (une dissociation excitonique) facilitée [14].

II.5.4 Structures Tandem

L'absorption d'une plus grande partie du spectre solaire est l'une des conditions pour l'amélioration des performances des cellules photovoltaïques organiques.



(a)

Figure II.10 Structure d'une cellule solaire tandem [15]

Afin de répondre à ce besoin, de nouvelles structures dites « tandem » ont été étudiées depuis 2006. Il s'agit de l'empilement de deux cellules l'une sur l'autre. Ces deux cellules sont mises en série grâce à une couche de recombinaison des porteurs de charges. La tension de circuit ouvert du dispositif est donc la somme des tensions de circuit ouvert des cellules si elles étaient prises seules, et le courant de court circuit est le plus faible des deux cellules [16-17].

Cette structure offre l'avantage de pouvoir utiliser deux matériaux dont les bandes interdites (et donc les spectres d'absorption) sont différents. Le dispositif est donc capable d'absorber la somme des deux spectres d'absorption.

Les couches actives peuvent être composées de mélanges polymère/fullerène ou de petites molécules. On peut par ailleurs utiliser de différents types de matériaux dans les deux couches, ce qui donne une grande latitude quant à la fabrication de la cellule.

La première des cellules tandem était par exemple composée d'une couche de petites molécules évaporées pour la première cellule et d'une couche polymère déposé en voie humide pour la seconde [18]. Par la suite, des cellules tandem utilisant différents matériaux ont été testées [19-20], jusqu'à atteindre des rendements de 6,7%

grâce à l'utilisation d'une couche de recombinaison en TiO_2 et de deux polymères dont les bandes interdites sont distinctes (le PCPDTBT et le P3HT) [21].

Ces structures devraient permettre d'atteindre des rendements de conversion proches de 15% [22]

II.5.5- Cellules de type Graetzel

Les cellules de type Graetzel sont comparables à des pompes à électrons mues par l'énergie lumineuse absorbée comme présentée sur la Figure II-11. Les fonctions d'absorption de la lumière et de transport de charges y sont distinctes. Le fonctionnement des cellules est décrit ci-dessous.

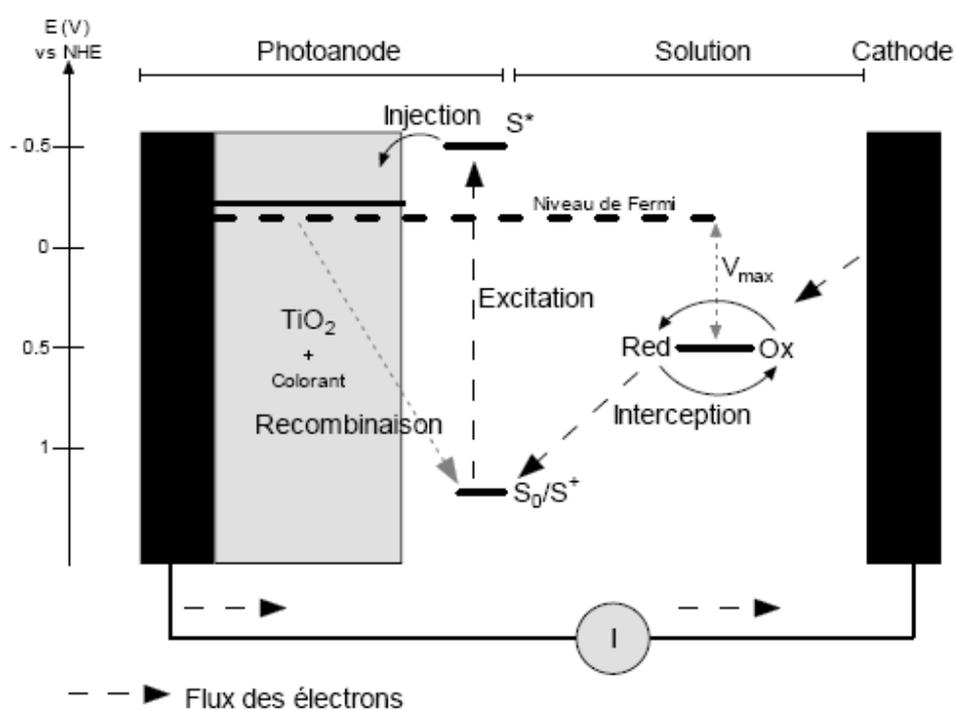


Figure II.11 Schéma de principe et énergétique d'une cellule solaire à colorant. (d'après Laboratoire Photonics and Interfaces, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne)

Le sensibilisateur (S) est greffé à la surface d'un oxyde SC poreux nanostructuré (le dioxyde de titane TiO_2) qui agit comme une éponge pour le colorant. Il absorbe les rayons solaires incidents et passe dans un état excité S^* , d'où il est à même d'injecter un électron dans la bande de conduction du TiO_2 . Les électrons ainsi injectés traversent la couche de TiO_2 et sont ensuite recueillis par un collecteur de courant vers le circuit extérieur. Il y a alors production d'énergie électrique. Le sensibilisateur, laissé sous forme S^+ , échange sa charge positive contre un électron

(interception ou réduction de S^+) au médiateur redox qui s'oxyde. Le sensibilisateur retourne dans son état fondamental S_0 et le médiateur donne la charge positive à la contre électrode (CE). Il retourne à sa forme réduite avec ce dernier transfert d'électron venant de la CE[23].

Le flux d'électron de la CE vers le sensibilisateur via le couple médiateur est permis par la présence du champ électrique interne au matériau et boucle le cycle des réactions redox. La recombinaison de l'électron depuis la bande de conduction du TiO_2 vers le colorant oxydé S^+ est un processus lent, beaucoup plus lent que la réduction de S^+ par le médiateur en solution. De ce fait la séparation de charge est efficace. L'électrolyte organique est souvent le nitrile et contient le couple médiateur Triiodure/Iodure ($I_3^- + 2e^- = 3 I^-$). La CE est un substrat de verre / SnO_2 plus une infime couche de platine servant de catalyseur à la réduction du médiateur. La tension maximale débitée correspond à la différence entre le potentiel d'oxydoréduction du médiateur et le niveau de Fermi du SC [24].

La cellule de type Graetzel est une cellule photoélectrochimique présentant des avantages uniques, tels que l'utilisation de matériaux de faible coût (TiO_2) et la possible simplicité de fabrication. Les performances de conversion PV dépassent aujourd'hui les 15% [25].

II.6 Comparaison avec les cellules solaires classiques et à base de silicium:

Les mécanismes qui gèrent le fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques sont sensiblement différents de ceux qui sont mis en jeu dans les cellules à base de silicium (le gap du Silicium est 1.2eV et environ 2eV pour les s.c organiques). La différence est due à l'absence d'un réseau cristallin à trois dimensions, aux différentes interactions inter et intramoléculaire, aux structures désordonnées et aux impuretés chimiques. L'application du modèle classique des bandes d'énergie est souvent utilisée pour fournir une explication qualitative du fonctionnement des cellules. Ceci reste cependant une approximation.

Les photons absorbés dans les semi-conducteurs inorganiques, seuls utiles à la génération de l'effet photovoltaïque, sont ceux dont l'énergie $h\nu$, est supérieure ou

égale au gap du matériau. L'énergie absorbée crée alors des paires électron-trou (génération directe des porteurs libres) qui se séparent en présence d'une barrière de potentiel (barrière Schottky ou jonction PN).

Ce processus est différent dans les matériaux organiques à cause de leurs structures désordonnées. Dans ces matériaux, l'absorption des photons crée des excitons (des paires électrons trous liés électrostatiquement) au lieu des porteurs libres qui se dissocient en présence d'un champ électrique. Il est donc difficile d'appliquer la théorie développée dans le cas des matériaux inorganiques aux organiques. Cependant, l'application du modèle du diagramme énergétique permet de comprendre qualitativement les phénomènes physiques mis en œuvre dans ces matériaux. La bande de conduction correspond à ce qu'on appelle l'orbitale moléculaire non occupée la plus basse (LUMO) et la bande de valence correspond à l'orbitale moléculaire occupée la plus haute (HOMO).

References

- [1] Kirchartz T, Taretto K, Rau U. Efficiency limits of organic bulk heterojunction solar cells. *The J Phys Chem C* 2009;113:17958–66.
- [2] Gwénaëlle DE KEYSER, l'électronique organique, Université Catholique de Louvain
- [3] Lionel SCICOT; étude et réalisation de cellules photovoltaïques en polymère, thèse Doctorat Université PARIS XI Orsay 1999
- [4] B. Mazhari_An improved solar cell circuit model for organic solar cells
- [5] Rémi de BETTIGNIES, cellules photovoltaïques organiques dérivés de nouveaux systèmes conjugués, thèse Doctorat Université d'Angers 2003.
- [6] B. BROUSSE réalisation et caractérisation des cellules solaires organiques obtenue par dépôt physique; thèse Doctorat Université de LIMOGES 2004.
- [7] Kajihara K., Tanaka K., Hirao K. and Soga N., Photovoltaic Effect in Titanium Dioxide/Polythiophene Cell, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **1997**, 36, 5537-5542.
- [8] Sentein C., Fiorini C., Lorin A. and Nunzi J. M., Molecular rectification in oriented polymer structures, *Synth. Met.* **1997**, 91, 81-82.
- [9] Sicot L., Fiorini C., Lorin A., Raimond P., Sentein C. and Nunzi J. M., Improvement of the photovoltaic properties of polythiophene-based cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, 63, 49- 60.
- [10] Adolf Goetzberger, Photovoltaic materials, history, status and outlook
- [11] André MOLITON ; Propriétés optiques et électriques des polymères; Université de Limoges.
- [12] D. Gebeyehu, M. Pfeiffer, B. Maennig et al., « Highly efficient p-i-n type organic photovoltaic devices », *Thin Solid Films* 451-452 (2004) 29-32.
- [13] Yu, Gao, Hummelen, Wudl, Heeger : « Polymer photovoltaic cells : enhanced efficiencies via a network of internal donor – acceptor heterojunctions ». *Science*, Vol. 270, 15 dec. 1995.
- [14] C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, J.C. Hummelen, 'Plastic solar cells', *Adv. Funct. Mater.*, 11,1, (2001), 15.
- [15] J. Xue, S. Uchida, B. P. Rand, and S. R. Forrest, , *Appl. Phys. Lett*, 85, 23, 5757 (2004).
- [16] K. Kawano, N. Ito, T. Nishimori et J. Sakai, *Applied Physics Letters* **2006**, 88, 073514

- [17] P. Peumans, A. Yakimov et S.R. Forrest, *Journal of Applied Physics* **2003**, 93, 3693
- [18] G. Dennler, H.J. Prall, R. Koeppe, M. Egginger, R. Autengruber et N.S. Sariciftci, *Applied Physics Letters* **2006**, 89, 073502
- [19] A. Hadipour, B. de Boer, J. Wildeman, F.B. Kooistra, J.C. Hummelen, M.G.R. Turbiez, M.M. Wienk, R.A.J. Janssen et P.W.M. Blom, *Advanced Functional Materials* **2006**, 16, 1897
- [20] V. Shrotriya, E. Wu, G. Li, Y. Yao et Y. Yang, *Applied Physics Letters* **2006**, 88, 064104
- [21] J.Y. Kim, K. Lee, N.E. Coates, D. Moses, T.-Q. Nguyen, M. Dante et A.J. Heeger, *Science* **2007**, 317, 222
- [22] T. Ameri, G. Dennler, C. Lungenschmied, C. J. Brabec, *Energy and Environmental Sciences* **2**, 347-363 (2009)
- [23] Hagfeldt A. and Grätzel M., Molecular Photovoltaics, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 269-277.
- [24] Nazeeruddin M. K., Péchy P., Renouard T., Zakeeruddin S. M., Humphry-Baker R., Comte P., Liska P., Cevey L., Costa E., Shklover V., Spiccia L., Deacon G. B., Bignozzi C. A. and Grätzel M., Engineering of Efficient Panchromatic Sensitizers for Nanocrystalline TiO₂-Based Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1613 -1624.
- [25] Stephany Gardier , Un vitrage multicolore en cellules solaires ,le temps Sciences & Environnement ,Novembre 2013

CHAPITRE III

Modélisation du
transport de charges

CHAPITRE III

MODELISATION DU TRANSPORT DE CHARGES DANS LES MATERIAUX DESORDONNES

Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter une description mathématique du transport de charges dans les semi-conducteurs organiques sous influence d'un champ électrique et une paramétrisation sera introduite. Nous présentons les propriétés optiques, la génération des excitons ainsi que la conduction par saut d'indice (Hopping) utilisées fréquemment dans les polymères et les systèmes nanocristallines.

III.1 Modélisation optique.

III.1.1 Rappel théorique

Dans cette partie, nous rappellerons la dépendance de l'amplitude de l'onde électromagnétique en fonction de la polarisation puis nous donnerons la définition de l'admittance optique qui relie le champ électrique E et le champ magnétique H . Nous détaillerons ensuite la procédure d'obtention de la matrice caractéristique qui relie les composantes tangentielles du champ électromagnétique de la première et de la dernière interface d'un empilement de couches minces. Enfin nous terminerons cette partie en donnant la méthode de calcul de termes spécifiques tels que l'énergie dissipée (Q) ou le taux de génération de photons (G).

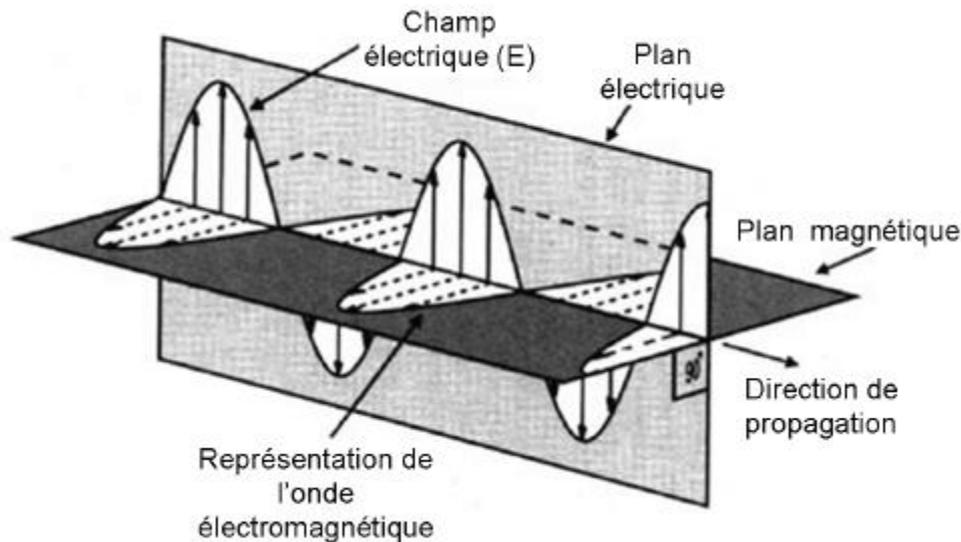


Figure III.1 Représentation de l'onde électromagnétique

$$\vec{H} = \frac{N}{c\mu} \left(\vec{Z} \wedge \vec{E} \right) = Y \left(\vec{Z} \wedge \vec{E} \right) \quad (\text{III.1})$$

D'où l'admittance est donné par $Y = \frac{N}{c\mu}$

On déduit aussi, d'après l'équation (III.1), qu'une onde plane monochromatique est caractérisée par la présence dans le même plan de H et E et que ce plan de polarisation est perpendiculaire à la direction de propagation z [1]. Le repère formé par E , H et u formes donc un trièdre direct. La trajectoire de E en fonction du temps dans le plan de polarisation définit l'état de polarisation qui peut être rectiligne, circulaire ou elliptique. Par exemple, la trajectoire de E dans le plan $\langle x, y \rangle$ pour une onde plane polarisée elliptiquement correspondra au tracé d'une ellipse tandis que pour une onde polarisée linéairement ce sera une droite. La polarisation la plus courante est la polarisation elliptique.

On retiendra que la polarisation d'une onde plane monochromatique dépend du déphasage entre les composantes orthogonales du plan de polarisation de E . La Figure III.2 représente la trajectoire de E dans le plan d'onde $z=0$ pour différents états de polarisation rectiligne, circulaire et elliptique.

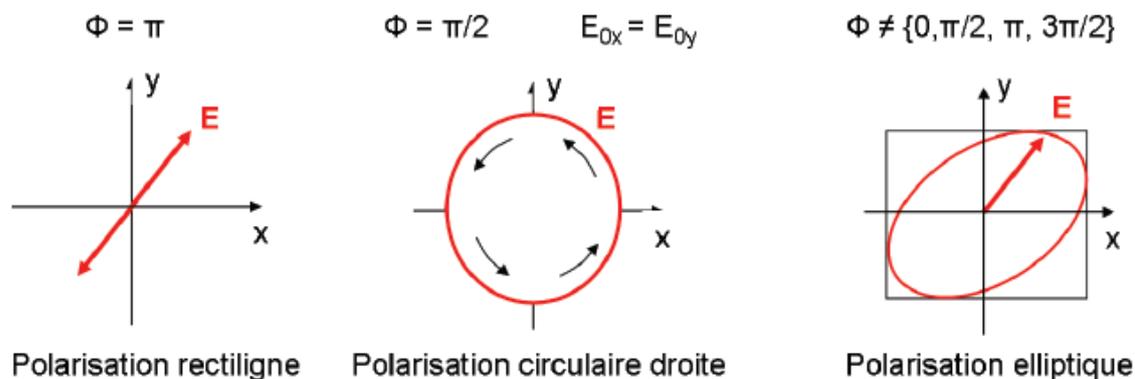


Figure III.2 Polarisation de E en fonction de Φ

Une onde électromagnétique aura une polarisation transverse électrique (TE ou s) si E est perpendiculaire au plan d'incidence et une polarisation transverse magnétique (TM ou p) si E est parallèle au plan d'incidence.

III.1.2 La méthode de transfert de matrice (TMM Transfer Matrix Method)

Nous employons une méthode matricielle afin d'obtenir les coefficients de réflexion et de transmission du champ électromagnétique à l'intérieur du dispositif. Les structures stratifiées avec des milieux isotropiques et homogènes ainsi qu'avec des interfaces parallèle-plane peut être décrites avec des matrices 2×2 parce que les équations gouvernant la propagation du champ électrique sont linéaires et le composant tangentiel du champ électrique est continu[2-3]. Nous considérons une onde plane incidente du côté gauche sur une structure multicouche générale ayant m couches entre un milieu transparent semi-infinie ambiant et un substrat semi-infinie, comme représenté dans la figure III.3.

