REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRTIQUE ET POPULAIRE UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID TLEMCEN FACULTE DES SCIENCES DEPARTEMENT DE PHYSIQUE UNITE DE RECHERCHE MATERIAUX ET ENERGIES RENOUVELABLES

MEMOIRE DE MASTER

EN PHYSIQUE ENERGETIQUE ET MATERIAUX

Présenté par :

Mr BENAHMED Abdelmoumene & Mr TEMIMI mahmoud

Thème :

ETUDE DES PROPRIETEES ELECTRIQUES DES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES ORGANIQUES

Soutenu le 06 /07/2011 devant le jury composé de :

Mr.ZERGA Abdellatif président Maitre de conférence **U.A.B.Tlemcen Mr.CHAEBANE SARI** Examinateur Profésseur **U.A.B.Tlemcen Nesr-eddine** Mr.BENYOUCEF Abdellah Examinateur Maitre de conférence **U.A.B.Tlemcen** Mm.RAHMOUN.Khadija directeur de mémoire Maitre de conférence **U.A.B.Tlemcen**

Année universitaire : 2010-2011

Listes de figures

Figure I.1: Schema equivalent d'une photopile
Figure I.2 : Schéma equivalent d'un effe photovoltaique7
Figure I.3 : Concept de base d'une cellule photovoltaïque13
Figure I.4 : Schéma électrique d'une photopile14
Figure I.5 : Caractéristique courant-tension et grandeurs physiques associées16
Figure II.1 : La ligne bleue en pointillés correspond au parcours des trous dans le matériau
Figure II.2 : Evolution des niveaux d'énergie en fonction de la longueur de conjugaison
Figure II.3: Exemples de petites molécules semi-conductrices
Figure II.4: Exemples de polymères semi-conducteurs
Figure II.5 : Représentation simplifiée des mécanismes physiques mis en jeu dans les
cellules photovoltaïques organiques27
Figure II.6 : Illustration de la différence entre un exciton de type Wannier (gauche) et un exciton de type Frenkel (droite)
Figure II.7 : Schéma de bande du mélange accepteur-donneur, avec la différence
LUMO _d -LUMO _a notée φ29
Figure II.8 : Schéma de bande d'une jonction PN (gauche) et structure d'un dispositif type à jonction PN
Figure II.9 : Structure d'un dispositif type à hétérojonction
Figure II.10 : Exemple de structure d'une cellule tandem
Figure III.1 : Structure type des cellules solaires organiques réalisées pour cette
étude43
Figure IV.1 : Organigramme du calcul des paramètres de la caractéristique J-V55
Figure VI.2 : schéma de la structure (HJV) organique utilisée dans toutes les simulations

Figure VI.3 : les caractéristiques I=F(v) pour les deux cas : expérimental et simulé
Figure VI.4 : l'effet de la variation de Rs sur les caractéristiques I-V pour le P3HT :PCBM59
Figure VI.5 : Variation (η) et (FF) en fanction de R _s pour P3HT/PCBM60
Figure VI.6 : L'effet projeté de R _s sur (J _{sc}) et (FF) pour P3HT/PCBM61
Figure VI.7 : schéma de la structure tandem organique utilisée dans toutes les simulations62
Figure VI.8 : les caractéristiques I=F(v) pour les deux cas : expérimental et simulé
Figure VI.9 : l'effet de la variation de Rs sur les caractéristiques J-V pour le P3HT : PCBM64
Figure VI.10 : L'effet projeté de $R_s \operatorname{sur}(\eta)$ et (FF) pour Tandem
Figure VI.11 : L'effet de Rs sur l'efficacité des cellules P3HT/PCBM et Tandem

Liste des symboles utilisés

- 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
- IPCE Efficacité 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

Sommaire

Introduction générale :	.Erreur ! Signet non défini.
I. Introduction:	.Erreur ! Signet non défini.
Historique :	.Erreur ! Signet non défini.
II. L'effet photovoltaïque	.Erreur ! Signet non défini.
II.1 Technique de fabrication	.Erreur ! Signet non défini.
III. Principaux types de cellules solaires	.Erreur ! Signet non défini.
III.1 Cellules photovoltaïques inorganiques:	.Erreur ! Signet non défini.
III.2 Cellules photovoltaïques organiques	.Erreur ! Signet non défini.
III.3 Avantages et inconvénients des cellules solai	res :Erreur ! Signet non défini.
IV. Grandeurs caractéristiques	.Erreur ! Signet non défini.
IV.1 Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque	e Erreur ! Signet non défini.
IV.2 Circuit électrique équivalent	.Erreur ! Signet non défini.
IV.3 Paramètres Photovoltaïques extraits de la c	aractéristique I-V :Erreur ! Signet n
Conclusions	.Erreur ! Signet non défini.

INTRODUCTION GENERALE :

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.

L'énergie photovoltaïque a connu un développement formidable en l'espace de 50 ans. La recherche spatiale a permis de financer les recherches initiales. La compréhension des phénomènes physiques qui a découlée de ces recherches a permis a de nombreux matériaux d'être développes avec succès par la suite, et petit a petit, avec la baisse du cout des matières utilisées et une meilleure maitrise de la technologie, les panneaux photovoltaïques ont quitte l'espace pour être utilises sur la Terre. Les politiques d'incitation gouvernementales ont permit l'essor de cette filière arrivée a maturité qui connait depuis maintenant 20 ans des taux de croissance a deux chiffres.

Les matériaux utilisés dans un premier temps par ces cellules photovoltaïques étaient essentiellement inorganiques : aujourd'hui encore le matériau le plus couramment utilise reste le silicium, malgré la concurrence toujours plus rude des tellurures de cadmium, des chalcogénures et autres Arséniure de Gallium.

Cependant des le début des années 80, un nouveau type de matériau voit le jour : l'effet photovoltaïque peut en effet être obtenu a partir de molécules organiques. Ces nouveaux matériaux portent de grands espoirs : ils sont peu onéreux à fabriquer en grande quantité et ouvrent la voie à des volumes de production bien plus importants que leurs cousins inorganiques.

C'est dans ce contexte de développement des semi-conducteurs organiques pour les applications photovoltaïques et avec pour objectif de toujours valoriser l'avantage de ces derniers sur leurs homologues inorganiques (une grande vitesse de production rendue possible par le dépôt en voie humide en continu) que ce travail a été initie par la société Sony et plus particulièrement son site de Dax nomme Dax Tec.

Dans ce travail nous avons collecté une base de données contenant différentes propriétés électriques des cellules photovoltaïques organiques à fin d'essayer de trouver s'il existe un lien évident entre le rendement de ces cellules photovoltaïques organiques, et ces résistances séries.

La présentation de ce travail va donc s'articuler autour des chapitres suivants :

• Le premier chapitre est consacré à la présentation générale sur les cellules photovoltaïques.

- Le deuxième chapitre présente des généralités sur les cellules photovoltaïques organiques
- Le troisième chapitre porte une élaboration d'une cellule (opv) :P3HT/PCBM.
- Le quatrième chapitre traite la relation de rendement de quelques cellules (opv) avec l'une de ces propriétés électriques.

I.INTRODUCTION:

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

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

Historique :

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

En 1873 et 1876, Smith et Adams déposèrent respectivement les premiers rapports sur la photoconductivité en travaillant sur du silicium.

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

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

En 1986, Tang publia la première hétérojonction organique, suivie 5 ans plus tard par Hiramoto qui concevra la première structure interpénétrée à base de petites molécules par coévaporation.

Trois ans plus tard, la première hétérojonction dans le volume a été attribuée à Yu. Ce dernier fabriqua avec la collaboration de Hall la première hétérojonction en 1995.

En 2001, Shmidt-Mende réalisèrent une cellule solaire auto-assemblée à base de cristaux liquides de hexabenzocoronene et pérylène, et quelques années plus tard, les avancées scientifiques et technologiques sont telles qu'en 2008, l'entreprise Fujikura (fabriquant de composés électroniques) est parvenue à faire fonctionner une cellule photovoltaïque organique de type DSSC (Dye-Sensilized Solar Cell ou cellule Gratzel) en continu à une température de et à un taux d'humidité de 85% pendant 1000 heures.

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

II. L'EFFET PHOTOVOLTAÏQUE

L'effet photovoltaïque" est un phénomène physique propre à certains matériaux appelés "semiconducteurs", (le plus connu est le silicium utilisé pour les composants électroniques). Cet effet voltaïque a été découvert pour la première fois en 1839 par le physicien Alexandre-Edmond Becquerel. Lorsque les "grains de lumière" (les photons) heurtent une surface mince de ces matériaux, ils transfèrent leur énergie aux électrons de la matière. Ceux-ci se mettent alors en mouvement dans une direction particulière, créant ainsi un courant électrique qui est recueilli par des fils métalliques très fins. Ce courant peut être ajouté à celui provenant d'autres dispositifs semblables de façon à atteindre la puissance désirée pour un usage donné.



Figure I.1: Schema equivalent d'une photopile

L'effet photovoltaïque utilisé dans les cellules solaires permet de convertir directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité par le biais de la production et du transport dans un matériau semi-conducteur de charges électriques positives et négatives sous l'effet de la lumière. Ce matériau comporte deux parties, l'une présentant un excès d'électrons et l'autre un déficit en électrons, dites respectivement *dopée de type n* et *dopée de type p*. Lorsque la première est mise en contact avec la seconde, les électrons en excès dans le matériau n diffusent dans le matériau p. La zone initialement dopée n devient chargée positivement, et la zone initialement dopée p 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 nrejoignent les trous de la zone p via la connexion extérieure, donnant naissance à une différence de potentiel: le courant électrique circule (figure I.2).L'effet repose donc à la base sur les propriétés semi-conductrices du matériau et son dopage afin d'en améliorer la conductivité.



Figure I.2 : Schéma equivalent d'un effet photovoltaique

Le silicium employé aujourd'hui dans la plupart des cellules a été choisi pour la présence de quatre électrons de valence sur sa couche périphérique (colonne IV du tableau de

Mendeleïev). Dans le silicium solide, chaque atome – dit tétravalent – est lié à quatre voisins, et tous les électrons de la couche périphérique participent aux liaisons. Si un atome de silicium est remplacé par un atome de la colonne V (phosphore par exemple), un de ses cinq électrons de valence ne participe pas aux liaisons; par agitation thermique, il va très vite passer dans la bande de conduction et ainsi devenir libre de se déplacer dans le cristal, laissant derrière lui un trou fixe lié à l'atome de dopant. Il y a conduction par un électron, et le semi-conducteur dit dopé de type n. Si au contraire un atome de silicium est remplacé par un atome de la colonne III (bore par exemple) à trois électrons de valence, il en manque un pour réaliser toutes les liaisons, et un électron peut rapidement venir combler ce manque et occuper l'orbitale vacante par agitation thermique. Il en résulte un trou dans la bande de valence, qui va contribuer à la conduction, et le semi-conducteur est dit dopé de type p. Les atomes tels que le bore ou le phosphore sont donc des dopants du silicium. Les cellules photovoltaïques sont assemblées pour former des modules.

II.1 Technique de fabrication

Le silicium est actuellement le matériau le plus utilisé pour fabriquer les cellules photovoltaïques. On l'obtient par réduction à partir de silice, composé le plus abondant dans la croûte terrestre et notamment dans le sable ou le quartz. La première étape est la production de silicium dit métallurgique, pur à 98% seulement, obtenu à partir de morceaux de quartz provenant de galets ou d'un gisement filonien (la technique de production industrielle ne permet pas de partir du sable). Le silicium de qualité photovoltaïque doit être purifié jusqu'à plus de 99,999%, ce qui s'obtient en transformant le silicium en un composé chimique qui sera distillé puis retransformé en silicium.

Le silicium est produit sous forme de barres nommées « lingots » de section ronde ou carrée. Ces lingots sont ensuite sciés en fines plaques mises au carré (si nécessaire) de 200 micromètres d'épaisseur qui sont appelées « wafers ». Après un traitement pour enrichir en éléments dopants (P, As, Sb ou B) et ainsi obtenir du silicium semi-conducteur de type P ou N, les wafers sont « métallisés » : des rubans de métal sont incrustés en surface et reliés à des contacts électriques. Une fois métallisés les wafers sont devenus des cellules photovoltaïques. La production des cellules photovoltaïques nécessite de l'énergie, et on estime qu'un module photovoltaïque doit fonctionner environ deux à trois ans [1] suivant sa technique de fabrication pour produire l'énergie qui a été nécessaire à sa fabrication (retour énergétique du module).

Les techniques de fabrication et les caractéristiques des principaux types de cellules sont décrits dans les trois paragraphes suivants. Il existe d'autres types de cellules actuellement à l'étude, mais leur utilisation est pratiquement négligeable.

Les matériaux et procédés de fabrication font l'objet de programmes de recherches ambitieux pour réduire les coûts de possession et de recyclage des cellules photovoltaïques. Les techniques couches minces sur substrats banalisés semblent recueillir les suffrages de l'industrie naissante. En 2006 et 2007, la croissance de la production mondiale de panneaux solaires a été freinée par manque de silicium, et les prix des cellules n'ont pas baissé autant qu'espéré. L'industrie cherche à faire baisser la quantité de silicium utilisé. Les cellules monocristallines sont passées de 300 microns d'épaisseur à 200 et on pense maintenant atteindre rapidement les 180 puis 150 microns, diminuant la quantité de silicium et d'énergie nécessaire, mais aussi les prix.

