

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAÏD – TLEMCCEN**



**THESE**

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

**DOCTORAT EN SCIENCES**

Spécialité : Energies Renouvelables.

**Par :**

**Mme TCHOUAR (née Malti) Ilhem**

Sur le thème

---

**Etude, Modélisation, Simulation de cellule solaire  
organique.**

---

Soutenue publiquement, le

à Tlemcen devant le jury composé de :

<b>Mr BENYOUCEF Boumediène</b>	<i>Professeur</i>	<b>Université de Tlemcen</b>	<b>Président</b>
<b>Mr CHABANE SARI Nasr Eddine</b>	<i>Professeur</i>	<b>Université de Tlemcen</b>	<b>Directeur de thèse</b>
<b>Mr KADOUN Abd-Ed-Daim</b>	<i>Professeur</i>	<b>Université de SBA</b>	<b>Examineur</b>
<b>Mr BOUDGHENE STAMBOULI Amine</b>	<i>Professeur</i>	<b>USTO Oran</b>	<b>Examineur</b>
<b>Mme GHELLAI Nassera</b>	<i>Professeur</i>	<b>Université de Tlemcen</b>	<b>Examineur</b>
<b>Mr BENMOUNA Réda</b>	<i>Professeur</i>	<b>Université de Tlemcen</b>	<b>Examineur</b>

*Unité de recherche des matériaux et Energies Renouvelables (URMER)  
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*



## **REMERCIEMENTS**

*Les travaux qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés au sein de l'Unité de Recherche des Matériaux et Energies Renouvelables de l'Université Abou Bekr Belkaïd Tlemcen (URMER), sous la direction du Professeur Nasr Eddine CHABANE SARI. Je tiens à lui exprimer particulièrement ma gratitude. Il a guidé mes travaux avec beaucoup de patience tout le long de la préparation de cette thèse.*

*Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde et respectueuse gratitude pour la clarté de son enseignement, les conseils judicieux et le soutien constant qu'il m'a prodigué au cours de l'élaboration de ce travail.*

*Je tiens aussi à exprimer ma profonde gratitude au Dr. CHIALI Anisse pour sa participation à l'élaboration de cette thèse et pour ses conseils précieux et ses discussions.*

*Je remercie vivement, Monsieur le Professeur B. BENYOUCEF Professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider du jury.*

*Je remercie vivement,*

*Monsieur BOUDGHENE STAMBOULI Amine, Professeur à L'université d'Oran, Monsieur BENMOUNA Réda, Professeur à l'université de Tlemcen, Madame GHELLAI Nassera, Professeur à l'université de Tlemcen ainsi que Monsieur KADOUN Abd-Ed-Daim Professeur à l'université de Sidi Bel Abbes qui me font l'honneur d'examiner ces travaux.*

## **DÉDICACES**

*Je dédie ce modeste travail en premiers à :*

*Mes très chers parents qui ont tous sacrifié pour moi.*

*Mes enfants : Abd El Krim, Mehdi ainsi que Youness.*

*Mon mari.*

*Toute la famille*

# Sommaire

Remerciements.....	I
Dédicaces .....	II
Sommaire .....	III
Liste de symboles et abréviations. ....	VII
Introduction générale .....	1
<b>CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES</b>	
1. Introduction .....	6
2. Conditions standards d'illumination des cellules photovoltaïques : .....	6
3. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque : .....	8
4. Mécanismes généraux dans les cellules photovoltaïques organiques : .....	9
4.1 Structure de bande des matériaux organiques utilisés : .....	9
4.2 Dopage et déplacement de charge : .....	10
4.2.1 Le dopage : .....	10
4.2.2 Le déplacement de charge : .....	11
4.3 Les polarons: .....	12
4.4 Les excitons dans les semi-conducteurs organiques : .....	14
4.5 Mécanismes conduisant à la production de courant dans une cellule solaire organique : .....	18
4.5.1 Absorption d'un photon : .....	18
4.5.2 Diffusion de l'exciton : .....	19
4.5.3 Dissociation de l'exciton : .....	19
4.5.4 Transport des porteurs de charges : .....	20
4.5.5 Collecte des porteurs de charges : .....	21
5. Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque : .....	21
6. Caractéristiques des cellules photovoltaïques : .....	23
6.1 Mesures du courant en fonction de la tension, caractéristiques I(V) : .....	23
6.2 Paramètres photovoltaïques : .....	23
6.2.1 Tension de circuit – ouvert : .....	23
6.2.2 Courant de court-circuit ( $I_{cc}$ ) : .....	25
6.2.3 Facteur de remplissage ou facteur de forme (FF): .....	25
6.2.4 Rendement ( $\eta$ ) : .....	26

7.	Structures de cellules photovoltaïques organiques :	26
7.1	Jonction de type Schottky :	26
7.2	Structure hétérojonction :	27
7.3	Structure hétérojonction de volume :	28
8.	Conclusion	29
	Références Bibliographiques	30
<b>CHAPITRE II : PROPRIETES PHYSIQUE DES MATERIAUX ORGANIQUES.</b>		
1.	Introduction :	33
2.	Les nouveaux matériaux organiques:	33
2.1	Pigments:	34
2.2	Colorants:	34
2.3	Polymères:	35
2.4	Cristaux liquides:	36
3.	Etude du fullerène:	37
3.1	Production du fullerène:	37
3.2	Structure des fullerènes:	37
3.3	Propriétés physicochimiques du C60:	38
3.4	Les caractéristiques optiques:	38
3.4.1	Spectroscopie UV-Vis:	38
3.4.2	Les états électroniques de C60:	39
3.4.3	Propriétés électroniques:	40
4.	Etude du phtalocyanine de cuivre:	41
4.1	Production des phtalocyanines:	41
4.2	Synthèse :	41
4.3	Structure et morphologie :	43
5.	Etude du poly(3-hexylthiophène) (P3HT):	44
5.1	La régiorégularité :	45
5.2	Propriétés optiques :	46
5.3	Solubilité :	47
5.4	Propriétés électrochimiques :	47
5.5	Synthèse des polythiophènes:	48
5.5.1	Le rôle de la synthèse de polymères conjugués (PC):	48
5.5.2	Synthèse chimique:	48

5.5.3 Synthèse électrochimique :.....	50
6. Morphologie et stabilité de la couche active d'une cellule photovoltaïque organique à base de P3HT : PCBM : .....	51
6.1 Effet de concentration : .....	52
6.2 Rapport massique donneur : accepteur : .....	53
6.3 Recuit thermique:.....	54
7. Conclusion :.....	56
Références Bibliographiques.....	57
<b>CHAPITRE III : REALISATION ET CARACTERISATION DES CELLULES SOLAIRES ORGANIQUES : METHODES EXPERIMENTALES</b>	
1. Introduction : .....	60
2. Choix des matériaux pour les dispositifs :.....	60
3. Réalisation des cellules photovoltaïques : .....	62
3.1 L'anode : .....	62
3.2 Gravure de l'ITO : .....	63
3.3 Dépôt de la couche PEDOT-PSS : .....	64
3.4 Dépôt des couches organiques actives : .....	65
3.5 Mesures d'épaisseurs : .....	66
3.6 Choix du masque de métallisation des cellules et dépôt de la cathode :.....	67
3.7 Post traitement des cellules : .....	67
3.7 Diagrammes énergétiques des cellules interpénétrés réalisées :.....	68
4. Caractérisation des cellules solaires : Caractéristiques I(V) : .....	69
5. Définition du logiciel de simulation AMPS-1D :.....	70
6. Un aperçu sur les travaux de L'AMPS-1D:.....	71
7. Equation de Poisson : .....	72
7.1 Les états de populations délocalisées n et p :.....	72
7.2 Les états de populations localisés ND+, NA-, nt et np :.....	73
7.2.1 Les états ND+, NA :.....	74
7.2.2 Défauts structurels et impuretés des niveaux nt et pt :.....	74
8. Equations de continuités :.....	75
8.1 Densité de courant des électrons et des trous : .....	75
8.2 Les mécanismes de recombinaison:.....	76
8.2.1 Recombinaison directe (bande à bande) : .....	76
8.2.2 Recombinaison indirect (Shockley-Read-Hall) : .....	77

8.2.3	Taux de génération optique : .....	77
9.	Conditions aux limites : .....	78
9.1	Solutions techniques : .....	78
9.2	Discrétisation du domaine de définition : .....	79
9.2.1	Discrétisation des équations différentielles : .....	79
9.2.2	La méthode de Newton-Raphson : .....	80
9.3	Construction de la solution complète : .....	81
10.	Conclusion : .....	81
	Références Bibliographiques.....	82
<b>CHAPITRE IV : ETUDE ET OPTIMISATION DES PROPRIETES ELECTRIQUES DES CELLULES DE TYPE P3HT/PCBM DANS LES STRUCTURES INTERPENETREES ET BI-COUCHES</b>		
1.	Introduction : .....	85
2.	Structure de la cellule solaire organique : .....	85
3.	Modèle numérique et simulation des cellules solaires : .....	87
3.1	Les paramètres utilisés dans la simulation : .....	87
3.2	Résultats et discussions : .....	89
3.2.1	Variation de la tension en circuit ouvert : .....	89
3.2.2	Effet de la température sur les performances de la cellule:.....	92
3.3	Effet de la température sur la recombinaison totale: .....	94
3.4	Effet de la température sur les niveaux de position : .....	96
3.5	Effet de la température sur le champ électrique : .....	98
3.6	Effet de l'épaisseur de la couche active sur le rendement de la cellule:.....	99
3.7	Effet de l'épaisseur sur la recombinaison totale : .....	101
3.8	Effet de l'épaisseur sur les niveaux de position : .....	103
3.9	Comparaison entre cellule tandem et cellule en réseau interpénétré : .....	104
4.	Conclusion : .....	106
	Références Bibliographiques.....	108
	CONCLUSION GENERALE .....	104

### Liste de symboles et abréviations.

AM0	masse d'air nulle. ( $\mathbf{W.m^{-2}.mm^{-1}}$ )
AM1	masse d'air arrivant à la surface terrestre. ( $\mathbf{W.m^{-2}.mm^{-1}}$ )
AM1.5 ( $\mathbf{W.m^{-2}.mm^{-1}}$ )	masse d'air pour la lumière arrivant à 48.2° sur la surface de la terre.
PV	photovoltaïque.
BV	bande de valence.
BC	bande de conduction.
$E_F$	niveau de Fermi.
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital.
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital.
N(E)	densité d'état gaussiennes. ( $\mathbf{cm^{-3}}$ )
RPE	Résonance Paramagnétique Electrique.
CT	Transfert de Charge.
e	charge élémentaire de l'électron. ( $\mathbf{ev}$ )
$\epsilon_0$	permittivité diélectrique du vide. ( $\mathbf{ev}$ )
$\epsilon_r$	permittivité diélectrique du matériau. ( $\mathbf{ev}$ )
K	constante de Boltzmann. ( $\mathbf{W.m^{-2}.K^{-4}}$ )
T	température. ( $\mathbf{K}$ )
$r_c$	la distance pour laquelle l'énergie d'interaction coulombienne entre les deux charges est égale à l'énergie thermique. ( $\mathbf{ev}$ )
KT	énergie thermique. ( $\mathbf{mev}$ )
$\sigma$	section efficace de capture. ( $\mathbf{nm^2}$ )
$L_d$	longueur de diffusion de l'exciton. ( $\mathbf{nm}$ )
$\mu$	mobilité. ( $\mathbf{cm^2/V.s}$ )
T	temps de recombinaison. ( $\mathbf{s}$ )
E	champ électrique. ( $\mathbf{ev}$ )
$R_c$	résistance de charge. ( $\mathbf{m\Omega}$ )

$R_s$	résistance série. ( <b>mΩ</b> )
$R_p$	résistance parallèle. ( <b>mΩ</b> )
$n$	facteur d'idéalité de la diode.
$I(V)$	caractéristique courant-tension. ( <b>mA/cm<sup>2</sup></b> )
$V_{co}$	tension de circuit ouvert. ( <b>eV</b> )
$I_{cc}$	courant de court-circuit. ( <b>mA</b> )
$V_m$	tension correspondant au maximum de la cellule délivrée par la cellule. ( <b>eV</b> )
$I_m$	courant correspondant au maximum de la cellule délivrée par la cellule. ( <b>mA</b> )
$I_{ph}$	photo-courant. ( <b>mA</b> )
FF	facteur de forme.
$P_{max}$	puissance maximum délivré par la cellule. ( <b>W</b> )
$\eta$	rendement de conversion en puissance. (%)
$P_{inc}$	puissance incidente. ( <b>W</b> )
ITO	Indium Tin Oxyde.
MEH-PPV	poly [2-méthoxy-5-(2-éthyl-hexyloxy)-1,4-phénylène-vinylène]
MDMO-PPV	poly[2-méthoxy-5-(3,7diméthylloctyloxy)-1,4-phénylène-vinylène].
P3HT	poly-3-hexylthiophène.
PCBM	phényl-C <sub>61</sub> -butyric acid méthyl ester.
C60	fullerène.
PPV	poly (para-phénylènevinylène).
PEDOT : PSS	poly (éthylènedioxythiophène) : poly (styrene sulfonate, baytron PH®).
AMPS-1D	analyse des structures photoniques et microélectroniques à une seule dimension

# ***INTRODUCTION***

---

Le contexte énergétique mondial actuel est marqué par l'épuisement des énergies fossiles classiques, en particulier le pétrole, et la croissance exponentielle des besoins en énergie. Face à cette conjoncture difficile et aux problèmes environnementaux liés au réchauffement climatique, une transition énergétique, qui passe par le recours aux énergies renouvelables, devient inéluctable. Parmi ces énergies dites « propres », citons l'énergie photovoltaïque.

Le principe de la conversion directe de l'énergie solaire en énergie électrique est issu de la découverte par Becquerel en 1839 de l'effet photovoltaïque. De façon générale, les processus photo-électroniques sont reliés aux mécanismes d'absorption ou d'émission de lumière par un matériau.

La première cellule photovoltaïque (Silicium) a été réalisée en 1954 dans les laboratoires Bell aux Etats-Unis et qui présentait un rendement de conversion de 6%. Dès lors, de nombreux et rapide progrès ont été réalisés, motivés notamment par la conquête spatiale. Depuis les années 1990, l'énergie photovoltaïque suscite un intérêt grandissant, le but étant à la fois d'essayer de concurrencer les énergies traditionnelles, pour une utilisation domestique ou industrielle généralisée mais également pour alimenter en électricité les sites isolés (phares, balises, ...). Ces progrès se font à travers plusieurs filières technologiques : les cellules silicium, qui représentait, en 2005, 99% du marché, les cellules couches minces, les cellules III-V, les cellules nanocristallines à colorant (ou gratzel) et enfin les cellules organiques, sur lesquelles porte ce travail de recherche.

Cette nouvelle génération de cellules photovoltaïques, se penche sur la découverte, des polymères semi - conducteur, en 1977 par A. Mc Diarmid, H. Shirakawa et A. Heeger, qui leur a valu, le prix Nobel de chimie, en 2000. Ces composés présentent une alternance régulière de simples et doubles liaisons permettant une délocalisation des électrons  $\pi$  le long du squelette, et sont aussi appelés polymères conjugués. Les cellules organiques présentent plusieurs avantages très intéressants, liés à la nature de ces matériaux, tels que la possibilité de fabriquer des modules flexibles et/ ou de grande surface, leur bas cout, mais également leur mise en forme aisée, qui peut se faire par des techniques d'impression à grande échelle.

Les premières cellules solaires organiques présentaient des rendements de conversion en énergie  $\eta$  très faibles, de l'ordre de  $10^{-5}\%$ . Dès 1978, Meritt [1] prévoyait que les valeurs de  $\eta$  pourraient dépasser les 1%, mais ce n'est qu'en 1986 que ce rendement a été atteint par les travaux de Tang [2] ( $\eta=0.95\%$ ). Pendant des années, cette valeur a été reproduite avec différents matériaux [3], mais elle n'a jamais été améliorée. Ce n'est qu'au début du 21<sup>ème</sup> siècle que le rendement a recommencé de croître, en atteignant 2.5% avec les travaux publiés par Shaheen [4], 3.6% avec ceux de Peumans [5] sous éclairement AM1.5, avec une puissance lumineuse de  $100\text{mW.cm}^{-2}$ , et enfin 4.2% avec une double hétérostructure de  $\text{C}_{60}$  et de phtalocyanine de cuivre [6]. Actuellement,

le record est atteint par les chercheurs de Konarka, une émanation de Siemens [7] en Allemagne, avec un rendement qui dépasse les 5%. Cette valeur reste encore faible comparée à celles qui ont été obtenues en laboratoires avec des cellules en silicium monocristallin (24,7%) [8], multicristallin (19,8%) et amorphe (12,7%).

Les cellules photovoltaïques organiques les plus prometteuses sont conçues sur l'association des fullerènes et des polymères donneurs d'électrons dans des réseaux interpénétrés. Dans ces structures de réseaux interpénétrés, l'interface entre le semi-conducteur de type p et le semi-conducteur de type n est distribuée dans tous le volume de la couche active, ce qui permet d'obtenir une bonne efficacité de séparation des charges à partir d'excitons photo-générés, très peu mobiles dans les matériaux organiques. La dissociation des excitons est améliorée lorsque les sites de photo-génération sont distribués en volume. Une telle configuration n'est obtenue que si nous organisons les matériaux de type donneur/accepteur dans des réseaux interpénétrés qui augmentent la surface de la jonction.

En plus, du fait que les matériaux donneurs et accepteurs doivent posséder des mobilités de trous et d'électrons les plus grandes possibles, l'organisation des matériaux en réseaux interpénétrés facilite la conduction des charges vers les électrodes.

Le défi consiste donc à organiser les matériaux donneurs et accepteurs en réseaux interpénétrés afin d'optimiser la surface de dissociation des excitons et de favoriser la conduction des charges.