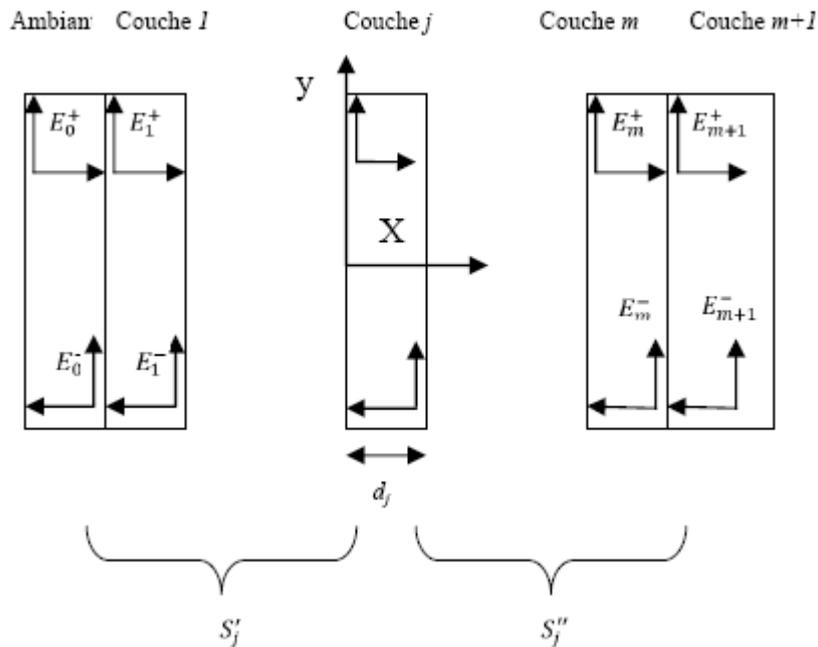


Figure III.3 structure multicouche générale ayant m couches entre un milieu transparent semi-infinie ambiant et un substrat semi-infinie

Chaque couche $j, j = (1, 2, 3, \dots, m)$ a une épaisseur d_j et ses propriétés optiques sont décrites par son indice complexe de réfraction $n_j = \eta_j + ik_j$ (ou il est fonction diélectrique complexe $n_j^2 = \epsilon_j + i\epsilon_j''$), une fonction de la longueur d'onde (énergie) de la lumière incidente. Le champ électrique optique à n'importe quel point dans le système est résolu par deux composants correspondant au champ électrique total résultant. Une composante se propage dans la direction positive x et l'autre dans la direction négative $-x$, comme ils sont dénotés $E_j^+(x)$ et $E_j^-(x)$ respectivement à une position x dans la couche j . Une matrice d'interface décrit ensuite chaque interface dans la structure :

$$I_{jk} = \frac{1}{t_{jk}} \begin{pmatrix} 1 & r_{jk} \\ r_{jk} & 1 \end{pmatrix}, \tag{III.2}$$

Avec r_{jk} et t_{jk} sont les coefficients de réflexion et de transmission complexes de Fresnel à l'interface jk . Pour la lumière avec champ électrique perpendiculaire au plan d'incidence (polarisation s ou onde TE), les coefficients de réflexion et de transmission complexes de Fresnel son défini par

$$r_{jk} = \frac{q_j - q_k}{q_j + q_k}, \quad (\text{III.3})$$

$$t_{jk} = 2 \frac{q_j}{q_j + q_k}, \quad (\text{III.4})$$

Pour la lumière avec champ électrique parallèle au plan d'incidence (polarisation p ou onde TM), les coefficients de réflexion et de transmission complexes de Fresnel sont définis par

$$r_{jk} = \frac{n_k^2 q_j - n_j^2 q_k}{n_k^2 q_j + n_j^2 q_k}, \quad (\text{III.5})$$

$$t_{jk} = 2 \frac{n_k n_j q_j}{n_k^2 q_j + n_j^2 q_k}, \quad (\text{III.6})$$

Où

$$q_j = n_j \cos \phi_j \quad (\text{III.7})$$

Et

ϕ_j est l'angle de réfraction dans la couche j

La matrice de couche décrivant la propagation dans la couche est donnée par

$$L_j = \begin{pmatrix} e^{-i\xi_j d_j} & 0 \\ 0 & e^{i\xi_j d_j} \end{pmatrix}, \quad (\text{III.8})$$

Où

$$\xi_j = \frac{2\pi q_j}{\lambda} \quad (\text{III.9})$$

Et

λ est la longueur d'onde

L'équation (III.10) donne la somme du champ électrique dans la direction positive et négative respectivement:

$$E_j(x) = E_j^+(x) + E_j^-(x) \quad (\text{III.10})$$

Puisque l'énergie optique est une quantité mesurable, la première étape dans le calcul du taux de génération optique est le calcul du vecteur de Poynting

$$\langle P_j \rangle = \frac{1}{2} [E_j \times H_j^*] \quad (\text{III.11})$$

L'énergie dissipée par seconde dans la couche j a la position x est donnée par

$$Q_j(x) = \frac{1}{2} c \varepsilon_0 \alpha_j \eta_j |E_j(x)|^2 \quad (\text{III.12})$$

Ou c est la célérité de la lumière,

ε_0 la permittivité du vide,

η_j L'indice de réfraction

Et

$$\alpha_j = \frac{4\pi k_j}{\lambda}$$

Est le coefficient d'absorption

En utilisant la matrice d'interface et la matrice de couche, la matrice totale S du système qui relie le champ électrique du coté ambiant et du substrat est donnée par

$$\begin{pmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{pmatrix} = S \begin{pmatrix} E_{m+1}^+ \\ E_{m+1}^- \end{pmatrix} \quad (\text{III.13})$$

Avec

$$S_j = S'_j L_j S''_j \quad (\text{III.14})$$

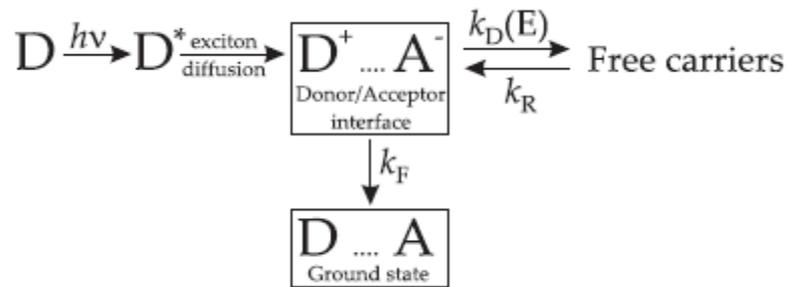


Figure III.4 Diagramme de séparation de charge à l'interface entre le polymère (Donneur; D) et le fullerène (Accepteur; A).

L'équation du taux de génération pour la population de paire de charge est donnée par[4]

$$\frac{dX}{dt} = G - X(K_f + K_d) + R \quad (\text{III.15})$$

Où K_d et K_f sont les taux de dissociation et de recombinaison respectivement.

$R = \gamma np$ est le taux de recombinaison biomoléculaire et γ le paramètre de recombinaison de Langevin

Le taux de dissociation dans la présence d'un champ électrique est donné par la théorie d'Onsager par[5]

$$K_d(E) = \frac{3\langle\mu\rangle e}{4\pi\epsilon\epsilon_0 a^3} \exp\left(\frac{-E_b}{KT}\right) \left\{1 + b + \frac{1}{3}b^2 + \frac{1}{18}b^3 + \dots\right\} \quad (\text{III.16})$$

Où $b = \frac{e^3 E}{8\pi\epsilon\epsilon_0 K^2 T^2}$ est le paramètre de champ.

Avec a la séparation initiale de la paire électron-trou et E_b l'énergie de liaison de cette paire.

L'efficacité de séparation de charges pour une paire individuelle comme introduite par Braun[6],

$$P = \frac{K_d}{K_d + K_f} \quad (\text{III.17})$$

La paire électron-trou liée, formée après la dissociation d'un exciton à l'interface donneur/accepteur, retourne à l'état fondamentale avec un taux constant k_F ou se sépare à des porteurs libres avec une constante $k_d(E)$ fonction du champ électrique. Le taux de recombinaison (k_F) est dominé par une recombinaison non radiative assistée de phonon [7].

Une fois séparé, le porteur de charge aussi forme une paire liée avec un taux constant k_r , comme représenté schématiquement dans la Figure III.4. Par conséquent les porteurs libres qui sont capturés en pair liée peuvent se dissocier au cours de la durée de vie de la paire liée.

Donc les états de transfert de charges de longues vies donnent un acte de formation pour les porteurs libres.

Pour les semi-conducteurs de basses mobilités la recombinaison électron-trou est de type Langevin : $K_r = \frac{q\langle\mu\rangle}{\varepsilon_0\langle\varepsilon_r\rangle}$, avec $\langle\varepsilon_r\rangle$ est la constante diélectrique moyenne et $\langle\mu\rangle$ est la somme moyenne des mobilités des électron et des trous.

En outre, dans les matériaux désordonnés comme les polymères et les fullerènes il est improbable que tout les séparations à l'interface donneur/accepteur de distances a soient les mêmes [8]. Comme une conséquence, l'équation III.18 doit être intégrée sur une distribution de distances de séparation.

$$P(T, E) = N_F \int_0^{\infty} P(x, T, E) F(x) dx, \quad (\text{III.18})$$

Où $P(x, T, E)$ est la probabilité qu'un électron et un trou générés à une distance x , une température T et un champ électrique E échappe de la recombinaison, $F(x)$ est une fonction de distribution de la séparation donneur/accepteur, et N_F est un facteur de normalisation de la fonction $F(x)$.

$F(x)$ est donné par la relation[8]

$$F(x) = x^2 e^{-\frac{x^2}{a^2}}$$

Avec

$$N_F = \frac{4}{\pi^{\frac{1}{2}} a^3}$$

III. 2 Description mathématique du transport par Hopping

Le transport de charges dans les matériaux polymères peut être décrit par des paquets d'ondes localisés. Ce type de transport soit traité ainsi par des équations de transport par saut d'indice. Sous l'hypothèse d'un système non-corrélatif, le saut d'indice est un processus aléatoire et sans mémoire (également appelé le processus de Markovian), composé des déplacements discrets des porteurs de charge entre les états localisés.

III. 2.1 Équation maitresse

Décrivons la couche active comme un ensemble de N sites occupés par M porteurs de charge. Le saut d'indice du site i au site j se produit avec un taux $v_{i \rightarrow j}$. L'état du système est décrit par l'occupation η_i de tous les sites. La probabilité $P(\{\eta\})$ pour que le système est dans l'état $\{\eta\} = (\eta_1, \eta_2, \dots)$ évolue selon une équation maitresse[9] :

$$\frac{\partial P(\{\eta\})}{\partial t} = - \sum_{i,j} v_{i \rightarrow j} \eta_i (1 - \eta_j) P(\{\eta\}, t) + \sum_{i,j} v_{j \rightarrow i} \eta_j (1 - \eta_i) P(\{\eta\}_{i \leftrightarrow j}, t) \quad (\text{III.19})$$

Où $\eta_{i \rightarrow j}$ est l'état où les occupations des sites i et j sont permuté. Le signe négatif indique des porteurs de charge partant du site i tandis que le signe positif montre l'arrivée des porteurs de charge sur le site i . Le nombre d'états possibles est très grand dans des vrais systèmes, ainsi la solution exacte d'une telle équation est au-delà de notre extension.

Si nous négligeons des corrélations des probabilités occupées, $P(\{\eta\})$ peut être factorisé et écrit comme suite $P(\{\eta\}) = P(\eta_1)P(\eta_2)P(\eta_3) \dots$.

C'est l'approximation de zone moyenne. Néanmoins maintenant conditionner que deux porteurs de charge ne peuvent pas occuper le même site en même temps (cette condition est équivalente à la répulsion électrostatique quand la dégénérescence due à la rotation est négligée), et l'équation précédente est simplifiée :

$$\frac{\partial P_i}{\partial t} = - \sum_{j \neq i} v_{i \rightarrow j} P_i(t) (1 - P_j(t)) + \sum_{j \neq i} v_{j \rightarrow i} P_j(t) (1 - P_i(t)) \quad (\text{III.20})$$

Où $P_i(t)$ est la probabilité d'occupation du site i .

III. 2.2 Percolation

La probabilité de saut entre un site i et j (voir figure.III.5) peut être formulée par [10] :

$$\gamma_{ij} = \gamma_0 f(C_i) \exp\left(-\frac{C_i - C_j}{K_B T}\right) \exp\left(-\frac{2R_{ij}}{a}\right) \quad (\text{III.21})$$

où

γ_0 :est une constante représentant le couplage charge-phonon et la densité d'états des phonons ou la fréquence de vibration de phonons.

f est la fonction de Fermi

R_{ij} est la distance entre les sites

C_i, C_j sont les énergies des sites i et j

a est la taille de l'état localisé

K_B est la constante de Boltzman .

Le courant entre les deux sites i et j est donné par la relation [11] :

$$J_{ij} = \gamma \exp\left[-2aR_{ij} - \frac{|C_j - C_i + qE \cos\theta R_{ij}|}{2K_B T}\right] \times \sinh\left(\frac{\mu_j - \mu_i}{2K_B T}\right) \left[\cosh\left(\frac{C_i - \mu_i}{2K_B T}\right) \cosh\left(\frac{C_j - \mu_j}{2K_B T}\right)\right]^{-1} \quad (\text{III.22})$$

Avec

E est le champ électrique existant

μ_i et μ_j sont les potentiels chimiques des sites i et j respectivement.

θ est l'angle de rotation entre E et R_{ij}

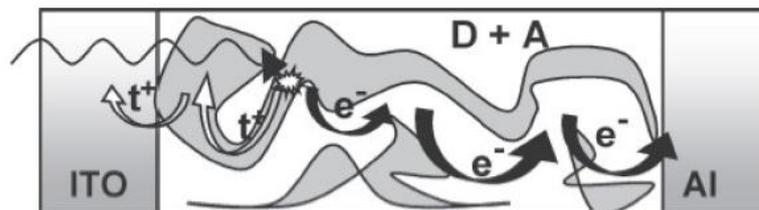


Figure III.5 Chemin de percolation dans un semi-conducteur organique .

Le terme percolation qui est définie comme l'imprégnation progressive du sol par l'eau de pluie (du latin "percolare", couler à travers) a été introduit en 1957 par les mathématiciens Broadbent et Hammersley[11]qui étudiaient le problème du passage d'un

fluide dans un filtre partiellement obstrué. Ces auteurs ont donné un cadre mathématique et rigoureux au phénomène de la percolation dont le concept avait déjà été abordé par les chimistes Flory et Stockmayer[11] qui s'intéressaient aux réactions de polymérisation réticulaire tridimensionnelle de chaînes polymères.

Il y a deux modèles de percolation qui revêtent une importance particulière dans la littérature, il s'agit du modèle de Skal-Shklovskii – De Gennes (SSDG) et une généralisation de celui-ci, le modèle « Nodes, Links, Blobs » (NLB) [12].

III. 2.3 Modèle de L.Li.G.Meller and H.Kosina

Notre modèle part d'une densité d'état qui a une forme exponentielle :

$$g(E) = \frac{N_t}{K_B T_0} \exp\left(\frac{E}{K_B T}\right) \quad (E \leq 0) \quad (\text{III.23})$$

avec

N_t le nombre des états par unité de volume et T_0 un paramètre qui indique la largeur de la distribution exponentielle.

L'énergie de Fermi E_F peut être calculée par l'équation (III.24):

$$\delta \cong \exp\left(\frac{E_F}{K_B T}\right) \Gamma(1 - T/T_0) \Gamma(1 + T/T_0) \quad (\text{III.24})$$

où

δ est la fraction des sites occupés et Γ est la fonction qui assume une valeur proche de 1 dans le rang 0.5-1.5 [13].

Un nombre critique B_c décrivent le début de la percolation est définie par :

$$B_c = \frac{N_b}{N_s} \quad (\text{III.25})$$

Tel que

$B_c=2.8$ d'après [15] pour un système amorphe tridimensionnel

N_b et N_s sont respectivement la densité des liens et la densité des sites dans ce système de percolation et peuvent être calculés par [14] :

$$N_b = \int dR_{ij} dC_i dC_j g(C_i) g(C_j) \theta(S_c - S_{ij}) \quad (\text{III.26})$$

$$N_s = \int dE g(E) \theta(S_c K_B T - |E - E_F|) \quad (\text{III.27})$$

$$J = J_0 e^{-S_c} \quad (\text{III.28})$$

Où

S_c est un paramètre qui décrit le courant dans le système.

En remplaçant les équations (III.26) et (III.27) dans (III.25) nous obtenons un critère de percolation pour un système organique de telle sorte :

$$B_c \approx N_t \frac{\pi K_B T}{2qE} \left(\frac{T_0}{T} \right)^3 \exp\left(\frac{E_F + S_c K_B T}{K_B T_0} \right) n \quad (\text{III.29})$$

Ceci rapporte l'expression de la densité du courant de percolation de la manière suivante :

$$J = J_0 \left\{ \frac{\pi K_B T \delta N_t}{2qEB_c} \left(\frac{T_0}{T} \right)^3 \frac{n}{\Gamma(1-T/T_0)\Gamma(1+T/T_0)} \right\}^{T_0/T} \quad (\text{III.30})$$

avec

$$n = \left(2a - \frac{qE}{K_B T} \right)^{-2} - \left(2a + \frac{qE}{K_B T} \right)^{-2} \quad (\text{III.31})$$

L'équation (III.30) est obtenue en supposant que :

- les positions des sites sont aléatoires,
- la barrière d'énergie pour le saut critique est large,

-la concentration de porteur de charge est très basse.

En utilisant l'expression (III.30) d'après L.Li.G.Meller et H.Kosina [15], et en utilisant un programme sur Matlab la densité de courant de percolation J en fonction de l'inverse de la température est illustrée sur la figure III.6.

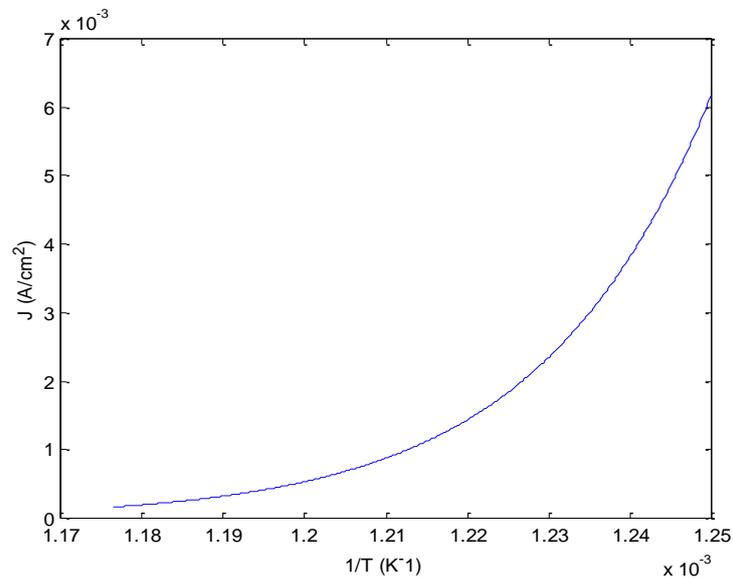


Figure III.6 Le courant de percolation en fonction de l'inverse de la température avec $E=100 \text{ V/cm}$

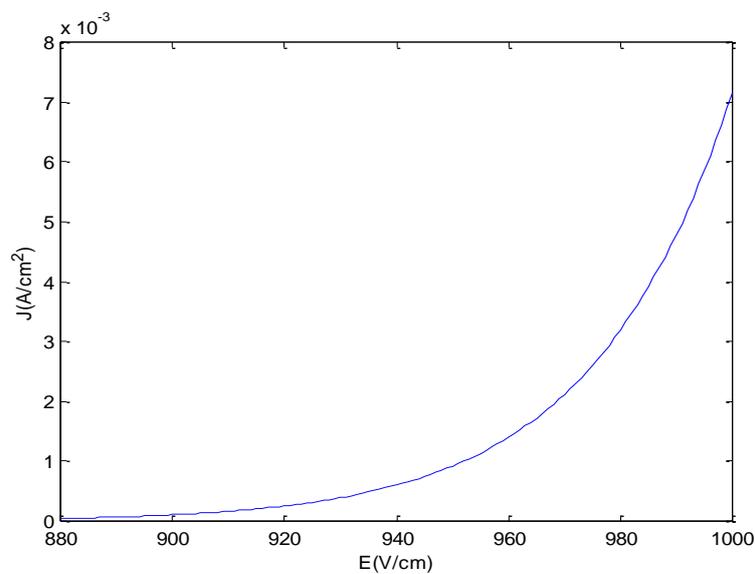


Figure III.7 Variation du courant de percolation en fonction du champ électrique

La variation du courant en fonction du champ électrique est illustrée sur la figure III.7 avec les paramètres suivants : $T=20\text{K}$, $T_0=800\text{K}$, $a=1.10^8/\text{m}$. Il est clair que le courant tend vers zéro pour les champs électriques les plus bas et augmente en prenant une forme exponentielle pour les champs forts.

En rassemblant l'équation (III.26) et l'équation (III.30) avec celle de Poisson :

$$\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{q} \frac{dE(x)}{dx} = \delta N_t(x) \quad (\text{III.32})$$

Par conséquent, nous obtenons le courant dans la couche organique donnée par :

$$J = K \left(\frac{1}{L} \left[\frac{\log(m+v) - \log(m-v)}{m^2} + q \right] \right)^{T_0/T} \quad (\text{III.33})$$

d'où $\delta(x)$ est la concentration du porteur à la position x , v la différence de potentiel appliqué, et L l'épaisseur de la couche organique [15].

Avec

$$K = J_0 \left[\frac{\pi K_B T \varepsilon_0 \varepsilon_r}{2qB_c} \left(\frac{T_0}{T} \right)^3 \left(\frac{q}{K_B T} \right)^{-2} \right]^{T_0/T} \quad (\text{III.34})$$

et

$$m = \frac{2aK_B T}{q} \quad (\text{III.35})$$

Conclusion

Ce chapitre avait comme objectif le calcul du champ électrique dans un dispositif photovoltaïque en passant par quelques notions de bases, puis la modélisation du dispositif par une méthode très récente qui est la méthode de transfert de matrice, la dérivation de différents quantités optiques (énergie dissipé, taux de génération et de recombinaison , et la probabilité de dissociation).

Nous avons donné aussi une définition et une description du transport de charge par le saut d'indice, et nous avons donné l'équation maitresse qui gère ce type de transport sans donner les détails de résolutions de cette équation (intervention d'une Monté Carlo) ce qui n'est pas le but de cette thèse.

Enfin l'étude des mécanismes de transport dans les matériaux organiques en s'appuyant sur une théorie très récente dans la physique des polymères, qui est la théorie de percolation. Pour ce fait, il est utile d'étudier la variation de la densité du courant en fonction du champ électrique et de la température afin d'avoir une idée globale sur la cinétique des phénomènes de transport dans les matériaux organiques.