III. PRINCIPAUX TYPES DE CELLULES SOLAIRES

III.1 Cellules photovoltaïques inorganiques:

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

a) Les cellules à base de silicium :

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

b) Les cellules à base d'arséniure de gallium :

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

c) Les cellules CIS ou CIGS :

Les premières sont composées de diséléniure de cuivre et d'indium (CuInSe_{2}) alors que les deuxièmes font intervenir en plus, du gallium. Ce type de cellules présente un faible coût de fabrication.

d) Les cellules à base de tellure de cadmium (CdTe) :

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

III.2 Cellules photovoltaïques organiques

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

Les cellules organiques peuvent être de plusieurs types:

a) Les cellules de type Schottky :

Ce type de cellule utilise un semi-conducteur de type p (ou n) pris en sandwich entre deux électrodes de métal. La zone active pour la conversion photovoltaïque se situe entre une des électrodes métalliques et le semi-conducteur.

b) Les cellules hétérojonction de type bicouche :

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

c) Les cellules hétérojonction de type réseaux interpénétrés :

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

d) Les cellules hybrides sensibilisées par un colorant :

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

III.3 Avantages et inconvénients des cellules solaires :

a) Avantage :

Les cellules solaires possèdent certains avantages très intéressants :

L'abord, une haute fiabilité elle ne comporte pas de pièces mobiles - qui la rendent particulièrement appropriée aux régions isolées. C'est la raison de son utilisation sur les engins spatiaux.

4 Ensuite, le caractère modulaire des panneaux photovoltaïques permet un montage simple et adaptable à des besoins énergétiques divers. Les systèmes peuvent être dimensionnés pour des applications de puissances allant du mW au MW.

4 Leurs coûts de fonctionnement sont très faibles vu les entretiens réduits et ils ne nécessitent ni combustible, ni transport, ni personnel hautement spécialisé.

4 Enfin, la technologie photovoltaïque présente des qualités sur le plan écologique car le produit fini est non polluant, silencieux et n'entraîne aucune perturbation du milieu, si ce n'est par l'occupation de l'espace pour les installations de grandes dimensions.

b) Inconvénients :

Le système photovoltaïque présente toutefois des inconvénients.

4 La fabrication du module photovoltaïque relève de la haute technologique et requiert des investissements d'un coût élevé.

Le rendement réel de conversion d'un module est faible (la limite théorique pour une cellule au silicium cristallin est de 28%).

Les générateurs photovoltaïques ne sont compétitifs par rapport aux générateurs Diesel que pour des faibles demandes d'énergie en région isolée.

Le fin, lorsque le stockage de l'énergie électrique sous forme chimique (batterie) est nécessaire, le coût du générateur photovoltaïque est accru. La fiabilité et les performances du système restent cependant équivalentes pour autant que la batterie et les composants de régulations associés soient judicieusement choisis.

IV. GRANDEURS CARACTERISTIQUES

IV.1 Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

Le fonctionnement des cellules solaires est basé sur l'effet photovoltaïque, c'est d'ailleurs pourquoi on les appelle aussi cellules photovoltaïques. Nous allons décrire ici par cette méthode une diode photovoltaïque inorganique ou organique dans l'obscurité et sous illumination.

Dans l'obscurité, la cellule ne produit pas du courant ; le dispositif est passif. 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.

Sous éclairement L'absorption de photons par un matériau organique, conduit ce matériau à l'état excité, il se crée des paires électron-trou localisées en forte interaction, de nature coulombienne, couramment appelées excitons. Ces excitons diffusent ensuite vers l'interface entre le matériau transporteur de trous et le matériau transporteur d'électrons. La dissociation des l'excitons à l'interface entre les deux matériaux est assurée si la durée de vie de l'excitation est suffisante pour que l'exciton rencontre un champ interne. Une fois les charges séparées celles-ci doivent être acheminées à chacune des électrodes. En utilisant des électrodes asymétriques

permettant ainsi de collecter les trous à une électrode à haut travail de sortie et les électrons à une autre électrode à bas travail de sortie. Il y a génération de courant, de sorte que la cellule est souvent considérée sous le modèle de Norton comme un générateur de courant I_{ph} appelé « courant d'éclairement en court-circuit » ou « photocourant ». Par équivalence au modèle de Thévenin, on peut aussi concevoir d'une f.e.m, plus précisément « force photo électromotrice » (f.p.e.m) relativement à la d.d.p d'équilibre V_{bi} qui présente la barrière de potentiel interne [2].



Figure I.3 : Concept de base d'une cellule photovoltaïque [2]

Ce processus engendre une tension photovoltaïque car les charges séparées vont s'accumuler de part et d'autre de la jonction, induisant une autopolarisation de la jonction dans le sens passant. Cette autopolarisation induit un courant de diode $I_d(V)$ dans le sens direct opposé au photocourant (I_{ph}) [3]. De plus dans la pratique, d'autre phénomènes nuisibles se manifestent, « shuntant » la cellules, comme le courant de fuite par les bords, phénomènes qu'on exprime par une résistance de shunt R_{Sh} et un courant I_{Sh} . Finalement, il reste dans le circuit un courant I [4, 5] :

$$I = I_{ph} - I_d(v) - I_{sh}$$
 (1.1)

IV.2 Circuit électrique équivalent

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) [6,7]. Les photons d'énergie $\geq E_g$ provoquent un photocourant Iph et une tension V aux bornes du récepteur. Le courant Id dans la diode suit une équation de type Schockley, qu'on peut noter :

$$I_d = I_s \left(exp\left(\frac{(V+IR_s)}{U_T}\right) - 1 \right)$$
 (I.2)

Avec I_s le courant de saturation sous polarisation inverse , $U_T = \frac{KT}{q}$ Potentiel thermodynamique, ≈ 26 mV à la température ambiante

Il faut tenir compte de la résistance interne R_S dépend de la résistivité du matériau, de celle des électrodes et du contact SC-métal, la résistance shunt R_{Sh} provoque:

$$I_{Sh} = \frac{V + R_S I}{R_{Sh}} \tag{I.3}$$

Avec tout ceci, on a le schéma de fonctionnement électrique équivalent :



Figure I.4 : Schéma électrique d'une photopile [2.8].

L'équation déterminant le courant est alors :

$$I(V) = I_{ph} - I_s \left(exp\left(\frac{V+R_s}{U_T}\right) - 1 \right) - \frac{V+R_sI}{R_{sh}}$$
 (I.4)

a - Caractéristique idéale :

Dans le cas idéal : $I_{Sh} \approx 0$ (R_{Sh} élevé) et $R_{S} \approx 0$, la caractéristique I(V) devient [2]:

$$I(V) = I_{ph} - I_s \left(exp\left(\frac{V}{U_T}\right) - 1 \right) \qquad (I.5)$$

IV.3 Paramètres Photovoltaïques extraits de la caractéristique I-V :

A partir de la caractéristique courant-tension, il est possible d'évaluer les performances et le comportement électrique de la cellule [9-11]. On définit ainsi, selon la Figure 5 :

• la densité de courant de court circuit I_{sc} , est obtenue sur la caractéristique pour une tension de 0V. Elle est proportionnelle à l'éclairement incident.

• la tension en circuit ouvert Voc mesurée sur la caractéristique à courant nul.

• Imax et Vmax, coordonnée de courant-tension qui maximise la puissance délivrée par la cellule Pmax= Imax Vmax

• Le Facteur de remplissage, ou facteur de forme (FF) est le rapport :

$$FF = \frac{V_{max}I_{max}}{V_{oc}I_{sc}}$$
(I.6)

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

• Le rendement de conversion: est le rapport entre la puissance maximale que peut délivrer une cellule solaire et la puissance du rayonnement solaire qu'elle reçoit.

Si P_i la puissance du rayonnement solaire incident (en W/m²), S la surface de la cellule (en m²), le rendement de conversion η est alors :

$$\eta = \frac{V_{max}I_{max}}{P_i} \tag{I.7}$$

où Pi est la puissance lumineuse incidente (W/cm²), Le rendement, souvent exprimé en pourcent, est un paramètre clef de productivité des cellules

• Efficacité quantique externe (IPCE) ; pour une cellule basée sur la dissociation des excitons à l'interface D-A, le rendement quantique externe IPCE(Incident Photon to Current Efficiency) est correspond au nombre d'électrons collectés dans les conditions de court circuit sur le nombre de photons incidents. Cette valeur est calculée pour chaque longueur d'onde selon la formule [12] :

$$IPCE = \frac{I_{sc}}{P_i \times \lambda} \times \frac{hc}{q} = \frac{1240 \times I_{sc}}{P_i \lambda}$$
(I.8)

Où λ est la longueur du faisceau incident (en nm), Isc la densité du courant de court circuit de la cellule (mA.m⁻²), Pi la puissance incidente (W.m⁻²)



Figure I.5 : Caractéristique courant-tension et grandeurs physiques associées

V. COMPARAISON AVEC LES CELLULES SOLAIRES CLASSIQUES ET A 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 du 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 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 électro-statiquement) 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 valence correspond à ce qu'on appelle l'orbital moléculaire non occupé la plus basse (LUMO) et la bande de conduction correspond à l'orbitale moléculaire occupée la plus haute (HOMO).

Référence

[1]: C.W. Tang, Applied Physics Letters 1986, 48, 183

[2]: V.Y. Meritt, IBM Journal of Research and Development 1978, 22, 353

[3]:<u>http://www.pv</u>tech.org/news/_a/solarmer_breaks_organic_solar_pv_cell_conversion_effic iency_record_hits_nre/

[4]: A.J.Attias, *Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques, Technique de l'ingénieur*, traité électronique E1 862

[5] : A. Moliton, *Optoélectronique Moléculaire et Polymère: des concepts aux composants*, (Springer **2003**)

[6]:J. Frenkel, *Physical Review* 38, 309 (1931)

[7]: G. H. Wannier, *Physical Review* 52, 191 (1937).

[8]: K. Yamashita, Y. Harima, and H. Iwashima, *The Journal of Physical Chemistry* 91, 3055-3059 (**1987**).

[9]:C. H. Lee, G. Yu, D. Moses, and A. J. Heeger, Physical Review B 49, 2396 (1994).

[10]: I. H. Campbell, T. W. Hagler, D. L. Smith, and J. P. Ferraris, *Physical Review Letters* 76, 1900 (**1996**).

[11]: F.-R. Fan and L. R. Faulkner, The Journal of Chemical Physics 69, 3341-3349 (1978).

[12]: S. Barth and H. Bässler, *Physical Review Letters* 79, 4445 (1997).

[13]:R. N. Marks, J. J. M. Halls, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, and A. B. Holmes, *Journal of Physics: Condensed Matter* 6, 1379 (**1994**).

[14]: I. G. Hill, A. Kahn, Z. G. Soos, and J. R. A. Pascal, *Chemical Physics Letters* 327, 181-188 (2000).

[15]: M. Liess, S. Jeglinski, Z. V. Vardeny, M. Ozaki, K. Yoshino, Y. Ding, and T. Barton, *Physical Review* B 56, 15712 (**1997**).

[16]: S. F. Alvarado, P. F. Seidler, D. G. Lidzey, and D. D. C. Bradley, *Physical Review Letters* 81, 1082 (**1998**).

[17]: R. Kersting, U. Lemmer, M. Deussen, H. J. Bakker, R. F. Mahrt, H. Kurz, V. I. Arkhipov, H. Bässler, and E. O. Göbel, *Physical Review Letters* 73, 1440 (**1994**).

[18]: M. Knupfer, Applied Physics A: Materials Science & Processing 77, 623-626 (**2003**).

[19]: A. K. Ghosh and T. Feng, *Journal of Applied Physics* 49, 5982-5989 (**1978**).

[20]:C. Nasr, T. Taleb, R. M. Leblanc, and S. Hotchandani, *Applied Physics Letters* 69, 1823-1825 (**1996**).

[21]: M. Theander, A. Yartsev, D. Zigmantas, V. Sundström, W. Mammo, M. R. Andersson, and O. Inganäs, *Physical Review* B 61, 12957 (**2000**).

[22]: A. Haugeneder, M. Neges, C. Kallinger, W. Spirkl, U. Lemmer, J. Feldmann, U. Scherf, E. Harth, A. Gügel, and K. Müllen, *Physical Review* B 59, 15346

[23] L. A. A. Pettersson, L. S. Roman, and O. Inganas, *Journal of Applied Physics* 86, 487-496 (**1999**).

[24]: T. Stübinger and W. Brütting, *Journal of Applied Physics* 90, 3632-3641 (**2001**). [25]: J. J. M. Halls, K. Pichler, R. H. Friend, S. C. Moratti, and A. B. Holmes, *Applied Physics Letters* 68, 3120-3122 (**1996**).

[26]: T. J. Savenije, J. M. Warman, and A. Goossens, *Chemical Physics Letters* 287, 148-153 (1998).

[27]: C. Schlebusch, B. Kessler, S. Cramm, and W. Eberhardt, *Synthetic Metals* 77, 151-154 (**1996**).

[28]: V. Choong, Y. Park, Y. Gao, T. Wehrmeister, K. Mullen, B. R. Hsieh, and C. W. Tang, *Applied Physics Letters* 69, 1492-1494 (**1996**).

[29]:H. R. Kerp and E. E. v. Faassen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1, 1761-1763 (**1999**).

[30]: P. Peumans, V. Bulovic, and S. R. Forrest, *Applied Physics Letters* 76, 2650-2652 (**2000**).

[31]: K. Y. Law, Chemical Reviews 93, 449-486 (1993).

[32] : M. Schott, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IV - Physics* **2000**, 1, 381

[33] : M. Urien, G. Wantz, E. Cloutet, L. Hirsch, P. Tardy, L. Vignau, H. Cramail et J.P. Parneix, *Organic Electronics* **2007**, 8, 727

[34] :E. Gautier, A. Lorin, J.-M. Nunzi, A. Schalchli, J.-J. Benattar, and D. Vital, *Applied Physics Letters* 69, 1071-1073 (**1996**).