Les cellules photovoltaïques dont la couche active est formée de l'association d'un polymère conjugué donneur d'électrons, le poly-(3-hexylthiophène) (P3HT) et d'un dérivé du Buckminsterfullerène (PCBM) accepteur d'électrons ont des rendements de conversion qui atteignent près de 5% [9,10]. Le P3HT s'organise en une matrice de structures nanocristallines qui assurent de bonnes propriétés de conduction des trous. Le second matériau, le PCBM, qui est un dérivé du  $C_{60}$ , est intégré à la matrice et assure une bonne conduction des électrons.

Le plan de ce travail est partagé en quatre chapitres :

Le premier chapitre de ce mémoire est une introduction générale au principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique ainsi que les mécanismes conduisant à la production de courant. Nous montrons le schéma électrique équivalent ainsi que les paramètres photovoltaïques nécessaires pour évaluer la performance d'une cellule solaire organique. Dans un deuxième temps nous décrirons les structures des cellules photovoltaïques organiques.

Le deuxième chapitre est consacré à une étude théorique sur les nouveaux matériaux organiques : leur production, structure, propriétés chimiques, électrochimiques et optique ainsi que leur morphologie.

Après avoir entamé ces deux chapitres, le troisième introduit les méthodes expérimentales pour la réalisation et la caractérisation des cellules solaires organiques. La première partie de ce chapitre présente les matériaux organiques utilisés dans ce travail et leurs principales propriétés qui déterminent les caractéristiques des cellules solaires, la seconde partie décrit le dispositif expérimental et la méthode d'élaboration des cellules photovoltaïques organiques, et en dernier nous présentons le logiciel AMPS-1D utilisé pour la simulation de notre cellule solaire organique.

Enfin, le quatrième et dernier chapitre est consacré aux résultats et discussion. Nous avons introduit l'effet de quelques paramètres comme la température et l'épaisseur pour calculer le rendement les autres performances de la cellule P3HT : PCBM comme  $I_{cc}$ ,  $V_{co}$ , le facteur de forme, etc et comparer avec d'autres travaux, et pour finir on a fait une comparaison entre deux cellules P3HT : PCBM l'une interpénétré et l'autre tandem.

### ***Références Bibliographiques***

---

- [1] V.Y. Merritt, *Organic photovoltaic materials: Squarylium and Cyanine-TCNQ Dyes*. IBM J.Res. Develop. 22, (1978), 353-371.
- [2] C.W. Tang, *Two-layer organic photovoltaic cell*, Appl. Phys. Lett. 48(2), (1986), 183-185.
- [3] D. Wöhrle, D. Meissner, *Organic solar cells*, Adv. Mater. 3(3), (1991), 129-138.
- [4] S.E. Shaheen, C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherzet, J.C. Hummelen, *2.5% efficient organic plastic solar cells*. Appl. Phys. Lett., 78, 6, (2001), 841-843.
- [5] P. Peumans, S.R. Forrest, *Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C60 photovoltaic cells*, Appl. Phys. Lett. 79(1), (2001), 126-128.
- [6] M.A. Xue, S. Uchida, B.P. Rand, et S.R. Forrest, *4.2% efficient organic photovoltaic cells with low series resistances*. Appl. Phys. Lett. 84(16), (2004), 3013- 3015.
- [7] <http://www.solarbuzz.com/News/NewsEUTE11.htm>.
- [8] P. Campbell, M.A. Green, *High performance light trapping textures for monocrystalline silicon solar cells*, Solar Energy Materials & Solar Cells, 65, 1-4, (2001), 369-375.
- [9] M. Reyes-Reyes, K. Kim, D.L. Carroll, *High-efficiency photovoltaic devices based on annealed poly(3-hexylthiophene) and 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1- phenyl-(6,6)C61 blends*, Appl. Phys. Lett. 87, (2005), 083506.
- [10] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends*, Nature Materials, 4, (2005), 864.

# ***CHAPITRE I***

---

## ***GENERALITES SUR LES CELLULES***

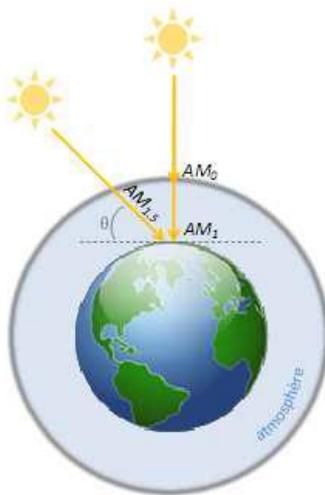
## ***PHOTOVOLTAIQUES***

## 1. Introduction :

La cellule photovoltaïque convertit une partie de l'énergie solaire en énergie électrique. Elle est donc un transducteur qui, dans la majorité des cas, utilise le rayonnement solaire. Il semble par conséquent intéressant d'aborder dans ce chapitre les normes utilisées par l'industrie photovoltaïque qui seront suivies par la présentation du fonctionnement des dispositifs. Nous détaillerons ensuite les mécanismes conduisant à la génération d'un courant par une cellule photovoltaïque organique. Le circuit équivalent couramment utilisé pour modéliser ce type de cellule sera présenté ainsi que les paramètres utilisés pour caractériser une cellule solaire. Il existe différentes structures de ces composants organiques. Les structures les plus remarquables seront présentées.

## 2. Conditions standards d'illumination des cellules photovoltaïques :

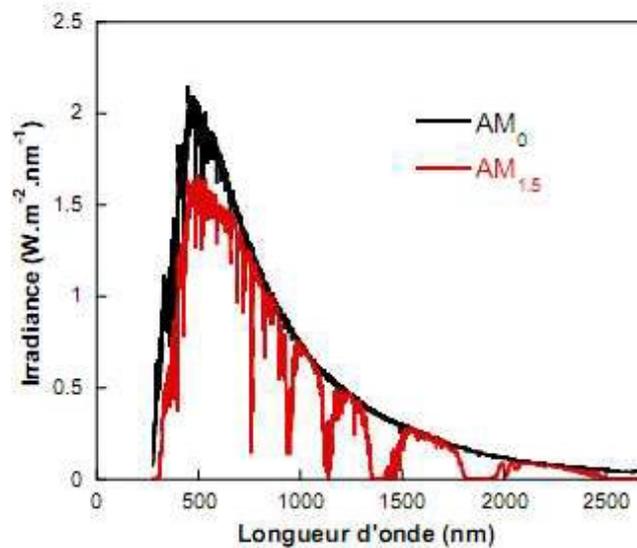
L'intensité lumineuse issue du soleil normalement incidente sur la surface de la terre est appelée la constante solaire. Cette constante est approximativement d'une valeur de  $1,4 \text{ KW/m}^2$  au-dessus de la couche atmosphérique et est réduite sur terre à  $1 \text{ KW/m}^2$  par réflexion et absorption des particules présentes dans la couche atmosphérique. Cette perte est appelée la « masse d'air » (AM). La désignation AM0 correspond à une masse d'air nulle pour la lumière arrivant au-dessus de notre atmosphère à incidence normale. Le titre AM1 correspond lui à une même lumière arrivant à la surface terrestre. L'appellation AM1,5 désigne la masse d'air rencontrée pour la lumière arrivant à  $48.2^\circ$  sur la surface de la terre, soit une lumière plus faible du fait que l'épaisseur de la couche atmosphérique traversée est plus grande (figure 1).



**Figure 1.** Schéma représentant les conditions AM<sub>0</sub>, AM<sub>1</sub> et AM<sub>1,5</sub>.

De manière générale, l'indice  $m$  associée à la masse d'air ( $AM_m$ ) est calculée comme suit :  $m \approx \frac{1}{\sin(A)}$ ,  $A$  étant l'angle entre l'incidence des rayons lumineux et l'horizontale à la terre.

Pour une uniformisation solaire et des résultats mondiaux, l'industrie PV couplée à l'American Society for Testing and Materials (ASTM), la recherche gouvernementale et les différents laboratoires, ont développé et défini 2 uniques distributions d'irradiation du spectre solaire standard. Ces deux distributions définissent un spectre solaire total (global, hémisphérique, dans un angle solide de  $2\pi$  stéradians de la surface illuminée). Le spectre normal est la composante directe contribuant au spectre global total (hémisphérique). Ces spectres de définition  $AM_{1.5}$  sont référencés dans un document ASTM G-173-03 [1].



**Figure 2.** Le spectre d'émission solaire aux conditions  $AM_0$  et  $AM_{1.5}$ .

Le spectre ASTM G173 représente l'irradiation du spectre solaire terrestre sur une surface orientée sous une unique condition atmosphérique. Cette surface réceptrice est le plan incliné à  $37^\circ$  vers l'équateur, faisant face au soleil. La normale au plan pointe vers le soleil, à une élévation de  $48,81^\circ$  au-dessus de l'horizon. Les conditions atmosphériques représentent une moyenne de 48 états contigus des USA sur une période d'un an. Ces conditions spécifiques tiennent compte du standard atmosphérique U.S. 1976 [2] de la masse d'air absolue de 1,5 (angle du soleil au zénith de  $48,19^\circ$ ) des différentes colonnes gazeuses et de la réflectivité (surface spectrale albedo oflight soil [3]).

Les spectres standards sont modélisés en utilisant SMART 32 (version 2.9.2) Simple Model for Atmospheric transmission of Sunshine de Gueymard [3].

L' $AM_0$ , ou spectre extraterrestre, utilisé pour générer le spectre de référence terrestre à été développé par Gueymard [4]. En 2000, l'American Society for Testing and Materials

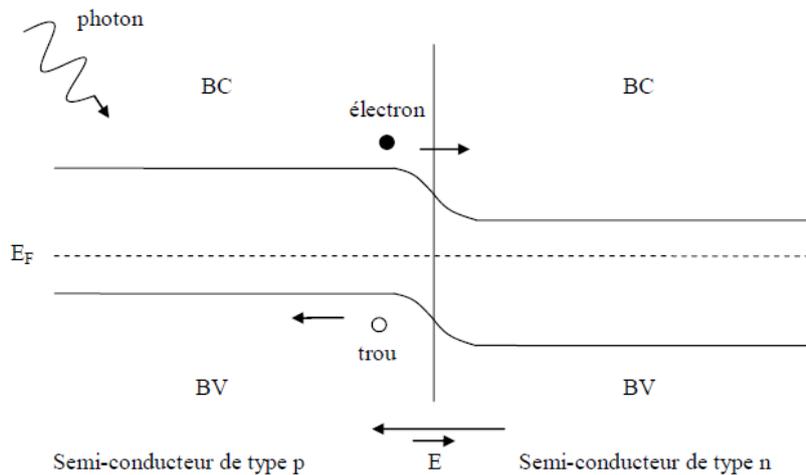
développa un spectre de référence AM0 (ASTM E-490) pour l'usage de la communauté de l'aérospatial. Ce spectre ASTM E-490 est basé sur les données recueillies par des satellites, des missions spatiales, des avions à haute altitude, des télescopes terrestres et des modélisations. L'intégrale du spectre est conforme à la valeur de la constante solaire acceptée par la communauté spatiale de  $1366,1 \text{ W/m}^2$ .

Cette brève revue de l'énergie solaire est achevée, nous nous intéressons à présent aux matériaux organiques composant les cellules solaires, le principe de fonctionnement des cellules solaires et les mécanismes généraux dans ces dernières.

### **3. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque :**

Une cellule photovoltaïque est assimilable à une diode photo sensible. Elle permet la conversion directe de l'énergie lumineuse en énergie électrique. La figure 3 représente schématiquement le principe de fonctionnement de ces cellules. Celui-ci comporte différents processus.

- ✚ Absorption de photons par les semi-conducteurs.
- ✚ Séparation des électrons et des trous dans les semi-conducteurs par agitation thermique.
- ✚ Circulation des électrons dans un sens et des trous dans l'autre par le champ électrique à l'interface.



**Figure 3.** Principe de fonctionnement d'une cellule solaire.

BV : bande de valence

BC : bande de conduction

$E_F$ : niveau de Fermi

Dans la partie suivante nous détaillons les mécanismes généraux dans les cellules photovoltaïques organiques.

4. Mécanismes généraux dans les cellules photovoltaïques organiques :

4.1 Structure de bande des matériaux organiques utilisés :

L'association des orbitales atomiques, donne naissance à un jeu d'orbitales moléculaires d'énergies distinctes. Dans le cas de la liaison  $\Pi$ , la bande des énergies les plus faibles  $\Pi$  est dite liante, et elle forme une bande de valence appelée dans les semi-conducteurs organiques HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) alors que la plus élevée  $\Pi^*$  est dite anti-liante, qui forme la bande de conduction surnommée dans les semi-conducteurs organiques LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). De la même manière que les semi-conducteurs conventionnels, la différence entre le dernier niveau de la bande de valence (HOMO) et le premier niveau de la bande de conduction (LUMO) est dite bande interdite.

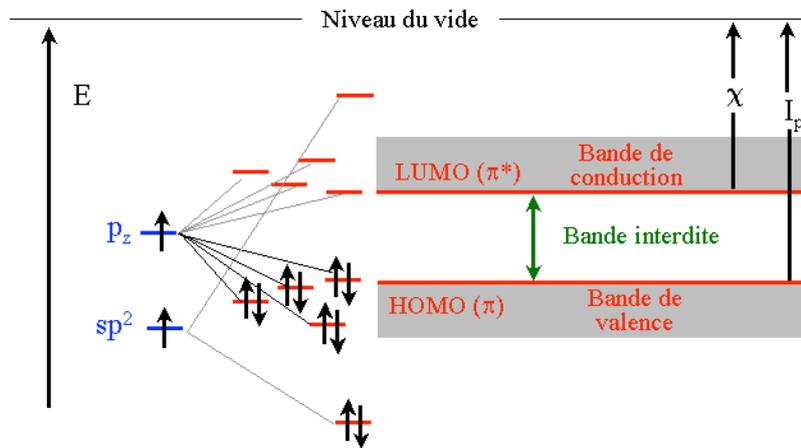


Figure 4. Niveau LUMO et HOMO équivalents aux bandes de conduction et de valence dans les matériaux inorganiques. [46]

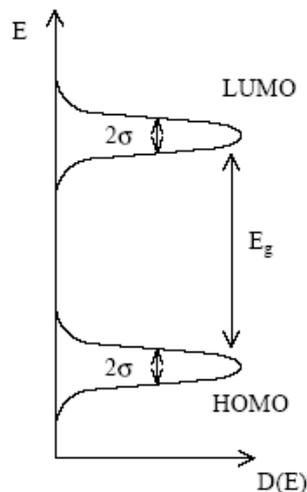


Figure 5. Densité d'état gaussiennes  $N(E)$  dans les matériaux organiques désordonnés. [46]

## 4.2 Dopage et déplacement de charge :

### 4.2.1 Le dopage :

Les charges qui transiteront au sein du matériau peuvent avoir plusieurs origines.

Le dopage des polymères conducteurs relève d'un processus différent de celui des semi-conducteurs inorganiques. En effet, les impuretés dopantes, appelées dopants ou contre ions, sont introduites à proximité des chaînes de polymères et non insérées dans le réseau cristallin comme pour les semi-conducteurs classiques. Les valeurs de dopage équivalent des polymères conducteurs peuvent être très élevées et atteindre jusqu'à une impureté dopante pour trois unités monomères. Le dopage peut ainsi permettre d'augmenter considérablement la conductivité pour atteindre des valeurs comparables à celles des métaux (figure 6). L'augmentation du taux de dopage aboutit à une transition métal isolant. Outre l'augmentation de la conductivité, le dopage peut avoir un rôle important dans la mise en solution polymère [5] et dans l'organisation structurale de celui-ci [6].

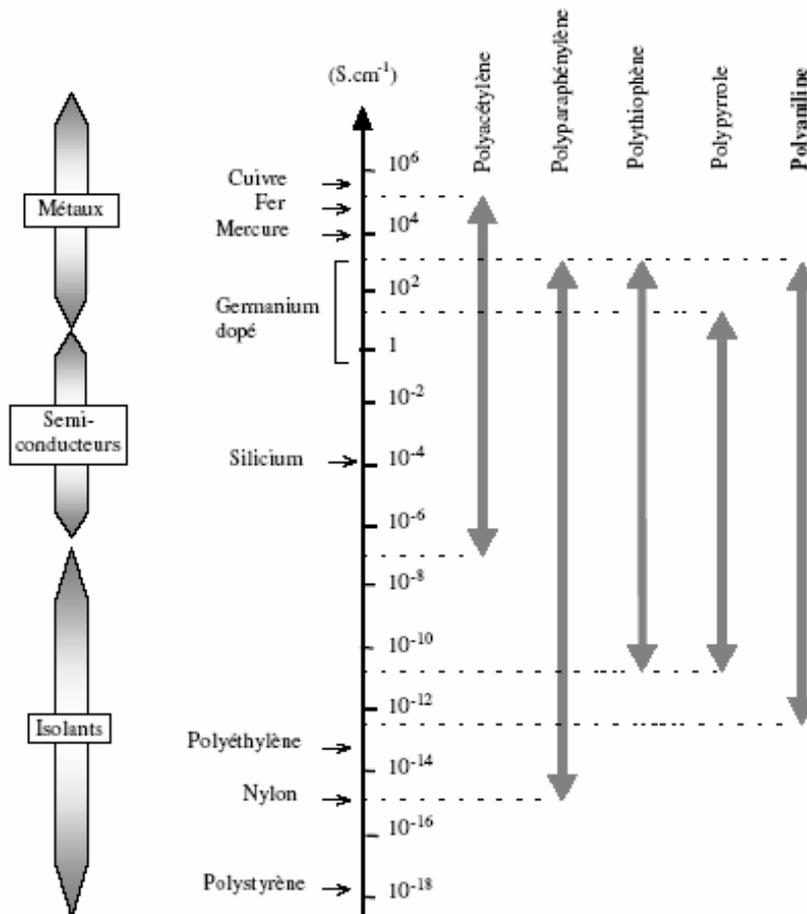


Figure 6. Variation de la conductivité des principales familles de polymères conducteurs.