References

- [1] Modeling the short-circuit current density of polymer solar cells based on P3HT:PCBM blend F Monestier, JJ. Simon, PH. Torchio, L Escoubas, F Flory, S. Bailly, R. de Bettignies, S. Guillerez and C Defranoux *Ground solar energy materials and solar cells*(2007) p 405-410.
- [2] L.A.A. Petterson, L.S. Roman and Olle Inganäs, G. *Appl. Phys.* 86,487 (1999)
- [3] N.-K. Persson, M. Schubert, and O. Inganäs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **83**, 169 (2004).
- [4] J. A. Barker, C. M. Ramsdale, N. C. Greenham, Modeling the current-voltage characteristics of bilayer polymer photovoltaic devices, *Physical Review B* **67** (2003), 075205.
- [5] L. Onsager, Deviation from ohm's law in weak electrolytes, *Journal of Chemical Physics* **2** (1934), 599.
- [6] Braun CL 1984 Electric-field assisted dissociation of charge states as a mechanism of photocarrier production *J. Chem. Phys.* 80 4157-61.
- [7] N. S. Sariciftci, A. J. Heeger, Reversible, metastable, ultrafast photoinduced electron-transfer from semiconducting polymers to buckminsterfullerene and in the corresponding donor-acceptor heterojunctions, *International Journal of Modern Physics B* **8** (1994), 237.
- [8] T. E. Goliber, J. H. Perlstein, Analysis of photogeneration in a doped polymer system in terms of a kinetic-model for electric-field-assisted dissociation of charge-transfer states, *Journal of Chemical Physics* **80** (1984), 4162.
- [9] J. Cottaar and P. Bobbert. Calculating charge-carrier mobilities in disordered semiconducting polymers: Mean field and beyond. *Phys. Rev. B* **74**, 1 (2006).
- [10] N.F Mott, R.W. Gurney, "electronic process in ionic crystals, Oxford university press, London 1940.
- [11] Van Hapert, J.J.: PhD.thesis, Université Utrecht, Hollande, 2002
- [12] J P Straley, "Threshold behaviour of random resistor networks: a synthesis of theoretical approaches" *J. Phys. C: Solid State Phys.* **15**, 2333 (1982)
- [13] C. Sturm, W. Wilson, M Iodice, *IEEE J. Sel. Topics quantum electron.* 4, 75 (1998)
- [14] P.N. Butcher, "Linear and Nonlinear Electron Transport in Solids", Plenum, New York, USA (1976).
- [15] L. Li, G. Meller and H. Kosina, Percolation current in organic semiconductors, *Journal of Computational Electronics* Volume 6, Numbers 1-3 / septembre 2007

CHAPITRE IV

Résultats de la simulation
numérique

CHAPITRE IV

RESULTATS DE LA SIMULATION NUMERIQUE DES CELLULES PHOTOVOLTAIQUE ORGANIQUES

Introduction

Pour former un exciton, le photon doit être absorbé par la couche active. Les photons présents à la surface terrestre possédant principalement une longueur d'onde comprise entre 400 et 1000 nm, une conversion photovoltaïque efficace se doit d'absorber fortement sur cette plage de longueurs d'ondes. A l'interface, l'exciton formé doit rencontrer des matériaux donneurs et accepteurs avec des niveaux d'énergie ajustés afin de se dissocier en charges (un électron et un trou) sous l'effet du champ électrique interne de la jonction entre le donneur et l'accepteur (jonction p-n). Dans ce chapitre nous présenterons les résultats de simulations des propriétés électro-optiques des cellules solaires à base de MDMO-PPV:PCBM, MEH-PPV:PCBM et P3HT:PCBM.

IV.1 Cellule solaires organiques à base de matériau actif MDMO-PPV : PCBM

IV.1.1. Description élaboration et caractérisation

Dans le but de modéliser les cellules solaires organiques, cette partie se porte sur une exploitation des données expérimentales relatives à des cellules solaires organiques à hétérojonctions en volume en réseaux interpénétrés élaborées au centre de Recherche des polymères microélectroniques (Belgique) par Monsieur T.Aernouts et son groupe de recherche. Notre étude est limitée à l'effet de l'insertion d'une couche poly (3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) PEDOT/PSS sur les performances d'une cellule organique de type donneur-accepteur-hétérojonction.

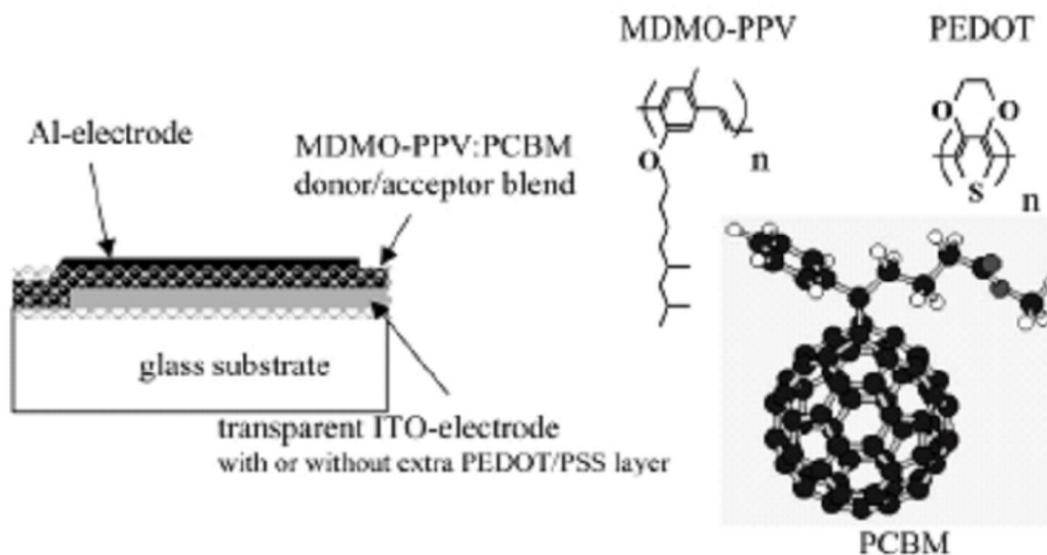


Figure IV.1 : Cellule solaire d'hétérojonction en volume donneur-accepteur, aussi avec la structure chimique des différents matériaux organiques employés[1].

Les cellules solaires organiques qu'on va étudier sont des cellules à base d'un matériau actif de poly(2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylene-vinylene) (MDMO-PPV) et (6,6)- phenyl-C₆₁-butyric acidmethyl ester (PCBM) serré entre une électrode d'ITO (Indium Tin Oxide) transparente et un contact arrière en Aluminium. Une comparaison est faite entre les cellules avec ou sans une couche interfaciale supplémentaire de poly (3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) (PEDOT/PSS) sur électrode d'ITO[1].

En outre, on va étudier l'effet de l'épaisseur de la couche active sur le comportement photovoltaïque de ces dispositifs. L'un des facteurs limitant l'efficacité de la cellule tels que le champ électrique peut également jouer un rôle important dans les cellules solaires organiques. Dans cette contribution, nous examinerons l'effet d'une couche supplémentaire PEDOT/PSS, entre le matériau actif et l'électrode transparente, sur le taux de génération et la réflectivité dans les dispositifs photovoltaïques. L'utilisation d'une couche supplémentaire est répandue dans le développement des diodes luminescentes en polymère (PLEDs) (par exemple)[2] pour empêcher la diffusion des atomes métalliques venant de l'électrode d'ITO dans la couche active .

Les cellules photovoltaïques envisagées dans notre cas sont fabriquées sous forme d'une structure en sandwich composé d'un film du polymère conjugué en spin-coating sur une électrode avec une deuxième électrode évaporée sur la face frontale. Les mélanges de MDMO-PPV/PCBM sont déposés à la tournette d'une solution chlorobenzène sur le verre d'ITO. Après qu'une électrode d'Al a été évaporée sur la face frontale au moyen d'un masque. Les dispositifs sont mis dans une atmosphère inerte d'azote. Les caractéristiques JV ont été relevées par un simulateur de type HP4145B. Dans ces circonstances l'illumination est fournie sous l'illumination solaire simulée (spectre AM1.5, 100 mW /cm²). Les dispositifs avec une couche supplémentaire d'épaisseur de 140-nm PEDOT /PSS, déposer sur ITO avant de déposer la couche active, ont été également fabriqués.

La variation de l'épaisseur de la couche active s'établit en variant la vitesse de rotation pendant le dépôt du mélange organique pour les différentes cellules. La mesure de l'épaisseur de la couche active est assurée comme étape finale par l'utilisation d'un profilomètre de Dektak[3].

IV.1.1. Etude de la réflectivité

Selon la méthode matricielle décrite au chapitre III nous pouvons calculer la réflectivité R de notre dispositif multicouche et nous comparons ce paramètre à cela édité par [4] :

$$R = \frac{I_{Glass-ITO} - I_0(1 - R_{Air-Glass})e^{-ah}}{I_{Glass-ITO} R_{Air-Glass} e^{-2ah}} \quad (IV.1)$$

Avec I_0 est l'irradiance incidente ; $I_{Glass-ITO}$ est l'intensité de la lumière dans le verre ; $R_{Air-Glass}$ est la réflectivité de l'interface air-verre ; a est le coefficient d'absorption du verre ; h est l'épaisseur du verre.

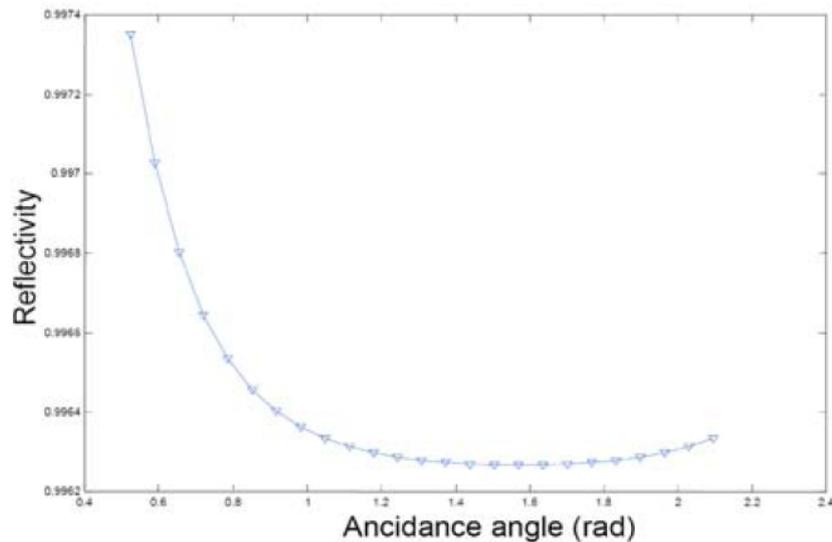


Figure IV.2. Réflectivité du dispositif en fonction de l'angle d'incidence

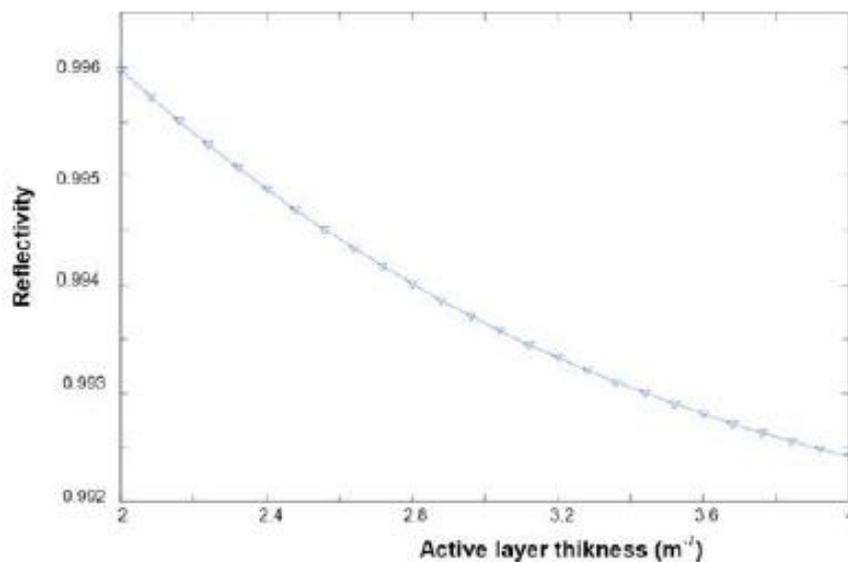


Figure IV.3 Réflectivité du dispositif en fonction de l'épaisseur de couche active. En trait plein (impédance globale du système). Triangles (modèle édité par H. Hoppe et al.[4])

Figure IV.2 illustre la dépendance de l'angle d'incidence pour la réflectivité du système de dispositif détaillé dans la figure IV.1, ce paramètre est réduit au minimum sur la gamme ($5\pi/12 - 7\pi/12$ en radian) à 400 nm de l'épaisseur de la couche active. La réflectivité est calculée à partir de l'impédance efficace de l'entrée du dispositif et comparée à celle

publié par H. Hoppe et al.(Figure.IV.2), ainsi il est clair qu'il soit en bon accord avec ce modèle.

IV.1.2 Effet de la couche PEDOT:PSS et de l'épaisseur de la couche active sur le champ électrique

Les données dans la figure IV. 4(a)(b)(c)(d) montre les performances des cellules solaires organiques à base de MDMO-PPV :PCBM en fonction de l'épaisseur de la couche active avec l'ensemble de données résumé dans le tableau 1. Le PEDOT:PSS est le matériau le plus utilisé comme couche transporteuse de trou dans les cellules solaires organique, il existe plusieurs travaux relative à l'optimisation de cette couche[5] comme on va voir dans le cas des cellules solaires à base de MEH-PPV :PCBM. Les dispositifs avec PEDOT:PSS dont les épaisseurs de la couche active varie entre 140, 190, 210 et 420 nm présente un maximum d'amplitude de champ électrique normalisé dans la couche active en MDMO-PPV :PCBM associé à la longueur d'onde 650 nm que le matériau active présente un maximum d'absorption d'après[6].

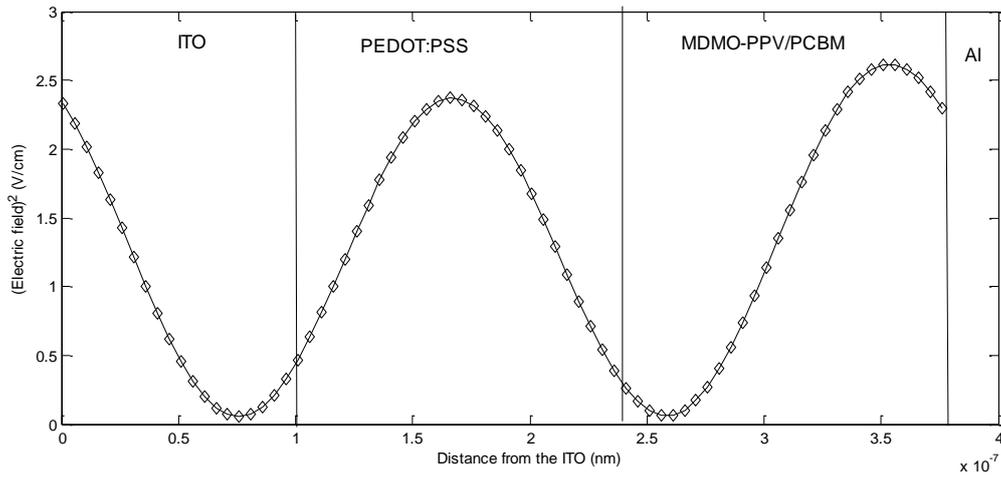


Figure IV. 4(a) Maximum du champ électrique $E^2=2.61$ dans la couche active(140 nm)

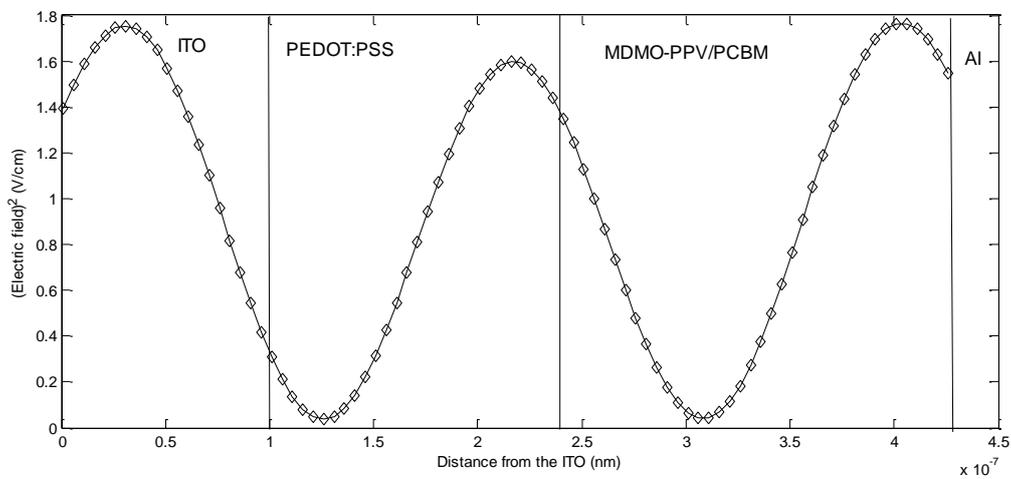


Figure IV. 4 (b) Maximum du champ électrique $E^2=1.76$ dans la couche active(190 nm)

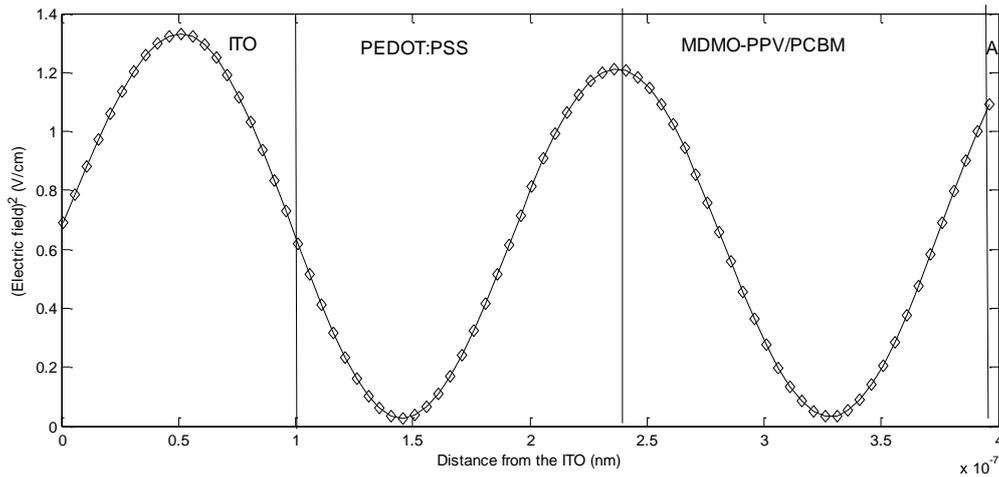


Figure IV. 4 (c) Maximum du champ électrique $E^2=1.22$ dans la couche active(210 nm)

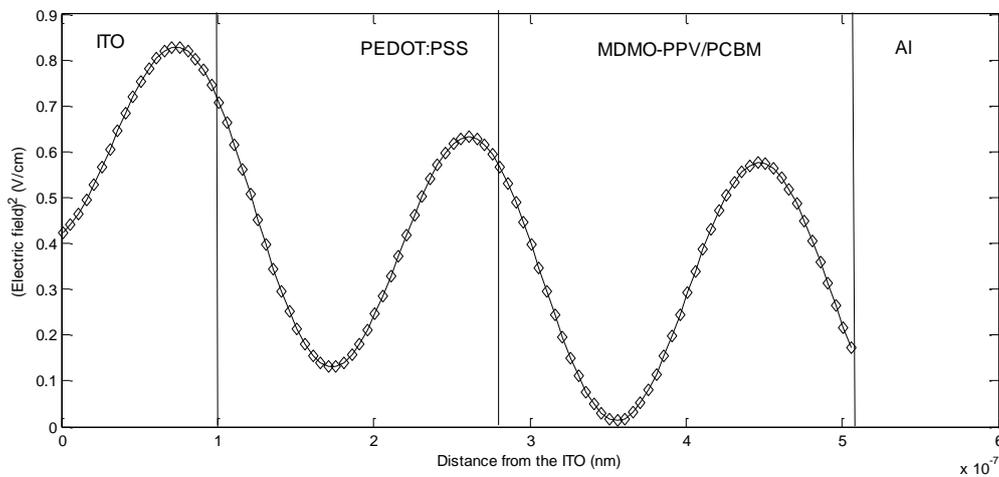


Figure IV. 4 (d) Maximum du champ électrique $E^2=0.58$ dans la couche active(420 nm)

IV.1.3 Effet de l'épaisseur de la couche active sur le champ électrique sans couche PEDOT:PSS

Pour les cellules solaires sans couches protectrices nous avons trouvé que le champ électrique est optimal pour la couche active d'épaisseur 210 nm, et une densité de courant de court circuit minimal de 0.258 mA/cm^2 est enregistré pour ce prototype. Les meilleures performances de ces prototypes sont trouvées pour les champs électriques les plus élevés (comme montré dans les figures IV.5 (a)(b)(c)(d) et le tableau IV.1).

Une division du module carré du champ électrique sur le facteur de forme nous permet aussi de déterminer une constante moyenne de 2.51 pour les cellules solaires sans couche supplémentaire.