[35]: S. Glenis, G. Horowitz, G. Tourillon et F. Garnier, *Thin Solid Films* **1984**, 111,93 [36]:S. Glenis, G. Tourillon et F. Garnier, *Thin Solid Films* **1986**, 139, 221

[37] : W. Riess, S. Karg, V. Dyakonov, M. Meier et M. Schwoerer, *Journal of Luminescence* **1994**, 60-61, 906

[38]: G. Gustafsson, O. Inganäs, M. Sundberg et C. Svensson, *Synthetic Metals* **1991**, 41, 499 [39]: F.J. Esselink et G. Hadziioannou, *Synthetic Metals* **1995**, 75, 209

[40]:N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A.J. Heeger et F. Wudl, Science 1992, 258, 1474

[41]: N.S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V.I. Srdanov, A.J. Heeger, G. Stucky et F. Wudl,

Applied Physics Letters **1993**, 62, 58579 M.M. Koetse, J. Sweelssen, K.T. Hoekerd, H.F.M. Schoo, S.C. Veenstra, J.M. Kroon, X. Yang et J. Loos, *Applied Physics Letters* **2006**, 88, 083504

[42] : M.M. Alam et S.A. Jenekhe, Chem. Mater. 2004, 16, 4647

[43]:T. Kietzke, D.A.M. Egbe, H.H. Horhold et D. Neher, Macromolecules 2006, 39, 4018

[44] :J. Xue, S. Uchida, B.P. Rand et S.R. Forrest, Applied Physics Letters 2004, 85, 5757

[45]:G. Yu et A.J. Heeger, Journal of Applied Physics 1995, 78, 4510

[46]: J.J.M. Halls, C.A. Walsh, N.C. Greenham, E.A. Marseglia, R.H. Friend, S.C. Moratti et A.B. Holmes, *Nature* **1995**, 376, 498

[47] :T. Kietzke, H.H. Horhold et D. Neher, Chem. Mater. 2005, 17, 6532

[48]:S.E. Shaheen, C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz et J.C. Hummelen, *Applied Physics Letters* **2001**, 78, 841

[49]: M. Al-Ibrahim, H.K. Roth et S. Sensfuss, *Applied Physics Letters* 2004, 85, 1481
[50]: W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Li et A.J. Heeger, *Advanced Functional Materials* 2005, 15, 1617

[51]: K. Kawano, N. Ito, T. Nishimori et J. Sakai, Applied Physics Letters 2006, 88, 073514

[52]:P. Peumans, A. Yakimov et S.R. Forrest, *Journal of Applied Physics* 2003, 93, 3693

[53] : G. Dennler, H.J. Prall, R. Koeppe, M. Egginger, R. Autengruber et N.S. Sariciftci, *Applied Physics Letters* **2006**, 89, 073502

[54] : 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.

[55]: P. Peumans, A. Yakimov, S.R. Forrest, 'Small molecule weight organic thin-film photodetectors and solar cells', J. Appl. Phys., 93(7), 2003, 3693.

[56] : A.K. Gosh, T. Feng, J. Appl. Phys. 49, 5982 (1978).

[57]: Schön, Kloc, Bucher, Batlogg : « Efficient organic photovoltaic diodes based on doped pentacene ». Nature, Vol. 403, 27 jan. 2000.

[58]: S.Siebentritt, S. Günter et al., Synth Met. 41-43, 1173 (1991).

[59] : Tang : « two-layer organic photovoltaic cell ». Appl. Phys. Lett. 48 (2), 13 jan. 1986.

[60]: S.R. Forrest, W.Y. Yoon, L.Y. Leu et al., J. Appl. Phys. 66, 5908 (1989).

[61]: H. Hiramoto, Y. Kishigami, M. Yokoyama, Chem. Lett. 1, 119 (1990).

[62] :H. Hiramoto, M. Suezaki, M. Yokoyama, Chem. Lett. 3, 327 (1990).

[63] :H. Hiramoto, H. Fukusumi, M. Yokoyama, Appl. Phys. Lett. 61, 2580 (1992).

[64] : P. Peumans, V. Bulovic, S.R. Forrest, Appl. Phys. Lett. 76, 2650 (2000).

[65] :S. Heutz et al., « influence of molecular architecture and intermixing on the photovoltaic, morphological and spectroscopic properties of CuPc-C60 heterojunctions », Solar Energy materials & Solar Cells 83 (2004) 229-245.

[66]: P. Peumans, S.R. Forrest, « Very-high-efficiency double-heterostructure copper phtalocyanine/ C60 photovoltaic cells », Applied Physics Letters, Volume 79, N°1, 2001.
[67]:Yu, Pakbaz, Heeger: « Semiconducting polymer diodes : large size, low cost photodetecter with excellent visible – UV sensitivity ». Appl. Phys. Lett. 64 (25), 20 June 1994.

[68] :Halls, Pichler, Friend, Moratti, Holmes : « Exciton dissociation at a PPV / C60 heterojunction ». Synthetic Metals 77 (1996) 277-280.

[69]: Brabec, Padinger, Hummelen, Janssen, Sariciftci : « Realisation of large area flexible fullerene – conjugated polymer phtocells : a route to plastic solar cells ». Synthetic Metals 102 (1999) 861-864.

[70]: Granström, Petritsch, Arias, Lux, Andersson, Friend : « Laminated fabrication of polymeric photovoltaic diodes ». Nature, Vol. 395, 17 sept. 1998.

[71]: Fromherz, Padinger, Geheyehu, Brabec, Hummelen, Sariciftci : « Comparison of photovoltaic devices containing various blend of polymer aud fullerene derivates ». Solar Energy & Solar Cells 63 (2000) 61-68.

[72]:G. Yu, A.J. Heeger, 'Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions', J. Appl. Phys. 78(1995)4510.

[73]: T. Aernouts, W. Geens, J. Poortmans et al., Thin Solid Films 403-404, 297 (2002).

[74]: C Waldauf, P. Schilinsky, J. Hauch, C.J. Brabec, Thin Solid Films, 451-452 (2004).

[75]: B. Lucas, « Discrimination des effets d'implantation dans les polymères électroactifs par caractérisations électriques et électroniques. », thèse d'université, Limoges, n° 30-1992.

I.Introduction :

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

En effet, les cellules solaires photovoltaïques organiques sont porteuses d'un potentiel de développement important dans la recherche de modules bas coût pour la production de l'électricité domestique. Ce domaine est en train de devenir un axe de développement industriel fort, maintenant qu'il existe une volonté de réduction de la consommation d'énergie fossile et des émissions de gaz à effet de serre. Un rendement solaire nominal voisin des 10% sera l'objectif des recherches pour les années qui viennent.

Historique :

Observé depuis 30 ans dans les matériaux semi-conducteurs organiques, l'effet photovoltaïque a connu cette dernière décennie un grand essor.

Initialement donnant des valeurs très faibles de rendement de conversion ($<10^{-5}$ %), cette application particulière des semi-conducteurs organiques commence à attirer l'attention en 1986 lorsque l'équipe de Tang montre que les rendements proches du pourcent sont atteignables [1], conformément aux prédictions de Merrit en 1978[2]. La cellule, composée alors d'une bicouche de molécules évaporées sous vide, atteint 0,95% de rendement de conversion.

D'autres matériaux et structures on depuis été développés spécifiquement pour cette application et testés, pour mener à une valeur record de 7,9%, détenu par la firme SOLARMER. Les matériaux utilisés sont un dérivé du fullerène nommé PCBM et un copolymère alterné [3].

L'intérêt de ces cellules vient aussi du fait que, contrairement aux cellules à base de matériaux inorganiques, elles offrent l'avantage de pouvoir être déposées en grande surface, à grande vitesse, par des techniques d'impression classiques. Elles ouvrent également la voie aux applications légères, nomades et souples. Enfin, grâce à des

coûts de fabrication et de matériaux plus faibles, ces cellules devraient dans l'ensemble revenir beaucoup moins chères que leurs concurrentes.

Elles possèdent en revanche à l'heure actuelle des durées de vie jugées inférieures à celles des cellules inorganiques, et des rendements de conversion plus faibles.

II. Le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique

Après absorption des photons par le polymère, des paires électron-trou liées (excitons) sont générées, puis dissociées. Compte tenu des limitations propres aux matériaux (durée de vie des excitons, faible mobilité des charges), seule une faible fraction des paires électron-trou générées par les photons contribue effectivement à la photo courant. L'une des idées majeures est de distribuer en volume les sites de photo génération pour améliorer la dissociation des excitons. Cette démarche est basée sur l'augmentation de la surface de la jonction, grâce à la mise en œuvre d'un réseau interpénétré de type donneur/accepteur (D/A) assurant le transport des trous (P+) vers l'anode (ITO) et le transport des électrons (e-) vers la cathode métallique (en aluminium Al, par exemple). Si le rendement quantique de séparation des charges photoinduites des systèmes associant un polymère semi-conducteur (de type PPV ou poly thiophène) à un dérivé du fullerène (PCBM) est ainsi proche de l'unité, l'enjeu est désormais de limiter les phénomènes de recombinaison et de piégeage qui limitent le transport et la collection des charges aux électrodes, afin d'augmenter l'efficacité globale des dispositifs qui demeure encore aujourd'hui faible (inférieure à 5%). L'essor de la filière est également très fortement conditionné par la maîtrise et la compréhension des mécanismes de vieillissement des cellules mais aussi par la maîtrise des technologies en couches minces pour la protection des dispositifs vis-à-vis de l'oxygène et de la vapeur d'eau atmosphériques.



Figure II.1 : La ligne bleue en pointillés correspond au parcours des trous dans le matériau.

III. Les semi-conducteurs organiques

Lors de l'interaction d'un électron avec un photon, ce dernier donne l'ensemble de son énergie à l'électron. On dit qu'il est absorbé. Ce phénomène n'est possible que si l'état d'énergie final de l'électron est autorisé et libre. En regard de ces deux dernières conditions, on peut donc classer les matériaux en trois grandes catégories.

• Les matériaux conducteurs :

Tous les états d'énergie supérieurs à l'énergie de Fermi sont permis et libres, et ce quelque soit la température. La quasi-totalité de ces niveaux étant inoccupés à température ambiante, toutes les longueurs d'ondes peuvent donc être absorbées (quelle que soit l'énergie du photon incident, l'électron sera en mesure de l'absorber et il y aura transition de ce dernier vers l'état d'énergie supérieur libre correspondant). Néanmoins, l'électron retourne très vite à son état énergétique initial (en 10^{-12} s) en libérant de la chaleur. Ce processus est appelé thermalisation et fait appel à de nombreux niveaux énergétiques (désexcitation non radiative), l'électron préférant passer d'états proches en états proches plutôt que de redescendre d'un coup (désexcitation radiative id est réémission d'un photon).

Les matériaux conducteurs ne permettent donc de récupérer l'énergie lumineuse que sous forme d'énergie thermique.

Les matériaux isolants :

Ceux-ci sont caractérisés par une bande de valeurs interdites (dite bande interdite) pour la transition de l'électron dont la largeur est supérieure à 5eV. Un électron ne peut donc interagir avec un photon que si ce dernier lui donne une énergie supérieure à 5eV. Cette énergie correspond à des longueurs d'onde inférieure à 250nm. Seule une infime partie du spectre solaire correspond à ce domaine de longueur d'onde, la quantité de photon à absorber est donc très limitée, et ces matériaux se prêtent donc très mal à une application photovoltaïque.

<u>Les matériaux semi-conducteurs</u> :

On parle de matériau semi-conducteur lorsqu'un matériau possède effectivement une bande interdite (empêchant donc une partie de la lumière d'être absorbée) mais qu'elle est comprise entre 0,6 et 3eV. Le matériau est alors capable d'absorber des photons de longueurs d'onde bien supérieures à 250nm (exemple du silicium, capable d'absorber des photons jusque 1100nm avec une bande interdite de 1,12eV). Une grande partie du rayonnement solaire peut alors être absorbée et des paires électrons-trous créées dans le matériau.

III.1 : Cas des matériaux semi-conducteurs organiques

Cette partie décrit, de manière simplifiée, les notions de bandes d'énergie des semi-conducteurs organiques. Certaines notions présentées ici sont issues de la littérature [4-5].

La présence du système d'électrons π , ou d'électrons délocalisés sur l'ensemble du squelette de la macromolécule, confère aux systèmes conjugués des propriétés originales par rapport aux systèmes saturés. L'extension spatiale de la conjugaison ne peut se réaliser que dans un plan du fait de la géométrie des orbitales 2pz mises en jeu. Par conséquent, la délocalisation des électrons π induit une rigidité de la molécule ou d'une partie de la molécule et, inversement, une distorsion de la planéité des systèmes entraîne une diminution de la longueur de conjugaison. La taille effective du système délocalisé amène donc la notion de longueur de conjugaison effective. Cette longueur est naturellement différente de la longueur réelle de la chaîne polymère, excepté dans le cas rare de chaînes polymères parfaitement orientées et ordonnées. Dans le cas de l'éthylène, la longueur de conjugaison est minimale avec un écart important entre les niveaux π et π^* (l'éthylène n'absorbe pas dans le domaine du visible). Lorsqu'on augmente la longueur de conjugaison, l'écart entre les niveaux diminue. A la limite de la chaîne conjuguée infinie, les orbitales moléculaires sont si proches les unes des autres qu'elles deviennent indiscernables et qu'elles constituent des bandes d'énergies permises(Figure7).



Figure II.2 : Evolution des niveaux d'énergie en fonction de la longueur de conjugaison

Dans le cas des matériaux organiques, et par analogie avec les semi-conucteur inorganiques, on assimile l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO pour Highest Occupied Molecular Orbital) avec la bande de valence (BV) et l'orbitale moléculaire la plus basse non occupée (LUMO pour Lowest Unoccupied Molecular Orbital) avec la bande de conduction (BC). La HOMO est constituée des niveaux électroniques liants π . Elle est toujours pleine car à l'état fondamental, les électrons demeurent sur l'orbitale liante de la molécule. Donc les 2N états de la HOMO sont occupés par 2N électrons. La LUMO est, quant à elle, constituée des niveaux électroniques antiliants π^* vacants. Les bandes HOMO et LUMO ainsi établies permettent alors de définir l'énergie d'oxydation de la molécule ou potentiel d'ionisation (PI), l'affinité électronique (AE) et la largeur de la bande interdite ou band gap (Eg) comme étant la différence d'énergie entre les bandes permises (Figure II.2).

Il faut noter que la présence de liaisons intramoléculaires fortes et de liaisons intermoléculaires faibles de type Van der Waals confèrent aux polymères semiconducteurs la capacité de pouvoir se déformer (dans une certaine mesure) sans création de défauts nuisibles aux propriétés électroniques. C'est un des atouts de ces matériaux comparés aux inorganiques pour la réalisation de composants électroniques sur substrats flexibles.