Les impuretés dopantes n'étant pas liées directement à la chaîne, le processus de dopage des polymères conducteurs est réversible. Ceci peut conduire à un dédopage du matériau et avoir des effets sur la stabilité dans le temps de la conductivité.

Le dopage peut être de deux types. Soit de type N lorsque les impuretés dopantes sont donneuses d'électrons comme les métaux alcalins, les alcalino-terreux ou les composés organo-alcalins. Il s'agit de contre-ions du type  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ . Soit de type P, grâce à des halogènes ( $\text{I}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ) ou des sels de métaux de transition ( $\text{FeCl}_3$ ). Notons que les polymères dopés P sont généralement plus stables à l'air que ceux dont le dopage est de type N.

Il existe différentes méthodes de dopage : le dopage chimique, le dopage électrochimique ou encore le dopage par implantation ionique.

**a) Le dopage chimique :**

Il peut se faire en phase gazeuse. Les agents dopants et le polymère sont alors introduits dans une enceinte sous vide primaire. Ce type de dopage est difficilement contrôlable. Il peut aussi être réalisé en phase liquide, en mélangeant en solution le polymère conducteur et les agents dopants. Il peut aussi se faire par trempage d'un dépôt de polymère dans une solution de dopants, comme c'est le cas pour le poly (3-Octyl) thiophène [7].

**b) Le dopage électrochimique :**

Le polymère à doper est placé sur une électrode métallique et plongé dans une solution organique. L'application d'une tension entre cette électrode et l'électrode de référence (Li,Pt), entraîne par passage du courant, l'ionisation du polymère et par conséquent, son dopage. Ce type de dopage est plus homogène et plus facilement contrôlable, que le dopage chimique. De plus, il peut permettre le dépôt d'un film mince de polymère dopé ou non sur une électrode métallique [8].

**c) Le dopage par implantation ionique :**

Il s'agit de bombarder les films de polymères par des ions alcalins ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ...) et de générer ainsi, des défauts par rupture des liaisons chimiques. Cette technique, peu utilisée car coûteuse et destructive, a permis de doper le poly parphénylène [9, 10].

**4.2.2 Le déplacement de charge :**

Il faut souligner que la physique des semi-conducteurs n'est pas transportable aux semi-conducteurs organiques. Comme nous l'avons déjà précisé, le modèle des bandes est approximatif et permet d'appréhender de manière qualitative les phénomènes dans les matériaux organiques. Contrairement aux semi-conducteurs inorganiques

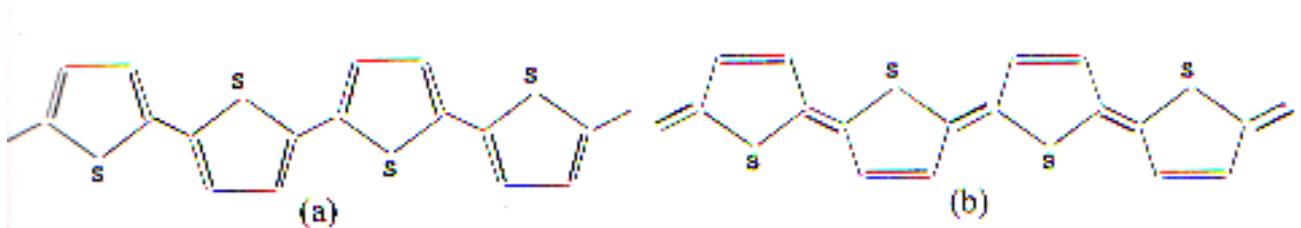
où les porteurs se déplacent librement dans une bande à travers des états délocalisés, les polarons dans les matériaux organiques, sont localisés sur la chaîne. Ainsi, le transport de ces charges se fait par sauts successifs entre états localisés. Ce processus de transport est complexe et constitue l'explication de la mobilité plus faible des matériaux organiques comparés aux semi-conducteurs classiques. En effet, on peut distinguer deux types de conduction [11, 12] :

- D'une part la conduction le long de la chaîne conjuguée. Il s'agit, d'une **conduction intra chaîne**. Si la conjugaison des électrons  $\Pi$  est suffisamment étendue, on pourrait penser que la mobilité des porteurs serait assez importante. Cependant, l'existence quasi symétrique de défauts structuraux entraîne une rupture de conjugaison. La mobilité s'en trouve considérablement réduite. La longueur de conjugaison le long d'une chaîne de polymère n'est donc jamais suffisante pour assurer à elle seule le transport des charges le long d'une chaîne dans un film de polymère.
- Par conséquent la conductivité électrique nécessite la contribution d'un transport entre les chaînes de polymère. C'est la **conduction inter chaîne**. Le transport inter chaîne est issu du chevauchement des orbitales pz de deux chaînes voisines, offrant la possibilité aux charges de passer d'une chaîne à une autre. Ce type de sauts (hopping) demande une énergie d'activation plus importante. La conduction inter chaîne n'est donc possible que si la structure du polymère permet un bon empilement. Or, les polymères ne sont jamais à l'état cristallin et les valeurs de mobilité atteintes pour les polymères sont encore loin de celles des semi-conducteurs inorganiques.

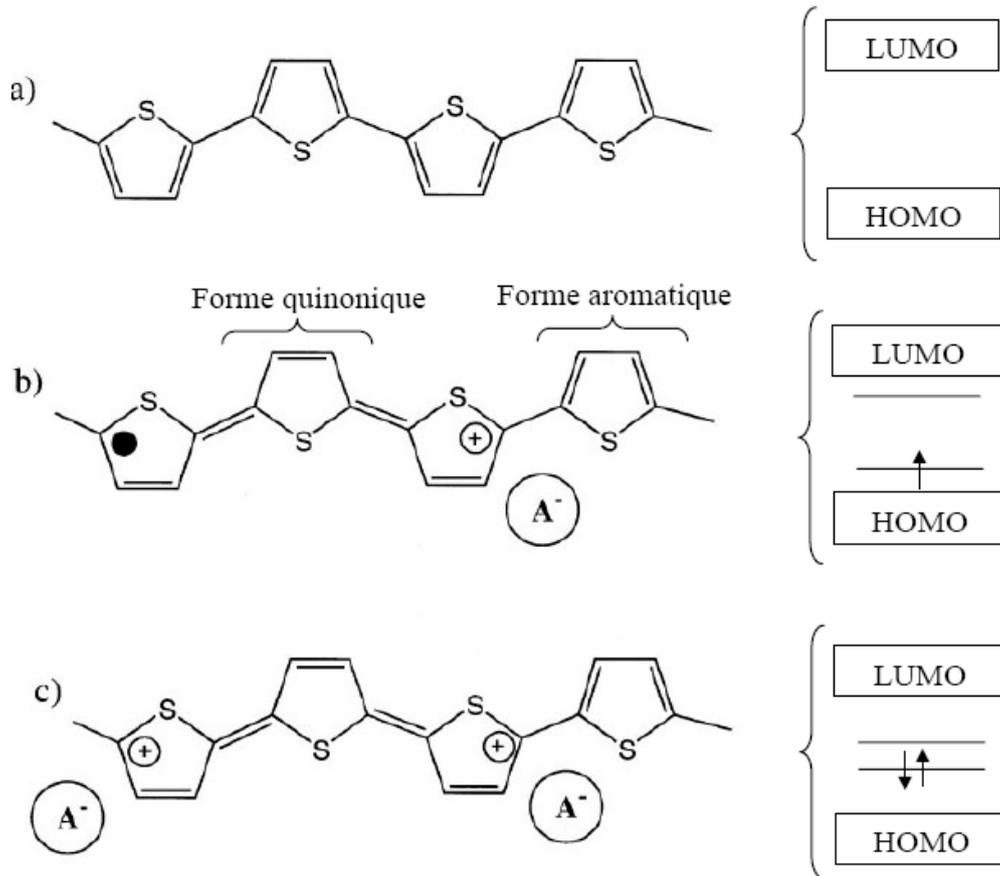
### **4.3 Les polarons:**

La différence fondamentale entre les matériaux organiques et les semi-conducteurs classiques (inorganiques) réside dans la grande faculté de déformation des molécules organiques, alors que les réseaux cristallins tridimensionnels sont bien décrits par des modèles de bandes rigides. Ainsi, contrairement aux semi-conducteurs inorganiques, l'introduction d'une charge dans un matériau organique ne se traduit pas nécessairement par l'apparition d'un trou dans la bande de valence ou d'un électron dans la bande de conduction mais entraîne une déformation locale de la molécule. La structure aromatique, très souvent rencontrée dans les matériaux organiques conducteurs permet d'illustrer ce phénomène. Elle possède deux structures de résonance, une forme quinonique instable et une forme aromatique plus stable (voir figure 7). La présence d'une charge dans cette structure déforme localement la chaîne (sur 3 ou 4 unités monomériques). La déformation la moins coûteuse

d'un point de vue énergétique est la permutation de liaisons simples et doubles. C'est le passage de la forme aromatique stable à la forme quinonique qui, bien plus énergétique, possède un potentiel d'ionisation plus et favorise ainsi la polarisation. L'interaction charge/déformation donne naissance à une quasi-particule : le polaron. Il est associé à deux niveaux d'énergie localisés dans la bande interdite (voir figure 8b). Si une seconde charge est introduite, soit un deuxième polaron peut naître sur un autre niveau d'énergie, soit la charge se place sur le défaut déjà existant, formant ainsi un bipolaron (figure 8c). En réalité, d'un point de vue énergétique, la formation de bipolarons est plus favorable [13] que celle de deux polarons mais les répulsions coulombiennes [14] peuvent favoriser la création de polarons à partir de la dissociation d'un bipolaron. Les deux phénomènes sont en compétition et il est difficile de prédire la configuration la plus stable. La formation de polarons ou de bipolarons a pu être mise en évidence à partir de mesure RPE (Résonance Paramagnétique Electrique) [15] et par des mesures optiques [16]. L'augmentation du nombre de bipolarons peut entraîner le recouvrement des niveaux d'énergie et créer des bandes polaroniques.



**Figure 7.** Forme aromatique (a) et quinonique (b) du polythiophène.



**Figure 8.** Chaîne de polythiophène neutre (forme aromatique) et structure de bande associée a), représentations schématiques d'un polaron b), et d'un bipolaron c).

#### 4.4 Les excitons dans les semi-conducteurs organiques :

La luminescence des matériaux organiques conjugués est due à la recombinaison radiative d'excitons singulets (fluorescence) ou d'excitons triplets (phosphorescence). Un exciton est une quasi-particule non chargée formée d'une paire électron-trou liés par interaction coulombienne. Quand un électron est excité, il passe à un niveau d'énergie plus élevé et laisse à sa place un trou qui est une particule fictive avec une charge positive, résultant de l'absence de l'électron dans cette bande. Ainsi, l'électron et le trou sont liés par une force de Coulomb. L'exciton, a une énergie légèrement inférieure à celle d'une paire électron-trou libre donnée par la somme des énergies des deux charges isolées. Cette différence est l'énergie d'interaction entre l'électron et le trou ; elle est appelée « énergie de liaison » et est de l'ordre de l'électron volt dans les matériaux organiques.

Du fait caractère aléatoire des déformations possibles des molécules, et donc de la dispersion des énergies des excitons, les spectres d'émission des matrices organiques sont généralement larges (largeur à mi-hauteur de l'ordre de 0,5 eV). Il existe deux types de modèles

d'approximation concernant les excitons. La première, due à Frenkel, correspond aux cas où l'électron et le trou sont fortement liés, avec des énergies de liaison supérieures ou égales à 1eV. Dans ce cas, ils tendent à être confinés dans le secteur autour d'un atome. Cette localisation de l'exciton implique que nous pouvons le considérer comme l'état excité d'un atome, qui peut se déplacer d'un atome à un autre à cause du recouvrement entre sites voisins. L'exciton de Frenkel est caractérisé par une distance électron-trou inférieure ou égale à la taille de la molécule.

Dans la seconde approximation due à Mott et Wannier, la paire électron-trou est liée par une faible énergie de liaison de l'ordre de 0,1eV. Alors la distance moyenne entre la paire électron-trou est grande comparée à la taille de la molécule, ce qui lui permet de couvrir un domaine de plusieurs molécules (figure 9)

On considère que les excitons qui se créent dans les molécules organiques conjuguées à la base des diodes électroluminescentes organiques sont des excitons de Frenkel [17]. Leur désexcitation est à l'origine de la luminescence.

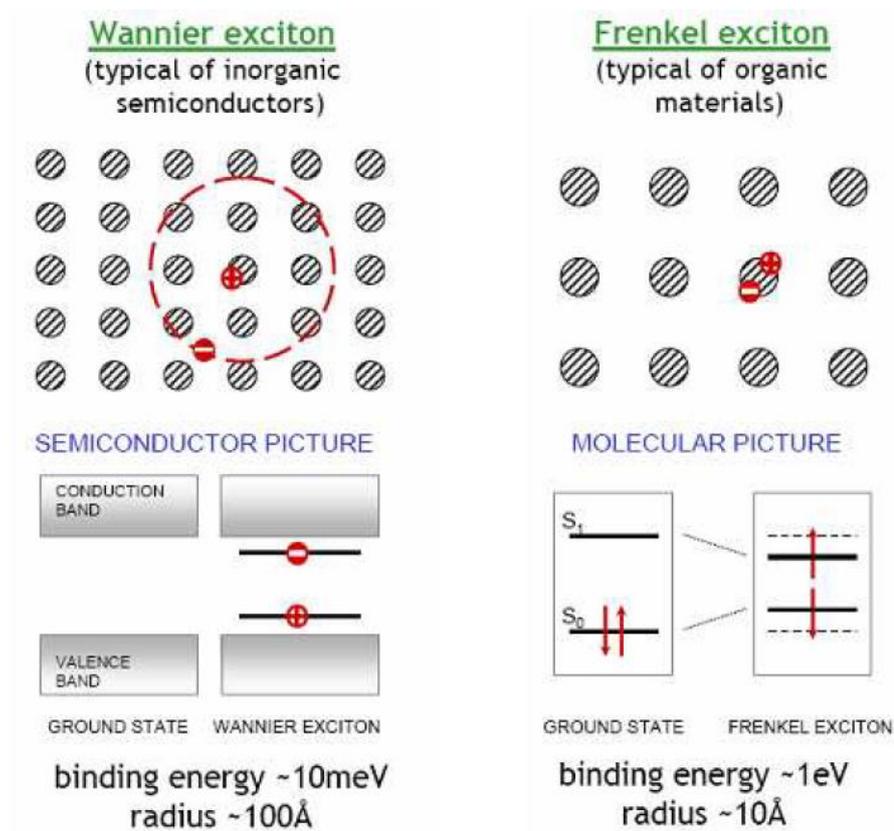
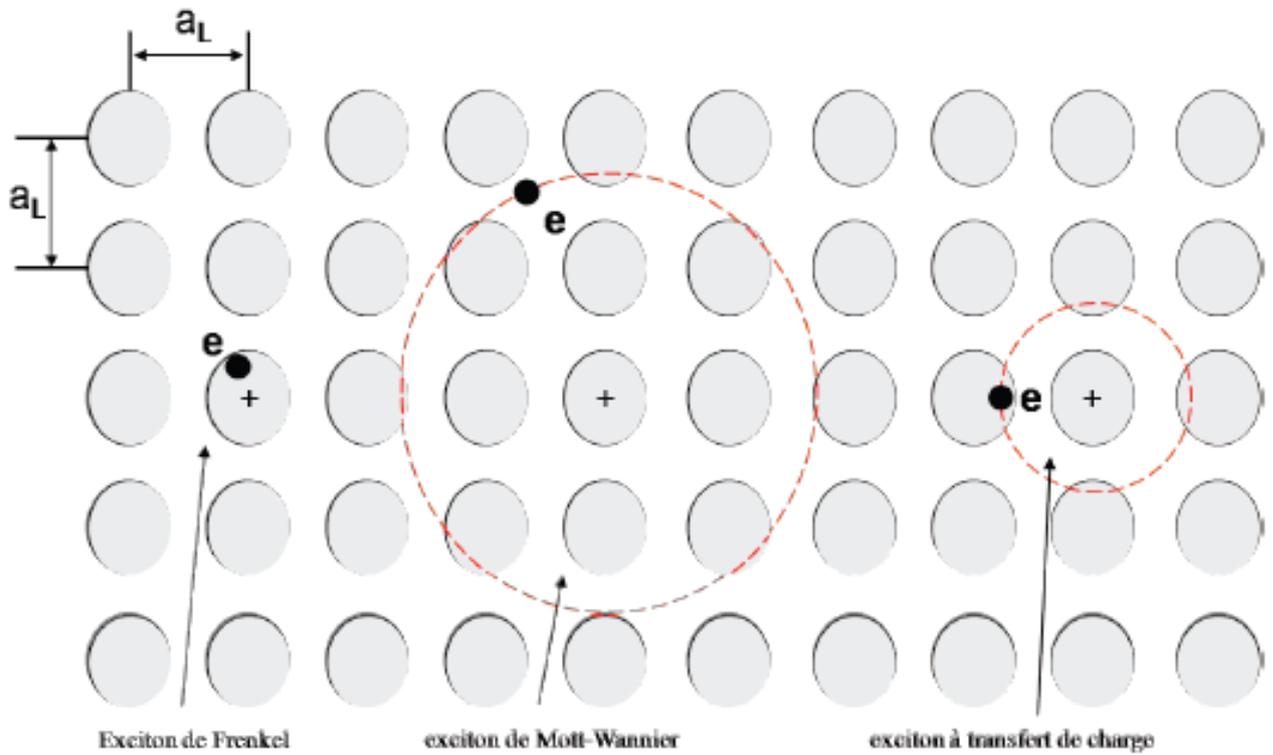
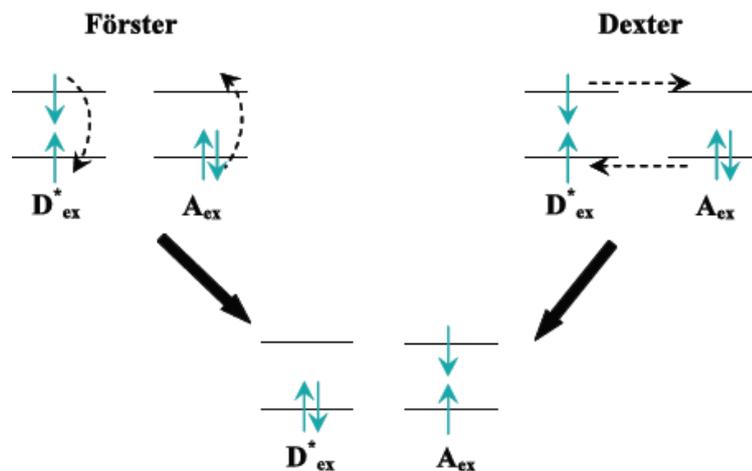


Figure 9. Représentation schématique des différents types d'excitons.