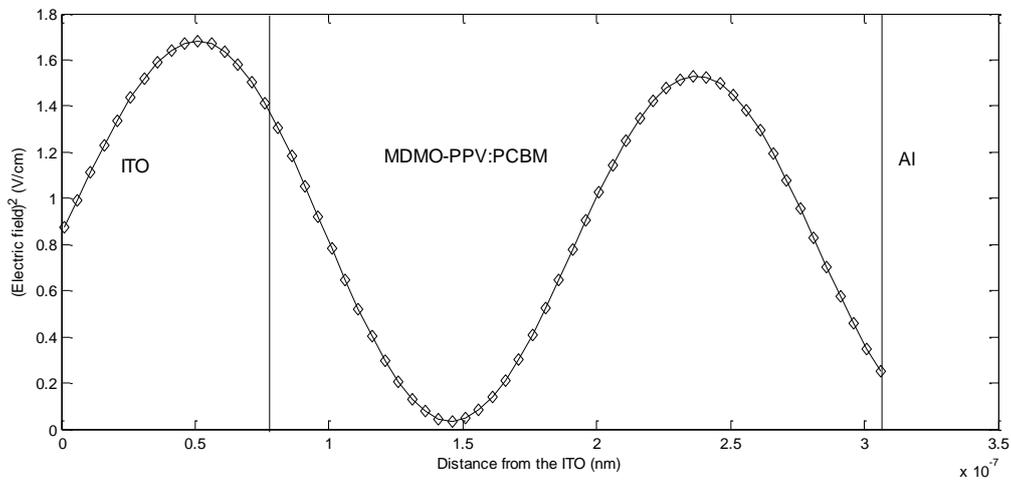


Figure IV. 5(a) Maximum du champ électrique $E^2=1.58$ dans la couche active(210 nm)

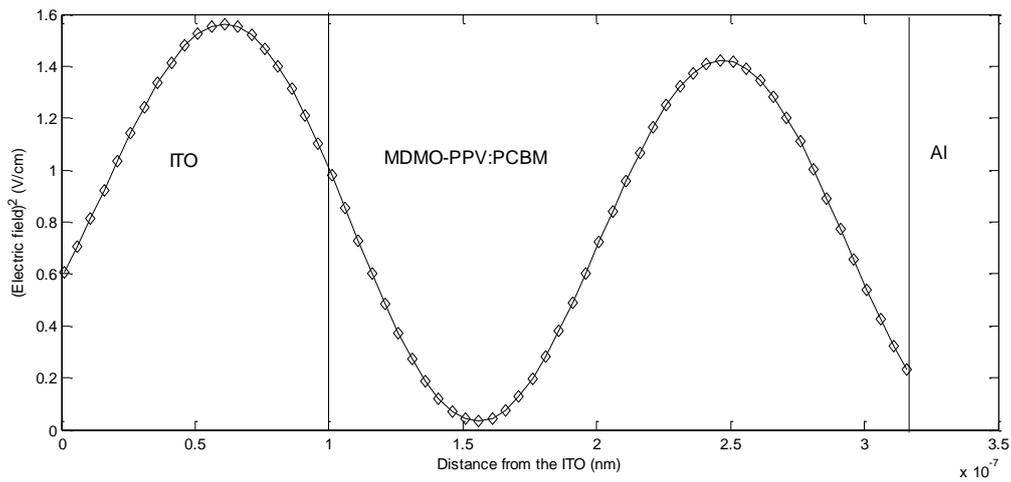


Figure IV. 5(b) Maximum du champ électrique $E^2=1.42$ dans la couche active(220 nm)

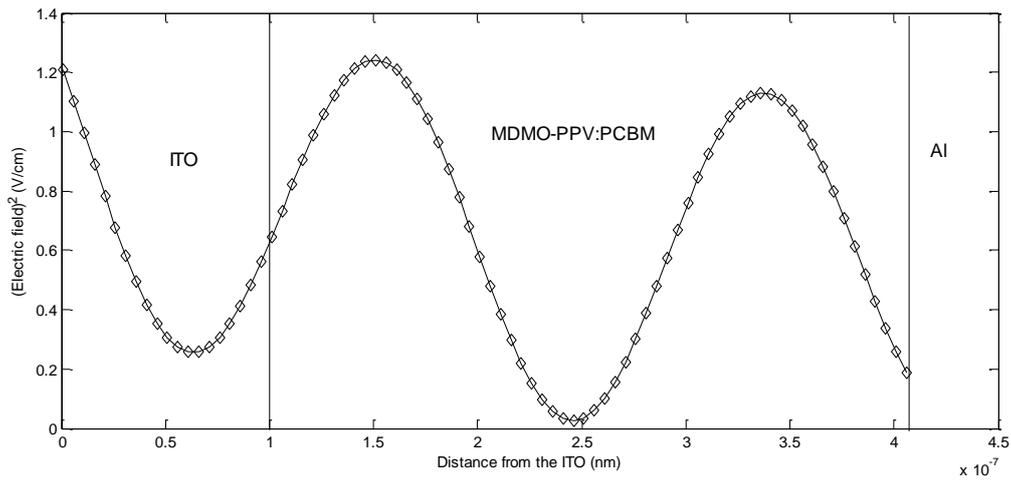


Figure IV. 5 (c) Maximum du champ électrique $E^2=1.24$ dans la couche active(310 nm)

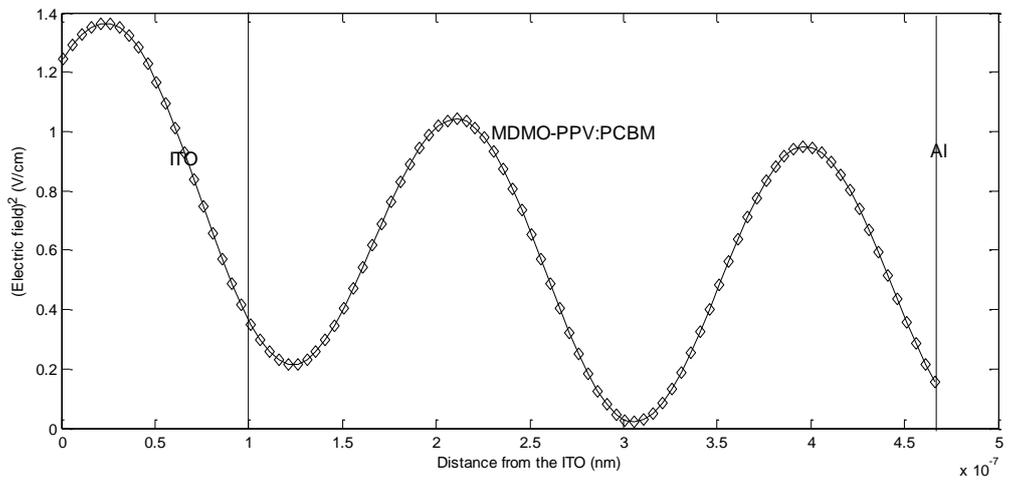


Figure IV. 5 (d) Maximum du champ électrique $E^2=1.02$ dans la couche active(370 nm)

Tableau IV.1 Ensemble des caractéristiques électro-optiques trouvées pour les cellules solaires étudiés.

Epaisseur de la couche active	$J_{cc}(\mu A/cm^2)$	$V_{co}(V)$	FF(%)	E^2
140 nm avec PEDOT :PSS	246.31	0.79	0.48	2.61
190 nm	244.58	0.79	0.49	1.76
210 nm	228.78	0.78	0.56	1.22
420 nm	301.39	0.78	0.41	0.58
210 nm sans PEDOT :PSS	258.44	0.77	0.55	1.58
220 nm	255.75	0.78	0.55	1.42
310 nm	313.52	0.77	0.51	1.24
370 nm	331.05	0.77	0.47	1.02

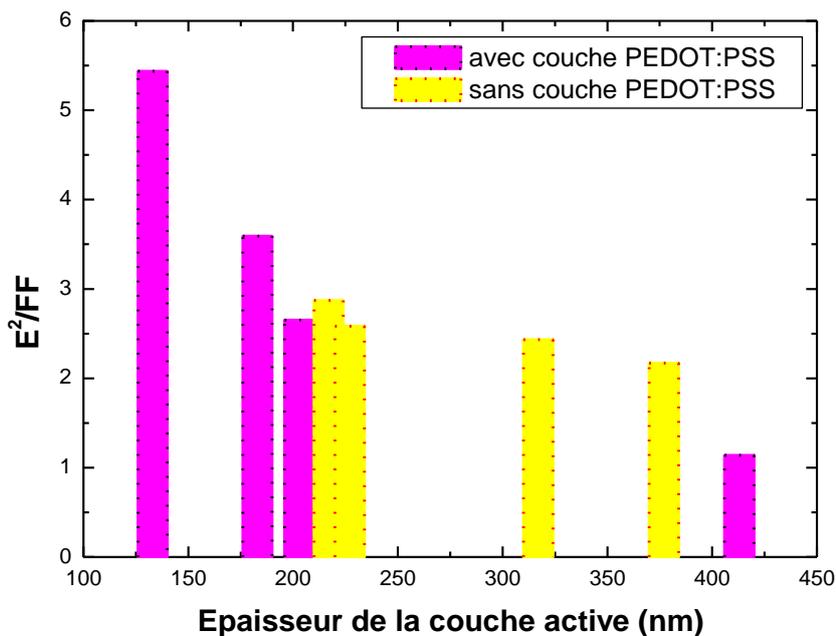


Figure IV. 6 Division du champ électrique sur le facteur de forme pour les huit prototypes de cellules solaires avec et sans couche PEDOT:PSS

IV.2 Cellule solaires organiques à base de matériau actif MEH-PPV : PCBM

IV.2.1 Modèle expérimentale utilisé

Cette cellule solaire en polymère était fabriquée avec une couche active imprimée par écran et un mélange de donneur/accepteur basé sur une solution de 1% MEH-PPV avec addition de PCBM dont le rapport de poids est de 1:4. L'impression de cette solution a été faite avec une machine manuelle.

Au début, des dispositifs ont été assemblés sur les substrats de verre d'ITO qui a été réalisé selon le procédé standard d'UV-Photolithographie. Avant d'imprimer la solution de polymère, une couche mince de PEDOT:PSS était déposée par rotation sur les substrats. Pour mener la structure de dispositif, un contact métallique d'arrière en LiF/Al a été évaporé dans le vide élevé par un masque d'ombre. Le dispositif a été pris hors de la boîte d'azote pour le mesurer sous l'illumination solaire simulée (spectre AM1.5, 100 mW/cm²). L'épaisseur de la couche active a été mesurée comme étape finale en utilisant un profilomètre de Dektak [8].

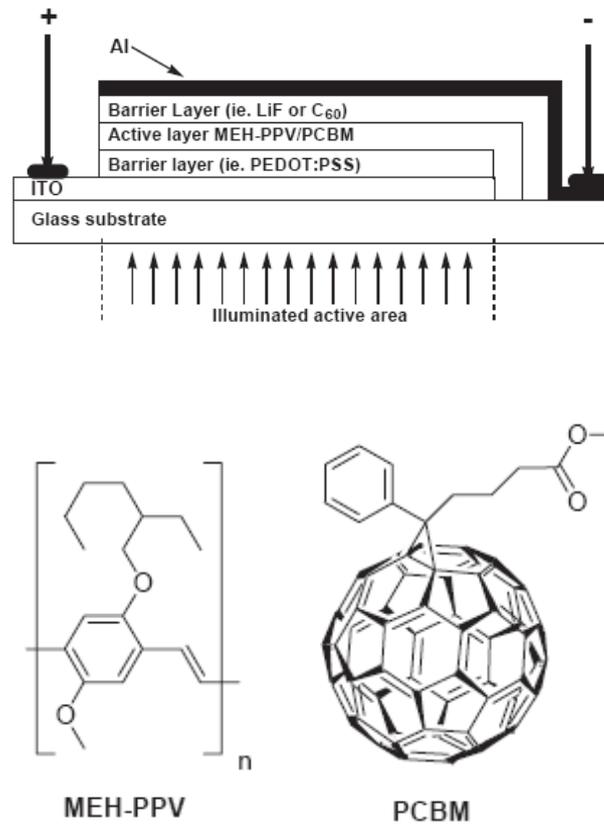


Figure IV.7 Partie expérimentale de la cellule solaire hétérojonction en volume, avec la structure moléculaire pour les deux matériaux formant l'hétérojonction dans la couche active[8].

IV.2.2 Influence des propriétés optiques sur les paramètres électriques

Le deuxième modèle de V.V Filippov [9] que nous pouvons nous référer pour comparer nos résultats de modélisation et de simulation décrit le champ électrique comme :

$$E = \frac{e^{i\varphi_x} + R_{am}e^{i(2\varphi_a - \varphi_x)}}{1 - R_{a1}R_{am}e^{2i\varphi_a}} \tag{IV.2}$$

Là où

$$\varphi_x = k_0 N_a x \quad \varphi_a = k_0 N_a h_a$$

;

$$R_{a1}, \quad R_{am}$$

sont les amplitudes du coefficient de réflexion pour l'ensemble des couches, allons de $\alpha, \alpha - 1, \dots, 1$ et de $\alpha, \alpha + 1, \dots, m$; $k_0 = 2\pi / \lambda_0$ est le vecteur d'onde dans le vide.

Utilisant le dispositif illustré dans la Figure IV.7 nous avons comparé les deux modèles optiques décrits avant, et nous avons remarqué qu'il y a un point équivalent du champ électrique à l'intérieur du dispositif à chaque longueur d'onde (voir Figure IV.8).

Les polymères de bas-gap sont définis comme des polymères absorbant la lumière avec des longueurs d'onde au-dessus de 600 nm. Les polymères traditionnels utilisés dans les photovoltaïques organiques, tel que le MEH-PPV, ont une absorption qui se prolongent aux longueurs d'onde de 550 nm[10]. Nous avons fait un balayage au spectre 400-800 nm (Figure IV.9) et nous avons trouvé les deux cas suivants :

(1) - L'épaisseur optimisée de la couche active est de 50 nm et un maximum à la longueur d'onde 560 nm est enregistré.

(2) - Une instabilité de l'épaisseur de la couche active et du champ électrique est remarquée à la longueur d'onde en-dessous de 550 nm et l'augmentation de champ électrique est rapide quand la longueur d'onde atteint 550 nm.

La figure IV.10 représente l'augmentation de l'efficacité quantique en fonction du champ électrique dans la couche active, la figure IV.11 représente l'augmentation du taux de génération contre l'efficacité quantique, la figure IV.12 montre une relation linéaire entre le taux de génération et le champ électrique et la figure IV.13 une minimisation du taux de recombinaison en fonction du champ électrique.

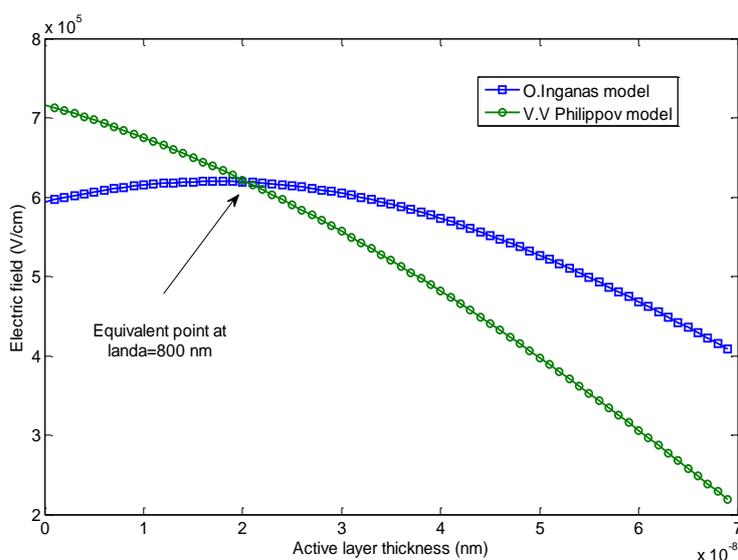


Figure.IV.8 Point équivalent du champ électrique entre le modèle de Philippov et Ingnas dans la couche active

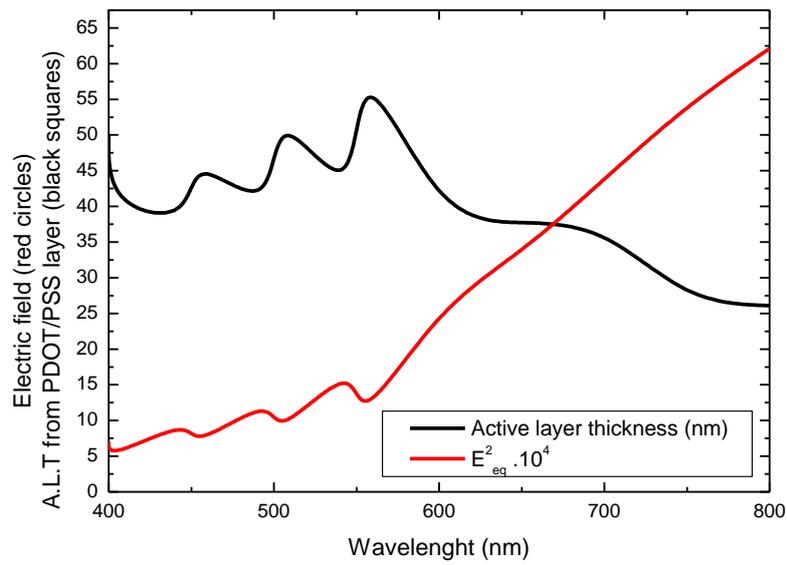


Figure.IV.9 Le champ électrique et l'épaisseur de la couche active en fonction de la longueur d'onde pour le spectre 400-800 nm

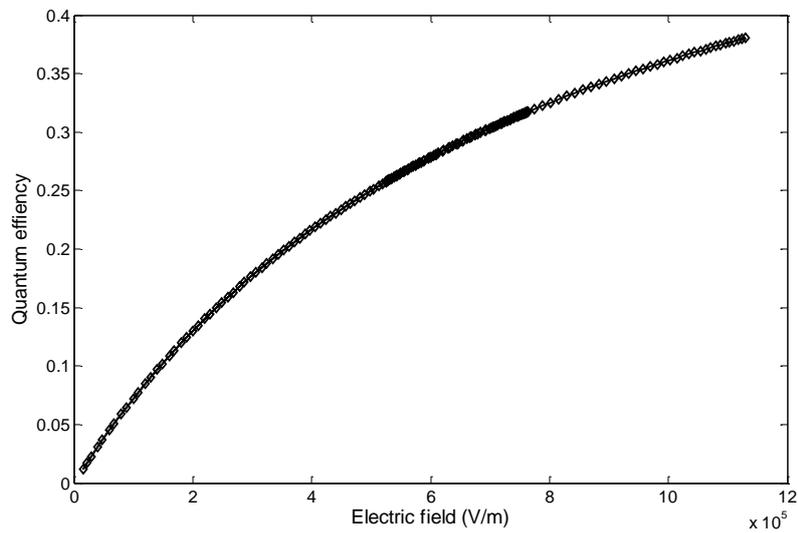


Figure.IV.10 Efficacité quantique de la cellule solaire étudiée après optimisation en fonction du champ électrique

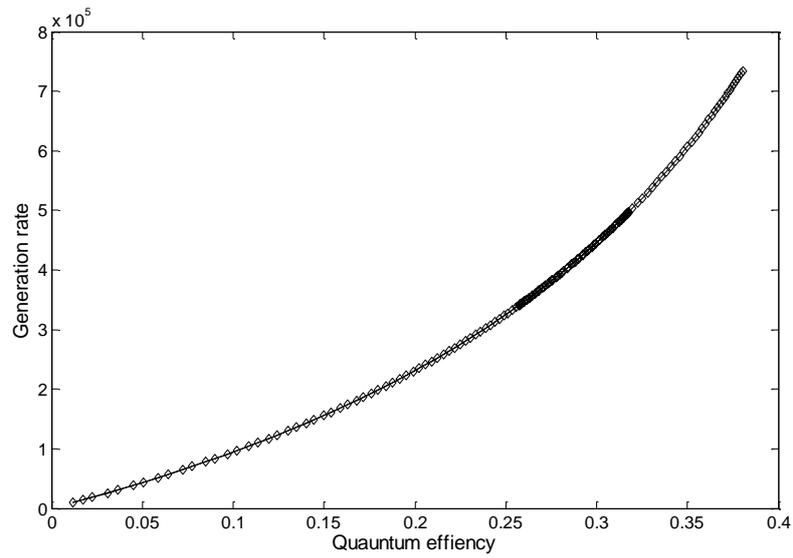


Figure.IV.11 Taux de génération en fonction de l'efficacité quantique

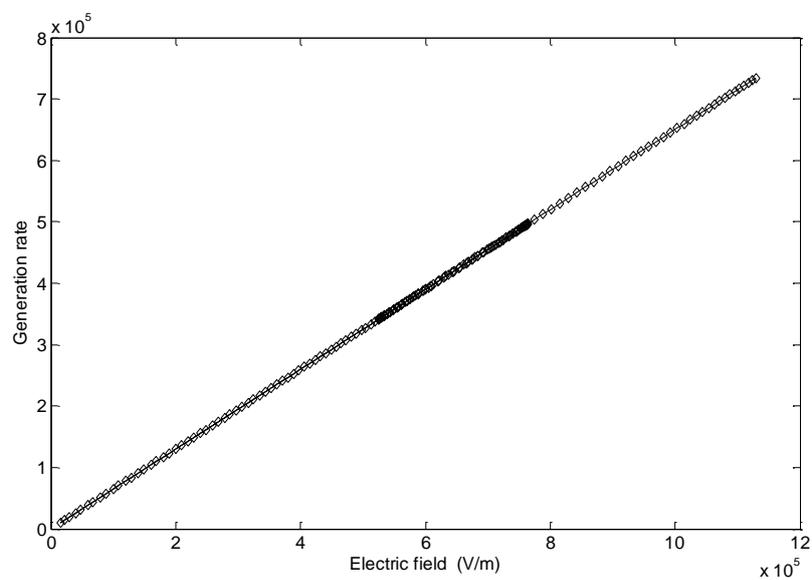


Figure.IV.12 Relation entre le taux de génération et le champ électrique

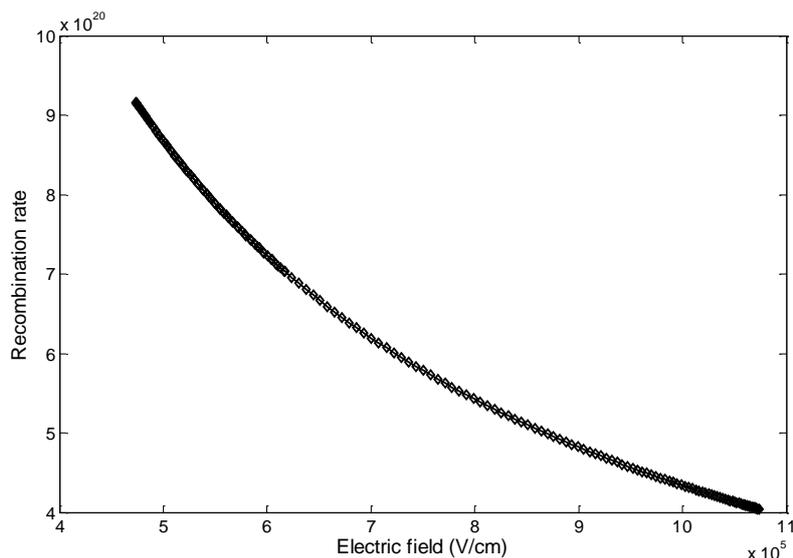


Figure.IV.13 Le taux de recombinaison en fonction du champ électrique

IV.2.3 Contribution à l'électrode polymère en PEDOT :PSS

L'électrode d'ITO fournit beaucoup d'avantages dans la fabrication des cellules solaires en polymère, sa fragilité et son coefficient de dilatation thermique limitent sa flexibilité et sa stabilité thermique sur un substrat en polymère, et ils sont responsables de la faible compatibilité interfaciale entre les matériaux organiques et la surface d'ITO, comme son prix cher est l'un des problèmes principaux [11]. Le PEDOT:PSS montre une transparence optique significative à la lumière visible, et sa conductivité peut être améliorée par l'ajout du polyalcool ou des dissolvants hautement diélectriques pour être une future anode en polymère [12].