III-2- Exemple de molécules semi-conductrices organiques

Il existe deux types de matériaux semi-conducteurs organiques : les molécules de faible masse molaire (<1000 g/mol), généralement appelées « petites molécules » (Figure II.3), et les polymères semi-conducteurs (Figure II. 4).

•Petites molécules



Figure II.3: Exemples de petites molécules semi-conductrices

• Polymères semi-conducteurs :



Figure II.4: Exemples de polymères semi-conducteurs

VI- Mécanismes physiques en jeu dans les cellules photovoltaïques organiques

Les mécanismes mis en jeu dans les cellules photovoltaïques organiques sont résumés sur la Figure II.5.



Figure II.5 : Représentation simplifiée des mécanismes physiques mis en jeu dans les cellules photovoltaïques organiques

VI-1 Absorption d'un photon :

Lors du passage de la lumière dans la couche active de la cellule photovoltaïque, un photon peut être absorbé par cette couche pour produire une paire électron-trou nommée exciton.

La création de cet exciton correspond à la transition d'un électron de la HOMO d'une molécule vers sa LUMO, transition permise par l'apport en énergie du photon absorbé. Dans cet état excité, la molécule possède donc un électron dans sa LUMO et un trou (une lacune électronique) dans sa HOMO, ce qui maintient la neutralité de l'ensemble de la molécule. Les excitons peuvent être de deux types. S'ils sont localisés sur une seule molécule, ils sont nommés excitons de Frenkel [6]. Si a contrario ils sont délocalisés sur plusieurs unités moléculaires, on parle alors d'excitons de type Mott-Wannier [7]. Dans le cas des matériaux organiques, ces excitons sont presque toujours de type Frenkel [8].



Figure II.6 : Illustration de la différence entre un exciton de type Wannier (gauche) et un exciton de type Frenkel (droite)

VI-2- Diffusion de l'exciton :

Dans les semi-conducteurs inorganiques, après la formation de l'exciton, il est immédiatement dissocie en un électron et un trou non lies. En effet, la permittivité du matériau étant élevée, l'énergie de liaison coulombienne entre les deux porteurs de charges est faible et largement inferieure a l'énergie thermique a température ambiante. Cette énergie de liaison faible se traduit d'ailleurs par une délocalisation importante de l'exciton sur plusieurs unités cristallographiques (exciton de type Mot-Wannier). Le cas des matériaux organiques est plus complexe. Leur permittivité diélectrique est généralement largement inferieure a celle des matériaux inorganiques. Ceci entraine une dissociation de la paire électron-trou improbable, l'énergie thermique (quelques meV) ne suffisant plus a briser l'énergie de liaison de l'exciton, comprise entre 0,1 et 1,4 eV [9-18]. La probabilité de recombinaison dans les matériaux organiques est donc extrêmement importante.

Il faut donc que les excitons atteignent un site de dissociation si l'on veut espérer séparer les porteurs de charges puis les collecter. Cette capacité à atteindre un site de dissociation est

caractérisée par la longueur de diffusion de l'exciton Ld. La distance entre le lieu de création d'un exciton et son lieu de dissociation ne doit pas dépasser Ld car il y aurait alors recombinaison. Cette grandeur varie d'un matériau a l'autre et est comprise entre 5 et 20 nm dans les matériaux organiques [19-28]. On observe néanmoins pour les matériaux discotiques de types perylenes ou phtalocyanines des distances pouvant atteindre 300nm [29-32].

VI-3- Dissociation de l'exciton :

On a donc vu que les matériaux organiques se prêtent mal a la dissociation des excitons et donc a la génération de porteurs de charges libres susceptibles de participer à la génération d'énergie photovoltaïque. Ce problème peut néanmoins être résolu en utilisant deux composes avec des niveaux énergétiques HOMO/LUMO différents.

La différence des niveaux énergétiques à l'interface entre les deux composés entraîne la formation d'un champ électrique fort capable d'assurer la dissociation des porteurs de charges. Le facteur déterminant l'efficacité de la dissociation est la différence d'énergie entre le niveau LUMO du donneur d'électrons (matériau possédant le niveau HOMO le plus haut des deux composés) et le niveau LUMO de l'accepteur d'électrons (matériau possédant le niveau HOMO le plus faible des deux composés). Si la différence entre ces deux niveaux n'est pas d'au moins 0,3eV, la dissociation est peu probable. En revanche, au-delà de cette valeur, le transfert de charge s'effectue normalement et l'exciton est dissocié.



Figure II.7 : Schéma de bande du mélange accepteur-donneur, avec la différence $LUMO_d$ -LUMO_a notée φ

•Le trou se trouve sur le niveau HOMO du donneur, il est énergétiquement très défavorable pour lui d'aller sur un niveau plus bas comme celui de l'accepteur d'électron.

•L'électron se trouve sur le niveau LUMO du donneur mais diffuse sur la LUMO de

l'accepteur d'électron, plus basse, ce qui est énergétiquement plus favorable. Le trou se situe alors dans le matériau donneur d'électrons et l'électron dans le matériau accepteur d'électrons. Les deux porteurs de charges sont donc libres l'un de l'autre.

VI-4- Transport des porteurs de charges :

Le transport des porteurs de charges jusqu'aux électrodes est assuré par le donneur d'électrons pour les trous et par l'accepteur d'électrons pour les électrons [33]. Différencier ainsi les matrices de transports permet d'éviter les phénomènes de recombinaison. Dans le cas des diodes de type Schottky, où un seul matériau sert de transporteur, ces phénomènes de recombinaison sont extrêmement importants et entraînent des performances médiocres.

La mobilité des trous dans le matériau donneur d'électron et la mobilité des électrons dans le matériau accepteur d'électron doivent être les plus grandes possibles afin d'assurer le transport des porteurs de charge au mieux. Elles doivent également être proches afin d'assurer une bonne balance des charges. Une plus grande organisation moléculaire est souvent facteur de bonnes mobilités, mais les impuretés, en jouant le rôle de piège (centre de recombinaisons) peuvent aussi influer sur ces valeurs de façon négative[34].

VI-5- Collecte des porteurs de charge :

Le choix des électrodes chargées de collecter les porteurs de charges est primordial pour obtenir de bonnes performances photovoltaïques. En effet, les travaux de sortie de ces électrodes doivent permettre un contact ohmique pour les électrons à l'interface accepteur/cathode et pour les trous à l'interface donneur/anode. Ces électrodes doivent de plus être bloquantes pour les porteurs de charges opposés à ceux qu'elles doivent collecter (électron pour l'anode et trou pour la cathode).

La structure même des cellules photovoltaïques organiques impose qu'une des deux électrodes soit transparente pour pouvoir laisser passer la lumière jusqu'à la couche active.

Or les matériaux qui se prêtent le mieux à la collecte des charges sont les métaux : leur conductivité est élevée, ils sont faciles d'accès, facilement déposables par évaporation sous vide et donnent accès à toute une gamme de travaux de sortie.

V- Structures des cellules photovoltaïques organiques

V-1 Structure monocouche (de type Schottky) :

C'est la plus simple des cellules photovoltaïques organiques. Il s'agit d'une simple couche de polymère semi-conducteur déposée entre deux électrodes. Une électrode offre un contact ohmique avec le polymère, tandis que la seconde doit offrir des propriétés rectifiant. C'est le champ électrique génère a la surface bloquante qui permet la dissociation des excitons en formant une barrière de potentiel. Différents polymères ont ainsi été testés sans résultat probant (rendement inferieur a 0,1%) [35-37]. Cette structure possède de grandes faiblesses vue l'application visée.

L'exciton créé doit pouvoir rejoindre l'interface métal/organique rectifiant, ce qui signifie que l'épaisseur de la couche ne doit pas dépasser la longueur de diffusion de l'exciton. Celle-ci étant comprise entre 5 et 20nm dans les polymères semi-conducteurs, ces cellules présentent en général des absorptions très limitées. Les mobilités des porteurs sont généralement faibles dans de tels matériaux ce qui a tendance a augmenter la valeur de la résistance série. Enfin, l'hétérogénéité de la distribution des porteurs de charge et leur accumulation a l'interface nuit aux performances globales des cellules [38-39].



V-2- Structure bicouche (de type jonction PN) :

Figure II.8 : Schéma de bande d'une jonction PN (gauche) et structure d'un dispositif type à jonction PN

Cette structure utilise deux matériaux semi-conducteurs organiques. L'un d'entre eux est un accepteur d'électrons tandis que l'autre est un donneur d'électrons avec des niveaux HOMO et LUMO adaptes au transfert et au transport de charges. Ces deux couches organiques sont mises en contact entre deux électrodes présentant des contacts ohmiques à l'interface avec les matériaux organiques. L'anode est en contact avec le donneur d'électrons et la cathode avec l'accepteur d'électrons (Figure 8). L'exciton sera dissocie par le champ électrique présent a l'interface entre les deux semi-conducteurs. On peut donc espérer doubler l'épaisseur de la couche active par rapport a une jonction Schottky, améliorant ainsi l'absorption des photons.

Cette structure a été étudiée dès les années 1990 avec des rendements inférieurs à 0,05%. L'équipe d'Alan Heeger montre alors un transfert de charge ultra-rapide entre le donneur et l'accepteur d'électron alors étudiés, respectivement le MEH-PPV et le C60 [40-41].

De récents travaux utilisant deux polymères différents ont permis d'augmenter les performances jusqu'à des valeurs de 1,5% [41-43]. Cependant, ce type de cellules est plus adapté pour les petites molécules. L'équipe de Forrest a réussi à obtenir des cellules dont les deux semi-conducteurs organiques sont des petites molécules déposées par évaporation présentant des rendements atteignant les 5,7% [44].

Ces cellules souffrent néanmoins d'une faible absorption dans le cas de couches dont l'épaisseur est de l'ordre de grandeur de la longueur de diffusion de l'exciton. Dans le cas où ces couches sont plus épaisses et absorbent mieux, il n'en reste pas moins que seule l'interface entre les deux matériaux permet la conversion photovoltaïque. Ainsi de nombreuses recombinaisons peuvent avoir lieu.

V-3- Hétérojonction en volume (« blend heterojunction») :



Figure II.9 : Structure d'un dispositif type à hétérojonction

Face aux difficultés rencontrées par les polymères semi-conducteurs organiques dans le cas des jonctions PN, il fut envisagé de mélanger physiquement le donneur et l'accepteur d'électrons, menant ainsi à une hétérojonction PN en volume.

Cette structure présente l'avantage, si la morphologie du film est bien maîtrisée, d'offrir un site de dissociation à tous les excitons créés. En effet, en utilisant des nanodomaines d'accepteur et de donneur de l'ordre de la longueur de diffusion de l'exciton, celui-ci trouvera toujours une interface avant de recombiner.

Dès 1995, des travaux menés par les équipes de Heeger et Friends sur le MEH-PPV et le CN-PPV (deux polymères semi-conducteurs) mènent à des résultats encourageants de 0,9% [45-46]. Le même système après optimisation permet, grâce à un traitement thermique post-production, d'atteindre un rendement de conversion de 1,7% [47], ce qui est un record pour un mélange polymère-polymère.

C'est en 2001 que l'équipe de N. Sariciftci montre le potentiel de cette structure en utilisant le MDMO-PPV comme matériau donneur et le PCBM (un dérivé du C60) en matériau accepteur. Grâce à ce dernier nouveau matériau qui est plus soluble et forme de plus petites cristallites, un rendement de 2,5% est atteint[48]. En 2003 ce rendement atteint 3% après optimisation [49].

Les progrès viendront ensuite systématiquement de nouveaux polymères conjugués.

C'est d'abord le poly-3-hexylthiophene (P3HT) qui pendant de longues années et de nombreuses études va donner les meilleures performances. Ce polymère possède une meilleure absorption dans le rouge que les dérivés de PPV et une meilleure stabilité environnementale. En jouant sur les solvants utilisés lors du dépôt et les traitements thermiques post-production, des valeurs de plus de 5% seront atteintes[50].

Depuis 3 ans, de nouveaux polymères ont permis de dépasser le seuil de 5% en rendement de conversion, jusqu'à atteindre un record de 7,9% pour la société Solarmer.

V-4- La structure tandem :

L'absorption d'une plus grande partie du spectre solaire est une des conditions sine qua none de l'amélioration des performances des cellules photovoltaïques organiques.

Afin de répondre à ce besoin, de nouvelles structures dites « tandem » ont été étudiées

depuis 2006. Il s'agit de l'empilement de deux cellules l'une sur l'autre. Ces deux cellules sont mises en série grâce à une couche de recombinaison des porteurs de charges (Figure II.10). 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[51-52].

Cette structure offre l'avantage de pouvoir utiliser deux matériaux dont les bandes interdites (et donc les spectres d'absorption) diffèrent. 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 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 éposée en voie humide pour la seconde. Par la suite, des cellules tandem utilisant différents matériaux ont été testées, jusqu'à atteindre des rendements de 6,7% grâce à l'utilisation d'une couche de recombinaison en TiOx et de deux polymères dont les bandes interdites différaient (le PCPDTBT et le P3HT) [53].

Ces structures devraient permettre d'atteindre des rendements de conversion proches de 15% [54].



Figure II.10 : Exemple de structure d'une cellule tandem.

VI- Etat de l'art des performances des divers types de cellules photovoltaïques Organiques :

Cette partie répertorie les meilleures performances obtenues pour les cellules photovoltaïques organiques (petites molécules et polymères) toutes structures confondues (monocouches, hétérojonctions dans le volume ou non). On ne peut proprement parler de comparaison étant donnée que les résultats donnés dans le tableau 2 ne sont pas tous soumis aux même conditions expérimentales, que ce soit la puissance lumineuse d'éclairement, ou la surface de la couche active.

Bien qu'avec une surface active extrêmement réduite (0,78 mm²), Peumans et al. ont réussi à obtenir un rendement de 3,6 \pm 0,2% pour une cellule photovoltaïque à base de petites molécules sous illumination AM1.5.

Les polymères offrent, de manière générale, de meilleurs rendements, avec un pic de performance à 3,8% avec une cellule interpénétrée à base de P3HT:PCBM.