Dans le cas des cellules photovoltaïques organiques, l'absorption de la lumière par le semi-conducteur crée des excitons. Ils sont présents sous deux formes : les excitons de Wannier-Mott et les excitons de Frenkel. Un autre type d'exciton peut exister dans les structures organiques à savoir l'exciton de transfert de charge (CT). Ce dernier est un cas intermédiaire entre les deux systèmes précédents. Il décrit un système où l'exciton est délocalisé à travers plusieurs unités de répétition d'un polymère en raison de leur nature anisotrope.

La diffusion des excitons peut se faire par le mécanisme de Förster[18], une interaction de longue portée (1 à 10nm) entre le dipôle de la molécule qui donne l'exciton et le dipôle de la molécule qui accepte l'exciton. Lorsque les deux dipôles entrent en résonance, la molécule donneuse émet l'énergie de l'excitation qui est ensuite absorbée par la molécule acceptrice pour générer un autre exciton. Ce mécanisme, appelé transfert d'énergie par résonance Förster (Förster resonance energy transfer), nécessite donc un bon recouvrement entre le spectre d'émission et le spectre d'absorption des matériaux considérés [19].

Si les molécules donneuse et acceptrice d'excitons sont voisines, le transfert de l'excitation se fait préférentiellement par de transfert de charges. Ce mécanisme, dit de Dexter, est le résultat d'un échange d'électrons entre les molécules voisines (figure 10). Il nécessite donc un bon recouvrement des fonctions d'onde de la molécule acceptrice et de la molécule donneuse.



**Figure 10.** Diffusion des excitons par le mécanisme de Förster (à gauche) et par le mécanisme de Dexter (à droite). Sur ce schéma, Dex désigne la molécule donneuse d'exciton et Aex la molécule acceptrice de l'exciton.

Ces deux mécanismes (Dexter et Förster) constituent les modes de diffusion des excitons dans les matériaux organiques. La distance moyenne parcourue par l'exciton avant de se recombiner est appelée la longueur de diffusion des excitons ; et la distance qui sépare l'électron du trou d'une même paire est définie par le rayon critique d'Onsager  $r_c$  [20] :

$$r_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r kT}$$

Avec :  $e$  : charge élémentaire de l'électron,

$\epsilon_0$  : permittivité diélectrique du vide,

$\epsilon_r$  : permittivité diélectrique du matériau,

$k$  : constante de Boltzmann

$T$  : température.

$r_c$  est la distance pour laquelle l'énergie d'interaction coulombienne entre les deux charges est égale à l'énergie thermique  $kT$ . Comme dans les matériaux organiques  $\epsilon_r = 3$  à température ambiante,  $r_c$  est de l'ordre de 20nm. La section efficace de capture étant définie par  $\sigma = \pi r_c^2$  toute charge se trouvant dans la même sphère de Coulomb (de rayon  $r_c$ ) qu'une charge opposée peut former un exciton.

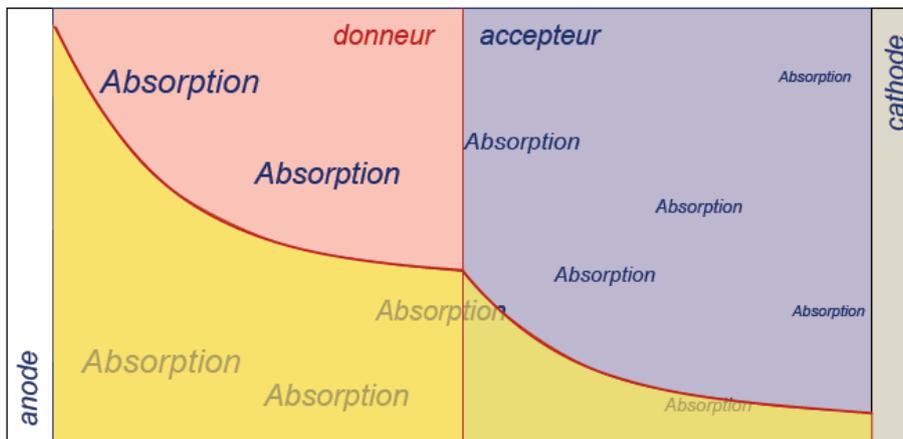
#### 4.5 Mécanismes conduisant à la production de courant dans une cellule solaire organique :

##### 4.5.1 Absorption d'un photon :

Lorsque la lumière passe dans la couche active de la cellule photovoltaïque, un photon peut être absorbé par cette couche pour produire une paire électron-trou appelée exciton.

La création de cet exciton correspond à la transition d'un électron de la bande HOMO d'une molécule vers sa bande 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 ou une lacune électronique dans son HOMO, ce qui maintient la neutralité de l'ensemble de la molécule.



**Figure 11.** Absorption de la lumière.

#### 4.5.2 Diffusion de l'exciton :

Dans les semi-conducteurs inorganiques, après que l'exciton soit formé, il est immédiatement dissocié en un électron et un trou non liés. En effet la permittivité du matériau étant élevée, l'énergie de liaison coulombienne entre les deux porteurs de charges est faible et largement inférieure à l'énergie thermique à température ambiante. Cette énergie de liaison faible se traduit par une délocalisation importante de l'exciton sur plusieurs unités cristallographiques (exciton de type Mott-Wannier).

Le cas des matériaux organiques est plus complexe que celui des matériaux inorganiques. Leur permittivité diélectrique est généralement largement inférieure par rapport à celles des matériaux inorganiques. Ceci provoque une dissociation de la paire électron-trou improbable, l'énergie thermique étant de quelques (meV) ne suffisant plus à briser l'énergie de l'exciton comprise entre 0,1 et 1,4eV [21,22]. La probabilité de recombinaison dans les matériaux organiques est donc extrêmement importante. Il faut que les excitons atteignent un site de dissociation si l'on veut espérer séparer les porteurs de charges puis les collecter. Donc la capacité à atteindre un site de dissociation est caractérisée par la longueur de diffusion de l'exciton  $L_d = \mu\tau E$

Où :  $\mu$  est la mobilité,  $\tau$  est le temps de recombinaison, et E est le champ électrique.

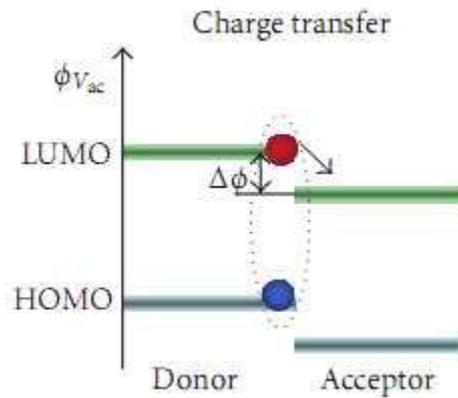
La distance entre le lieu de création d'un exciton et son lieu de dissociation ne doit pas dépasser  $L_d$  car il y aurait alors recombinaison. La longueur de diffusion varie d'un matériau à l'autre et est comprise entre 0,5 et 20nm dans les matériaux organiques [23,24].

#### 4.5.3 Dissociation de l'exciton :

On a vu précédemment que les matériaux organiques se prêtent mal à la dissociation des excitons et donc à la génération de porteurs de charges libres susceptibles de participer à la génération d'énergie photovoltaïque.

Ce problème peut être résolu en utilisant deux composés 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 qui détermine l'efficacité de la dissociation est la différence d'énergie entre le niveau LUMO du donneur d'électrons (matériaux possédant le niveau HOMO le plus haut des deux composés) et le niveau LUMO de l'accepteur d'électrons (matériaux 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 12.** Schéma de bande du mélange accepteur-donneur, avec la différence  $LUMO_d-LUMO_a$  noté  $\Delta\phi$ .

En effet, une fois à l'interface, l'exciton (créé dans le matériau donneur d'électrons) se dissocie car :

- Le trou se trouve sur le niveau HOMO du donneur, il est énergétiquement très défavorable pour 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 donc 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 et l'autre.

#### 4.5.4 Transport des porteurs de charges :

Ce transport de charges s'effectue à travers les niveaux LUMO de l'accepteur vers les électrodes. Le transport de charges vers les électrodes est contrôlé par la mobilité des porteurs dans les couches organiques. 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 à fin d'assurer un bon transport de porteurs de charges.

Le courant est de deux natures différentes suivant la polarisation dans la cellule ; en régime de court-circuit, c'est un courant de conduction qui est généré par le champ résultant de la mise en court-circuit des électrodes.

#### 4.5.5 Collecte des porteurs de charges :

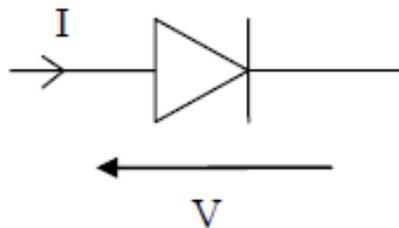
Le choix des électrodes chargées de collecter les porteurs de charges est primordial pour obtenir de bonnes performances photovoltaïques. En effet, les travaux de sortie de ces électrodes doivent permettre un contact ohmique pour les électrons à l'interface accepteur /cathode et pour les trous à l'interface donneur/anode. Ces électrodes doivent aussi 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.

#### 5. Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque :

Une cellule photovoltaïque dans l'obscurité est une diode. Dans le cas idéal, le courant circulant dans une cellule est donc donné par la relation de Shokley [25].

$$I = I_S \left[ \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (1)$$

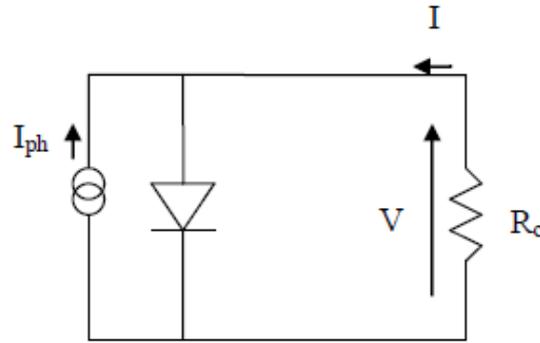


**Figure 13.** Cellule photovoltaïque dans l'obscurité.

Lorsque la cellule est éclairée, le courant qui circule dans celle-ci devient

$$I = I_S \left[ \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] - I_{ph} \quad (2)$$

Le schéma équivalent est représenté par une diode idéale montée en parallèle avec une source de courant.



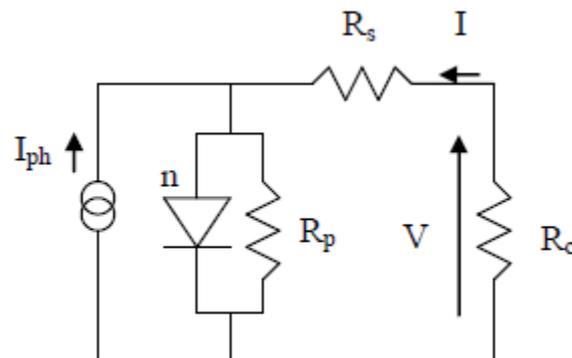
**Figure 14.** Schéma équivalent représenté par une diode et une source de courant.

Où :  $R_c$  est la résistance de la charge connectée à la cellule.

Dans la réalité, on doit ajouter une résistance série  $R_s$  pour tenir des résistances des électrodes et de celles induites par les interfaces électrode semi-conducteur. On doit également ajouter une résistance parallèle  $R_p$  (appelée shunt en anglais) qui prend en compte les courts-circuits dans la cellule. Ces derniers sont dus à l'organisation des matériaux, par exemple à la présence d'aluminium dans la couche active et aux charges au voisinage des interfaces de séparation des excitons qui ont tendances à recombinaison les charges séparées. Le courant est alors donné par la relation :

$$I = \frac{R_p}{R_s + R_p} [I_s [\exp(\frac{q(V - IR_s)}{nkT}) - 1] + \frac{V}{R_p} - I_{ph}] \quad (3)$$

$n$  : est le facteur d'idéalité de la diode.



**Figure 15.** Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque.

On peut déterminer les valeurs des résistances série et shunt grâce à l'inverse de la pente de la courbe  $I(V)$  à  $V=0$  ( $P^{-1}=R_p$ ) et à  $I=0$  ( $P^{-1}=R_s$ ).

## 6. Caractéristiques des cellules photovoltaïques :

### 6.1 Mesures du courant en fonction de la tension, caractéristiques I(V) :

On peut obtenir les caractéristiques I(V) des cellules photovoltaïques en mesurant le courant en fonction de la tension appliquée à l'aide d'un générateur. L'allure de cette caractéristique I(V) est présentée sur la figure 16.

$V_{co}$  : tension de circuit-ouvert.

$I_{cc}$  : courant de court-circuit.

$V_m$  : tension correspondant au maximum de la cellule délivrée par la cellule.

$I_m$  : courant correspondant au maximum de la cellule délivrée par la cellule.

$R_s$  : résistance série.

$R_p$  : résistance parallèle.

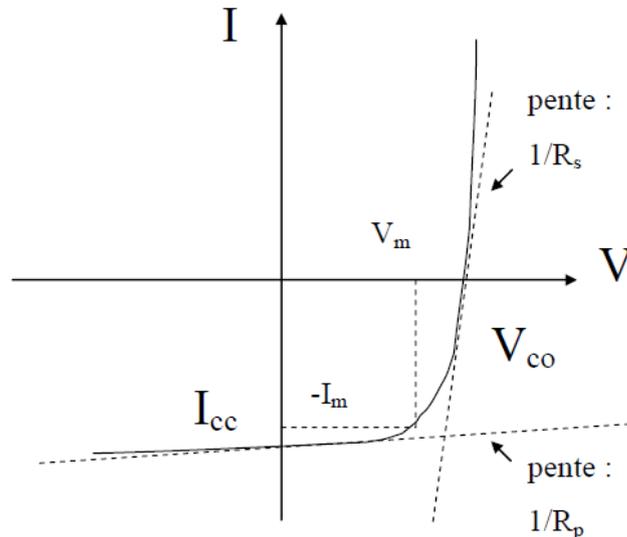


Figure 16. Caractéristique I(V) d'une cellule solaire.

### 6.2 Paramètres photovoltaïques :

Il existe de nombreux paramètres qui permettent de caractériser une cellule solaire. Ces paramètres sont appelés paramètres photovoltaïques et sont déduits de la caractéristique I(V).

#### 6.2.1 Tension de circuit – ouvert :

Il s'agit du potentiel maximum que la cellule peut fournir, lorsque le courant est nul. Cette tension, comme son nom l'indique, est la tension aux bornes de la cellule lorsqu'elle n'est pas connectée à une charge de résistance infinie. Elle apparaît pour créer un courant qui

s'oppose au photo-courant (en circuit ouvert  $I=0$ ). Cette tension dépend du photo-courant ( $I_{ph}$ ) de la manière suivante (équation du courant avec  $I=0$ ),

$$V_{co} = \frac{nkT}{q} \ln \left[ \frac{I_{ph}}{I_s} + 1 - \frac{V_{co}}{I_s R_p} \right]$$

Si nous considérons que  $I_s R_p \gg V_{co}$  (valable en général), deux régimes peuvent se présenter mais suivant l'éclairement :

- Régime linéaire (dans le cas des faibles éclaircements) :

$$I_{ph} \ll I_s$$

$$\ln\left(1 + \frac{I_{ph}}{I_s}\right) \approx \frac{I_{ph}}{I_s}$$

d'où :

$$V_{co} \approx \frac{kT}{q} \frac{I_{ph}}{I_s}$$

- Régime logarithmique (dans le cas des éclaircements élevés) :

$$I_{ph} \gg I_s$$

Donc :  $\frac{I_{ph}}{I_s} \gg 1$

D'où :

$$V_{co} = \frac{kT}{q} \ln \frac{I_{ph}}{I_s}$$

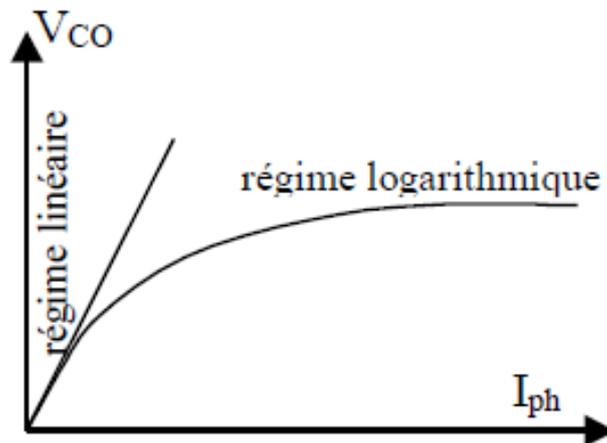


Figure 17. Les différents régimes de  $V_{co}$  selon l'éclairement.

Dans le cas des cellules photovoltaïques organiques, le  $V_{co}$  est fonction du niveau HOMO du matériau donneur d'électron du niveau LUMO et du matériau accepteur d'électron [26,27].

La tension de circuit-ouvert est maximale lorsque les quasi-niveaux de Fermi du donneur et de l'accepteur sont proches de leur maxima [28]. Si on tient compte des excitons, la tension de circuit ouvert intrinsèque qui correspond à la tension de circuit ouvert maximale ( $V_{co\ max}$ ) de la cellule est obtenue par la relation :

$$qV_{co} = E_{HOMO,D} - E_{LUMO,A} - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_{DA}}$$

$\epsilon_0$  : permittivité du vide.