Nous pouvons appliquer le modèle décrit au chapitre III à la cellule solaire organique composée de Verre / ITO / (PEDOT-PSS)/ (MEH-PPV:PCBM)/(Ca, Al, Ag) décrite précédemment. L'épaisseur de l'anode d'ITO est de $d=140$ nm, la couche PEDOT/PSS a également une épaisseur de 140 nm, le contact arrière a généralement une épaisseur de 30 nm, on assume que ce dernier matériau est variable et réfléchissant dans nos simulations, avec les différentes épaisseurs de la couche active. Et puis nous remplaçons l'anode d'ITO par le PEDOT:PSS.

Les schémas IV.14 et IV.15 illustrent le profil du champ électrique dans chaque couche du dispositif photovoltaïque selon l'épaisseur de la couche active. Premièrement, nous avons choisi les cellules solaires à hétérojonction en volume parce qu'ils représentent les dispositifs efficaces les plus récents. Nous avons prouvé par des simulations numériques que l'utilisation des matériaux argentés augmente le champ électrique sur la couche active près de l'électrode métallique.

Pour le schéma IV.14 la couche protectrice en PEDOT/PSS affecte clairement l'énergie lumineuse transmise dans la couche active quand cette énergie est diminuée pour les couches actives les plus minces parce qu'il y a une grande région de réflexions à la contre-électrode en Ag. La nouvelle anode en PEDOT:PSS remplaçant l'électrode d'ITO peut substituer ce dernier matériau mais pour une épaisseur plus mince c.-à-d. ; en réduisant environ 30% de grandeur, et en utilisant un angle d'incidence de 45° .

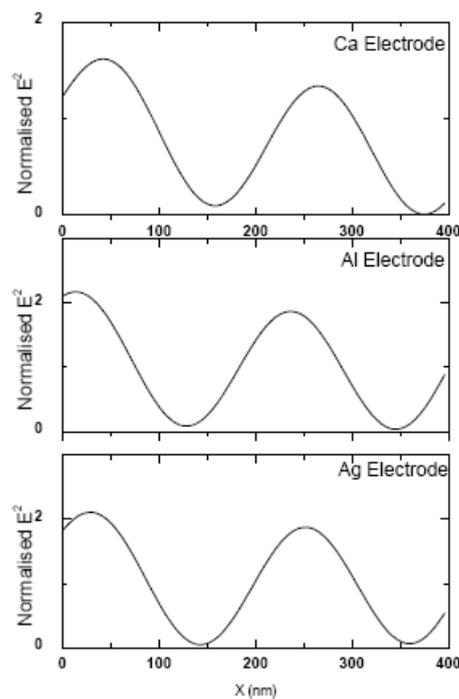


Figure. IV.14 Le carré du champ électrique dans la couche active de la cellule solaire composée de Glass/ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV:PCBM/métal(Ca, Al, Ag)

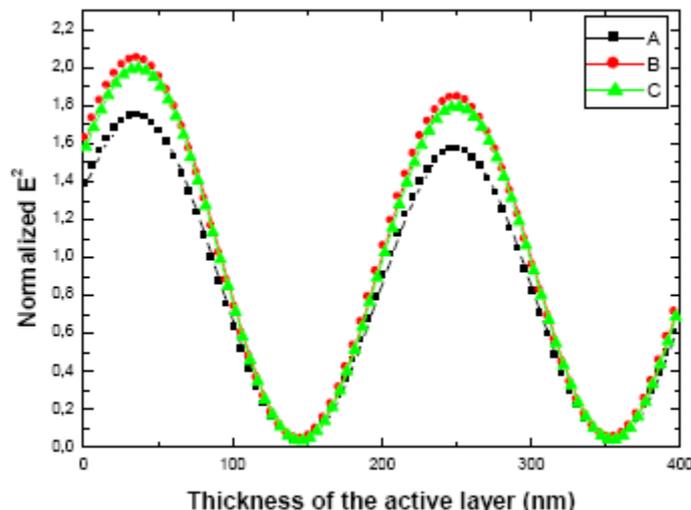


Figure. IV.15 La cellule solaire composée de Glass/ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV:PCBM/Ag : (A) avec, (B) sans couche protectrice en PEDOT:PSS sur l'électrode d'ITO, (C) avec la nouvelle anode.

Des résultats trouvés ici, il est clair que les cellules solaires à base de MEH-PPV/PCBM en tant que couche active ont une distribution très élevée du champ électrique avec les électrodes argentées, l'aluminium est le deuxième matériau d'optimisation et le calcium est une matière faible à employé en tant qu'électrode métallique. L'électrode transparente en polymère peut être utilisée dans la fabrication des cellules solaires organiques de très bas couts avec des améliorations de la conductivité qui sont nécessaires.

IV.3 Cellule solaires organiques à base de matériau actif P3HT : PCBM

IV.3.1 Modèle expérimentale utilisé

On peut appliquer le modèle décrit précédemment à la cellule solaire organique[13](Figure IV.16) composé de Verre/ITO/(PEDOT:PSS)/(P3HT:PCBM)/(Ca, Al, Ag). L'épaisseur de l'anode d'ITO est supposée $d=140\text{nm}$, la couche PEDOT/PSS à également une épaisseur de 140 nm , le contact arrière en(Ca, Al, Ag).a généralement une épaisseur de 30 nm , on assume que ces derniers matériaux sont réfléchissant dans nos simulations, qui est la condition de limite la plus dominante avec les différents épaisseurs de la couche active.

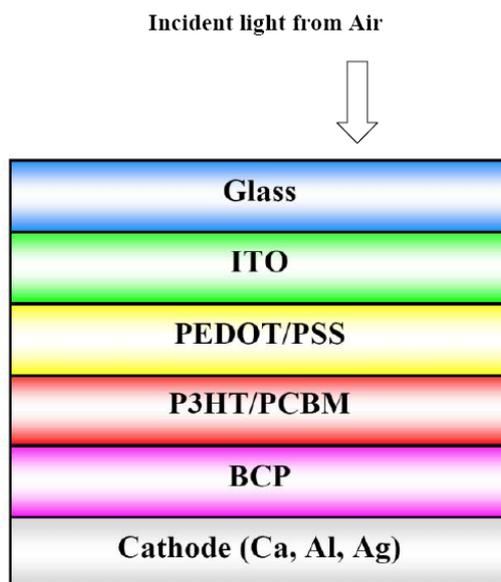


Figure. IV.16 Schéma de la cellule solaire organique étudiée.

Le Bathocuproïne ou 2,9-Diméthyl-4,7-diphényl-1,10-phenanthroline (BCP) est employé comme couche de passivation pour empêcher les excitons produits dans la couche active d'être éteints (quenching) à l'interface couche organique/métal, et pour protéger la couche donneur/accepteur pendant le dépôt en métal. Les constantes optiques de l'ITO, PEDOT-PSS et de BCP ont été obtenues à partir de [14], les constantes optiques de P3HT/PCBM, ont été obtenues à partir de [13], et de Ca, Al, Ag étaient obtenues de [15].

IV.3.2 Résultats de simulation

Les schémas IV.17 et IV.18 illustrent le profil du champ électrique dans chaque couche du dispositif photovoltaïque selon l'épaisseur de la couche active, alors nous avons prouvé par des simulations numériques comme le cas du MEH-PPV:PCBM que l'utilisation des matériaux en argent comme contre-électrode améliore le champ électrique dans la couche active.

La couche protectrice en PEDOT/PSS affecte clairement l'énergie lumineuse transmise dans la couche active quand cette énergie est diminuée pour les couches actives les plus minces parce qu'il y a une grande région de réflexions à la contre-électrode en Al et en Ag, tandis que

l'utilisation d'une couche en BCP comme couche transporteuse de trou améliore et augmente la distribution du champ électrique sur la région active.

Le taux de dissociation d'une paire de charge gémignée est recherché pour être un paramètre principal déterminant la performance de dispositif. Le schéma IV.19 illustre la proportionnalité entre ce dernier paramètre et la distribution de champ électrique à l'intérieur des dispositifs.

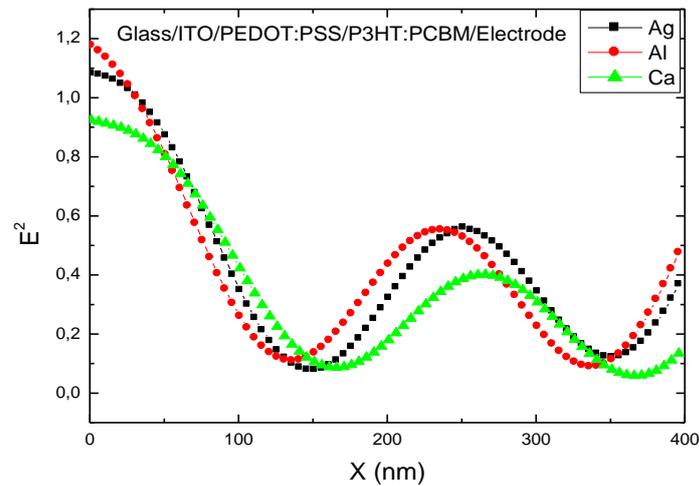


Figure. IV.17 Champ électrique dans la couche active en P3HT/PCBM d'une cellule solaire organique avec différents matériaux d'électrode en Ag, Al et Ca.

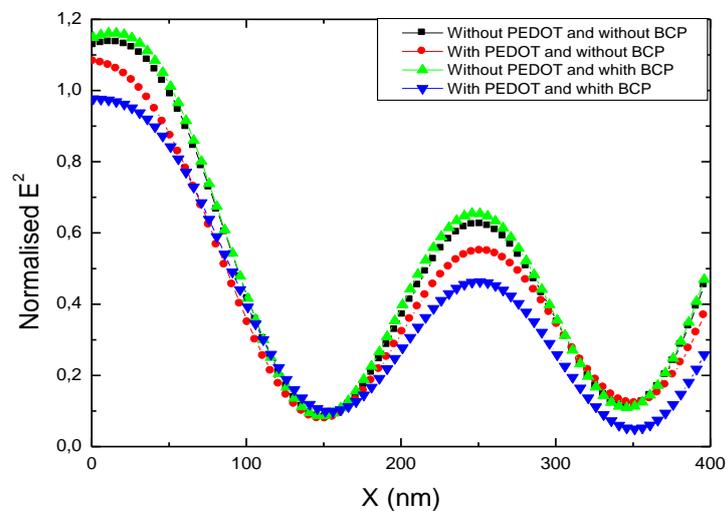


Figure. IV.18 Champ électrique dans la couche active en P3HT/PCBM d'une cellule solaire organique avec et sans couches protectrices, Buffer et électrode métallique en argent.

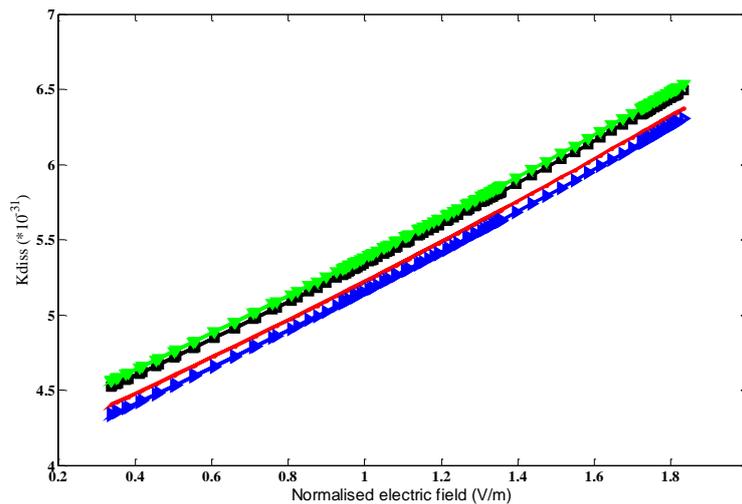


Figure. IV.19 Taux de dissociation dans la présence d'un champ électrique donné par la théorie d'Onsager.

Conclusion

La simulation illustre clairement que le champ électrique affecte fortement les caractéristiques électro-optiques des dispositifs étudiés.

Pour le MDMO-PPV l'étude a été étendue sur plusieurs prototypes et deux modèles utilisant la distribution et l'optimisation du champ électrique dans la couche active. Dans cette partie nous avons mis l'accent sur le net sur l'effet de la couche protectrice en PEDOT:PSS et son rôle avantageux et non avantageux dans le sens d'exprimer les performances photovoltaïques des dispositifs, ainsi que la prédiction de l'apport champ électrique/facteur de forme dans l'optimisation de ce type de dispositifs.

Pour le MEH-PPV nous avons prouvé que le dispositif étudié peut être décrit par le modèle unifié démontrant les effets de l'épaisseur de la couche active et de la longueur d'onde du rayonnement incident sur l'exécution photovoltaïque. Une méthodologie pour extraire des paramètres optiques et électriques pour les deux modèles (Filippov et Inganas) a été décrite et illustré par des résultats de simulation.

Pour le P3HT, les performances des dispositifs solaires organiques avec et sans couches PEDOT-PSS, et BCP comme couches protectrices et bloquantes respectivement et les différents matériaux (Aluminium, Argent, Calcium) en tant que contacts arrière ont été étudiés et comparés par le modèle optique. Nous avons présenté dans cette partie les résultats de modélisation et de simulation numérique qui décrivent l'évolution des champs magnétiques et électriques dans les cellules solaires à hétérojonction en volume, aussi bien que l'optimisation de la distribution de champ électrique, selon l'épaisseur de la couche active.

A partir des résultats rapportés ici, et pour la 1^{ère} partie il est clair que les cellules solaires en P3HT/PCBM en tant que couche active ont présentées une distribution de champ électrique élevé avec les électrodes argentées, et l'aluminium est un deuxième matériau d'optimisation et le calcium est un matériau faiblement employé comme électrode métallique.

Pour la 2^{ème} partie il est clair également que les cellules solaires sans couche protectrice en PEDOT/PSS et avec la couche BCP ont présentées une distribution optimale du champ électrique, les cellules solaires sans couche protectrice et sans couches BCP ont pris la deuxième place, les cellules solaires avec couche protectrice et sans couches BCP ont pris la troisième place et finalement les cellules solaires avec des couches protectrices et de BCP ont pris le dernier classement.

A partir des résultats rapportés ici, il est clair que le modèle optique utilisé décrit uniformément le champ électrique dans les cellules solaires organiques, ce modèle nous a permis de dériver plusieurs paramètres électro-optiques tel que le taux de génération, le taux de dissociation des excitons, le taux de recombinaison et l'efficacité quantique.

En perspectives nous voudrions vérifier d'autres modèles et d'autres types de cellules solaires pour avoir une étude très concrète et quantitative.

References

- [1] T. Aernouts, W. Geens, J. Poortmans, P. Heremans, S. Borghs, R. Mertens Extraction of bulk and contact components of the series resistance in organic bulk donor-acceptor-heterojunctions 2002
- [2] J.C. Scott, G.G. Malliaras, W.D. Chen, J.-C. Breach, J.R. Salem, P.J. Brock, S.B. Sachs, C.E.D. Chidsey, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 1511.
- [3] C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, J.C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.* 11 (2001) 15
- [4] H. Hoppe, N. Arnold, et al. Modeling the optical absorption within conjugated polymer/fullerene-based bulk-heterojunction organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2003, 80: 105–113.
- [5] Robert. S, Echots and CrisE.France « Theoretical investigations of Polymer Based Solar Cells » *Mat.Rev.SocSymp. OProc.Vo.822* ,2004 Materials Research Society
- [6] H. Hoppe, N. S. Sariciftci and D. Meissner « Optical Constants Of Conjugated Polymer/ Fullerene Based Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells », (2002) *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 385, pp. [233]/113–[239]/119
- [7] L.Li.G.Meller and H.Kosina, Percolation current in organic semiconductors, *Journal of Computational Electronics* Volume 6, Numbers 1-3 / septembre 2007
- [8] Frederik C. Krebs, Jon E. Carle, Nicolaj Cruys-Bagger, Morten Andersen, Mathilde R. Lilliedal, Mark A. Hammond, S renHvidt “Lifetimes of organic photovoltaics: photochemistry, atmosphere effects and barrier layers in ITO-MEHPPV: PCBM-aluminium devices,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 86 (2005) 499–516
- [9] V.V Filppov ,L.M. Serebryakova Optical characteristics of a multilayer photovoltaic cell for oblique incidence of light, *Journal of applied spectroscopy* ,Vol. 74, N°. 6,2007
- [10] Katz, E.A., Gevorgyan, S., Orynbayev, M.S., and Krebs, F.C., “Out-door testing and long-term stability of plastic solar cells,” *Eur. Phys.–Appl. Phys.*, **36**, pp. 307–311 (2006).
- [11] M. W. Rowell, M. A. Topinka, M. D. McGehee, H.-J. Prall, G. Dennler, N. S. Sariciftci, L. Hu and G. Gruner, Organic solar cells with carbon nanotube network electrodes, *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006), 233506.
- [12] L. A. A. Pettersson, S. Ghosh and O. Inganäs, *Org. Electron.* 3 (2002), 143.
- [13] Modeling the short-circuit current density of polymer solar cells based on P3HT:PCBM blend F Monestier, JJ. Simon, PH. Torchio, L Escoubas, F Flory, S. Bailly, R. de

Bettignies, S. Guillerez and C Defranoux Ground.solar energy materials and solar cells(2007) p 405-410.

[14]V.V Filppov ,L.M. Serebryakova Optical characteristics of a multilayer photovoltaic cell for oblique incidence of light, Journal of applied spectroscopy ,Vol. 74, N°. 6,2007

[15] A.K. Pandey, P.E.Shaw, I.D.W. Samuel and J.M. Nanzi, Effect of metal cathode reflectance on the exciton-dissociation efficiency in heterojunction organic solar cells, Appl. Physics Letters 94, 103303 (2009).

CHAPITRE V

Les cellules
photovoltaïques tandem

CHAPITRE V

LES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES TANDEM

Introduction

Une étude comparative entre deux méthodes pour décrire les paramètres photovoltaïques par le modèle à une et à deux diodes est présentée. Ces paramètres sont habituellement le courant de saturation, la résistance série, la résistance shunt, le facteur d'idéalité, et le photocourant. On constate que l'influence de la distribution de la résistance série sur les caractéristiques électriques peut être décrite numériquement par l'application des deux modèles aux cellules solaires organiques tandem. Une description du courant de court-circuit, tension de circuit ouvert, facteur de forme et efficacité sur les dispositifs sont identifiées par la résistance série, l'énergie de gap, le facteur de qualité et la température. Cette approche nous a permis d'obtenir un ensemble de paramètres qui est raisonnable et représentatif du service pour le système physique qui prédit une conception optimale.

V. 1 Rappels théoriques

Ce travail montrera une vue détaillée sur la dégradation du facteur de forme et de l'efficacité des cellules solaires tandem. La plupart de la littérature des cellules solaires organiques se concentre sur l'amélioration de l'efficacité et l'exploitation des principes fondamentaux des matériaux relatifs. Seulement quelques publications ont rendu compte sur l'étude du modèle à deux diodes et ont montré des paramètres convenables et détaillés, et la plupart d'entre eux sont concentrés sur l'hétérojonction en volume et le silicium [4-5].

Les deux pertes principales qui se produisent dans les cellules solaires sont la transmission secondaire du gap et la thermalisation des porteurs de charges libres. A sens unique et pour éviter les deux effets simultanément il est nécessaire de réaliser des cellules solaires tandem. En effet, un empilement de sous cellules connectés en série à été montrés sur le schéma V.1 pour mettre en évidence l'efficacité théorique au delà de la limite de Shockley-Queisser : Tandis que l'efficacité maximum d'une cellule solaire monocouche sous lumière non-concentrée du soleil est calculée pour être environ 30%, une élévation de cette valeur à

42% pour une cellule tandem qui se compose de deux sous-cellules avec des gaps de 1.9 et 1.0 eV, respectivement, et 49% pour une cellule tandem qui se compose de trois sous-cellules avec des gaps de 2.3, 1.4, et 0.8 eV, respectivement.[6]

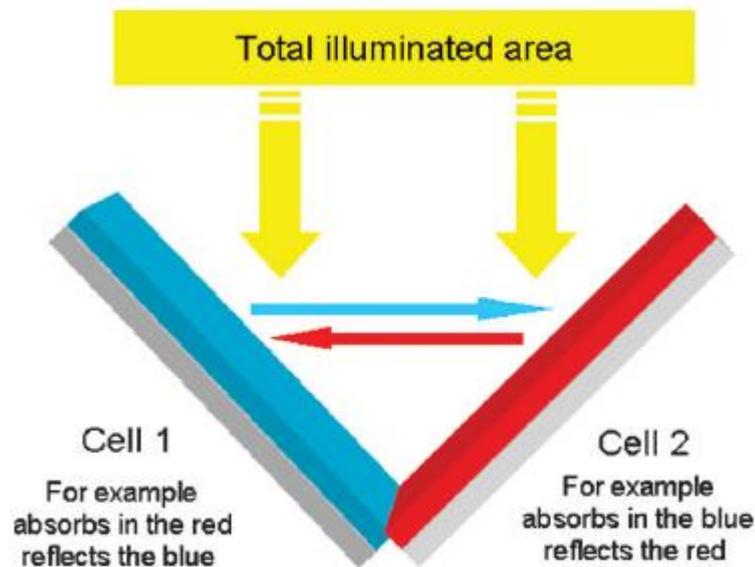


Figure V.1. Croquis de la cellule solaire tandem pliée réalisée par Tvingstedt et al [6]

En conséquence, ce chapitre vise à étudier la différence entre les modèles d'une et deux diodes dans la nomenclature organique tandem des cellules solaires P3HT:PC₇₁BM/PCPDTBT:PC₇₁BM pour différents températures, résistances série, facteurs de qualités et énergies de gap.