Structure du composant	$J_{cc}(mA/cm^2)$	V _{co} (V)	FF	η _e (%)	Surface (cm ²)	Ref
Petites molécules – simple couche						
Ag/merocyanine/Al	0,18	1,2	0,25	0,62	1	[55]
Au/ZnPc/Al	5,61×10 ⁻⁴	0,59	0,1	3×10^{-4}	-	[56]
ITO/pentacène (dopé Brome)/Mg ou Al	5,3	0,97	0,47	2,4		[57]
Petites m	olécules – hétérc	ojonctio	'n	L	1	1
Structure du composant	$J_{CC}(mA/cm^2)$	V _{co} (V)	FF	η _e (%)	Surface (cm ²)	Ref
Structure du composant	$J_{cc}(mA/cm^2)$	V _{co} (V)	FF	η _e (%)	Surface (cm ²)	Ref
Structure du composant ITO/CuPc/PTCDA/In	J _{cc} (mA/cm ²)	V _{co} (V) 0,55	FF 0,35	η _e (%)	Surface (cm ²) 5,7×10 ⁴	Ref [59]
Structure du composant ITO/CuPc/PTCDA/In ITO/DM-PTCD/H2Pc/Au	J _{CC} (mA/cm ²) 2,0 2,6	V _{co} (V) 0,55 0,55	FF 0,35 0,30	η _e (%) 1,8 0,77	Surface (cm ²) 5,7×10 ⁴	Ref [59] [60]
Structure du composant ITO/CuPc/PTCDA/In ITO/DM-PTCD/H ₂ Pc/Au	J _{cc} (m.4/cm ²) 2.0 2.6 2.0	V _{co} (V) 0,55 0,55	FF 0,35 0,30 0,23	η _e (%) 1.8 0,77 0,49	Surface (cm ²) 5.7×10 ⁴ -	Ref [59] [60]
Structure du composant ITO/CuPc/PTCDA/In ITO/DM-PTCD/H2Pc/Au	$ \begin{array}{c} J_{CC}(mA/cm^2) \\ \hline 2,0 \\ 2,6 \\ 2,0 \\ 1,6 \\ \end{array} $	V _{co} (V) 0,55 0,55 0,58 0,66	FF 0,35 0,30 0,23 0,22	η _e (%) 1,8 0,77 0,49 0,41	Surface (cm ²) 5,7×10 ⁴ - 	Ref [59] [60]
Structure du composant ITO/CuPc/PTCDA/In ITO/DM-PTCD/H ₂ Pc/Au ITO/DM-PTCD/H ₂ Pc/Au	J _{cc} (m.4/cm ²) 2.0 2.6 2.0 1.6 2.7	V _{co} (V) 0,55 0,55 0,58 0,66 0,40	FF 0,35 0,30 0,23 0,22 0,56	η e (%) 1.8 0,77 0,49 0,41 0,76	Surface (cm ²) 5,7×10 ⁴ - -	Ref [59] [60] [61]
Structure du composant ITO/CuPc/PTCDA/In ITO/DM-PTCD/H ₂ Pc/Au ITO/DM-PTCD/H ₂ Pc/Au ITO/PTCBI/ H ₂ Pc/Au	<i>J_{CC}(mA/cm²)</i> 2,0 2,6 2,0 1,6 2,7 0,18	V _{C0} (V) 0,55 0,55 0,58 0,66 0,40 0,37	FF 0,35 0,30 0,23 0,22 0,56 0,32	η e (%) 1,8 0,77 0,49 0,41 0,76 0,08	Surface (cm ²) 5,7×10 ⁴ - - - -	Ref [59] [60] [61] [62]

ITO/PTCBI/DM-PTCDI/H ₂ Pc/Au	0,5	0,37	0,27	0,20		
ITO/CuPc/PTCBI/BCP/Ag	4,2	0,48	0,55	$1,1\pm0,1$	7,85×10 ⁻³	[63]
ITO/PEDOT : PSS/CuPc/C ₆₀ /BCP/Al	18,8	0,58	0,52	3,6±0,2	$7,85 \times 10^{-3}$	[64]
ITO/PEDOT:PSS/CuPc/C60/BCP/A]	3	0,45	-	0,94	0,1	[65]
ITO/PEDOT-PSS/CuPc:C60/BCP/Al	2,5	0,4	-	0,87		
ITO/PEDOT:PSS/CuPc/CuPc:C60/C60)BCP/Al	5,6	0,45	-	1,15		
Petites molécule	es – hétérojonc	tions en	npilées			
ITO/[DM-PTCD/H ₂ Pc] ₂ /Au	0,55	0,30	0,35	0,08	-	[66]
ITO/PEDOT-PSS/[CuPc/PTCBI]2/Ag	5,2	0,93	0,52	$2,5\pm0,1$	7,85×10 ⁻³	[67]
ITO/PEDOT:PSS/[CuPc/PTCBI]3/Ag	4,5	1,20	0,43	$2,3\pm0,1$		
ITO/PEDOT/CuPc/(CuPc:C60)3/C60/BCP/Al	5,8	0,45	0,54	1,36		[65]
Polymères- simple couche						
ITO/MEH-PPV/Ca	6,1×10 ⁻³	1,6	~0,20	<0,03	-	[68]
Polymères – hétérojonction						
ITO/PPV/C ₆₀ /Al	3,6×10 ⁻³	~0,8	0,48	~0,55	0,03	[69]
ITO/PEDOT : PSS/MDMO-PPV/PCBM/Al	0,96	0,78	~0,5	0,5	0,08-1	[70]
ITO/MEH-PPV:PCBM/Ca	2	~0,8	~0,25	~1,5	0,1-1,5	[71]
Au/PEDOT:PSS/PEOPT:MEH-CN-PPV/Ca	-	-	0,30-	1,9	2,5	[72]
			0,35			
ITO/PEDOT:PSS/MDMO-PPV:PCBM/LiF/Al	5,25	0,82	0,61	2,5	~0,1	[73]
ITO/MDMO-PPV:PCBM/Al	7,2	0,942	0,46	3,1	0,02	[74]
/P3HT:PCBM/	15,9	0,56	0,47	3,8	-	[75]

Tableau II.1 : Meilleures performances obtenues pour les différentes structures de
cellules photovoltaïques organiques.

VII. Conclusion

L'énergie d'origine photovoltaïque est considérée comme stratégique dans une perspective de développement durable. Si jusqu'à présent le silicium, mono-cristallin ou amorphe, reste le matériau le plus utilisé pour la fabrication des cellules photovoltaïques, les cellules solaires organiques présentent de nombreux avantages potentiels. En effet, contrairement au silicium dont la production nécessite de très hautes températures, leur fabrication implique un faible coût financier et énergétique et un faible impact environnemental. Si aujourd'hui les rendements obtenus avec les cellules organiques (\sim5\%) sont loin de concurrencer les cellules solaires inorganiques, l'accélération des recherches et des innovations pourrait rapidement rendre la filière organique viable. La course au rendement est lancée entre différentes équipes de chercheurs du monde entier. Dans le but d'améliorer les performances des cellules organiques, de nombreux matériaux et différentes architectures ont été développés.

Référence

[1] :www.wikipedia.com

[2] :S.Duchemin , N.Romain, « Caractérisations des couches minces de CuGaSe₂ obtenues par MOCVD », Thèse de doctorat, Science et technique du Languedoc, Université de Monpellier II, 1999.

[3] : H.Mathieu, « Physique des semi conducteurs et de composants électroniques » Cours, 2^e CYCLE. Ecole d'ingénieurs, 5 édition, Dunod-2001.

[4]: Green. Solar cells operating principales technology and system applications 1982.

[5]: H. Ranschenback, Electrical out put of shadowed solar array, Hand book, 1981, USA.

[6]:D. L. young, J. Abushama and all, "A new thin-film CuGaSe₂/Cu(ln, Ga)Se₂ bifacial, tandem solar cell with both junction formed simultaneously", 29th IEEE PV Specialists Conference, New Orleans, Louisiana, May 20-04, 2002, NREL/CP-520-31440.

[7]:T. Wada. S. Nishiwak, Y.hashimoto and T. Negami, Effect of PVD condition on quality of Cu (ln, Ga)Se₂ Films, 16th European photovoltaic solar Energy Conference, May 2000,Glasgow, Uk.

[8]:A.Ricaud, "Photopiles solaires des la physique de la conversion photovoltaïque aux filières, matériaux et peocédés », presse polytechniques et universitaires romandes.

[9]: A.Geotzberger, C. Hebling, Solar Energy Materials and Solar Cell 62 (2000) 1.

[10]: A.Jasenek, U. Rau, V.Nadenau, D.Thiess, H.W.Schock;; Thin Solid Films 361-362 (2000) 415.

[11]: J.Krustok, J. H. Schon, H. Collan, J.Madason, E.Bucher;; J.Appl.Phys.86 (1999)364

[12]: Li. G.; shrotriya, V.;Yao, Y.; Moriarty, T.;Emery, K.;Yang, Y., High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends *Nature materials* 2005, 4, 864-868.

Chapitre III Procédure d'élaboration d'une cellule OPV P3HT/PCBM

I. Introduction

Dans ce chapitre nous avons pris un des matériaux semi-conducteurs organique comme un échantillon parmi les matériaux figurants dans le tableau II-1

II. Matériaux

II.1.1 Poly (3-hexylthiophène) (P3HT) comme donneur d'électron

Vers la fin des années 1970, A. J. Heeger, A. G. Macfiarmid et H. Shirakawa, lauréats du prix Nobel de Chimie de l'année 2000, découvrent la conductivité de polyacétylène. Depuis, cette nouvelle classe des semi-conducteurs s'est fortement développée. Parmi les nombreux polymères π -conjugués, la famille des polythiophènes est très largement étudiée en raison de son utilisation dans le domaine du photovoltaïque organique. En 1992, le poly (3-hexylthiophene) (P3HT) régi régulier est synthétisé par McCullough. Il est chimiquement stable, possède une bande interdite assez faible, de l'ordre de 1,9 à 2 eV et la mobilité des trous dans ce matériau (0,1 cm²/V.s) est relativement élevée

II.1.2 Fullerène (PCBM) comme accepteur d'électron

 $PCBM = ([6, 6]-phenyl-C_{61}-butyric acid methyl ester.$

En 1985, Kroto *et al.* [14] découvrent le troisième arrangement des atomes de carbone i.e le fullerène. Le fullerène et ses dérivés sont actuellement considérés comme un accepteur idéal dans les cellules solaires organiques sur le plan des niveaux énergétiques et du transport des charges. En effet, de part de leur géométrie, les fullerènes ont une forte affinité électronique en comparaison à un grand nombre de matériaux accepteurs d'électrons. De plus, la LUMO du C60 étant triplement dégénérée, chaque fullerène peut accueillir jusqu'à six électrons. Cette aptitude illustre bien la capacité du C60 à stabiliser les charges négatives. Plus important, les mélanges à base de polymère fullerène montrent un transfert de charge ultra rapide.

En raison de tous ces atouts, le C60 est actuellement largement utilisé dans les cellules solaires en tant que matériau accepteur d'électrons même si malgré tout il subsiste des défauts. Par sa symétrie sphérique, le coefficient d'absorption optique du C60 est très faible. De plus, la solubilité du C60 dans les solvants communs est très limitée car cette molécule a facilement tendance à cristalliser. Afin de contourner cet obstacle, un substituant a été introduit dans le fullerène pour favoriser sa solubilité. Le

meilleur exemple est la molécule de méthanal fullerène (PCBM). Cette molécule est aujourd'hui très largement utilisée pour la réalisation de cellules solaires organiques. Sa solubilité dans les solvants communs comme ODCB, TCB, THN et CB, est supérieure à 50 mg/ml.

II.2 Fabrication des dispositifs

II.2.1 Géométrie d'une cellule solaire organique - Conditions de mesures

La géométrie la plus simple d'une cellule consiste en un film composé d'un mélange polymère donneur d'électrons et d'un dérivé de fullerène pris en sandwich entre deux électrodes ; une électrode d'oxyde d'indium et d'étain (ITO), couverte par une couche tampon de polymère conducteur (PEDOT : PSS) et une électrode d'aluminium. Dans notre étude, le polymère actif sera du P3HT et le dérivé de fullerène sera le PCBM. Sur la (*Figure III.1*) nous avons la structure d'une cellule du type : ITO/PEDOT : PSS/P3HT : PCBM/Al.



Figure III.1 : Structure type des cellules solaires organiques réalisées pour cette étude.

Les cellules une fois finies, sont caractérisées sous atmosphère inerte (Azote). Les courbes courant-tension (I-V) sont enregistrées à l'aide d'un appareil (Keithley 4200) en mesurant le courant généré par la cellule sous l'application d'une tension entre les deux électrodes. Les courbes sont enregistrées dans le noir et sous illumination d'un simulateur solaire. Ce simulateur produit un rayonnement AM1.5. Tous les paramètres des cellules (*Vco*, *Jcc*, *FF* et η) sont ensuite calculés à partir de ces courbes.

II.2.2 Préparation des électrodes

Cathode ITO/PEDOT: PSS

L'oxyde de l'indium et d'étain (ITO) est l'un des matériaux les plus utilisés comme électrode pour la réalisation de cellules photovoltaïques et de diodes électroluminescentes organiques car c'est un matériau qui présente à la fois une bonne conductivité électrique et la propriété d'être transparent dans le domaine du visible. La couche de 115 nm d'ITO est déposée par pulvérisation cathodique sur des plaques de verre. Nous avons ensuite fait découper ces plaques en lames de 15×15 mm².

En effet, la position du niveau de Fermi de ITO varie selon les fournisseurs et les procédés utilisés. Pour la suite, nous avons pris une valeur du travail de sortie de l'ITO : -4,8 eV. Cette valeur est communément admise dans la littérature.

Gravure de l'ITO

L'ITO est dans un premier temps gravé pour éviter de créer des courts-circuits lors de la prise de contact sur le composant fini.