$\epsilon_r$  : permittivité relative.

$r_{DA}$  : distance entre un électron et un trou immédiatement après le processus de séparation de ces deux charges qui formait un exciton.

Le troisième terme de la relation ci-dessus correspond à l'énergie de liaison entre un électron et un trou immédiatement après le processus de séparation de ces deux charges qui formaient un exciton.

### 6.2.2 Courant de court-circuit ( $I_{cc}$ ) :

Le courant de court-circuit définit le courant fourni par la cellule solaire à un circuit de résistance nulle (fil métallique par exemple). A partir de l'expression générale du courant, le courant de court-circuit s'écrit pour  $V=0$

$$I_{cc} = \frac{R_p}{R_s + R_p} [I_s [\exp(-\frac{qIR_s}{nkT}) - 1] - I_{ph}]$$

### 6.2.3 Facteur de remplissage ou facteur de forme (FF):

La notation FF vient de fill factor (facteur de remplissage). Il s'agit d'un rapport qui rend compte de la qualité de la forme de la caractéristique courant-tension. Il est défini par la relation suivante :

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{co} I_{cc}} \text{ avec } P_{max} = V_{max} I_{max}$$

$P_{max}$  : puissance maximum délivrée par la cellule (W).

$V_{max}$  : tension correspondant au maximum de la puissance (V).

$I_{max}$  : courant correspondant au maximum de la puissance (A).

Il représente donc l'écart entre la cellule réelle et une cellule pour laquelle  $R_s=0$  et  $R_p=\infty$  (cellule idéale). Plus il est proche de 1, plus la cellule est proche de l'idéale.

Le facteur de forme théorique est compris entre 0,25 et 1. Il peut aussi donner des informations sur la qualité des interfaces matériau-électrode. Lorsque sa valeur descend en dessous de 25%, cela traduit généralement la présence d'un contact non-ohmique ou d'une couche oxydée et/ou isolante à l'interface matériau-électrode.

### 6.2.4 Rendement ( $\eta$ ) :

Le rendement de conversion en puissance PCE noté aussi ( $\eta$ ) est le paramètre principal des cellules photovoltaïques. Il est défini de la manière suivante :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{inc}}$$

$P_{max}$  : puissance délivrée par la cellule (W).

$P_{inc}$  : puissance incidente (puissance de la lumière reçue par la cellule) (W).

En introduisant les paramètres photovoltaïques dans cette relation, on obtient :

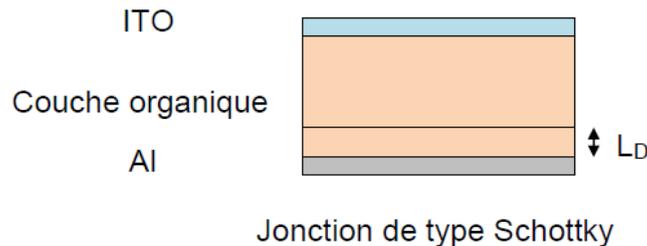
$$\eta = \frac{FF \cdot V_{co} \cdot I_{cc}}{P_{inc}}$$

Cette expression montre que les valeurs du facteur de remplissage (FF), de la tension de circuit ouvert ( $V_{co}$ ) et du courant de court-circuit ( $I_{cc}$ ) déterminent le rendement.

## 7. Structures de cellules photovoltaïques organiques :

### 7.1 Jonction de type Schottky :

C'est une structure monocouche, c'est la plus simple des cellules photovoltaïques organiques. Il s'agit d'une simple couche de polymère semi-conducteur déposée entre deux électrodes, l'une conduit à un contact ohmique et l'autre forme un contact schottky pour donner une diode avec le matériau organique figure 17 [29]. La zone de séparation des excitons se situe à l'interface de la diode. La zone active, caractérisée par la longueur de diffusion des excitons ( $L_D$ ), est faible car il y a un seul matériau organique.



**Figure 17.** Vue en coupe d'une jonction de type schottky.

La première génération de dispositifs photovoltaïques à base de matériaux organiques utilisait ce type de structure.

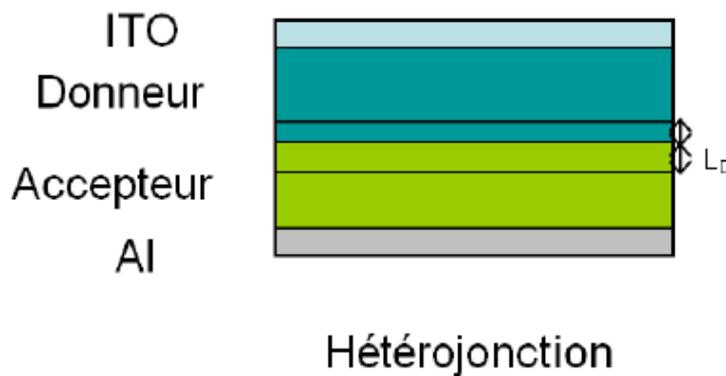
En général, les cellules photovoltaïques organiques décrites comme étant de type schottky se présentent sous la forme métal/matériaux organiques/métal ou ITO (Indium Tin Oxide)/matériau organique/métal. Les propriétés photovoltaïques dépendent fortement de la

nature des électrodes. Le choix des métaux est déterminé pour réaliser un contact ohmique d'un côté et non ohmique de l'autre.

Les rendements publiés pour ces structures sont inférieurs à 0,1% sauf celui de la cellule obtenue par K.Glosh et al [30]. L'introduction de la structure à hétérojonction a permis d'améliorer les rendements des cellules organiques.

### 7.2 Structure hétérojonction :

Cette structure utilise deux matériaux semi-conducteurs organiques. L'un d'entre eux est un accepteur d'électron tandis que l'autre est un donneur d'électrons avec des niveaux HOMO et LUMO adaptés 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 18.** Vue en coupe d'une hétérojonction.

L'exciton se dissocie par le champ électrique présent à l'interface entre les deux semi-conducteurs. On peut donc espérer doubler l'épaisseur de la couche active par rapport à une jonction schottky, en améliorant ainsi l'absorption des photons.

Une grande quantité d'excitons générés n'atteint pas la zone de séparation des charges (interface donneur/accepteur). En effet les longueurs de diffusion des excitons sont inférieures aux épaisseurs des couches respectives. C'est pourquoi une autre structure a été introduite [31] mais elle possède en contre - partie une conductivité moins élevée [32].

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 étudié respectivement, le MEH-PPV (poly [2-méthoxy-5-(2-éthyl-hexyloxy)-1,4-phénylène-vinylène]) et le C<sub>60</sub> [33 ,34].

De récents travaux utilisant deux polymères différents ont permis d'augmenter les performances jusqu'aux valeurs de 1.5% [35,36]. 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 qui atteignent les 5.7% [37].

### 7.3 Structure hétérojonction de volume :

Afin d'augmenter la zone de séparation des excitons et aussi d'augmenter le courant, les matériaux donneurs et accepteurs sont mélangés (figure 19). Les excitons générés dans ce mélange sont quasiment tous séparés car les tailles des grains des matériaux sont inférieures aux longueurs de diffusion des excitons. Cependant, ce mélange conduit à de faibles mobilités des électrons et des trous obtenus après la séparation des excitons [32]. En effet, ils doivent franchir des barrières de potentiels à l'interface des grains donneur et accepteur pour atteindre les électrodes.

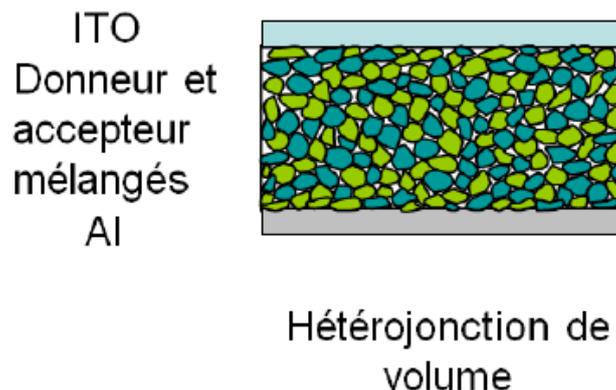


Figure 19. Vue en coupe d'une hétérojonction en volume.

La première cellule de ce type a été reportée par Hiramoto et al en 1991 [38].

Depuis 1995, des travaux menés par les équipes de Heeger et al sur le MEH-PPV et le CN-PPV (deux polymères semi-conducteurs) mènent à des résultats encourageants de 0.9% [39,40]. Le même système grâce à un traitement thermique post-production, peut atteindre un rendement de conversion de 1.7% [41], ce qui est un record pour un mélange polymère-polymère. En 2001 l'équipe de N. Sariciftci montre que le potentiel de cette structure en utilisant le MDMO-PPV (poly [2-méthoxy-5-(3,7-diméthyl-octyloxy)-1,4-phénylène-vinylène]) comme matériau donneur et le PCBM (un dérivé du C<sub>60</sub>) 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 [42]. En 2003 ce rendement atteint 3% après optimisation

[43]. Les progrès viendront ensuite systématiquement avec de nouveaux polymères conjugués. C'est d'abord le poly-3-hexylthiophène (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 [44]. Depuis 8 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 [45].

## **8. Conclusion :**

Nous résumons le travail de ce premier chapitre par une étude générale sur les cellules solaires photovoltaïques organiques en introduisant leur principe de fonctionnement, leurs mécanismes conduisant à la production de courant, leurs caractéristiques ainsi que leurs différentes structures.

- [1] ASTM D 3565, "Standard Test Method for Tableware Pattern Removal by Mechanical Dishwasher Detergents," ASTM International.
- [2] United States Committee on Extension to the Standard Atmosphere, "U.S. Standard Atmosphere, 1976", National Oceanic and Atmospheric Administration, National Aeronautics and Space Administration, United States Air Force, Washington D.C., 1976.
- [3] [<http://speclib.jpl.nasa.gov>.]
- [4] Gueymard, C. Parameterized transmittance model for direct beam and circumsolar spectral irradiance, *Solar Energy*, Volume 71, Issue 5, November 2001, Pages 325-346.
- [5] A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Synth. Met.*, 69 (1995), 85
- [6] R. S. Kholman, J. Joo, Y. Z. Wang, J. P. Pouget, H. Kaneto, T. Ishiguro, A. J. Epstein, *Phys. Rev. Lett.*, 74 (1995), 773
- [7] J.-L. Ciprelli, C. Clarisse, D. Delabouglise, *Synth. Met.*, 217-222, (1995)
- [8] N. Embale, Thèse de Doctorat de 3ème cycle, "Poly(N-alkyl 3,6 carbazolène): Electrosynthèse, caractérisation et propriétés à l'état neutre et à l'état dopé », Université Paris-Nord (1992).
- [9] C. Le Hue, C. Moreau, A. Moliton, B. Guille et G. Froyer, *Synth. Met.*, Vol 55-57 (1993), 4906-4911.
- [10] A. Moliton, B. Lucas, C. Moreau, R. H. Friend et B. François, *Phyl. Mag. B*, 69, (1994), 1155-1171
- [11] S. Roth, H. Bleier and W. Pukacki, *Chem Soc.*, Vol 88 (1989), 223-233
- [12] K. Lee, A.J. Heeger, *Synth. Met.*, 9191, 2002, 1-4
- [13] J.L. Brédas, G. B. Street, *Acc. Chem. Res.*, 18 (1985), 309
- [14] D. Betho, A. Laghdir and C. Jouanin, *Phys. Rev B*, Vol 38-17 (1988), 12531 - 12539
- [15] F. Genoud, M. Guglielmi, N. Nechtschein, E. Genies, M. Salmon, *Phys. Rev. Lett.*, 55 (1985), 118
- [16] J. L. Brédas, J. C. Scott, K. Yakushi, G. B. Street, *Phys. Rev. B*, 30 (1984), 1023
- [17] E. Gautier-Thianche, "Réalisation de diodes électroluminescentes en polymères", Thèse de doctorat, Université de Paris XI Orsay, 1999
- [18] A. Moliton, "Optoélectronique moléculaire et polymère : des concepts aux composants", Collection technique et scientifique des télécommunications", Springer, 2003
- [19] M. Pope and C.E. Swenberg, "Electronic processes in organic crystals and polymers", Oxford Science Publications, New York, 1999
- [20] L. Onsager, "Initial recombination of ions", *Phys. Rev.*, vol. 54, p. 554, 1938
- [21] C. H. Lee, G. Yu, D. Moses, and A. J. Heeger, *Physical Review B* 49, 2396 (1994).
- [22] M. Knupfer, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 77, 623-626 (2003).
- [23] A. K. Ghosh and T. Feng, *Journal of Applied Physics* 49, 5982-5989 (1978).
- [24] V. Choong, Y. Park, Y. Gao, T. Wehrmeister, K. Mullen, B. R. Hsieh, and C. W. Tang, *Applied Physics Letters* 69, 1492-1494 (1996).
- [25] J.C. Bernède. *Organic photovoltaic cells : history, principle and techniques*. J. Chil. Chem. Soc., 53, n°3, 2008.
- [26] R. Kroon, M. Lenes, J. C. Hummelen, P. W. M. Blom, and B. de Boer, *Polymer Reviews* 48, 531 - 582 (2008).
- [27] M. Lenes, G.-J. A. H. Wetzelaer, F. B. Kooistra, S. C. Veenstra, J. C. Hummelen, and P. W. M. Blom, *Advanced Materials* 20, 2116-2119 (2008).

- [28] B. P. Rand, D. P. Burk, S. R. Forrest. *Offset energies at organic semiconductor heterojunctions and their influence on the open-circuit voltage of thin-film solar cells*. Physical Review B 75, 115327, 2007.
- [29] J.C. Bernède. *Organic photovoltaic cells : history, principle and techniques*. J. Chil. Chem. Soc., 53, n°3, 2008.
- [30] A. K. Ghosh, T. J. Feng, Merocyanine organic solar cells, J. Appl. Phys. 49, (1978) 5982.
- [31] H. Derouiche, J.C. Bernède, J. L'Hyver. Dyes and Pigments, 63, 277, (2004).
- [32] JIANGENG XUE [et al.]. *A hybrid planar-mixed molecular heterojunction photovoltaic cell*. Advanced materials, 6 janvier 2005, vol. 17, n° 1 p. 66-71.
- [33] N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A.J. Heeger et F. Wudl, *Science* **1992**, 258, 1474.
- [34] N.S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V.I. Srdanov, A.J. Heeger, G. Stucky et F. Wudl, *Applied Physics Letters* **1993**, 62, 585.
- [35] 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.
- [36] T. Kietzke, D.A.M. Egbe, H.H. Horhold et D. Neher, *Macromolecules* **2006**, 39, 4018.
- [37] J. Xue, S. Uchida, B.P. Rand et S.R. Forrest, *Applied Physics Letters* **2004**, 85, 5757.
- [38] M. Hiramoto, H. Fukusumi, M. Yokoyama. Appl. Phys. Lett. 58, 1062 (1991).
- [39] G. Yu et A.J. Heeger, *Journal of Applied Physics* **1995**, 78, 4510.
- [40] 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.
- [41] T. Kietzke, H.H. Horhold et D. Neher, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 6532.
- [42] S.E. Shaheen, C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz et J.C. Hummelen, *Applied Physics Letters* **2001**, 78, 841.
- [43] M. Al-Ibrahim, H.K. Roth et S. Sensfuss, *Applied Physics Letters* **2004**, 85, 1481.
- [44] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Li et A.J. Heeger, *Advanced Functional Materials* **2005**, 15, 1617.
- [45] A.J. Attias, *Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques, Technique de l'ingénieur*, traité électronique E1 862.
- [46] F. Jean, "Diodes électroluminescentes organiques à microcavités résonnantes compatibles CMOS", Thèse, Université de Bretagne occidentale, 2002.

***CHAPITRE II***

---

***PROPRIETES PHYSIQUES***

***DES MATERIAUX ORGANIQUES***

## 1. Introduction :

La production d'énergie électrique utilisant des matériaux organiques semi-conducteurs reste un défi technologique majeur. L'un des freins au développement économique de ce type de cellules est leur faible stabilité comparée aux cellules en silicium.

Le travail décrit dans ce chapitre consiste à mener une étude théorique sur les nouveaux matériaux organiques (leur production, structure, propriétés chimiques, électroniques et optiques ainsi que leur morphologie). Nous avons pris l'exemple de deux matériaux les plus utilisés : le P3HT et le PCBM qui constituent le but de notre simulation dans le chapitre suivant.

## 2. Les nouveaux matériaux organiques:

Selon les propriétés mécaniques, on peut classer les matériaux organiques semi-conducteurs en trois catégories: solubles, insolubles et cristaux liquides comme l'indique (la figure 1). Ces derniers peuvent être classés soit en molécules avec une structure qui se répète régulièrement et constituée de quelques unités (oligomères) ou d'une seule unité (monomère), soit en molécules qui ont plus de 10 unités (polymères).

Les oligomères et les monomères absorbent de la lumière visible et ils sont aussi appelés les chromophores. Par convention, ils portent le nom des colorants s'ils sont solubles et le nom des pigments s'ils sont insolubles.