V.1-a Modèle à une seule diode

L'équation courant –tension géant la puissance extraite de la cellule en utilisant ce premier modèle est:

$$I = I_{PH} - I_s \left[\exp \left(\frac{q(V+R_S I)}{nK_B T} \right) - 1 \right] - \frac{(V+R_S I)}{R_{SH}} \quad (V.1)$$

Pour extraire les paramètres photovoltaïques à partir de cette équation implicite nous procédant comme suit :

Quant $V=0$ alors le courant $I=I_{CC}$

$$I_{CC} = I_{PH} - I_S \left[\exp\left(\frac{qI_{CC}R_s}{nK_B T}\right) - 1 \right] - \frac{I_{CC}R_s}{R_{SH}} \quad (V.2)$$

Avec

$$I_S = \frac{I(R_s + R_{SH}) - V_{CO}}{R_{SH} \left(\exp\left(\frac{qV_{CO}}{nK_B T}\right) - \exp\left(q\frac{I_{CC}R_s}{nK_B T}\right) \right)} \quad (V.3)$$

La puissance de la cellule est $P=I.V$. Pour trouver I_M et V_M il suffit de trouver P_M la puissance maximale de la cellule. Ceci consiste à maximiser l'aire du rectangle borné par les axes de I et V et par la courbe I-V.

Pour les ajustements numériques des résultats expérimentaux, nous nous ramenons à la méthode des moindres carrés. Les paramètres calculés sont injectés dans un programme Matlab.

V.1-b Modèle à deux diodes

Pour une intensité lumineuse incidente et une température données l'équation I-V implicite est donnée par (4)

$$I = I_{PH} - I_{S1} \left[\exp\left(\frac{q(V+R_s I)}{n_1 K_B T}\right) - 1 \right] - \frac{(V+R_s I)}{R_{SH}} - I_{S2} \left[\exp\left(\frac{q(V+R_s I)}{n_2 K_B T}\right) - 1 \right] \quad (V.4)$$

D'ou n_1 et n_2 sont les facteurs d'idéalités

I_{ph} est le photocourant; q est la charge électrique; k la constant de Boltzmann,

T la température;

R_s est la résistance série; R_{sh} est la résistance shunt,

I_{S1} représente le phénomène de conduction électronique dans la région quasi-neutre de la jonction, comme la diffusion, la recombinaison et l'effet de dérive [10]; I_{S2} la

recombinaison des porteurs aux niveaux profonds dans la région de charge d'espace de la jonction [11].

Pour plus de détails on peut se référer à [12-13]

V. 2 Modèle expérimentale utilisé

Les structures de dispositif à analyser ont été configurées dans un arrangement tandem en série où les cellules individuelles sont séparées par l'oxyde de titane (TiO_x). Ce composé donne un certain nombre de fonctions comme couche de blocage de trou et transporteur d'électron, ou comme entretoise optique qui augmente l'efficacité du dispositif en contrôlant dans l'espace la position de l'irradiance maximale dans la couche active [6].

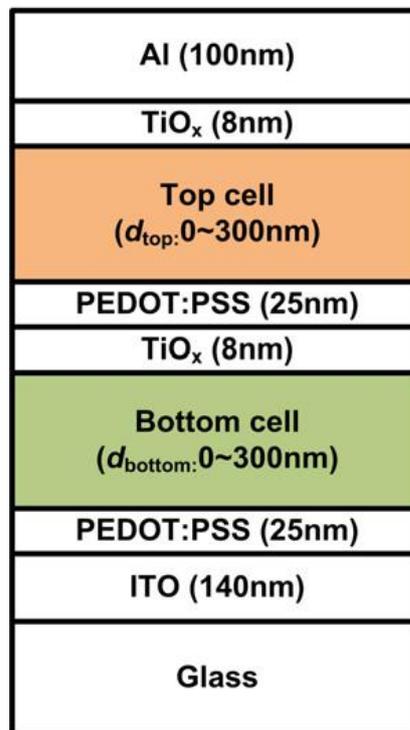


Figure V.2 Schéma de la structure tandem organique utilisée dans toutes les simulations.

Les épaisseurs de la couche d'oxyde de titane sont fixées à 8nm.

Les épaisseurs de la couche active étaient fixées à :

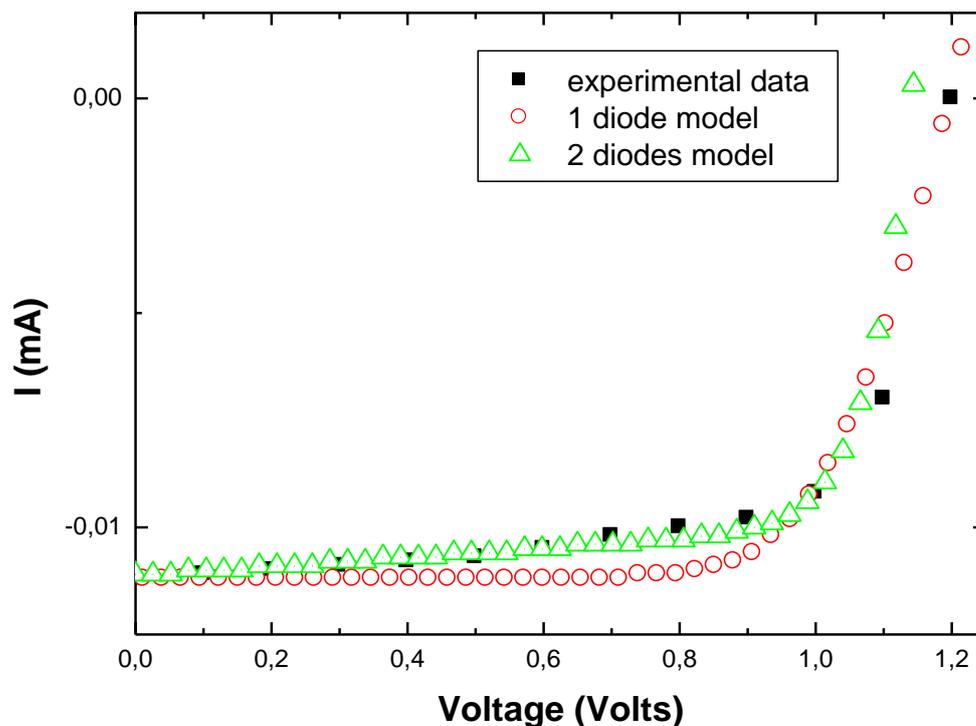
P3HT:PC₇₁BM (de 132nm) /PCPDTBT:PC₇₁BM(126nm) et

P3HT:PC₇₁BM (de 176nm) /PCPDTBT:PC₇₁BM(259nm)

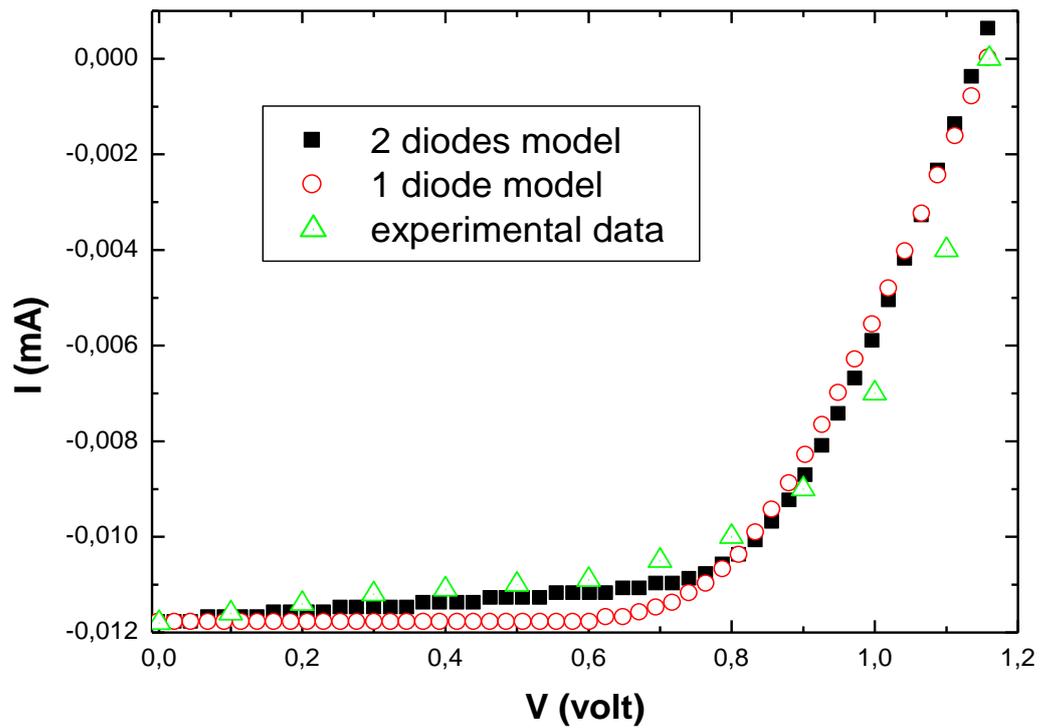
Pour comprendre l'effet entre les cellules de haut et de bas des cellules solaires tandem étudiées et leur influence sur l'efficacité de dispositif, nous avons choisi deux valeurs d_{top} et d_{bottom} le long de la courbe I_{sc} qui ont une efficacité globale de conversion d'énergie de 9.62% et 8.39% comme indiqué dans Figure V.2 [7]. Pour ces deux épaisseurs différentes, des caractéristiques I-V de la combinaison entre la cellule supérieure (PCPDTBT:PC₇₁BM) et la cellule inférieure (P3HT:PC₇₁BM) est montrées dans la Figure V.2.

V. 3 Résultats et discussion

Les simulations du schéma V.3 montrent comment changent les caractéristiques courant-tension de la cellule avec les modèles de une et deux diodes à la température 300K. Ces courbes sont produites des équations (1) et (4) et les paramètres variables, avec R_s , R_{sh} , I_{S1} , I_{S2} , n_1 et n_2 des tableaux V.1 et V.2. Les courbes tracées prouvent que le modèle de simple-diode fournit une bonne description de la caractéristique I-V du dispositif et que le deuxième modèle montre clairement que les cellules solaires testées peuvent être décrites avec plus de précision.



(a)



(b)

Figure V.3(a) et V.3 (b) Comparaison entre les deux ajustements de la caractéristique I - V sous illumination en utilisant d'abord le modèle d'une seule-diode, et puis le modèle de deux-diodes

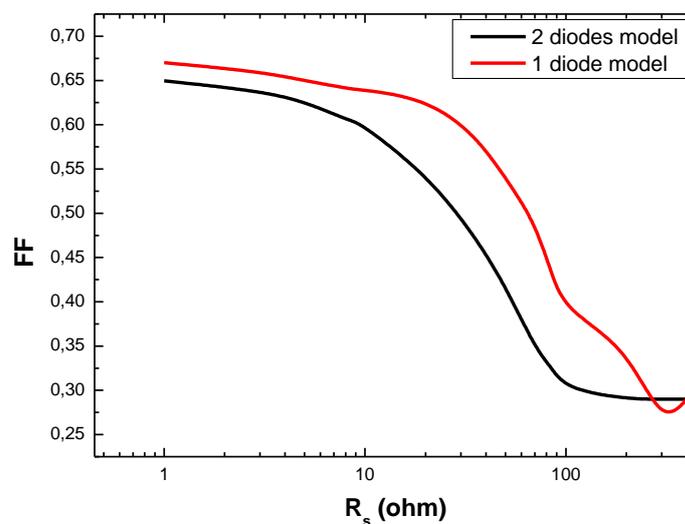
Tableau V.1. Paramètres utilisés dans les simulations avec le modèle d'une et de deux diodes
Cellule P3HT:PC₇₁BM (de 132nm) /PCPDTBT:PC₇₁BM(126nm)

	$R_{sh}(\Omega)$	$R_s(\Omega)$	n_1	n_2	$I_{s1}(A)$	$I_{s2}(A)$	$X^2(A^2)$
modèle 1 diode	1657728698	10	1.75	-	9.73E-8	-	1.05E+3
modèle 2 diodes	1000000	9.29	1	2	2.17E-12	1E-5	4.25E+3

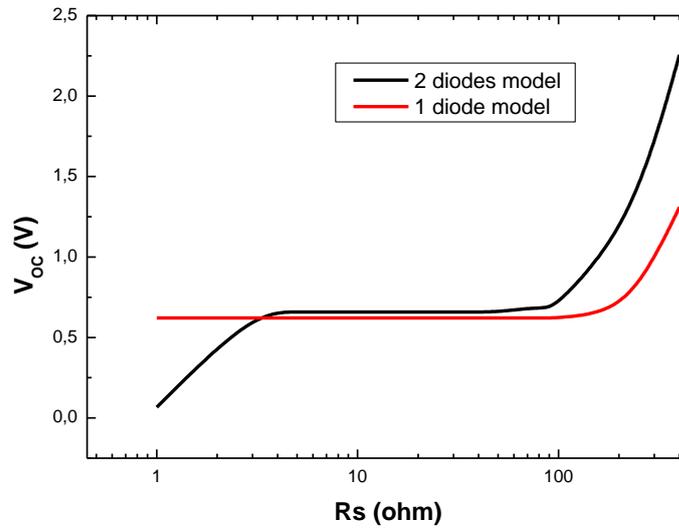
Tableau V.2. Paramètres utilisés dans les simulations avec le modèle d'une et de deux diodes
Cellule P3HT:PC₇₁BM (de 176nm) /PCPDTBT:PC₇₁BM(259nm)

	$R_{sh}(\Omega)$	$R_s(\Omega)$	n_1	n_2	$I_{s1}(A)$	$I_{s2}(A)$	$X^2(A^2)$
modèle 1 diode	1000000	23	2	-	2.17E-12	-	1.05E+3
modèle 2 diodes	1000	18.5	1.92	3.6	1E-12	9E-10	4.25E+3

(a1)



(b1)



(c1)

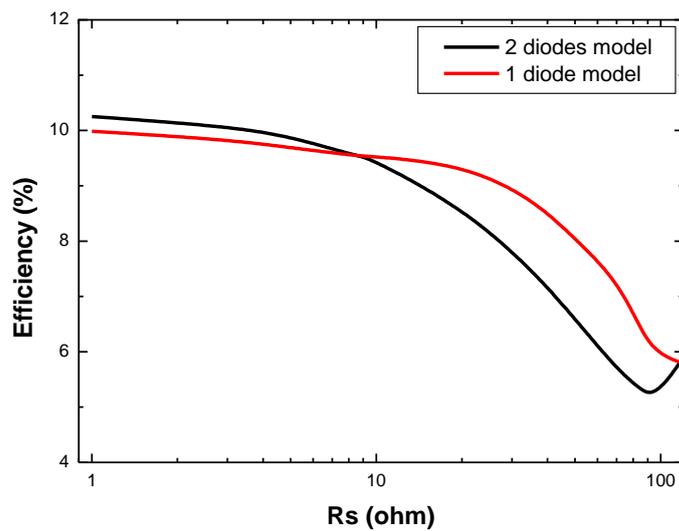
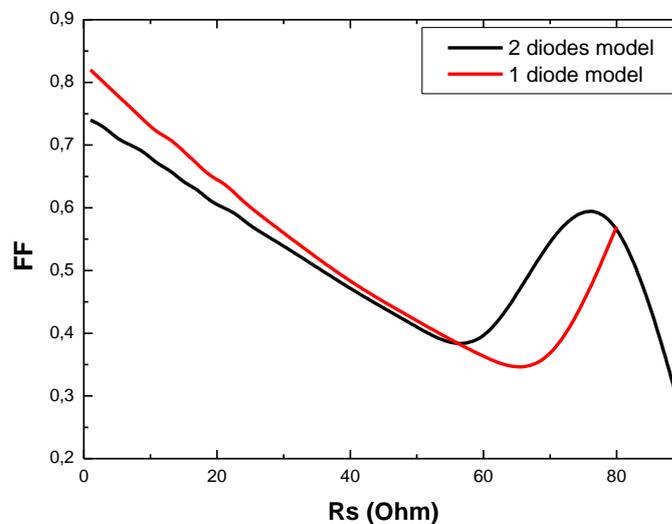


Figure V.4 (a1), (b1), (c1) courbes de FF, V_{OC} et efficacité simulés respectivement en fonction de R_s avec les modèles d'une seule et deux diodes à la température 300k et I_{sc} est constant (environ 0.00399 A)

Le schéma V.4 (a1) montre que le facteur de forme est affecté par des variations de R_s . La valeur de R_s (environ $10 \Omega \cdot \text{cm}^2$) est un point critique de la cellule solaire tandem étudiée avec les deux modèles pour commencer un phénomène décroissant et rapide du facteur de forme. Cependant le modèle à une seule diode donne plus d'optimisation du facteur de forme quand il est comparé aux modèle à deux diodes pour toutes les valeurs entre 10 et $100 \Omega \cdot \text{cm}^2$ de R_s . Le schéma V.4 (b1) montre que la tension du circuit ouvert est stable avec les deux modèles à R_s moins de $100 \Omega \cdot \text{cm}^2$, une diminution de cette dernière avec les petites valeurs moins de $7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ est enregistrée et une optimisation est trouvée avec les valeurs les plus élevées de R_s ($> 100 \Omega \cdot \text{cm}^2$). L'efficacité au schéma V.6 (c1) est optimale pour une valeur nulle de R_s et atteints 10.45% pour le modèle à deux diodes.

(a2)



(b2)

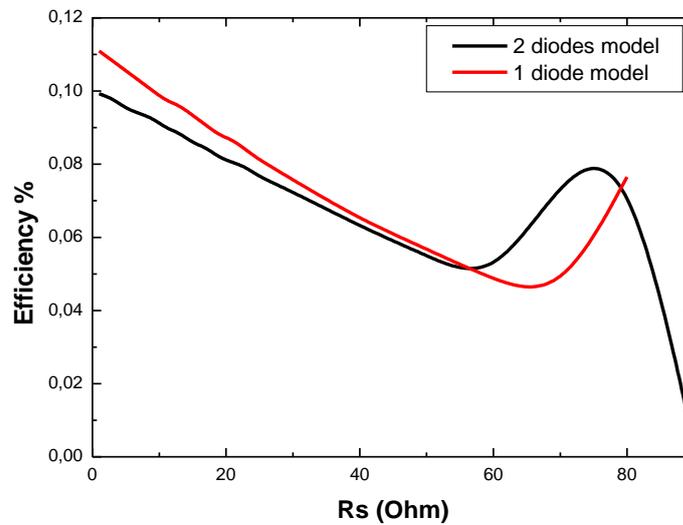
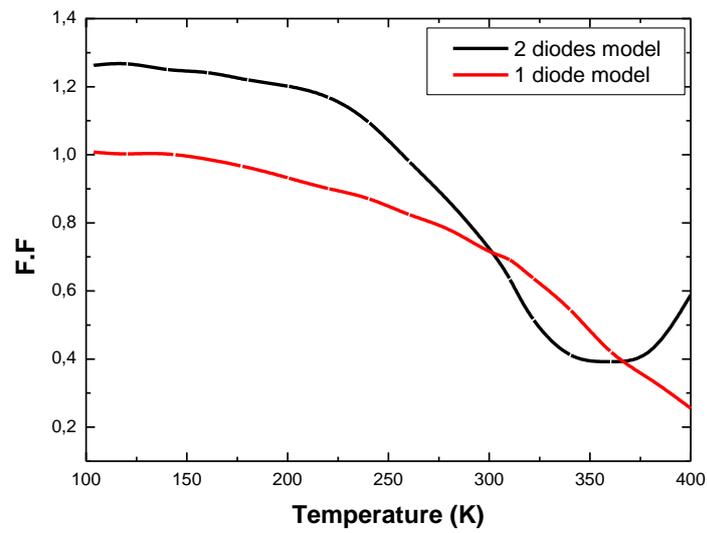


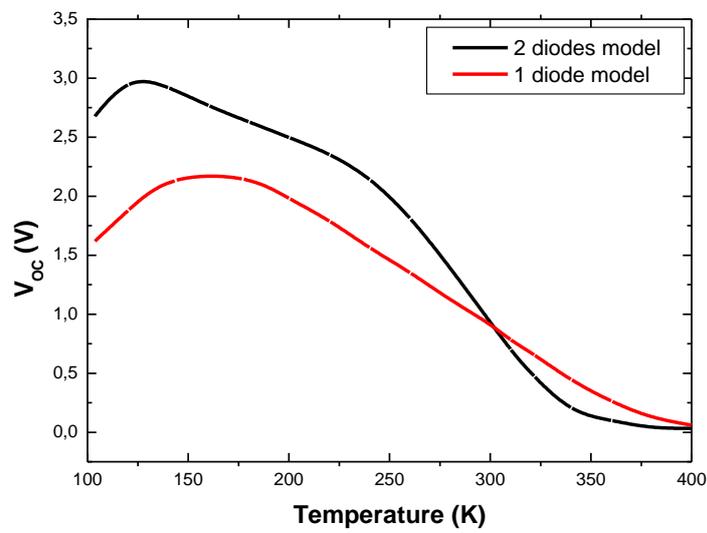
Figure V.4 (a2), (b2) courbes de FF et efficacité de la cellule solaire décrite dans le tableau V.2 simulés respectivement en fonction de R_S avec les modèles d'une seule et deux diodes à la température 300k et I_{sc} est constant (environ 11.8 mA)

Le schéma V.4(a2) montre que FF est affecté par des variations de R_S . Puisque la valeur de R_S (56 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) pour la cellule solaire tandem étudiée avec les deux modèles est un point critique pour commencer un phénomène croissant linéaire et rapide du facteur de forme. Cependant le modèle à une seule diode donne plus d'optimisation du facteur de forme quand il est comparé au modèle à deux diodes pour toutes les valeurs entre 10 et 100 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ de R_S . La chose remarquable dans nos simulations est la stabilité de la tension de circuit ouvert avec les deux modèles contre la variation de R_S , environ 1.15(V). Et finalement pour le schéma IV.4 (b2) d'efficacité est optimisé pour la valeur nulle de R_S et atteint 11.2 et 10 % pour le modèle d'une et deux diodes respectivement.