L'ITO que l'on ne souhaite pas graver (celui destiné à jouer le rôle de collecteur de trou dans le dispositif) est masqué grâce à du scotch de bureau. La poudre de zinc est ensuite déposée sur l'ITO laisse apparent et un chiffon imbibe d'acide chlorhydrique est passé dessus. L'acide et le zinc réagissent : on a gravé l'ITO, sauf à l'endroit ou le scotch avait été déposé. Le substrat est ensuite rince à l'eau distillée puis le scotch est retiré.

Nettoyage de l'ITO

Afin d'éliminer les restes de colle amène par le scotch, de dégraisser l'ITO et d'enlever les poussières et impuretés qui peuvent se trouver a sa surface, on procède ensuite a un lavage méthodique. Sur un substrat en verre, celui-ci consiste en quatre bains successifs sous ultrasons d'eau distillée, d'acétone, d'éthanol et enfin d'isopropanol. Chacun de ces bains possède une durée de 15mn. Le substrat est ensuite sèche sous flux d'air comprime.

Chapitre III Procédure d'élaboration d'une cellule OPV P3HT/PCBM

L'étape suivante est le traitement par UV-ozone. Ce traitement de surface d'ITO vise à modifier les propriétés de tension de surface. Il faut noter que plusieurs méthodes ont été appliquées dans la littérature permettant de modifier la surface d'ITO. On peut citer : traitement UV-ozone, traitement par plasma d'oxygène, plasma d'azote, plasma d'hydrogène, plasma d'air, pulvérisation d'argon, ou de Ne+, traitement chimique (acide et basique).

Outre le prix de cette électrode, un inconvénient de l'ITO est l'éventuelle diffusion de l'indium dans la couche organique, qui occasionnerait des défaillances rapides des dispositifs. La dégradation des performances peut aussi avoir lieu à cause de l'oxydation du polymère conjugué par des atomes d'oxygène libérés de l'ITO. L'utilisation d'une couche de PEDOT : PSS prévient en partie ces problèmes. De plus, cette couche a aussi la charge d'aplanir la surface de l'ITO, dont la surface rugueuse est susceptible de générer des courts-circuits à travers la couche active. L'utilisation du PEDOT : PSS permet d'améliorer l'injection des trous dans le polymère du fait de son potentiel d'ionisation compris entre le niveau HOMO du P3HT et le niveau de Fermi de l'ITO. Enfin le PEDOT : PSS a une excellente transparence dans le domaine visible lorsque les films sont de faible épaisseur.

Ils ont utilisé principalement le PEDOT : PSS qui est déposé à la tournette à 4000 tr/min pendant 60 secondes. Il est nécessaire d'étuver ce film sous vide à 110°C pendant 30 minutes afin d'éliminer tout trace d'eau et de densifier la couche. On obtient alors un film d'environ 30 nm d'épaisseur (vérifiée par un profil mètre *KLA Tencor, Alpha Step IQ*).

Anode d'aluminium

Par analogie avec les OLEDs, cette électrode est souvent appelée « cathode ». Dans une cellule solaire, cette électrode étant chargée de collecter les électrons, nous la nommerons donc « anode ». Pour cette étude, nous avons utilisé une électrode d'aluminium comme électrode supérieure sur nos dispositifs. Ce métal a été choisi à cause de son travail de sortie plus faible que celui de l'ITO et du PEDOT : PSS de façon à asymétries la structure, le travail de sortie étant de 4,28 eV. Comme le montre (*Figure III.1*), cette électrode est déposée sur le film organique. L'anode est déposée par l'évaporation sous vide (intégré dans la boîte à gants), à travers un pochoir qui détermine la forme et donc la surface active de la cellule (10 mm²). La pression initiale dans l'enceinte d'évaporation est comprise entre 10^{-7} et 10^{-6} mbar. Le

Chapitre III Procédure d'élaboration d'une cellule OPV P3HT/PCBM

pompage est assuré par une pompe primaire à palette mise en série avec une pompe turbo moléculaire. L'aluminium à 99,999 % de pureté, qui se présente sous forme de filaments, est évaporé à partir d'un creuset en tungstène. L'épaisseur des couches déposées est contrôlée, in situ, par une balance à quartz piézoélectrique avec une précision de 0,1 nm.

II.2.3 Mise en forme de la couche active

La couche photo-active est constituée uniquement de P3HT et PCBM. Pour cette étude, ils ont fixé le rapport massique entre donneur et accepteur à 1 : 1.

Notons que par qu'une concentration de 10 mg/ml signifie que 10 mg de P3HT + 10 mg de PCBM sont solubilisés dans 1 ml de solvant. Ils ont choisi cette notation car seul le P3HT contrôle la viscosité de la solution.

Pesage: Air ou Azote

Il est acceptable de peser les poudres de P3HT et PCBM à l'air (à condition que ces matériaux soient bien stockés en boîte à gants). C'est une bonne chose de pesée les poudres car il est critique dans la boîte à gants à cause de l'électricité statique et de la volatilité des poudres.

Dépôt: Air ou Azote

Un des grands avantages des cellules à base de polymère est que ces matériaux peuvent mis en forme par plusieurs procédures bas-coûts (*spin-coating, doctor-blading, inkjet-printing, roll-to-roll...* Ces techniques se réalisent à température ambiante et permettent de faire des cellules de grandes surfaces. Pourtant, la sensibilité du produit contre l'oxygène et l'humidité obligent la production des cellules dans l'atmosphère inerte (O_2 et $H_2O < 1$ ppm).

Pour les cellules dont la couche active a été exposée à l'air, les densités de courant *Icc* sont plus élevées. Cette tendance s'explique par le possible dopage qui conduirait à l'augmentation de la conductivité. Ce dopage serait dû à l'oxydation du P3HT qui permettrait alors de créer des chemins de conduction favorisés. Le long des ces domaines, le polymère n'est plus semi-conducteur mais conducteur (au sens des polymères conducteurs). Dans le cas des cellules non-traitées thermiquement, les meilleurs rendements de conversion photovoltaïques sont obtenus quand les couches sont déposées à l'air. A ce stade, il est intéressant de noter que les cellules à base de polymères pourraient être réalisées à l'air et donner des performances raisonnables.

II.2.4 couches de PEDOT : PSS

PEDOT :PSS Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) : poly (4-styrenesulfonate)

La couche de PEDOT : PSS est nécessaire pour le bon fonctionnement des cellules solaires organiques. Plusieurs rôles sont attribués à cette couche dont celui d'aplanir la surface de l'ITO et d'éviter ainsi des courts-circuits entre l'anode et la cathode. Son rôle exact n'est cependant toujours pas bien établi et l'acidité de la suspension aqueuse semble être à l'origine de dégradations prématurées des dispositifs.

La conductivité de PEDOT : PSS dépend de la taille des particules, du rapport PEDOT : PSS et de la concentration de la suspension. La couche de PEDOT : PSS est déposée sur l'ITO. Cette couche doit donc être transparente et doit avoir un travail de sortie adapté pour favoriser la collection de trous sur la cathode de la cellule. La conductivité du PEDOT: PSS dépend aussi du solvant utilisé.

Notons également que l'augmentation du travail de sortie de la cathode, par rapport à l'ITO seul, est une des raisons pour laquelle les performances des cellules solaires ainsi que celles des OLEDs sont améliorées avec insertion d'une couche de PEDOT : PSS.

Le dépôt de PEDOT:PSS est donc effectue par gravure roll. Une solution commerciale de Baytron P est utilisée sans dilution ni ajout d'additifs.

Séchage et recuit de la couche de PEDOT: PSS

Afin de sécher la couche de PEDOT:PSS fraichement déposée sur le substrat ITO, utilisent un pistolet sécheur. Celui-ci est pose sur le montage de façon a souffler de l'air dans le sens oppose au défilement du film, et souffle l'air suivant un angle de 30° par rapport au substrat, de façon a l'effleurer. L'air, lorsqu'il arrive sur le substrat sur lequel la couche humide est présenté, se situe à 60°C environ.

Dans un processus classique de fabrication de cellules photovoltaïques organiques avec PEDOT:PSS, la couche de PEDOT:PSS est recuite âpres séchage afin de la densifier, de réduire sa rugosité et d'en évacuer l'eau, préjudiciable pour la stabilité des dispositifs.

La couche de PEDOT:PSS est donc laissée telle quelle : le seul recuit subit est la période d'environ 10 secondes durant laquelle la couche de PEDOT:PSS se trouve exposée a l'air a 60°C souffle par le pistolet sécheur. On peut néanmoins s'interroger sur l'influence que ce manquement aux protocoles classiques de fabrication entraine sur les performances finales des cellules.

III. Conclusion

Ils ont montré que la couche de PEDOT : PSS joue un rôle important sur les performances photovoltaïques. Le PEDOT : PSS de haute conductivité (*high conductivity grade*) donne des meilleurs rendements de conversion photovoltaïque. Avec le PEDOT : PSS, ils ont pu obtenir un rendement de 3,9 % avec le recuit de la couche active à 120°C pendant 20 minutes. Cependant, ce PEDOT : PSS à une stabilité très limitée. Ceci empêche de traiter thermiquement les cellules à des températures supérieures à 130°C.

Référence

[1]:Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F. & Smalley, R. E. C60: Buckminsterfullerene. *Nature* **318**, 162-163 (1985).

I. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de déterminer l'une des paramètres électriques régissant le fonctionnement d'une cellule solaire comme la résistance série, afin d'étudier un modèle correspondant (modèle à une seule diode) décrivant le comportement d'une cellule solaire organique sous éclairement. Ceci est effectué à travers des simulations faites dans l'environnement Matlab en appliquant les méthodes numériques usuelles telles que la méthode de Newton-Raphson.

II. Modèle à une seule diode

Comme l'on a vu dans le chapitre 1 l'équation densité de courant-tension gérant la puissance extraite d'une cellule solaire en utilisant le premier modèle

$$J = J_{PH} - J_{S} \left[\exp\left(\frac{q(V + R_{S}J)}{nK_{B}T}\right) - 1 \right] - \frac{(V + R_{S}J)}{R_{SH}}$$
(IV.1)

Cette équation est dite équation implicite (la densité de courant se trouve dans les deux membres de l'équation) et non linéaire (car le deuxième membre de l'équation contient un terme exponentiel en plus du précédent qui est linéaire), pour extraire les paramètres photovoltaïque à partir de cette équation on procède comme suit

II.1 Calcul de J_{CC} , V_{CO} , J_{PH} et J_S

Quand la condition V=0 est vérifiée la densité de courant J= J_{CC}

$$J_{CC} = J_{PH} - J_{S} \left[\exp\left(q \frac{J_{CC} R_{S}}{nK_{B}T}\right) - 1 \right] - \frac{J_{CC} R_{S}}{R_{SH}}$$
(IV.2)

Quand la condition J=0 est vérifiée la tension V= V_{CO}

$$J_{PH} - J_{S} \left[\exp\left(\frac{qV_{CO}}{nK_{B}T}\right) - 1 \right] - \frac{V_{CO}}{R_{SH}} = 0$$
(IV.3)

d'où

$$J_{PH} = J_{S} \left[\exp\left(\frac{qV_{CO}}{nK_{B}T}\right) - 1 \right] + \frac{V_{CO}}{R_{SH}}$$
(IV.4)

Si on remplace l'équation (IV.3) dans (IV.2) on obtient ainsi

$$J_{S}\left[\exp\left(q\frac{V_{CO}}{nK_{B}T}\right) - \exp\left(q\frac{J_{CC}R_{S}}{nK_{B}T}\right)\right] = \frac{J_{CC}R_{S}}{R_{SH}} + J_{CC} - \frac{V_{CO}}{R_{SH}}$$
(IV.5)

donc

$$J_{s} = \frac{J_{CC}(R_{s} + R_{SH}) - V_{CO}}{R_{SH}\left(\exp\left(q\frac{V_{CO}}{nK_{B}T}\right) - \exp\left(q\frac{J_{CC}R_{s}}{nK_{B}T}\right)\right)}$$
(IV.6)

II.2 Calcul de R_S et R_{SH}

En prenant le schéma équivalent de la figure I.3 on peut calculer les résistances série et shunt de la façon suivante [29]

L'application de la charge R_C donne

$$J_{PH} = J_d + J_{SH} + J_{RC}$$
(IV.7)

$$J_{ph} = J_{S} \left(e^{\frac{q}{nK_{B}T}(V_{RC} + J_{cc}R_{S})} - 1 \right) + \frac{V_{RC} + J_{RC}R_{S}}{R_{SH}} + J_{RC}$$
(IV.8)

A partir des équations (IV.3) (IV.6) et (IV.8) on calcule la tension aux bornes de la charge par

$$V_{RC} = \frac{nK_BT}{q} \ln \left[\frac{R_{SH} + (J_{PH} + J_S - J_{RC})}{R_{SH}J_S} - J_{RC}R_S \right] - J_{RC}R_S$$
(IV.9)

En prenant deux points (J_1, V_1) et (J_2, V_2) proches entre eux et de l'axe des abscisses de la caractéristique J-V on obtient donc

$$V_{1} = \frac{nK_{B}T}{q} \ln \left[\frac{R_{SH} + (J_{PH} + J_{S} - J_{1})}{R_{SH}J_{S}} - J_{1}R_{S} \right] - J_{1}R_{S}$$
(IV.10)

$$V_{2} = \frac{nK_{B}T}{q} \ln \left[\frac{R_{SH} + (J_{PH} + J_{S} - J_{2})}{R_{SH}J_{S}} - J_{2}R_{S} \right] - J_{2}R_{S}$$
(IV.11)

R_S peut être écrite alors sous la forme

$$R_{s} = \frac{V_{1} - V_{2}}{J_{2} - J_{1}} - \frac{nK_{B}T}{q} \frac{1}{J_{2} - J_{1}} \ln \left[\frac{R_{SH}(J_{PH} + J_{s} - J_{1}) - J_{1}R_{s}}{R_{SH}(J_{PH} + J_{s} - J_{2}) - J_{2}R_{s}} \right]$$
(IV.12)

Avec l'approximation $R_{SH} >> R_s$ L'équation (IV.12) devient

$$R_{S} = \frac{V_{1} - V_{2}}{J_{2} - J_{1}} - \frac{nK_{B}T}{q} \frac{1}{J_{2} - J_{1}} \ln \left[\frac{(J_{PH} + J_{S} - J_{1})}{(J_{PH} + J_{S} - J_{2})} \right]$$
(IV.13)

et

$$R_{SH} = \frac{V_{CO}}{J_{PH} - J_{S} \left(e^{\frac{q}{nK_{B}T}V_{CO}} - 1 \right)}$$
(IV.14)

II.3 Calcul du courant maximal J_M et la tension maximale V_M

La puissance de la cellule est P=J.V. Pour trouver J_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 J et V et par la courbe J-V.