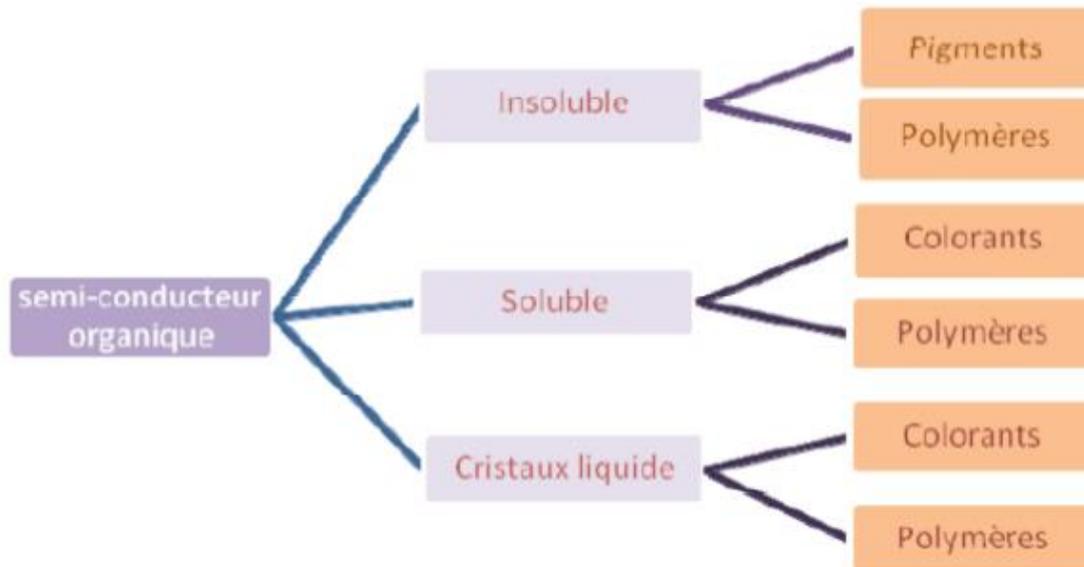
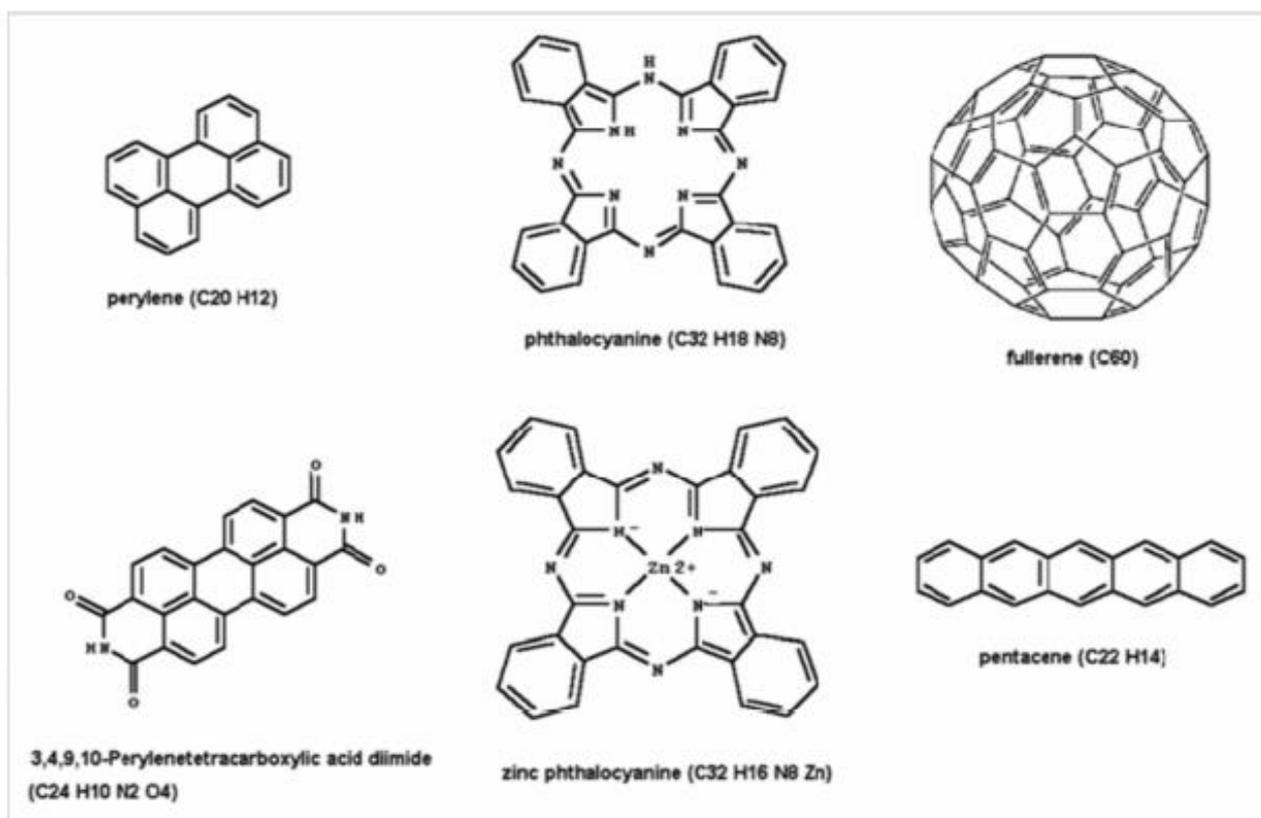


Figure 1 : Classement des semi-conducteurs organiques.

## 2.1 Pigments:

Ces pigments sont de plus en plus répandus dans le domaine du photovoltaïque au cours de ces dernières années. Parmi ceux-ci, nous citons le perylène ou l'acide diimide perylène tétracarboxylique et le phtalocyanine ou les différents phtalocyanine métalliques. Ainsi le fullerène (C60) et le pentacène sont considérés comme des pigments puisqu'ils sont insolubles dans la plus part des solvants [1].

La figure 2, illustre certaines structures moléculaires de différents pigments utilisés dans la fabrication des cellules photovoltaïques organiques.



**Figure 2.** Exemples de la structure moléculaire de différents pigments utilisés dans les cellules solaires organiques.

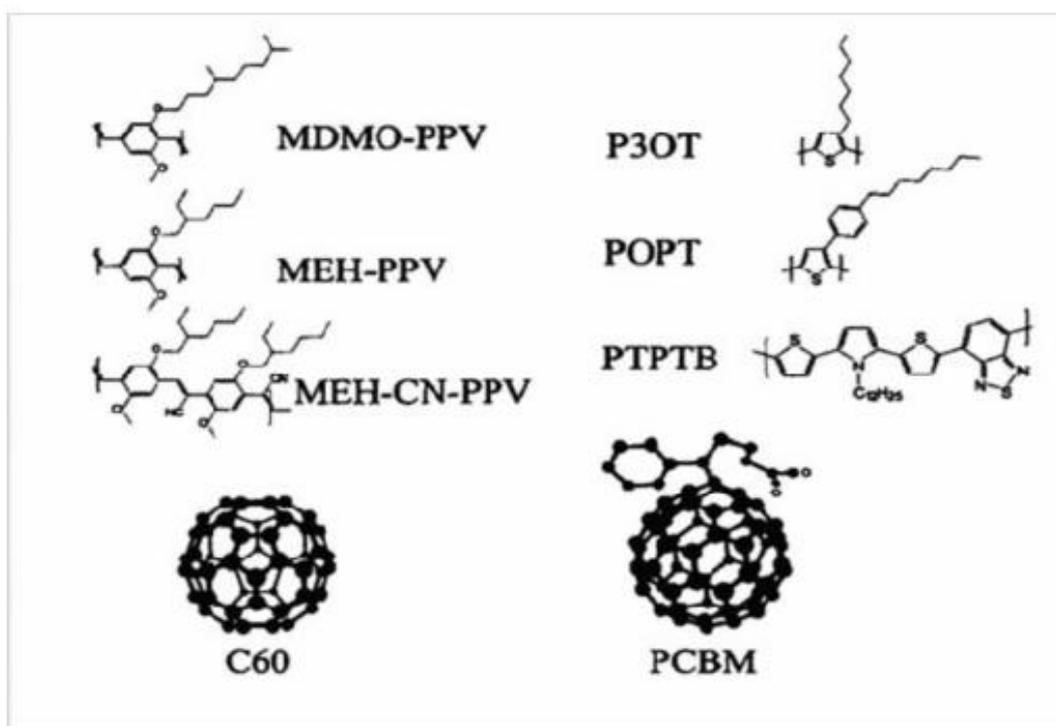
## 2.2 Colorants:

La fabrication de ces cellules solaires organiques nécessite le dépôt des couches organiques par la méthode d'évaporation sous vide. Cette technique est non seulement compliquée mais elle nécessite un temps assez lent pour atteindre le vide poussé (High Vacuum). De ce fait, elle est difficilement transférable vers l'industrie. Par contre, les pigments peuvent être synthétisés par l'ajout des solubles adaptés aux chaînes de molécules,

comme il a été démontré par Pertisch et al en (2000) [3], pour l'acide diimide perylène tétracarboxylique et le phtalocyanine. De cette façon de fullerène soluble, tel que le PCBM montré dans (la figure 3) peuvent être synthétisés et utilisés dans les cellules solaires organiques obtenues par spin-on (tournette) [2].

### 2.3 Polymères:

Les polymères, selon leur structure moléculaire et leur composition chimique peuvent être: solubles, insolubles ou des cristaux liquides. Aussi, ils peuvent être utilisés en tant que donneur ou accepteur d'électrons dans les cellules solaires organiques. La figure 3 montre la structure moléculaire des polymères semi-conducteurs ordinaires ainsi que le type accepteur de fullerène et un de ces dérivés solubles utilisé dans les cellules solaires organiques. D'Autres polymères organiques étudiés dans les cellules photovoltaïques sont par exemple: le polythiophène et le poly (para-phénylènevinylène) (PPV) [3].



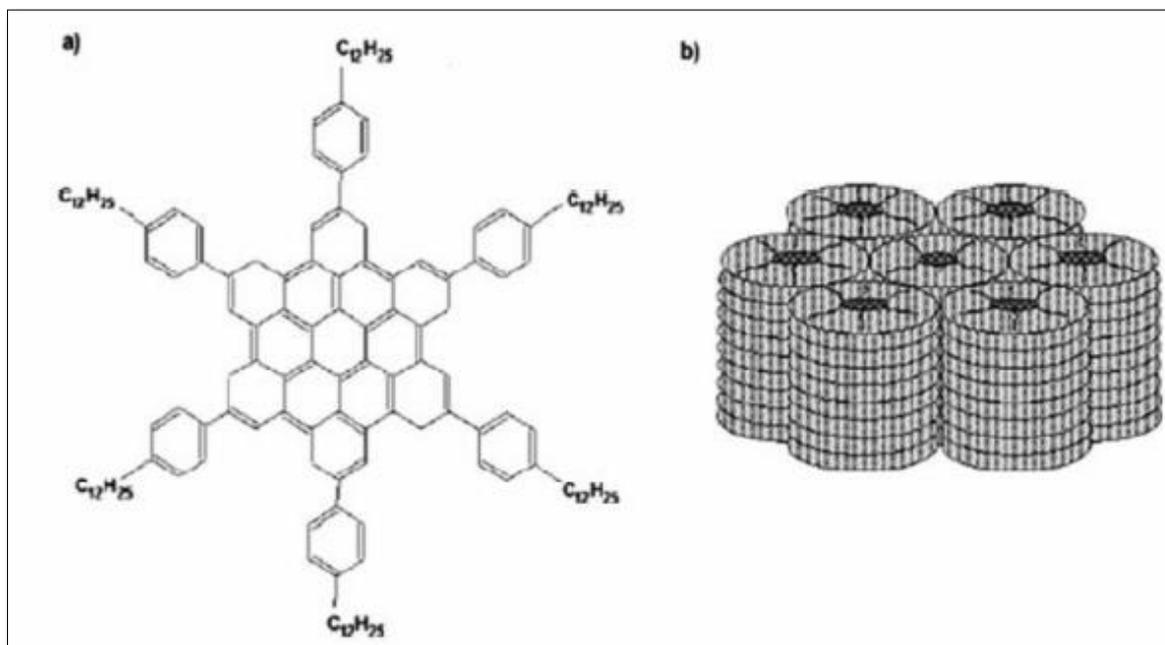
**Figure 3.** Les polymères semi-conducteurs ordinaires et les macromolécules utilisées dans les cellules photovoltaïques organiques.

## 2.4 Cristaux liquides:

Récemment, les cristaux liquides ont procréé une nouvelle catégorie utilisée dans les cellules solaires organiques. En effet, ils offrent deux paramètres avantageux pour ces cellules à savoir une mobilité de charge suffisamment grande et une importante longueur de diffusion des excitons (quelques 100nm) [4].

Pour une certaine plage de variation des températures, ces matériaux présentent des propriétés situées entre celles des liquides et celles des solides. En général, les molécules des cristaux liquides ont tendance à être rangées dans une structure ordonnée comme étant un solide cristallin mais elles présentent des propriétés mécaniques semblables à celles des liquides, c'est-à-dire qu'elles sont molles (pâteux) [5]. Par ailleurs, un haut rendement quantique (EQE), de plus de 34% à 490nm [6], a été observé par Schmidt-Mende et al en (2001) en effectuant des mesures sur des cellules solaires organiques de type double couche à base de cristaux liquides (hexaphenyl-substitutes hexabenzocorone) (HBC-PhC12) en tant que donneur et d'un dérivé de l'acide diimidedicarboxyliqueperylène comme un accepteur au niveau de la couche active de la cellule [7]. A température ambiante, le HBC-PhC12 a une structure semblable à un disque (un liquide discotic) où les molécules s'organisent en une structure colonnaire [8].

La figure 4, illustre la structure moléculaire de l'hexaphenyl-substitué hexabenzocorone (HBCPhC12) utilisée comme cristal liquide dans les cellules solaires organiques et structure colonnaire du HBC-Phc12.



**Figure 4.(a)** La structure moléculaire de l'hexaphenyl-substitué hexabenzocorone (HBCPhC12) utilisée comme cristal liquide dans les cellules solaires organiques. (b) structure colonnaire du HBC-Phc12 [9].

### **3. Etude du fullerène:**

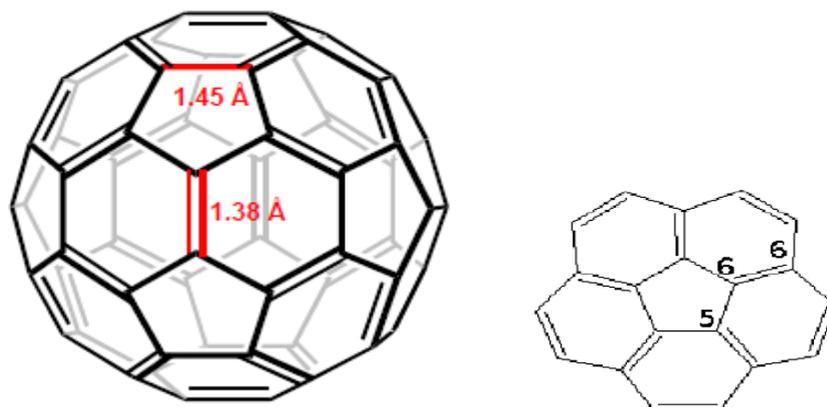
Depuis la découverte en 1985 de la troisième forme allotropique du carbone par Kroto Curl et Smally[10], l'essor des recherches sur les fullerènes n'a cessé de croître dans cette famille ; le C<sub>60</sub> est plus étudié pour deux raisons:il est à la fois le plus abondant (85%) au regard des méthodes actuelles de production et aussi le plus stable. Le fullerène et ses dérivés sont actuellement considérés comme des accepteurs idéaux dans les cellules solaires organiques, sur le plan des niveaux énergétiques et du transport de charges.

#### **3.1 Production du fullerène:**

La technique permettant la production de fullerènes est mise au point en 1990 par Kratschmer et Huffman[11]. Cette méthode est fondée sur la vaporisation de carbone sous une atmosphère d'hélium, pour former une suie. Cette matière première est formée d'un mélange fullerène solubles (C<sub>n</sub>, n<100), de fullerènes di géants (C<sub>n</sub>, n>100), de nanotubes et de carbone amorphe. Ensuite par des techniques d'extraction et des méthodes chromatographiques, il est alors possible d'isoler les fullerènes solubles de la suie, et de séparer les différents fullerènes.

#### **3.2 Structure des fullerènes:**

Le buckminsterfullerène (C<sub>60</sub>) est le plus petit fullerène stable. Il est sous forme d'un icosaèdre tronqué, c'est en fait la réplique exacte d'un ballon de football (figure 5), formé de 12 pentagones et 20hexagones, chaque pentagone étant entouré de 5hexagones. Le C<sub>60</sub> est une molécule très symétrique et obéit à la règle des pentagones isolés. Cette dernière prédit que les structures de type fullerène dont tous les pentagones sont isolés par des hexagones sont plus stables que celles possédant deux pentagones adjacents. Il existe deux types de liaison carbone-carbone dans cette molécule: les liaisons situées à la jonction de deux hexagones (liaisons 6-6) et celles situées à la jonction d'un hexagone et d'un pentagone (liaisons 5-6). Les liaisons 6-6 sont des liaisons doubles plus courtes que les liaisons 5-6 qui sont des liaisons simples. La localisation des électrons  $\pi$  résulte de la pyramidalisation des atomes de carbone Sp<sup>2</sup>.



**Figure 5.** Structure chimique du C60.  
Les liaisons hexagones (6-6) et celles des pentagones (5-6).

### 3.3 Propriétés physicochimiques du C60:

Les solvants les plus adéquats à la solubilisation du C60 sont les solvants aromatiques. Quelques valeurs de solubilités sont indiquées dans le tableau 1. La solubilité du C60 dans les solvants organiques, bien que suffisante pour permettre sa manipulation, a vite été jugée trop faible pour envisager de réaliser des dispositifs incorporant du C60 pur. Un autre problème réside dans la tendance des molécules de fullerène à s'agréger les unes aux autres, ce qui modifie leurs propriétés. Pour ces raisons, la chimie du fullerène s'est ingénierée à trouver des dérivés plus solubles.

Solvants	[C60] en mg/ml
Benzène (B)	1.7
Toluène	2.8
1-chloronaphtalène	51
Chlorobenzène (CB)	7
1,2 di Chlorobenzène	27
Tétraline	16
1 méthynaphtalène	33

Tableau 1: Solubilité de C60 dans divers solvants.