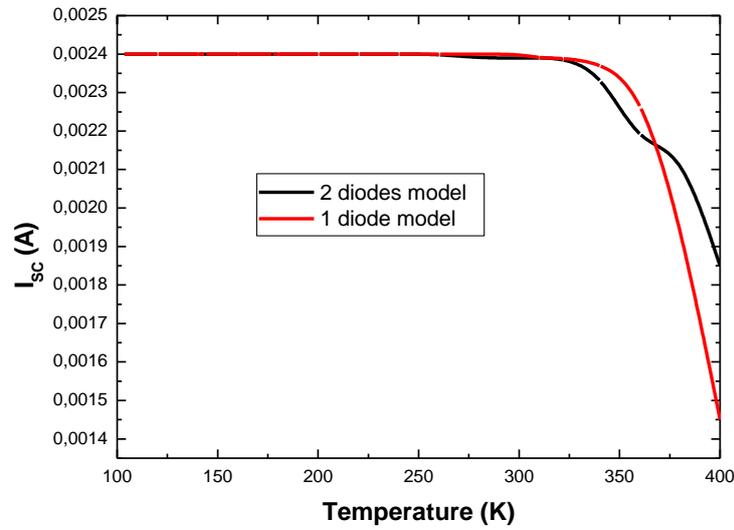
(a1)



(b1)



(c1)



(d1)

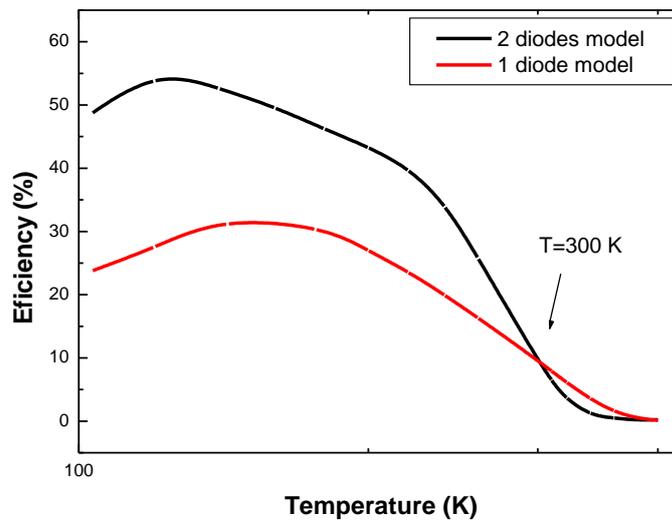
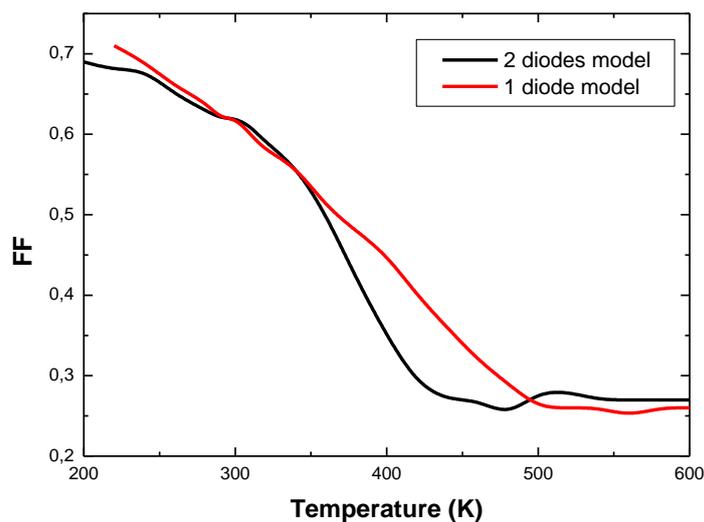


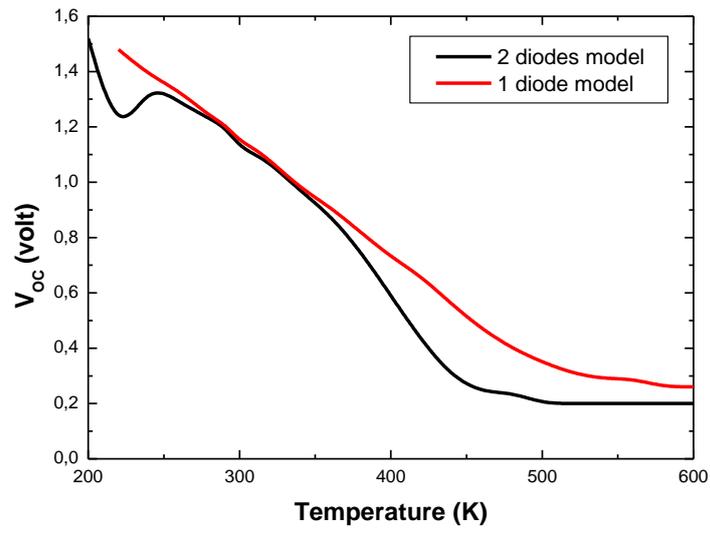
Figure V.5 (a1), (b1) (c1) (d1) courbes de FF, V_{OC} , I_{sc} et efficacité simulés respectivement en fonction de la température en utilisant les modèles à une et deux diodes avec R_S constante

Les schémas V.5 (a1) (b1) montrent l'importance des effets de la température sur l'optimisation du facteur de forme et la tension de circuit ouvert pour les deux modèles, plus particulièrement aux basses températures (moins que 300K), une optimisation relative du facteur de forme et de la tension de circuit ouvert est trouvée à $T > 300\text{K}$ pour le modèle à une seule diode ; sans oublier la linéarisation remarquable de la tension de circuit ouvert en fonction de la température pour le dernier model discuté, et des valeurs rapidement décroissantes de la tension de circuit ouvert et du facteur de forme sont enregistrées à ce dernier intervalle de température. Pour la présente cellule solaire organique tandem, le schéma V.5 (c1) montrer une instabilité dans le courant de court circuit pour les valeurs les plus élevées de températures pour les deux modèles. Le schéma V.5 (d1) donne un maximum de 54% et 32 % de l'efficacité de conversion pour les modèles à deux et une seule diode respectivement aux très basses températures, l'efficacité de conversion est reliée directement et proportionnelle avec une grande magnitude au facteur de forme de la cellule.

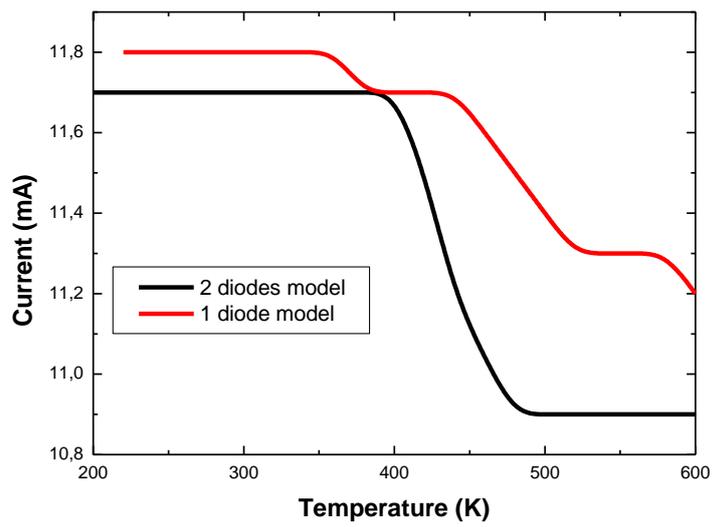
(a2)



(b2)



(c2)



(d2)

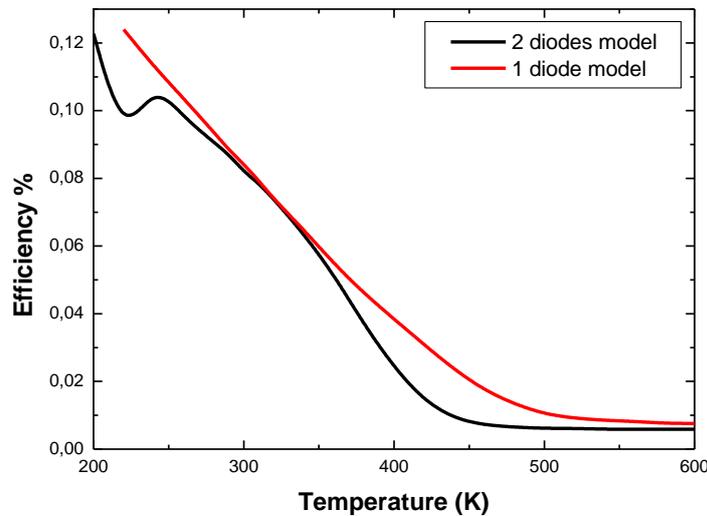


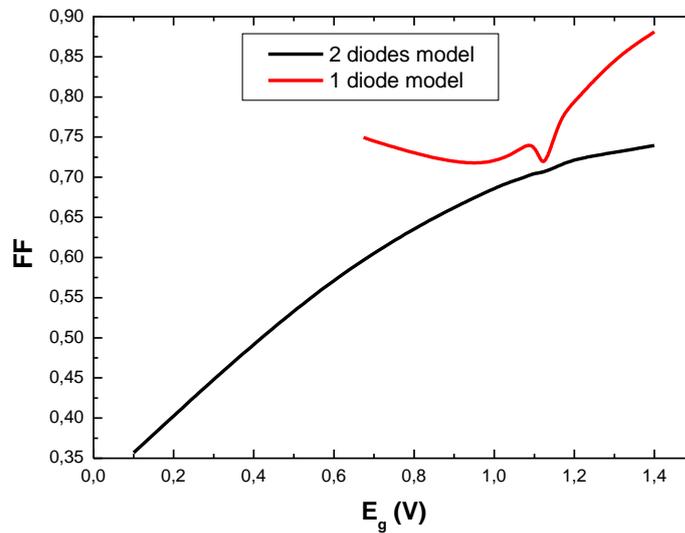
Figure V.5 (a2), (b2) (c2) (d2) courbes de FF, V_{OC} , I_{sc} et efficacité simulés respectivement en fonction de la température en utilisant les modèles à une et deux diodes avec R_S constante

Les schémas V.5 (a2), (b2) montrent l'importance des effets de la température sur l'optimisation du facteur de forme et la tension de circuit ouvert pour les deux modèles, plus particulièrement aux basses températures (moins de 300K), une optimisation relative du facteur de forme et de la tension de circuit ouvert est trouvée à $T > 350K$ pour le modèle à une seule diode qui suppose qu'il n'y a aucune recombinaison parce que nous avons supprimé la deuxième diode parasite ; sans oublier la linéarisation remarquable de la tension de circuit ouvert en fonction de la température pour le dernier modèle discuté, et des valeurs rapidement décroissantes de la tension de circuit ouvert et du facteur de forme sont enregistrées à toutes les températures moins de 500 K, et une stabilité des valeurs de facteur de suffisance et de tension circuit ouvert sont enregistrées au plus tard la gamme de la température ou plus de 500 K.

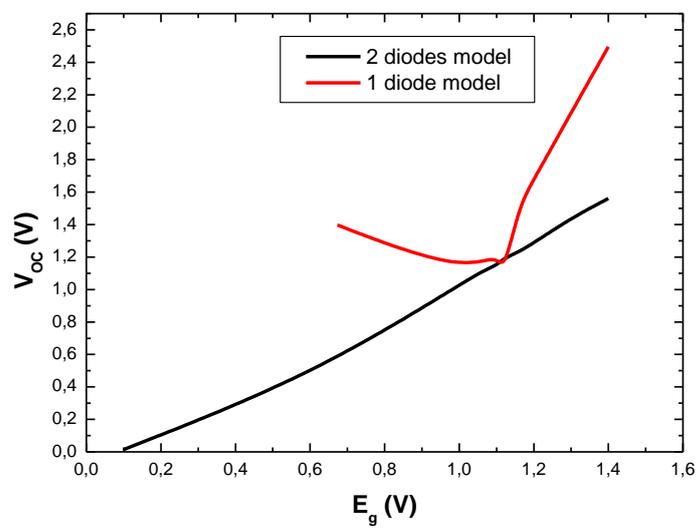
Pour la présente cellule solaire tandem, le schéma V.5 (c2) montre une divergence dans le courant de court circuit à hautes températures pour les deux modèles. Le schéma V.5 (d2) de montre le maximum de l'efficacité de conversion 9.11 et 12.39 % pour les deux modèles à une et à deux diodes respectivement aux températures très basses (220 K), l'efficacité de

conversion de puissance est reliés directement et proportionnel avec une grande magnitude à la tension de circuit ouvert de la cellule.

(a1)



(b1)



(c1)

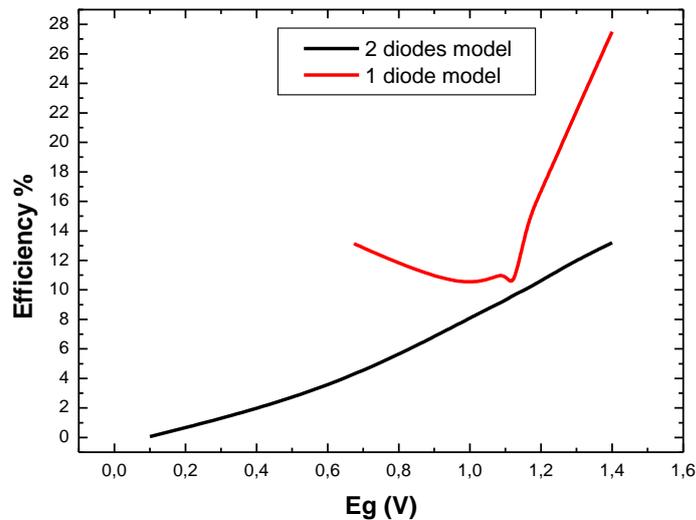


Figure V.6 (a1), (b1) (c1) courbes de FF, V_{OC} et efficacité simulés respectivement en fonction de E_g en utilisant les modèles à une et deux diodes avec R_S constante, la température égal à 300k et I_{SC} est constant

Les schémas V.6 (a1), (b1) donnent les courbes de FF et de la tension de circuit ouvert dans le dispositif comme fonction de l'énergie de gap. Le point critique remarquable de E_g est de 1.1 eV, cette valeur est adéquate pour toutes les simulations pour les deux modèles utilisés, faisant un bon ajustement de précision de notre courbe I-V. Par conséquent, les valeurs de E_g entre 1.12-1.4 eV présente le niveau optimum pour achever le FF le plus mieux dû au champ électrique élevé dans les cellules solaires organiques tandem[7].

Le schéma V.6 (c1) montre que l'efficacité photovoltaïque maximale est environ 28% à 1.4 eV de E_g avec le modèle à une seule diode et 13.2% à la même valeur de E_g pour le modèle à deux diodes, cette dernière valeur est plus réaliste dans notre approche, alors que nous pouvons obtenir une bonne approche linéaire de l'efficacité à la majorité des valeurs de E_g .

Actuellement, un dispositif basé sur InGaP/GaAs/InGaAs avec une efficacité de $37.7 \pm 1.2\%$ et une aire active de 1.047 cm^2 possède le certificat mondiale de la cellule solaire multi-jonction sous AM1.5G.[8]

Dans une approche semblable à celle appliquée pour la cellule de jonction simple, Dennler et al[9] ont étudié le maximum d'efficacité possible aux cellules organiques tandem. Dans cette étude, les couples donneur-accepteur de haut et de bas on été assumé avoir un LUMO globale de 0.3 eV et les LUMOs du premier donneur (E_{LUMO1}) et le deuxième donneur (E_{LUMO2}) étaient fixés à -4 eV, qui est la valeur optimale pour les composés d'hétérojonction en volume avec le PCBM60 comme accepteur. Le V_{oc} de la cellule tandem est alors calculé comme somme des V_{oc} respectif des deux cellules secondaires.

$$V_{OC,tandem}=V_{OC,bottom} + V_{OC,top} \quad (\text{V.5})$$

Un EQE de 65% et un IQE de 85% ont été considérés constant au-dessus de la région d'absorption des deux cellules secondaire. En conséquence, le J_{sc} des cellules de bas et de haut est calculées comme :

$$J_{SC,bottom}(E_{g,1}) = e \int_{E_{g,1}}^{\infty} I_{ph}(E) \times EQE_1(E) \times (1 - mirror_{loss}) \times dE \quad (\text{V.6})$$

$$J_{SC,top}(E_{g,2}) = e \int_{E_{g,2}}^{\infty} I_{ph}(E) \times EQE_2(E) \times [1 - \frac{EQE_1(E)}{EQE_2(E)} \times (1 - mirror_{loss})] \times dE \quad (\text{V.7})$$

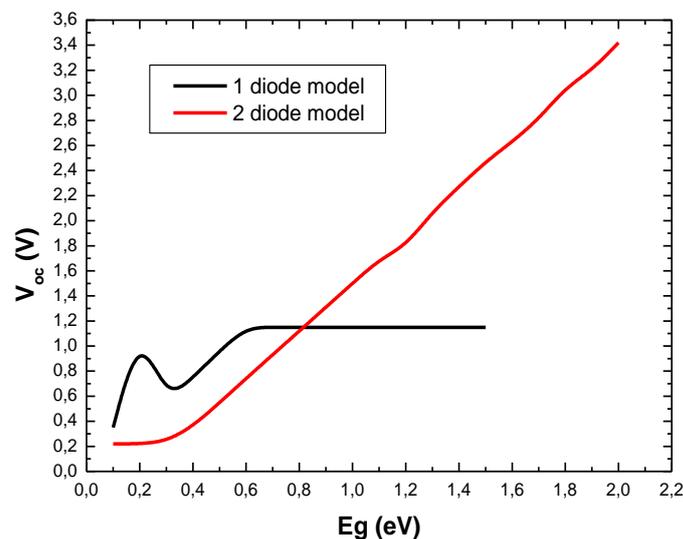
D'où E_{g1} est l'énergie de gap du donneur utilisé dans la sous-cellule inférieur, et E_{g2} est l'énergie de gap du donneur utilisé dans la sous-cellule supérieure, I_{ph} est le flux de photons sous la condition AM1.5G et EQE_1/ IQE_2 l'absorption de la sous-cellule de bas. $Mirror_{loss}$ représente la perte d'absorption dans la cellule tandem mise en application contre la cellule simple autonome qui aurait un miroir parfait dans l'électrode supérieure. Cette perte est induite par l'absence de réflexion significative à l'interface entre la sous-cellule inférieure et la couche intermédiaire. Selon l'épaisseur de la sous-cellule de bas, on a estimé que ces pertes sont environ 15%, selon des simulations optiques détaillées basées sur le formalisme de

transfert de matrice (TMF) [9]. Le fonctionnement des tandems exige les densités de courant des deux cellules secondaire au point maximum de puissance. Assumant plus loin que cela les FF des cellules secondaires simples sont identiques, aussi bien que leurs résistances shunt, la loi de Kirchoff prévoit que la densité de courant de court-circuit de a la cellule tandem est égale au J_{sc} plus petit des sous-cellules.

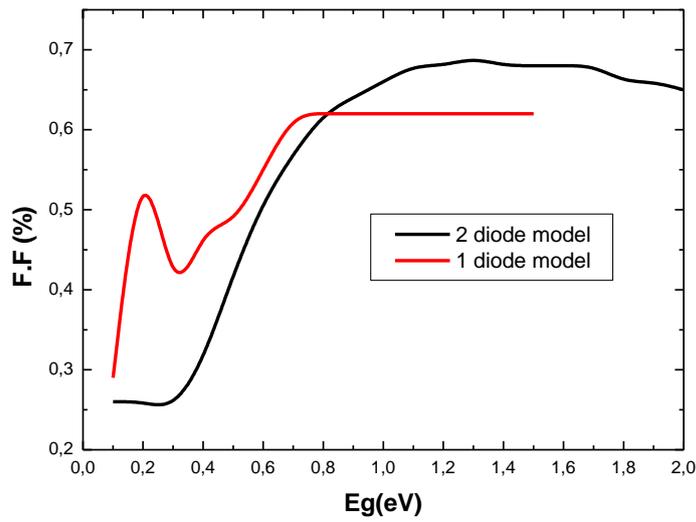
$$J_{SC,tandem} = \min[J_{SC,bottom}, J_{SC,top}] \quad (V.8)$$

Basé sur cette considération, l'efficacité maximale de la cellule solaire organique tandem peut être calculée en fonction de l'énergie de gap, comme présentés dans les figures V.6(c2) et 3(c2).