Pour ce faire, nous pouvons procéder à un calcul différentiel selon [1]

$$\frac{dP}{dJ} = 0 \tag{IV.15}$$

où

$$P = V.J \tag{IV.16}$$

V est déduite à partir de l'équation (IV.1) et la puissance aux bornes de la cellule est donnée par

$$V = \left(-J + J_{PH} - J_{S}\left(\exp\left(\frac{q(V + R_{S}J)}{nK_{B}T}\right) - 1\right) - \frac{R_{S}J}{R_{SH}}\right)R_{SH}$$
(IV.17)

d'où

$$\frac{dP}{dJ} = -2J(R_s + R_{SH}) + R_{SH}J_{PH} + R_{SH}J_s \left[\exp\left(\frac{q(V + R_sJ)}{nK_BT}\right) - 1\right]\left(1 + \frac{R_sJ}{nK_BT}\right)$$
(IV.18)

La résolution de cette équation différentielle est faite par la méthode de Newton-Raphson qui donne la densité du courant maximale pour la cellule [2].

Enfin

$$J_{M} = \left[\left(\log(J_{CC} + J_{S}) - \log(J_{CC} - J_{S}) / J_{S} \right) \right] / \left(R_{S} \left(1 + \frac{qJ_{S}}{nK_{B}T} \right) \right)$$
(IV.19)

et

$$V_{M} = \frac{nK_{B}T}{q} \log((J_{CC} + J_{S})/J_{S}) - R_{S}J_{M}$$
(IV.20)

Pour calculer la puissance maximale de la cellule il suffit de faire le produit des deux entités précédentes.

Les pentes extraites à partir de la caractéristique J (V) expérimentale sont données par l'équation (IV.21).

$$R_{S0} = -\left(\frac{\partial V}{\partial J}\right)_{V=V_{CO}}, R_{SH0} = -\left(\frac{dV}{dJ}\right)_{J=J_{CC}}$$
(IV.21)

Pour l'ajustement numérique des résultats expérimentaux, on va faire appel à la méthode des moindres carrés, pour ceci on calcule le paramètre suivant :

$$\beta^2 = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{J_{Mi} - J(V_i)}{\delta} \right)^2$$
(IV.22)

avec

 J_{Mi} : valeur expérimentale de la densité de courant qui correspond à la tension mesurée V_i . J(Vi): valeur de la densité de courant calculée par l'équation (IV.20) pour une tension V_i . N : nombre des points mesurés et relevés de la caractéristique expérimentale J-V,

 δ : écart type de la densité du courant mesuré

II.4. Recherche du minimum par la méthode des moindres carrés

Calculons la dérivée première de la fonction donnée par (IV.22)

$$\sum_{i=1}^{N} \left(\frac{J_{mi}}{\delta^2} \right) \frac{\partial J}{\partial a_j} - \sum_{j=1}^{N} \left(\frac{1}{J^2} \right) J \frac{\partial J}{\partial a_j} = 0 \bigg|_{a_j = \min \beta^2}$$
(IV.23)

où

R_S, R_{SH}, A et J_{PH} sont les paramètres électriques représentés par a_j.

d'où : j=1-4 et (j=1-3 sous obscurité).

Le développement de Taylor de premier ordre permet d'écrire

$$\frac{\partial J}{\partial a_{j}} = \frac{\partial J}{\partial a_{j}} \bigg|_{a_{j} = \min \chi^{2}} + \sum_{k=1}^{3,4} \left(\frac{\partial^{2} J}{\partial a_{k} \partial a_{j}} \bigg|_{a_{k}, a_{j} = \min \beta^{2}} \right) \delta a_{k}$$
(IV.24)

$$J\frac{\partial J}{\partial a_{j}} = \frac{\partial J}{\partial a_{j}}\Big|_{a_{j} = \min\beta^{2}} + \sum_{k=1}^{3,4} \left(\frac{\partial}{\partial a_{k}} \left(I\frac{\partial J}{\partial a_{j}}\right)\Big|_{a_{k},a_{j} = \min\beta^{2}}\right) \delta a_{k}$$
(IV.25)

Avec δa_k est l'incrémentation des paramètres a_k .

En substituant les équations (IV.24) et (IV.25) dans l'équation (IV.26) on obtient un ensemble d'équations linéaires en δa_k , représenté par l'équation suivante

M.
$$\delta a_k = D$$
 (IV.26)

où M est une matrice dont les éléments sont donnés par

$$M_{jk} = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{1}{\delta^2} \right) \left\{ \left(Jm_i - J \right) \frac{\partial^2 J}{\partial a_j \partial a_k} - \left(\frac{\partial J}{\partial a_k} \right) \left(\frac{\partial J}{\partial a_j} \right) \right\} \bigg|_{a_j, a_k = \min \beta^2}$$
(IV.27)

Les écarts types des paramètres sont données par les éléments de diagonale de la matrice inverse de M, tels que

$$S_k^2 = M_{kk}^{-1}$$
 (IV.28)

$$G(J_{S1}) = J(M.P.)-J_{mp}$$
 (IV.29)

avec J_{mp} est la valeur expérimentale et J(M,P) est la valeur calculé à partir de l'équation (IV.1) pour la puissance maximale.

Les étapes précédentes sont résumées dans l'organigramme représenté par la figure IV.1 **N.B :** Les paramètres calculés précédemment sont injectés dans un programme écrit par logiciel **Matlab** afin de tracer la caractéristique densité du courant-tension (J-V)



Figure IV.1. Organigramme du calcul des paramètres de la caractéristique J-V

Nous avons appliqué le modèle décrit précédemment sur deux types de cellules solaires organiques

III. L'étude des cellules solaires (HJV) réalisée par Mark et al

(glass/ITO/ NiO/P3HT:PCBM/LiF/Al)

Un des paramètres principaux de la cellule solaire affectant la puissance de conversion de l'efficacité de la cellule (PCE ou η) est la résistance en série, ou résistance interne, Rs. La résistance en série représente toute les résistances de la cellule et composé de:

1) les résistances actives et dièdres des couches.

2) les résistances d'électrode.

3) les résistances de divers contact et interconnexion.

Rs peut avoir un effet prononcé sur le facteur de forme FF, qui est l'un de trois facteurs primaires dans la détermination de η .

Rs est souvent le paramètre dominant déterminant le facteur de remplissage (en changeant la pente de la densité courant-tension (J-V), courbe près du Vco) [3] et donc il a une importance principale pour les cellules solaires à haute efficacité.

Les semi-conducteurs organiques utilisés en cellules solaires ont typiquement plusieurs ordres de grandeur de mobilité plus bas que leurs contre parties inorganiques (par exemple, silicium, arsénic de gallium). [4,5]. Les études précédentes ont démontré des réductions significatives en valeurs de Rs des OPV, en utilisant des nouveaux matériaux ou des techniques de fabrication [4,6,7], ont conclu que les augmentations observées de l'efficacité sont en grande partie dues à la réduction de Rs.

Ainsi, Li et al. ont démontrées les améliorations significatives de Rs et η pour BHJ des OPVs en optimisant des taux de croissance de film, menant à une organisation individuelle et une amélioration moléculaire, et par conséquent la mobilités des trous.

En outre, la résistance de la couche active est proportionnelle à l'inverse de la mobilité. [8] par conséquent, les grandes différences actuellement dans les mobilités entre les matériaux actifs organiques et inorganiques de couche de cellule solaire soulèvent la question suivante: à quelles efficacités ,les cellules OPV souffrent de grandes valeurs de Rs ?

Les études précédentes fournissent des conseils utiles pour modéliser et optimiser l'efficacité, mais leur foyer était principalement sur des paramètres de force pour le donneur et l'analyse complète de l'accepteur du matériau. [9,10] L'optimisation de l'efficacité d'OPV est basée sur des considérations de la résistance série . Nous procédons ici la description du comportement J-V des cellules solaires et directement comptabilité pour des effets de la résistance (Rs) sur l'exécution de cellules :

L'équation IV.1 provient du travail original de Shockley et leurs collègues pour décrire le comportement idéal de diode d'un jonction p-n[11,12]. Shockley et Hall ont modifié cette analyse de jonction p-n pour expliquer des déviations du comportement idéal du diode (c-à-d, jonctions non-idéales de p-n ayant n > 1)[13,14]. OPVs exhibent les caractéristiques de circuit en série dans l'équation IV.1. Des prolongements à l'équation IV.1 ont été également faits pour expliquer les effets de l'intensité de la lumière.



Figure IV.2 : schéma de la structure (HJV) organique utilisée dans toutes les simulations.

D'autres approches modulantes utiles ont été également suggérées [14] nos constructions d'approche sur l'équation IV.1, qui permet l'évaluation directe et quantitative des effets de Rs sur la réponse de cellules. Nous rapportons une analyse complète des effets de Rs sur l'efficacité de conversion de puissance d'OPV par une approche informatique combinée de données expérimentales. Nous commençons en étudiant une conception de cellules de BHJ donnant la structure globale de : verre /ITO/NiO/P3HT:PCBM/LiF/Al [6]. Pour évaluer les effets d'optimisation du Rs, nous employons un ajustement des moindres carrés pour extraire Rs, comme les autres paramètres dans l'équation IV.1 (R_P et Jo), de l'obscurité courant-tension précédemment rapportée par la littérature[6]. Cette analyse prouvera que la conception de la cellule P3HT:PCBM approche la limite théorique dans Rs ; l'avantage de

Rs de linéarisation (c.-à-d., Rs = 0) mène à une amélioration de η seulement de 0.2% (de 5.2% à 5.4%). Puisque le but du développement d'OPV est finalement de se déplacer au delà des systèmes dans le régime d'efficacité de 5%, nous évaluons les effets des pertes dues à Rs dans le but de projeter des cellules OPV avec des rendements élevé (c.-à-d., $\eta > 10\%$).

III.1. Résultats et discutions

III.1.1 Évaluation d'exactitude de simulation

La figure IV.3 montre une comparaison de nos résultats simulés à partir de données expérimentales rapportées de la littérature [6], en utilisant le spectre solaire standard (AM1.5G).



Figure IV. 3. Les caractéristiques I=F(V) pour les deux cas : expérimental et simulé. Les données simulées sont basées sur un ajustement des moindres carrés aux détails de l'équation IV.1.

Tableau IV.1.Paramètres R_s, R_p, J₀, J_{PH} pour utilises la cellule P3HT-PCBM

$R_s (\Omega cm^2)$	$R_p(\Omega cm^2)$	$J_0(Acm^{-2})$	$J_{PH}(Acm^{-2})$
1.4	3960	$3.65*10^{-7}$.0117

Il y a un excellent accord pour la lumière. Les paramètres convenable extraits de la courbe IV.1 sont comparables à ceux de la littérature et sont reportés sur le tableau IV1. Les travaux précédents ont adressé d'autres modifications à l'équation IV.1 pour expliquer des effets d'intensité de la lumière, mais ces modifications sont inutiles ici puisque les données de J-V expérimental indiquent la collection efficace de charge de la photo courant [15]. Une autre approche pour extraire Rs est souvent employée en prenant la pente de la courbe J-V aux tensions élevées de cellules (par exemple, 2V). Cependant, puisque les mobilités organiques de semi-conducteur dépendent souvent de la tension de cellules, [16] il est préférable d'extraire Rs près des tensions réelles de fonctionnement. Cette approche devrait être un moyen précis de déterminer Rs.

III.2. Effets de Rs, sur le facteur de remplissage, η et Jcc :

La figure IV.4 représente des simulations de l'effet de la variation de Rs sur les caractéristiques J–V de la cellule.



Figure IV.4. L'effet de la variation de Rs sur les caractéristiques I-V pour le P3HT :PCBM

Ces courbes sont obtenues à partir de l'équation IV.1 et les paramètres du tableau IV.1, avec Rs le seul paramètre variable. La simulation montre comment Rs effectue les principaux paramètres d'exécution : le facteur de remplissage est sensiblement affecté par des augmentations de Rs dans la cellule de P3HT:PCBM, V_{co} ne change pas, et seulement Jsc change aux très grandes valeurs de Rs (entre 10 et 100 Ω cm²). La figure IV.4 montre que l'élimination complète des pertes de Rs a un effet très mineur sur η de 0.2%- 5.2% à 5.4%. Les effets expérimentaux comparables de Rs sur la réponse de la cellule J-V de BHJ OPVs ont été rapportées, démontrant l'évaluation de productivité de cette approche modulante en analysant des effets de Rs. Par exemple, Ma et al [17] ont montré comment les changements des états de recuit ont mené à la cristallinités active améliorée de couche et donc les valeurs réduites de Rs (dues aux plus grands mobilités du composant des matériaux plus cristallin) [18].

Les variations de Rs pour leurs échantillons expérimentaux montrent les effets de réponse J-V en comparaison aux résultats calculés sur la figure IV.4. Cependant, la limite inférieure de leurs valeurs de Rs était de 10 Ω cm² et la limite de perfectionnements d'efficacité est Rs =0.



Figure IV.5. Variation (η) et (FF) en fonction de R_s pour P3HT/PCBM

La figure IV.5 montre la diminution de η et le facteur de remplissage en fonction de l'augmentation de Rs, elle montre à quel point cette augmentation affecte les deux

paramètres. La valeur de Rs $(1.4 \ \Omega cm^2)$ pour la cellule de PCBM:P3HT est au genou des deux courbes.