### 3.4 Les caractéristiques optiques:

#### 3.4.1 Spectroscopie UV-Vis:

La spectroscopie UV-Vis de C60 réalisée dans l'hexane présente une absorption dans l'UV, de 205 à 400nm (les valeurs varient avec le solvant), une très faible absorption dans le

visible (bandes d'intensité et de largeur variables de 440 à 635nm attribuées à des transitions interdites) [12].

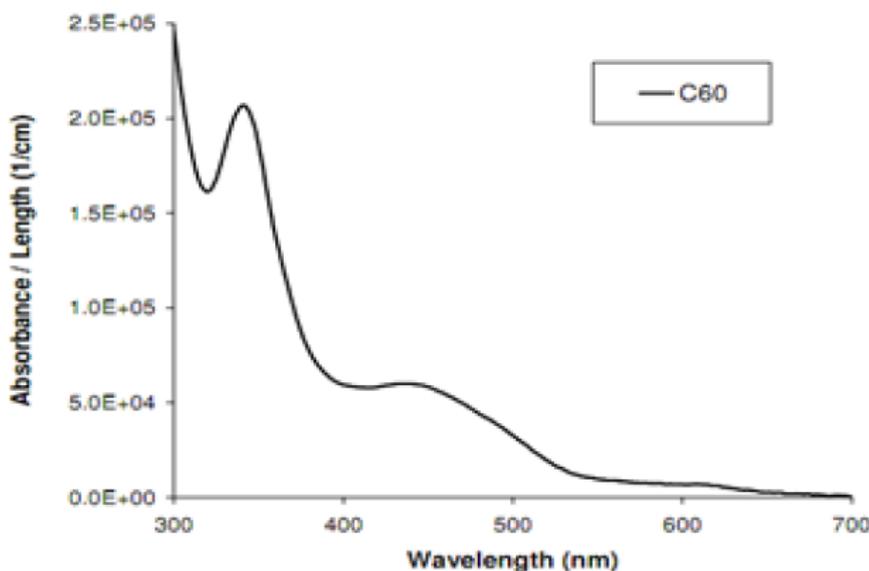
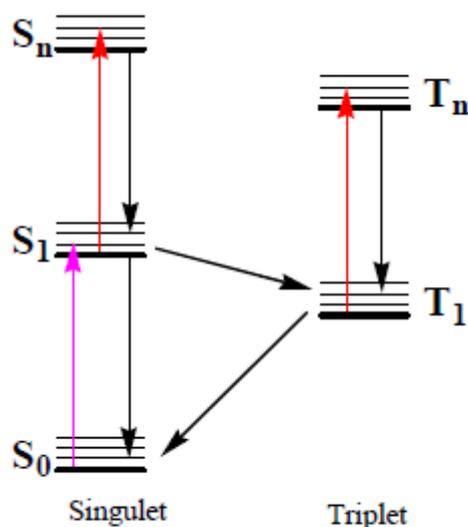


Figure 7. Le spectre d'absorption de C60 [12].

### 3.4.2 Les états électroniques de C60:

Les états électroniques de C60 peuvent être présentés selon un modèle à cinq niveaux ou chaque niveau électronique est associé un grand nombre d'états vibrationnels de la molécule. La transition  $S_0 \rightarrow S_1$  est interdite par symétrie, cependant les vibrations de la molécule sont responsables d'un abaissement de la symétrie et lèvent partiellement cette interdiction, l'absorption résultante est donc faible. Les autres états singlets excités de plus haute énergie sont regroupés en niveau  $S_n$ . Le C60 possède un état triplet bas en énergie et inférieur au premier état singlet  $S_1$  ainsi que des niveaux de plus hautes énergies  $T_n$ .

Les états excités sont générés par irradiation lumineuse, l'absorption de photons de l'état fondamental  $S_0$  vers l'état excité  $S_1$  crée des excitons. La molécule se désexcite dans un temps de l'ordre de la picoseconde vers l'état  $S_0$  de manière radiative ou non radiative. La molécule peut aussi se désexciter via le croisement inter système vers l'état triplet  $T_1$  selon un processus non radiatif. Le temps de vie de premier état triplet est plus élevée que celui de l'état singlet, les valeurs sont de l'ordre de la nanoseconde pour que  $S_1$  pourra passer à la centaine de microseconde pour  $T_1$ . Il est à noter que l'agrégation des molécules de fullerènes par interaction  $\pi$ - $\pi$  écourte la durée de vie des états excités, favorisant la relaxation  $S_1 \rightarrow S_0$  au détriment du croisement inter systèmes [13].



**Figure 6.** Représentation schématique du modèle de cinq niveaux pour C60.

### 3.4.3 Propriétés électroniques:

La molécule C60 possède une orbitale moléculaire inoccupée, triplement dégénérée, assez basse en énergie. Cette molécule a un caractère accepteur d'électrons et pourrait accepter jusqu'à 6 électrons, par six réductions mono-électroniques successives (tableau 2) [14]. Il est à noter, que toutes ces réductions demeurent des processus réversibles. Par ailleurs, les anions obtenus sont stables à basse température. Soulignons également que si le C60 est relativement facile à réduire (du moins pour la première réduction à l'anion  $C_{60}^-$ ), il est plutôt difficile de l'oxyder. En effet, l'électronégativité du C60 laisse supposer que cette molécule est de type n (accepteur d'électron).

Couple monoélectronique	Réduction [a]
$C_{60}/C_{60}^-$	-0.98
$C_{60}/C_{60}^{2-}$	-1.37
$C_{60}/C_{60}^{3-}$	-1.87
$C_{60}/C_{60}^{4-}$	-2.35
$C_{60}/C_{60}^{5-}$	-2.85
$C_{60}/C_{60}^{6-}$	-3.26
[a] valeur de potentiel en V	
$V_s \cdot F_c^- / F_c$ obtenue pour une vitesse de balayage de 100mV/S	

**Tableau 2:** Potentiels de réduction obtenu à -10°C dans un mélange CH<sub>3</sub>CN/Toluène.

#### **4. Etude du phtalocyanine de cuivre:**

Introduite en 1938, la phtalocyanine est un colorant synthétique employé dans l'industrie pour fabriquer des encres.

Le pigment de phtalocyanine a été développé dans les années 1930 et est très utilisé aujourd'hui dans la fabrication des peintures.

##### **4.1 Production des phtalocyanines:**

La constitution chimique des phtalocyanines est voisine de celle de la chlorophylle. Leur structure peut être modifiée presque à la demande en modifiant l'atome central. Ce sont des composés stables chimiquement et thermiquement jusqu'à des températures élevées (supérieures à 500°C).

L'introduction d'un atome métallique à la place des atomes d'hydrogène favorise le recouvrement des orbitales entre les molécules. Les études sur les métaux phtalocyanines (MePc) montrent un caractère semi-conducteur de type P. l'énergie de conduction pour ces derniers est en fonction de la température et du numéro atomique de l'atome central. Leur conductivité peut varier de plusieurs ordres de grandeurs avec leur pureté.

La cohésion du cristal de phtalocyanine est assurée par des forces de Van Der Waals qui se produisent par des changements dans la structure électronique des molécules par rapport à leur structure électronique individuelle.

Les propriétés structurales électroniques des complexes de phtalocyanine dépendent de la nature du métal du macrocycle. Ils déterminent le comportement du matériau organique (conductivité, mobilité,...). La structure de bande en particulier les niveaux LUMO et HOMO est calculée par la méthode des orbitales de Huckel [15].

Ces propriétés ouvrent un large domaine d'application des MePc telles que : la réalisation de cellules photovoltaïques, capteurs de gaz [16], jonction, batteries accumulateurs, cellules solaires [17], [18], sensibilisateurs et filtres de couleurs [16], transistors à effet de champ [19], diodes électroluminescentes organiques (OLED's) [20]... ect.

##### **4.2 Synthèse :**

Les méthodes de synthèse sont dues à Linstead [21], [22], [23], plusieurs phtalocyanines sont obtenues par réaction du 1-2 dicyanobenzène sur le métal dispersé en poudre fine (figure 8)

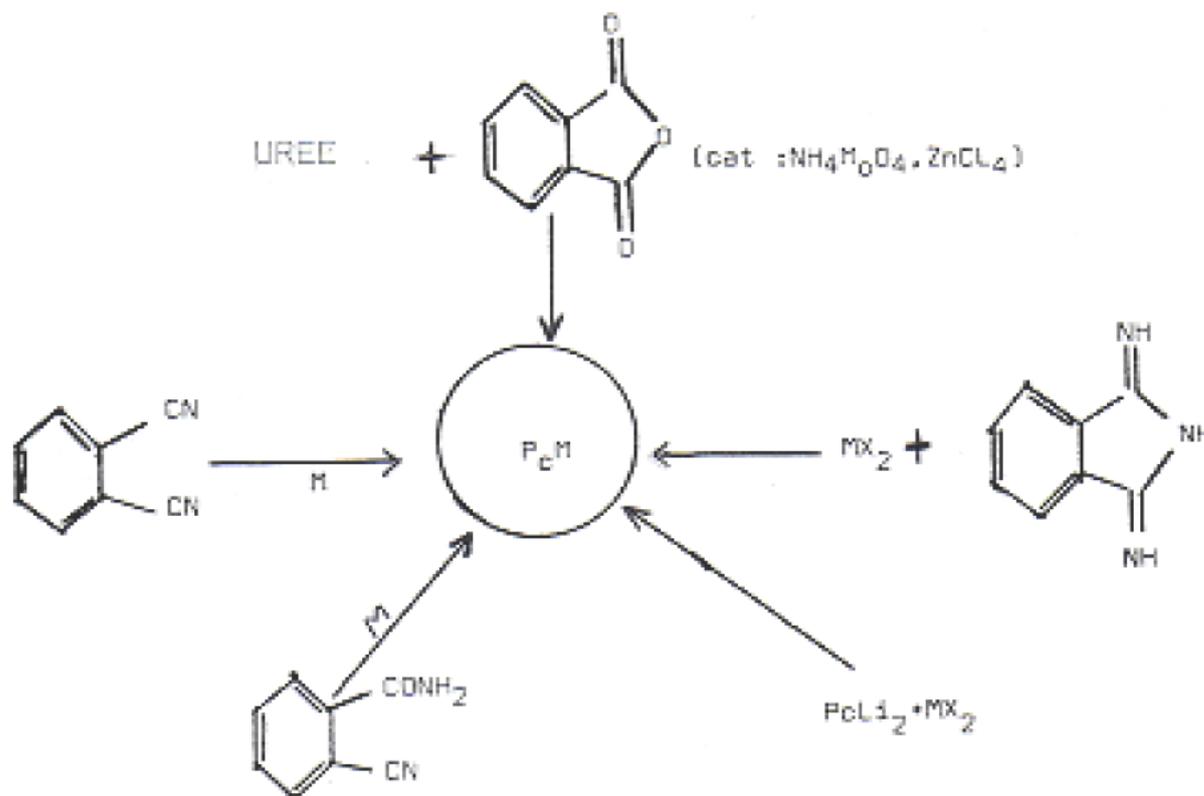
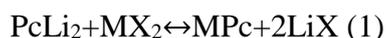


Figure 8. Méthodes de synthèse des métallophthalocyanines.

Cette création a eu lieu entre 250 à 300°C. Par exemple le  $PcLi_2$  peut servir d'intermédiaire suivant la réaction :



Le  $PcLi_2$  se forme facilement par réaction du 1-2 dicyanobenzène en solution dans l'alcool sur l'amylate de lithium [24], [25]. D'autres méthodes [26], [27], peuvent être également utilisées. Les méthodes d'électro synthèse en particulier les phthalocyanines sont des composés très stables chimiquement (à l'air jusqu'à 500°C et sous vide jusqu'à des températures élevées 900°C).

La plupart des phthalocyanines doivent être purifiées par sublimations successives dans un courant d'azote. La pureté n'est jamais parfaite, on trouve dans de bonnes conditions environ  $10^{14}$  pièges/cm<sup>3</sup>.

D'une manière générale les propriétés de transport des phthalocyanines dépendent beaucoup de leur pureté. On peut noter que les phthalocyanines sont susceptibles d'être polymérisées [28].

### **4.3 Structure et morphologie :**

Depuis 1935, la structure de métallo phtalocyanine a été déterminée par RX [31]. Il existe trois principales formes polymériques :  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ .

Les phtalocyanines cristallisent sous forme  $\beta$  dans un réseau monoclinique à base centré. Les films obtenus par évaporation sous vide sont généralement de forme  $\alpha$ , quand l'évaporation est faite sur un substrat maintenu à une température ambiante et une pression entre ( $10^{-6}$ - $10^{-7}$  torr) [29].

1 La forme  $\alpha$  : dans cette phase, le matériau est cristallisé en réseau tétragonal, elle est moins stable, mais plus conducteur.

2 La forme  $\beta$  : le réseau cristallin est monoclinique à base centré. Du point de vue thermodynamique cette phase est plus stable.

A température de 210°C, le matériau passe de la phase  $\alpha$  à la phase  $\beta$ .

Dans les phtalocyanines usuelles le macrocycle est plan (figure 9), parce que la plupart des ions métalliques de transition ont un rayon ionique de l'ordre de 0.7 à 0.8 Å ils sont donc suffisamment petits pour rester dans le plan du macrocycle sans distorsion. Des ions métalliques présentant un rayon ionique plus important conduisant à un complexe déformé dans la structure générale tel que le plomb (Pb) ou le rayon de  $Pb^{2+}$  est de 1.2 Å.

La morphologie et la cristallinité d'un film de phtalocyanine sont fortement dépendantes de son épaisseur, mais aussi des conditions d'évaporation.

Pour les mono phtalocyanines, la symétrie des molécules est approximativement  $D_{4h}$ . Alors la nature de l'atome métallique possède une grande influence sur les propriétés de la phtalocyanine (conductivité, stabilité,...) [27].

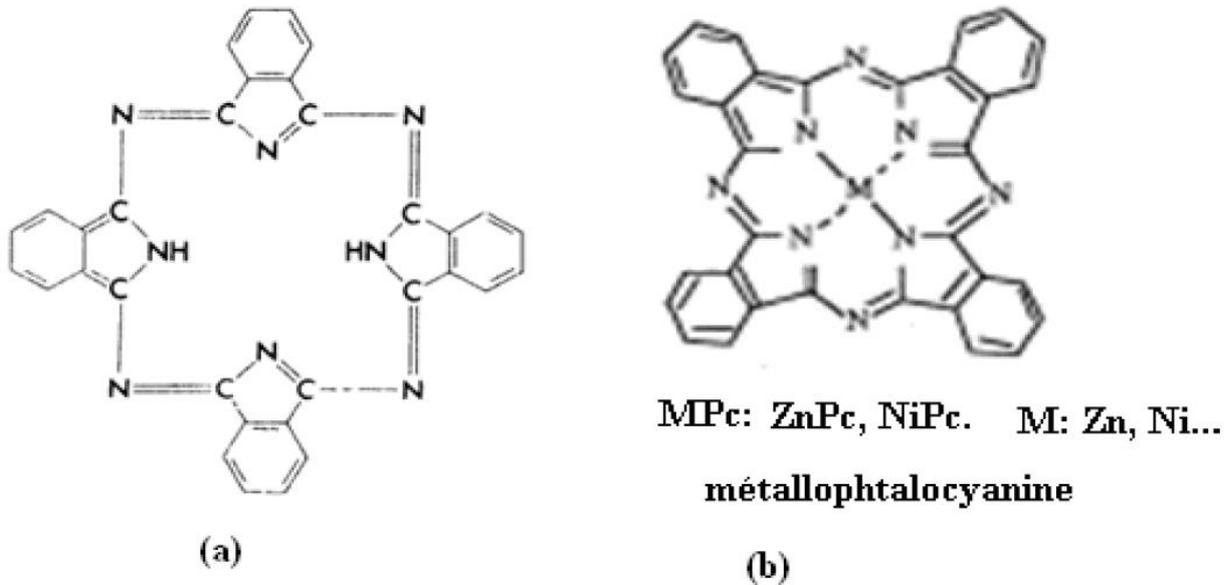


Figure 9. Structure de: (a) phthalocyanine libre. (b) métallophthalocyanines.

### 5. Etude du poly(3-hexylthiophène) (P3HT):

Parmi les nombreux polymères  $\pi$ -conjugués, nous avons la famille des polythiophènes qui est largement étudié à cause de son utilisation dans la fabrication des dispositifs électroniques et optoélectroniques. Les polythiophènes résultent de la réaction chimique de polymérisation de thiophène qui est un hétérocycle sulfuré qui comprend une chaîne fermée de cinq atomes dont un atome de soufre. La figure 10 montre l'unité de répétition monomère de polythiophène non substitué.

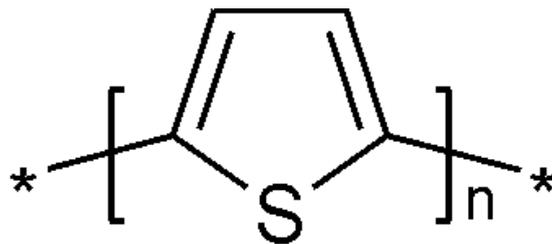


Figure 10. Unité de répétition monomère de polythiophène non substitué.