(a2)



(b2)



(c2)

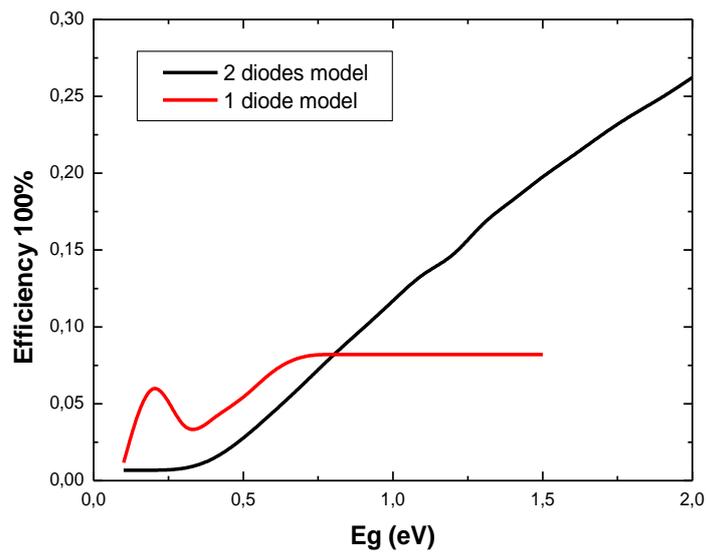


Figure V.6 (a2), (b2) (c2) courbes de V_{OC} , FF, et efficacité simulées respectivement en fonction de E_g en utilisant les modèles à une et deux diodes avec R_s constante, la température égale à 300 k et à I_{SC} constant

A partir du es schéma V.6(a2) nous étudiant l'effet de l'énergie de gap sur l'optimisation de la tension de circuit ouvert pour les deux modèles, plus particulièrement la linéarisation de la tension de circuit ouvert pour le model à deux diodes, et des valeurs rapidement croissantes de la tension de circuit ouvert sont enregistrées à toutes les énergies supérieures ou égal à 0.6 eV .Une stabilité des valeurs de V_{OC} est trouvée pour la même gamme des énergies.

Le schéma V.6 (b2) montre que le facteur de forme est affecté par des variations de E_g et atteint un maximum de 69% pour la valeur de 1.3eV de l'énergie de gap du semi-conducteur pour le modèle à deux diodes. Le même facteur ce trouve avec une stabilité générale(63%) aux valeurs plus grandes à 0.8eV de E_g .

Le schéma V.6 (c2) montre que l'efficacité photovoltaïque maximale est environ 26% à 2 eV de E_g avec le modèle à deux diodes et 8.42% aux valeurs supérieurs de 0.7eVde E_g pour le modèle à une diode. Le modèle à deux diodes est plus réaliste dans notre approche, et nous pouvons obtenir une bonne approche linéaire de l'efficacité à la majorité des valeurs de E_g .

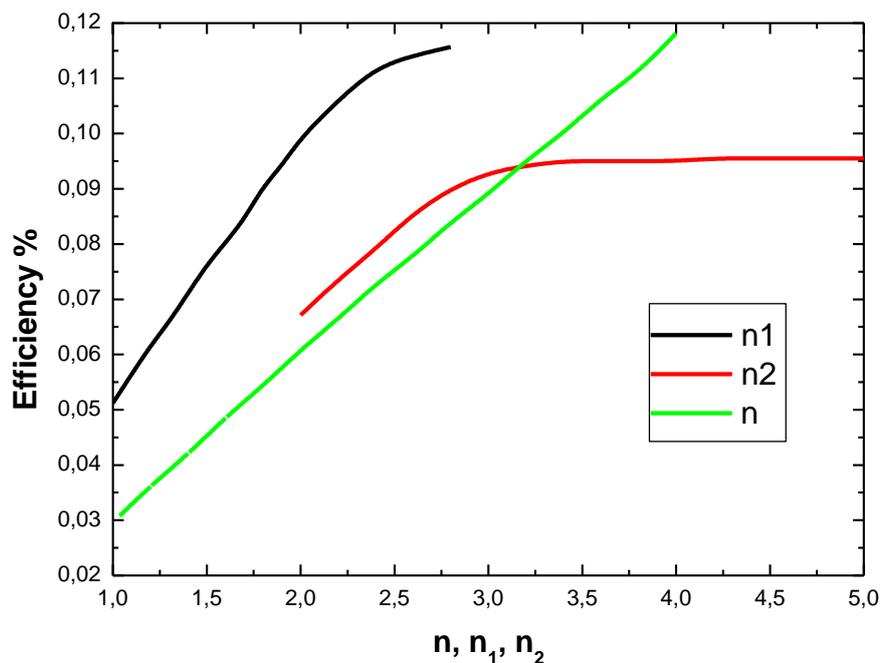


Figure V.7 Simulation de la cellule solaire d'efficacité expérimentale $\eta = 9.62\%$ en fonction de n , n_1 , et n_2 respectivement avec le modèle à une et à deux diodes à R_s , I_{SC} , et la température comme paramètres constants

Figure V.7 donne l'efficacité du dispositif en fonction du facteur d'idéalité en utilisant les deux modèles. Au début le modèle à une diode montre une très bonne linéarisation de l'efficacité dont nous pouvons obtenir une simple équation donnée par $\eta = 0,043485 + 0,0291n$,

$1 \leq n \leq 4$. Le maximum de rendement de conversion est d'environ 11.8% pour $n=4$, en parallèle avec l'efficacité stable (ligne rouge) pour $n_2=4$. La même figure donne l'efficacité de la cellule solaire en fixant n_1 à 1 et en variant n_2 , dans ce cas et par l'application du modèle à deux diodes nous pensant que la recombinaison de niveaux profond dans la zone de charge d'espace de la jonction affecte clairement et bloque l'efficacité à un maximum de 9.55% au point critique $n_2=4$. Pour le même modèle et en fixant n_2 à 4 et variant n_1 , le rendement calculé atteint 11.56% au point critique $n_1=2.8$.

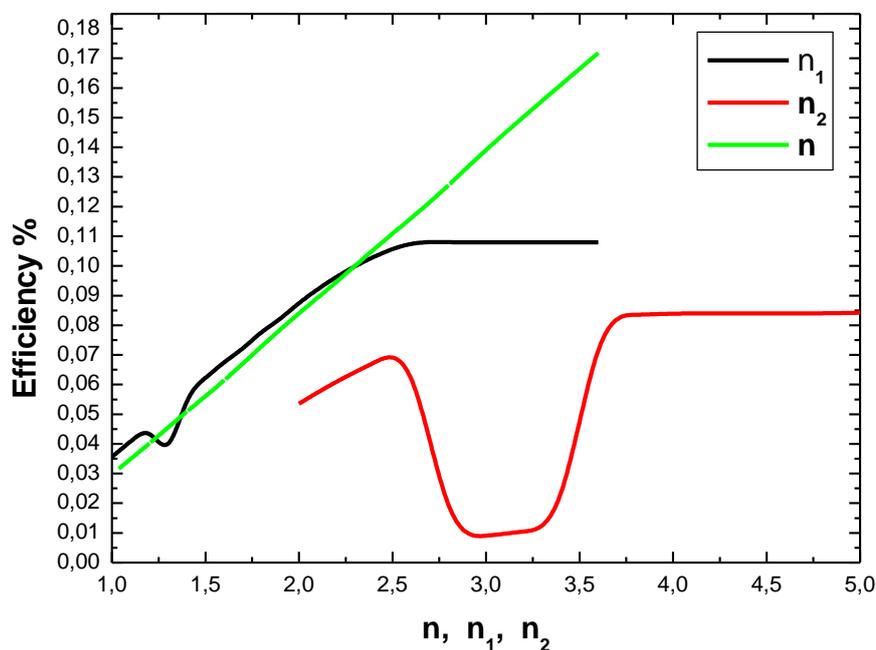


Figure V.8 Simulation de la cellule solaire d'efficacité expérimentale $\eta = 8.39\%$ en fonction de n, n_1 , et n_2 respectivement avec le modèle à une et à deux diodes à R_s, I_{sc} , et la température comme paramètres constants

Figure V. 8 donne l'efficacité du dispositif en fonction du facteur d'idéalité en utilisant les deux modèles. Au départ le modèle à une seule diode montre une très bonne linéarisation de l'efficacité dont nous pouvons obtenir une simple équation donnée par

$\eta = -0.026 + 0.055n$, $1 \leq n \leq 3.6$. Le rendement de conversion atteint 17% pour $n=3.6$ à la fin du puits d'énergie (ligne rouge) pour $n_2=3.6$. Cette figure donne le rendement de la cellule solaire en fixant n_1 à 1.92 et en variant n_2 , dans ce cas et par l'application du modèle à deux diodes nous trouvant que la recombinaison de niveaux profonds dans la zone de charge d'espace de la jonction affecte clairement et bloque l'efficacité à un maximum de 8.45% au point critique $n_2=3.6$. Pour le même modèle et en fixant n_2 à 3.6 et variant n_1 , le rendement calculé atteint 10.79% au point critique $n_1=2.8$ comme mentionné dans la figure V.8.

Conclusion

Le concept du développement durable, aussi bien que la crise économique, ont favorisé des recherches sur des sources d'énergie renouvelable, particulièrement l'énergie solaire. Considéré environnementalement propre (non polluante) et disponible dans des quantités illimitées, l'énergie solaire est l'énergie la plus prometteuse du future. Comme il a été montré en ce chapitre, une comparaison entre les modèles a été démontrée ou l'optimisation des paramètres électriques est trouvée avec le modèle à deux diodes, que nous assumons un modèle futur promoteur aux exécutions photovoltaïques des cellules solaires organiques tandem.

D'autres études sont nécessaires afin de comprendre mieux le processus et clarifier les mécanismes en-dessous. Cependant, les données présentées en ce chapitre montrent clairement un modèle alternatif des cellules solaires organiques tandem, particulièrement l'optimisation de gap-optique dans les semi-conducteurs organiques en fonction de la physique et la chimie des solides afin de faire un ensemble de recherches dans les propriétés optiques en matériaux organiques.

References

- [1] Green MA, Emery K, Hishikawa Y, Warta W, Dunlop ED. Solar cell efficiency tables (version 39). *Prog Photovoltaics Res Appl* 2012;20:12–20.
- [2] Kirchartz T, Taretto K, Rau U. Efficiency limits of organic bulk heterojunction solar cells. *The J PhysChem C* 2009;113:17958–66.
- [3] I.M. Dharmadasa, Latest developments in CdTe, CuInGaSe₂ and GaAs/AlGaAs thin film PV solar cells, *Current Applied Physics* 9 (2009) e2–e6
- [4] Duffie JA, Beckman WA. *Solar engineering of thermal processes*. Third ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.; 2006.
- [5] Liu CC, Chen CY, Weng CY, Wang CC, Jenq FL, Cheng PJ, et al. Physical parameters extraction from current–voltage characteristic for diodes using multiple nonlinear regression analysis. *Solid State Electron* 2008;52(6):839–43.
- [6] K. Kawano, N. Ito, T. Nishimori, J. Sakai, *Appl. Phys. Lett.* 2006, 88, 73514.
- [7] Patrick Boland, Keejoo Lee, James Dean, Gon Namkoong *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* (2010), doi:10.1016/j.solmat.2010.07.007
- [8] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta and E. D. Dunlop, *Prog. Photovoltaics*, 2012, 20, 12; M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta and E. D. Dunlop, *Prog. Photovoltaics*, 2013, 21, 1.
- [9] G. Dennler, M. C. Scharber, T. Ameri, P. Denk, K. Forberich, C. Waldauf and C. J. Brabec, *Adv. Mater.*, 2008, 20, 579.
- [10] G.L. Araujo, E. Sanchez and M. Marti, ‘Determination of the Two-Exponential Solar Cell Equation Parameters from Empirical Data’, *Solar Cells*, Vol. 5, pp. 199 – 204, 1982.
- [11] C.J. Brabec, J.A. Hauch, P. Schilinsky and C. Waldauf, ‘Theme Article – Production Aspects of Organic Photovoltaics and Their Impact on the Commercialization of Devices’, *Mrs Bull.*, Vol. 30, p. 50, 2005.
- [12] Mohsen Taherbaneh, Gholamreza Farahani and Karim Rahmani Evaluation the Accuracy of One-Diode and Two-Diode Models for a Solar Panel Based Open-Air Climate Measurements "Solar Cells - Silicon Wafer-Based Technologies", Leonid A. Kosyachenko, ISBN 978-953-307-747-5, November 2, 2011
- [13] A.Cheknane, T.Aernouts and M.Merad Boudia “Modelling and simulation of organic bulk heterojunction solar cells” ,*revue des energies renouvelables ICRESD-07 Tlemcen* (2007) 83-90

Conclusion générale

Ce travail de thèse a permis l'étude et la modélisation des cellules photovoltaïques à base des semi-conducteurs organiques. Notre premier objectif était d'acquérir des connaissances de base sur ce nouveau type de semi-conducteurs qui apparaît comme une technologie alternative par rapport aux semi-conducteurs inorganiques et ceci dans les deux premiers chapitres.

La modélisation par les équations partant de l'onde électromagnétique incidente, le calcul matriciel du module du champ électrique, de l'énergie dissipée dans chaque couche, des taux de dissociation et de recombinaison et de transport par saut d'indice était l'objectif du troisième chapitre.

Dans la quatrième partie, nous avons démontré l'existence d'une limite fondamentale du champ électrique dans les semi-conducteurs. Pour améliorer les procédés de séparation de charge et le transport de porteur libre aux électrodes, des efforts d'acquérir une interface d'ordre en volume de matériau donneur et accepteur sont nécessaires. Une approche prometteuse est d'explorer la structure de l'hétérojonction d'ordre, qui fournit de meilleurs positionnements de matériaux D-A et ainsi une meilleure efficacité quantique qui est fonction de champ électrique. Ces résultats donnent davantage de perspicacité dans le mécanisme de la photoconduction en semi-conducteurs et sa valeur pour la conception de nouveaux matériaux pour les dispositifs photovoltaïques organiques.

Les simulations discutés dans cette avant dernière partie ont illustré clairement que la couche supplémentaire de poly (3,4 éthylène dioxy thiophene)/ (poly(styrenesulfonate)(PEDOT/PSS) sur l'électrode d'ITO ou Bathocuproine ou 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP) des cellules solaires organiques à hétérojonction en volume affecte fortement les caractéristiques optiques et électriques des dispositifs.

De plus, la dynamique de l'exciton est également importante pour décrire les états excités et la génération des charges en dispositifs solaires organiques. Par

conséquent, nous avons démontré dans Matlab un modèle pour la dissociation dépendante du champ électrique de l'exciton de transfert de charge (CT) et nous l'avons appliqué aux cellules solaires à hétérojonction volume.

Notre modèle numérique de dispositif qui couvre tous les processus appropriés parmi des photons, excitons et porteurs libres fournit un cadre puissant pour extraire les paramètres du matériau et du dispositif par une approche combinée de valeurs expérimentaux et de simulation.

Nous avons montré dans le dernier chapitre que le dispositif étudié peut être décrit par les modèles équivalents à une ou à deux diodes démontrant les effets de la couche protectrice(PEDOT), l'entretoise optique(TiO_x) et les épaisseurs des couches actives de haut et de bas sur l'exécution photovoltaïque.

Les cellules tandem ont de certains avantages comparés aux cellules bicouche ou à hétérojonction en volume, à cause de l'absorption complémentaire des sous-cellules qui présente une densité optique plus élevée sur un plus grand choix spectral. Les cellules tandem ont l'avantage de réduire aussi les pertes parasites données par la résistance série et la conductance shunt qui affectent l'efficacité de conversion. Ainsi, une simulation numérique a été utilisée pour déterminer les cinq paramètres des cellules solaires avec le modèle à une seule diode et les sept paramètres pour le modèle à deux diodes en utilisant les caractéristiques I-V.

Le circuit équivalent de simple diode est utilisé habituellement pour illustrer les caractéristiques des cellules solaires. C'est un genre de compréhension simple au sujet des caractéristiques des cellules solaires. A comparé avec d'autres genres de dispositifs solaires, les cellules solaires organiques multiples ont des propriétés uniques. Le circuit équivalent à deux diodes s'est produit pendant trente années. Il considère en bref des conditions de bas niveau d'injection. En perspective le niveau d'injection des cellules solaires tandem est bas, qui est en faveur de plus de précision illustrant les caractéristiques de ce type de cellules solaires.

إن هذا العمل يخص دراسة و نمذجة الخلايا الكهروضوئية العضوية، والتي تشارك في تطوير الطاقات المتجددة، و القدرة على تغذية الأجهزة المحمولة (الهاتف النقال، أجهزة الحاسوب...). لقد كانت خطوتنا الأولى هي التعرف على مختلف أنواع الخلايا الضوئية المتفق عليها، طبيعة أشباه النواقل العضوية، آليات النقل الإلكتروني و كذلك فروع الخلايا الضوئية العضوية، كما قمنا في الأخير بانجاز مقارنة بين الخلايا الضوئية العضوية و الغير عضوية.

أما خطوتنا الثانية فتخص دراسة خلايا كهر وضوئية ذات طبقات فعالة مختلفة على احد الأقطاب المصنوعة من (أكسيد تيتان الانديوم) الشفاف ومن ناقل خلفي من الألمنيوم مع أو بدون طبقة إضافية من المعدن العضوي أو مخفف الصدمات المصنوع من الاثيوبين و ذلك بتسليط موجة كهرومغناطيسية و نمذجة تفاعلها مع الخلايا الضوئية، كما قمنا باستخراج مختلف العوامل الفوتو ضوئية من الميزة كثافة التيار-توتر كهربائي المعطاة تجريبيا.

و في الأخير أعطينا نموذجين للتقليد و شرحنا الحسابات الرقمية التي مكنتنا من الحصول على النتائج التالية :

- النموذج ذو صمام واحد يعطي شرحا دقيقا للخصائص كثافة التيار-توتر كهربائي للخلايا الضوئية المترادفة.

- النموذج ذو صمامين قريب جدا من الميزات التجريبية.

- المقاومة التسلسلية، المقاومة شانت، الحقل الكهربائي و معامل الجودة للصمام عوامل فعالة جدا للاطلاع على أحسن التقديرات للخلايا الشمسية العضوية و الغير عضوية.

الكلمات المفاتيح: الخلايا الشمسية العضوية، الحقل الكهربائي، الميزة كثافة التيار-توتر كهربائي، المقاومة التسلسلية و المقاومة شانت و معامل الجودة للصمام.

Résumé

Ce travail a pour objet l'étude et la modélisation des cellules photovoltaïques organiques, contribuant au développement des énergies renouvelables, et capables d'alimenter des appareils nomades (téléphone portable, micro-ordinateur...etc). Nous avons mis l'accent, dans un premier temps, sur les cellules solaires conventionnelles, la nature des semi-conducteurs organiques, les mécanismes de transport dans ce type de semi-conducteurs ainsi que les différentes structures qui existent. A la fin de cette partie on a fait une comparaison entre les cellules solaires organiques et inorganiques.

Dans un deuxième temps on a étudié des cellules solaires organiques à base de plusieurs couche actives insérée entre une électrode d'ITO (Indium Tin Oxide) transparente et un contact arrière en Aluminium avec ou sans couche supplémentaire en PEDOT/PSS ou des Buffer en BCP sous éclairage, d'où on a extrait les différents paramètres photovoltaïques à partir des caractéristiques courant-tension (I-V).

Nos résultats de simulation montrent bien que :

- Le modèle à une seule diode fournit une description très précise des caractéristiques I-V des dispositifs Tandem
- Le modèle à deux diodes décrit beaucoup mieux les caractéristiques des cellules solaires Tandem.
- Les résistances série et shunt, le facteur de qualité et le champ électrique influencent fortement sur le comportement des cellules organiques et conventionnelles.

Mots clés : cellules solaires organiques, caractéristique I-V, résistance série, résistance shunt, facteur de qualité et champ électrique

Abstract

This work aims to the study and the modelling of organic solar cells, contributing to the development of renewable energies, and able to feed from the apparatus nomads (mobile ,computer... etc). We have met the accent on the clear one in a first step on the conventional solar cells, the nature of its materials, the mechanisms of transport as well as the different structures which exist. At the end of this part we made a comparison between organic and inorganic solar cells.

In a second step we made the study of the organic solar cells containing active materials layers of tightened between a transparent electrode of (ITO Indium Tin Oxyde) and a contact of behind out of Aluminium with or without additional layer in PEDOT/PSS and BCP buffer layers, from where we extract the various photovoltaic parameters starting from the I-V characteristics given.

Finally one posed the two models of simulation with the details of numerical calculation and we led to the results of following simulations:

- The model with only one diode provided a very precise description of the I-V characteristics of the Tandem devices
- The model with two diodes describes better the characteristics of the Tandem solar cells.
- Series and shunts resistance, ideal factor and electric field have a strong effect on the behaviour of conventional and organic cells

Key words: organic solar cells, J-V characteristics, series resistance, shunt resistance, ideality factor and electric field