Il faut remarquer que les deux facteurs η et FF évoluent exactement de la même manière jusqu'à ce que Rs atteignent la valeur de 50 Ω cm². En ce point, les pertes du facteur de remplissage et de Jsc affectent η , les courbes du facteur de remplissage FF et le rendement η divergent qui sont en bonne concordance avec les travaux reportés récemment dans la littérature [23]. Cette divergence est dû aux effets Rs qui est proche de 50 Ω cm² sur Jsc. Ce rapport de Jsc et R_s est montré sur la figure IV.6.



Figure IV.6 : L'effet projeté de R_s sur (J_{sc}) et (FF) pour P3HT/PCBM

Rs doit augmenter par deux ordres de grandeurs pour qu'il y ait un effet apparent sur Jsc. Les mêmes facteurs de remplissages à partir du schéma IV.5 bis sont montrés sur le schéma IV.6 pour la comparaison, accentuant le facteur qui dans le régime de cellules de PCBM: P3HT est (Rs= 1 Ω cm²), le facteur de remplissage est nettement plus sensible à Rs que Jsc en comparaison avec les travaux Jonathan D et Al [23].

IV. cellules solaires tandem réalisées par Patrick et al

(verre/ITO/ PEDOT:PSS/P3HT:PC₇₁ BM/TiO_x / PEDOT:PSS /PCPDTBT: PC₇₁ BM / TiO_x /Al) Comme nous avons déjà décrit sur la cellule tandem, elle est constituée de deux cellules s'empilant l'un sur l'autre. Patrick et al ont développé un outil de simulation optique et électrique travaillant sur la conception de la cellule solaire organique tandem [19]. L'outil de calcul de la densité de courant des cellules tandem basées sur la transmission , la réflexion, et l'absorption de la lumière, aussi bien que plusieurs facteurs affectant le transport de porteur de charge comprenant la recombinaison, la génération d'exciton, la probabilité de dissociation, et la mobilité des porteuses [20, 21]. Les structures tandem utilisent les cellules secondaires de haut et de bas, contenant deux mélanges différents de polymère. Les deux cellules secondaires sont classées en termes de leurs épaisseurs pour réaliser des densités de courant assorties dans les deux couches actives. Au cour de cette étude, les matériaux de polymères utilisés sont : *Poly (3-hexylthiophène) (P3HT), poly*[2,6-(4,4-bis-(2-éthylehexyl)-4H-cyclo-*penta*[2,1-b;3,4-b']-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole) (*PCPDTBT*) et le fullerène (phenyl- C_{71} -butyric acid methyl ester) (*PC*₇₁BM). La cellule tandem utilisé est représentée par la figure IV.7.

L'électrode en aluminium sur le dessus du dispositif joue le rôle d'une cathode et rassemble les électrons. Les couches d'oxyde de titane (TiO_x) au-dessus des cellules de dessus et de bas agissent en tant que transporteurs d'électron, dresseurs de trou, et interface optiques qui changent l'amplitude du champ optique dans les couches actives [22]. Le poly (éthylène dioxythiophene 3.4) enduit de poly (sulfonate de styrène) (PEDOT : PSS est utilisé comme couche tempante pour la protection de la couche active des diffusions métalliques.

Al (100nm)
TiO _x (8nm)
Cellule dessus (d _{des} : 0-300nm)
PEDOT : PSS(25nm) TiO _x (8nm)
Cellule bas
(<i>a_b</i> :0-300nm) PEDOT :PSS(25nm)
ITO (140nm)
Verre

Figure IV.7 schéma de la structure tandem organique utilisée dans toutes les simulations.

IV.1. Résultats et discussion

Afin de modéliser la cellule, la caractéristique « densité du courant-tension » : (J-V) est tracée selon le modèle à une seule diode simultanément avec les courbes expérimentales. Les résultats des simulations obtenues sont montrés dans les figures IV.8, IV.9.



Figure IV.8 : les caractéristiques I=F(V) pour les deux cas : expérimental et simulé.



Figure IV.9. Effet de la variation de Rs sur les caractéristiques J-V pour la cellule Tandem



Figure IV.10. Effet projeté de $R_s sur (\eta)$ et (FF) pour Tandem

La figure IV.9 montre une caractéristique J-V d'une cellule solaire organique obtenue par simulation numérique. Cette dernière représente le cas idéal d'une cellule solaire organique (avec un rendement qui vaut $\approx 10\%$) et qui répond à la demande d'une application industrielle (à l'heure actuelle ce rendement atteigne 9.62% pour les cellules solaires Tandem).

A partir des simulations numériques des fonctions caractéristiques J-V du modèle que nous avons proposé, on peut remarquer l'effet de R_s , en fixant les autres paramètres de la cellule solaire organique pour le modèle.

D'autre part l'augmentation de la résistance série Rs entraîne une diminution de la pente de la courbe et par conséquent une densité du courant de court circuit J_{CC} qui diminue à son tour figure IV.10.

La figure IV.11 montre la comparaison entre les deux types de cellules Tandem et P3HT :PCBM



Figure IV.11 : L'effet de Rs sur l'efficacité des cellules P3HT/PCBM et Tandem et comparaison.

Les résultats obtenus montrent clairement, d'une part, que le modèle à une seule diode fournit une description très précise des caractéristiques J-V du dispositif à base de P3HT-PCBM; d'autre part les paramètres calculés ont montré le bon accord du même modèle pour les cellules solaires Tandem.

Conclusion

Notre étude avait comme principal objectif de modéliser et optimiser des cellules solaires organiques avec deux types récents. Nous avons utilisé le modèle à une seule diode avec une extraction détaillée des paramètres photovoltaïques basée sur des méthodes numériques très avancées qui permettent une confrontation adéquate avec des résultats expérimentaux publiés dans la littérature.

L'amélioration du rendement optimal a été de 0.2% pour les cellules solaires à base de P3HT-PCBM et de 0.42% pour les cellules solaires tandem.

Référence

[1]:A.Cheknane, T.Aernouts, M.Merad Boudia "*Modeling and simulation of organic bulk hrterojonction solar cells*" International Conference for Renewable Energies and Sustainable Development ICRESD-07, **2007**

[2]: Gregg B. A., Excitonic Solar Cells, J. Phys. Chem. B 2003, 107, 4688-4698

[3] : K. M. Coakley, M. D. McGehee, Chem. Mater. 2004, 16, 4533.

[4] : G. Li, V. Shrotriya, J. S. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, Nat. Mater. 2005, 4, 864.

[5]: S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, Wiley-Interscience, New York 1981.

[6] : M. D. Irwin, B. Buchholz, A. W. Hains, R. P. H. Chang, T. J. Marks, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 2008, 105, 2783.

[7] :F. Yang, M. Shtein, S. R. Forrest, Nat. Mater. 2005, 4, 37.

[8] : N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, Solid State Physics, Holt, Rinehart and

Winston, New York, USA 1976, pp. 1–28.

[9] : M. C. Scharber, D. Wuhlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf,

A. J. Heeger, C. L. Brabec, Adv. Mater. 2006, 18, 789.

[10] : L. J. A. Koster, V. D.Mihailetchi, P. W. M. Blom, Appl. Phys. Lett. 2006, 88, 3.

[11]: W. Shockley, Bell Syst. Tech. J. 1949, 28, 7.

[12] : C. T. Sah, R. N. Noyce, W. Shockley, Proc. IRE 1957, 45, 1228.

[13]: W. Shockley, W. T. Read, Phys. Rev. 1952, 87, 835.

[14]: R. N. Hall, Phys. Rev. 1951, 83, 228.

[15]: R. A. Marsh, C. R. McNeill, A. Abrusci, A. R. Campbell, R. H. Friend, Nano Lett. 2008, 8, 1393.

[16] : I. Riedel, V. Dyakonov, Phys. Status Solidi A 2004, 201, 1332.

[17] W. L. Ma, C. Y. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger, Adv. Funct. Mater. 2005,15, 10.

[18] : B. A. Gregg, S. Chen, R. A. Cormier, Chem. Mater. 2004, 16, 4586.

[19] : . G. Namkoong, P. Boland, K .Lee, J. Dean, Designe of organic tandem solar cells using PCPDTBT:PC₆₁ BM and P3HT:PC₇₁ BM, J. Appl. Phys. 107 (2010) 124515-1-6.

[20] : C.L. Braun, Electric field assisted dissociation of charge transfer states as a mechanism of photocarrier production, J. Chem. Phys. 80 (1984) 4157-4161.

[21]: L.J.A. Koster, E.C.P. Smits, V.D. Mihailetchi, P.W.M. Blom, Device model for the operation of polymer / fullerene bulk heterojunction solar cells, Phys. Rev. B72 (2005) 085205-1-9.

[22]: J.Y. Kim, Lee, N.E. Coates, D. Moses, T.Q. Nguyen, M. Dante, A.J. Heeger, Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing, Science 317 (2007) 222-225.
[23] Jonathan D. Servaites, Sina Yeganeh, Tobin J. Marks, Mark A. Ratner, Adv. Funct. Mater. 2010, 20, 97–104

Conclusion générale

Ce travail 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.

La recherche dans ce domaine vise plusieurs axes : diodes, transistors, écrans couleurs flexibles enroulables sur une feuille de plastique, biocapteurs, capteurs de gaz, puces plastiques et les cellules photovoltaïques organiques.

Nous avons montré que le dispositif étudié peut être décrit par le modèle équivalent à une diode démontrant l'effet de la résistance série sur l'exécution photovoltaïque. Une méthodologie développée pour extraire des paramètres électriques, pour le modèle étudié, a tracé les grandes lignes et illustré des résultats de simulation encourageants.

Les résultats obtenus montrent clairement, que le modèle à une seule diode fournisse une description très précise des caractéristiques J-V du dispositif .

En perspective de ce travail il est nécessaire de poursuivre avec soin cette étude en tenant compte des mécanismes de transport de charges dans ces cellules organiques ; car certains chercheurs ont critiqué l'utilisation du formalisme classique des semi-conducteurs inorganiques pour décrire les matériaux organiques.

Aussi bien, nous souhaitons approfondir notre étude à ce type des cellules solaires photovoltaïques organiques qui sont les panneaux solaires de demain.

En outre, notre étude pourra être exploitée par d'autre logiciels comme le PC1D et SCAPS.

ملخص

إن هذا العمل يخص دراسة و نموذجة الخلايا الكهرو ضوئية من الجيل الرابع،أو الخلايا الشمسية العضوية ،والتي تشارك في تطوير الطاقات المتجددة،و القادرة 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 الالكتروني و كذلك مختلف فروع الخلايا الضوئية العضوية ،كما قمنا في الاخير بانجاز مقارنة بين الخلايا الضوئية العضوية و الغير عضوية. أما خطوتنا الثانية فتخص دراسة خلايا كهر وضوئية ذات طبقة فعالة (الكسيلتيوفين)و أحد مشتقات الكربون 61 على احد الأقطاب المصنوعة من (أكسيد تيتان الاندية فتخص دراسة خلايا كهر وضوئية ذات طبقة فعالة بدون طبقة إضافية من المعدن العضوي و 61 على احد الأقطاب المصنوعة من (أكسيد تيتان الانديوم) الشفاف ومن ناقل خلفي من الألمنيوم مع أو البكسيلتيوفين)و أحد مشتقات الكربون 61 على احد الأقطاب المصنوعة من (أكسيد تيتان الانديوم) الشفاف ومن ناقل خلفي من الألمنيوم مع أو بدون طبقة إضافية من المعدن العضوي والمصنوعة من طرف ايرنوتس و زملائه ببلجيكا،كما قمنا باستخراج مختلف العوامل الفوتو ضوئية من المنحنى لتيار-توتر كهربائي المعطاة تجريبيا. و في الأخير أعطينا نموذجين للتقليد و شرحنا الحسابات الرقمية التي من النتائية والنه إلى التقلية العصولي من طرف الإنوتس و زملائه ببلجيكا،كما قمنا باستخراج مختلف العوامل الفوتو ضوئية من المنحنى لتيار-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 ذات الطبقة الإضافية .

- المقاومة التسلسلية و المقاومة شانت عاملان فعالان جدا للاطلاع على أحسن التقديرات للخلايا الشمسية العضوية و الغير عضوية.

الكلمات المفاتيح: الخلايا الشمسية العضوية، الميزة كثافة التيار خوتر كهربائي، المقاومة التسلسلية و المقاومة شانت.

<u>Résumé</u>

Ce travail a pour objet l'étude et la modélisation des cellules photovoltaïques organiques ou les cellules solaires de la quatrième génération, 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 nous avons fait une comparaison entre les cellules solaires organiques et inorganiques. Dans un deuxième temps nous avons étudié des cellules solaires organiques à base d'un matériau actif de poly (3-hexylthiophène) (P3HT) et (6,6)-phényl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM) insérées entre une électrode d'ITO (Indium Tin Oxide) transparente et un contact arrière en Aluminium avec ou sans couche supplémentaire en PEDOT/PSS réalisées par Marcks et al. , d'où nous avons extrait les différents paramètres photovoltaïques à partir des caractéristiques courant-tension (J-V). Nos résultats de simulation montrent bien que:

- Le modèle à une seule diode fournit une description très précise des caractéristiques J-V des dispositifs.
- Les résistances série et shunt influencent fortement sur le comportement des cellules organiques et conventionnelles.

Mots clés : cellules solaires organiques, caractéristique J-V, résistance série, résistance shunt

<u>Abstract</u>

This work aims to the study and the modeling of the organic photovoltaic cells or the fourth generation of 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 as of its materials, the mechanisms of transport as well as the different structures which exist. At the end of this part one made a comparison between the organic and inorganic solar cells. In a second step one made the study of the organic solar cells containing active material of poly (3-hexylthiophène) (P3HT) and (6,6) - phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM) 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 carried out by Aernouts and his group , from where one extracted the various photovoltaic parameters starting from the J-v characteristics given. Finally one posed the two models of simulation with the details of numerical calculation and one led to the results of following simulations:

- The model with only one diode provided a very precise description of the J-V characteristics of the devices with additional layers.

- Series and shunts resistance have a strong effect on the behaviour of conventional and organic cells **Key words**: organic solar cells, J-V characteristics, series resistance, shunt resistance