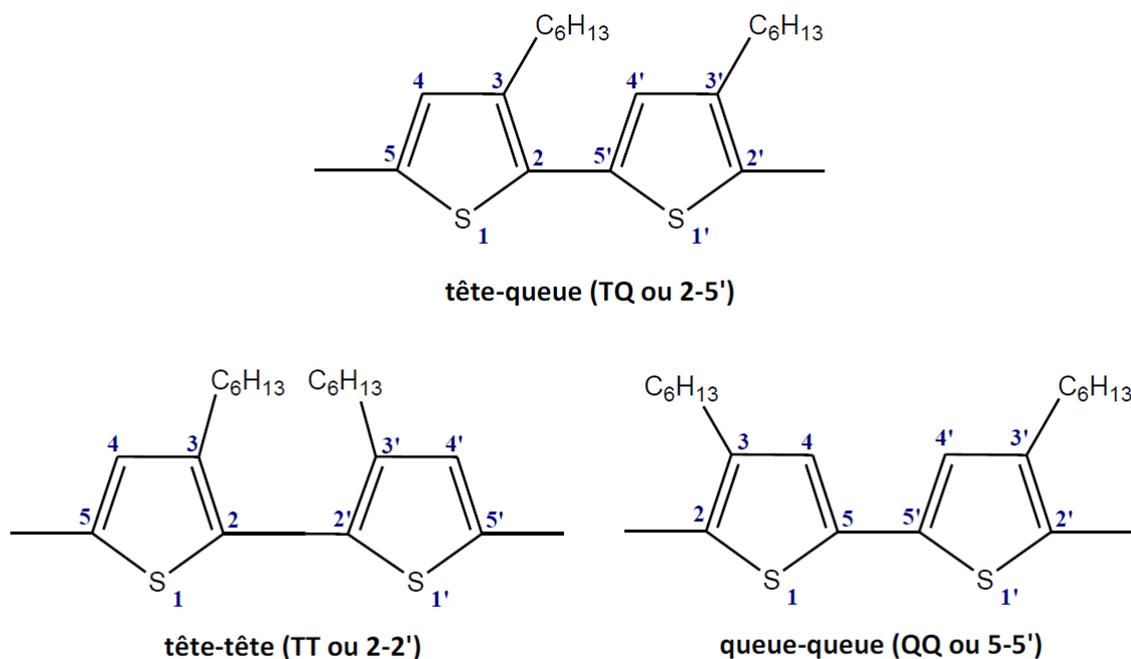
Les poly (3-alkyl thiophènes) ou P3ATs, sont obtenus par greffage de chaînes alkyls  $C_nH_{2n+1}$  sur le squelette de polythiophène. R :  $(CH_2)_{11}CH_3 \rightarrow$  P3DDT



Le poly(3-hexylthiophène), noté aussi P3HT est chimiquement stable, il possède une bande interdite assez faible de l'ordre de 1,9à 2eV et la mobilité des trous de ce matériau est de  $0,1\text{cm}^2/\text{V.S}$  qui est relativement élevée. Au moment de la polymérisation du P3HT, le

couplage de deux hexylthiophènes adjacents se produit entre les positions 2 et 5 [30]. On remarque trois sortes de couplages qui donnent lieu à trois différentes triades. L'assemblage de 3 monomères provoque la formation de quatre triades régio-isomères (figure 10)

- 2,5 têtes à queue (Head to Tail)
- 2,2 tête à tête (Head to Head)
- 5,5' queue à queue (Tail to Tail).



**Figure 11.** Confirmation des triades à base de P3HT.

### 5.1 La régiorégularité :

La régiorégularité peut être définie comme étant le pourcentage d'enchaînement tête-queue (T-Q) des unités 3-alkylthiophène entre elles. Les P3HTs fortement régioréguliers ont une conformation très plane, ce qui augmente leurs longueurs de conjugaison [31]. Les P3HT ayant une petite partie d'enchaînements 2-5 sont faiblement régioréguliers. Ils présentent aussi des distorsions des noyaux aromatiques entre eux, ce qui amène diminution de la longueur de conjugaison. Des études très récentes ont montré l'existence des zones cristallines de structure lamellaire du P3HT qui favorise le transport de charges. Cette caractéristique morphologique est due à la bonne interdigitation des chaînes latérales alkyles. D'autres paramètres ont été aussi extraits comme la distance inter chaîne  $a=16\text{Å}$  ou dans la distance de répétition le long de la chaîne  $c=3,9\text{Å}$ . Si on change la longueur de la chaîne alkyl, seule la distance inter-chaîne change.

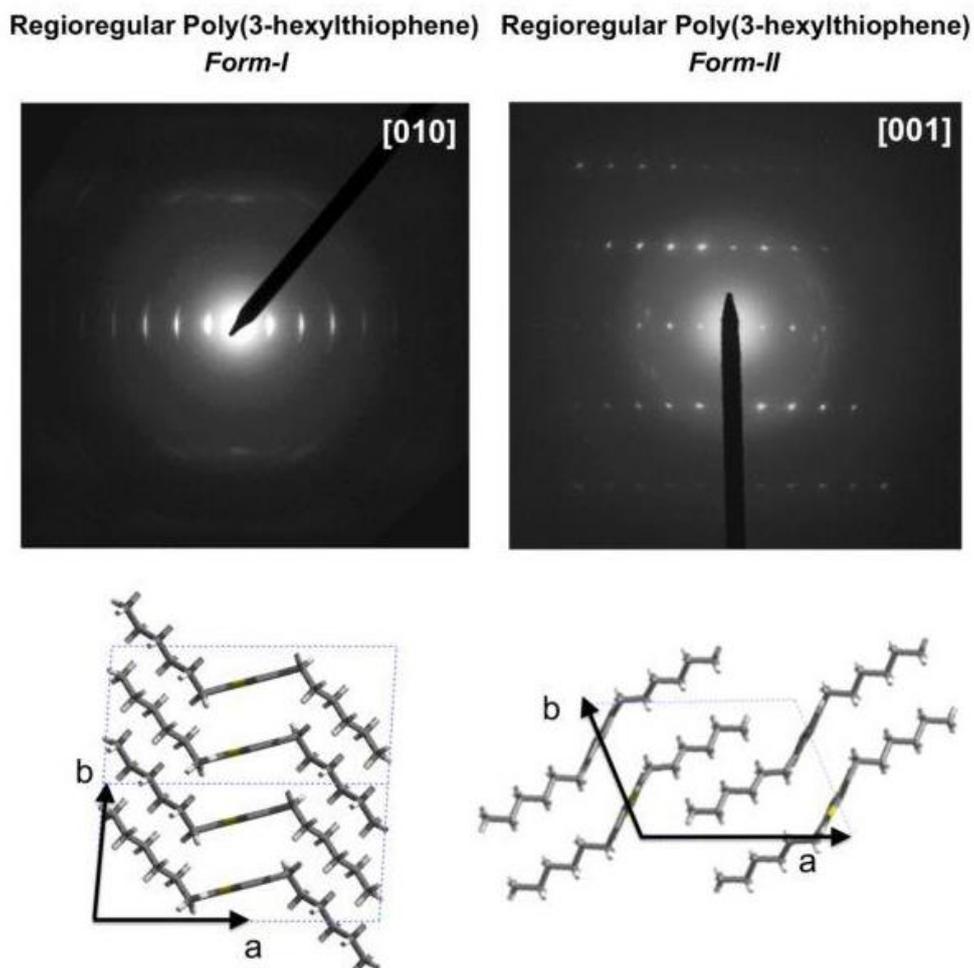


Figure 12. Structure cristallographique du poly(3-hexylthiophène)régio-régulier.

### 5.2 Propriétés optiques :

Les synthèses  $\pi$  étendus de P3HT conjugués sont à l'origine de l'une des propriétés les plus intéressantes qui est la propriété optique. La conjugaison repose sur la superposition des orbitales  $\pi$  des cycles aromatiques qui nécessite à son tour que les cycles thiophènes soient coplanaires (figure 13).

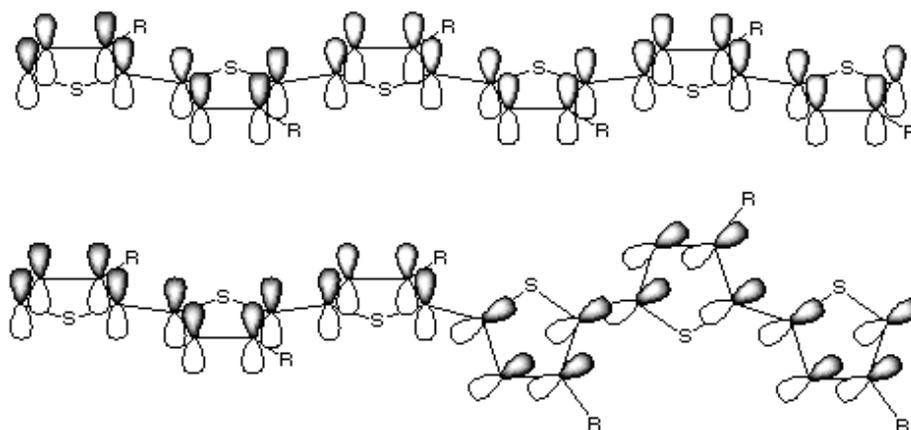
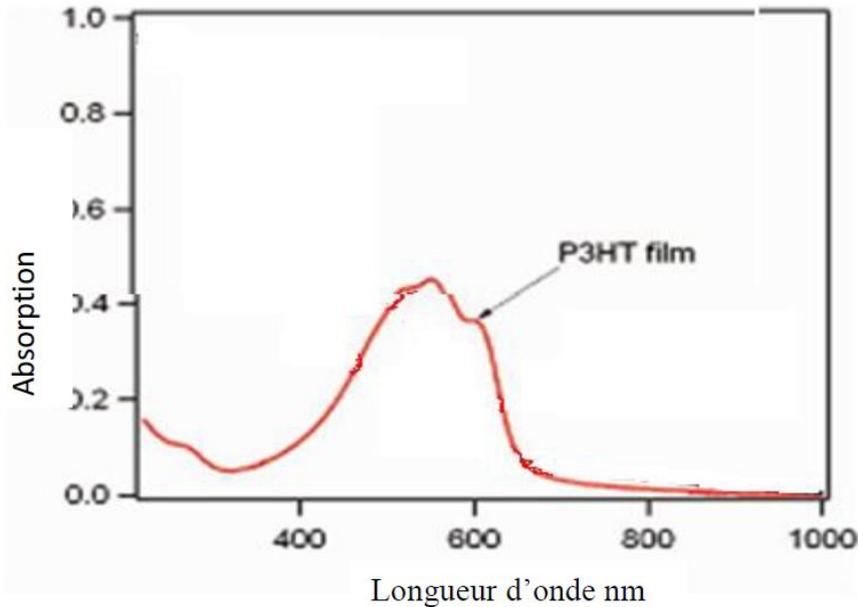


Figure 13. Orbitales  $\pi$  conjuguées d'un polythiophène coplanaire et substituée.

Le nombre de cycle définit la longueur de conjugaison ; plus cette dernière est grande, plus la séparation entre niveaux d'énergie sera faible et plus la longueur d'onde d'absorption sera importante. La bande d'absorption est décalée vers le rouge (du spectre de la lumière) lorsque la longueur de conjugaison augmente. La figure 14 illustre une forte absorbance de la couche mince de P3HT-RR, entre 380 et 650nm.



**Figure 14.** Coefficient d'absorption de P3HT en fonction de l'énergie des photons absorbés.

### 5.3 Solubilité :

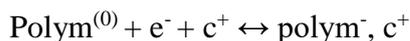
Les polythiophènes ou PTS non substitués sont caractérisés par une parfaite stabilité expérimentale. Cependant, ils sont peu solubles dans les solutions comme le trifluorure et le pentafluorure d'arsenic. Le greffage de la chaîne alkyl conduit à l'amélioration de la solubilité des PTS. Le poly (3-hexylthiophène) et le poly (alkylthiophène) soluble à la chaîne alkyle  $R=C_6H_{13}$ . Il se dissout à température ambiante dans quelques solvants organiques classiques exemple le chloroforme (CF), le tétrahydrofurane (THF), le Toluène et l'Ortho-xylène. Le film de P3HT peut donc se réaliser à la tournette.

### 5.4 Propriétés électrochimiques :

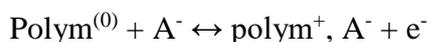
La principale caractéristique des polythiophènes est de posséder différents états électroniques selon le potentiel auquel ils sont soumis. A l'état neutre, ils possèdent des propriétés isolantes (conductivité  $\sigma \approx 10^{-11} S.cm^{-1}$ ). Une fois dopés, ils changent de structure et redeviennent d'excellents conducteurs électroniques (jusqu'à  $10^3 S.cm^{-1}$ ). Le dopage des polythiophènes se fait soit en injectant, soit en arrachant des électrons de la chaîne de polymère. Il s'ensuit une délocalisation de charges négatives (électrons) ou de charges

positives (trous). Plus la longueur de conjugaison est grande, plus la délocalisation est importante et meilleure pour la conductivité. Aussi la planéité de la chaîne est également très importante pour obtenir une parfaite hybridation des orbitales  $\pi$  et donc une délocalisation optimale des charges sur toute la longueur de la chaîne.

Le dopage négatif du polymère est dû à l'injection d'électrons dans les chaînes polymériques. Pour maintenir l'électro-neutralité, des cations de l'électrolyte s'insèrent dans l'électrode. Le polymère devient alors conducteur. On dit qu'il est dopé n.



Le dopage de type p définit l'extraction d'électrons des chaînes polymériques et à l'insertion d'anions le long de celles-ci pour garder l'électro-neutralité. Le polymère change de structure, une conduction se crée alors par la délocalisation de charges positives le long des chaînes.



Le dopage négatif est beaucoup plus difficile à obtenir. Il est également moins réversible et moins stable que le dopage positif.

## **5.5 Synthèse des polythiophènes:**

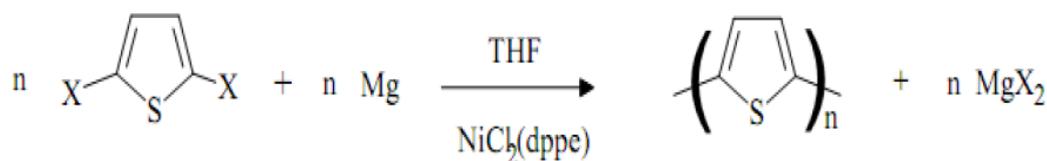
### **5.5.1 Le rôle de la synthèse de polymères conjugués (PC):**

Dans le cas des polymères conjugués, la méthode de synthèse influe sur les propriétés du matériau, par le fait de pouvoir contrôler leur conductivité et la taille de séquences conjuguées, ainsi que la régularité de l'enchaînement des unités constitutives. Plusieurs voies de synthèse ont été utilisées pour obtenir la très grande diversité de polymères  $\pi$ -conjugués. Dans tous les cas, il s'agit de former des liaisons simples et double carbone-carbone. Parmi toutes ces voies de synthèse, nous trouvons principalement « les méthodes directes » qui consistent en la polymérisation par couplage oxydant du monomère (voie électrochimique ou chimique) ou la polymérisation par réaction de couplage (organométallique) catalysée ou non par un métal de transition.

### **5.5.2 Synthèse chimique:**

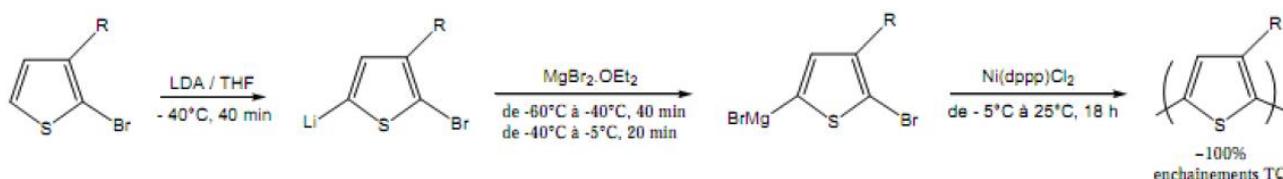
Le principe de cette synthèse est une polycondensation par couplage organométallique de 2,5-dihalogénothiophène (principalement diiodée ou dibromé) par la présence du magnésium catalysé par un métal de transition. La réaction se passe sous une atmosphère inerte dans un solvant anhydre. Les rendements peuvent facilement atteindre les 90% lorsque les conditions sont très bien contrôlées. Les polymères obtenus atteignent des conductivités de l'ordre de 1 à 10 S.cm<sup>-1</sup> lorsqu'ils sont dopés. De plus cette méthode permet d'obtenir des

polymères couplés uniquement en 2,5. Cependant, l'étape d'insertion du magnésium est non contrôlable.



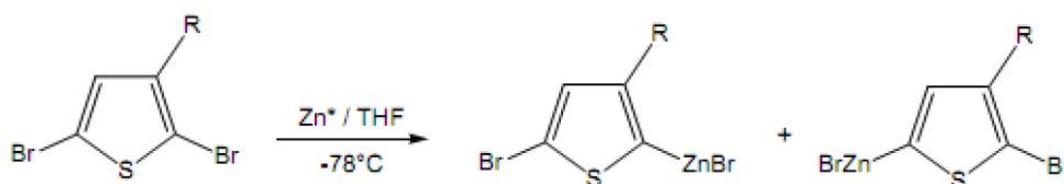
**Figure 15** : Synthèse de poly (3-alkylthiophène) par étapes d'insertion du magnésium.

Pour éviter les couplages défectueux, I. McCullough et al [32] ont mis au point un protocole de synthèse qui permet d'obtenir sélectivement un unique organomagnésien. Ce protocole conduit à des polythiophènes possédant 100% de couplage TQ-TQ, ce qui permet d'obtenir des conductivités de 100 à 1000S.cm<sup>-1</sup>. L'inconvénient majeur de cette méthode est le nombre d'étapes de synthèses qui limite les rendements (de l'ordre de 10% en masse) mais aussi qui augmente le cout des produits.



**Figure 16.** Synthèse de poly (3-alkylthiophène)s par la méthode de Mc Cullough[33].

Ricke et Chen [34] ont développé eux aussi une méthode identique à celle décrite par Mc Cullough en ajoutant du zinc activé (Zn\*) à du 2,5-dibromo-3-hexylthiophène. Zn\* est préparé par l'ajout d'une solution de chlorure de zinc (ZnCl<sub>2</sub>/THF) avec un mélange de lithium et d'une quantité catalytique de naphthalène. Ce métal réagit avec du 2,5-dibromo-3-hexylthiophène de façon quantitative pour conduire au 2-bromo-5-(bromozincio)-3-hexylthiophène avec une régiosélectivité comprise entre 90% et 98%. Par ailleurs, contrairement à son homologue bromé, le 2-bromo-5-iodo-3-alkylthiophène en présence de zinc ne forme que du 2-bromo-5-(iodozincio) 3-hexylthiophène.



**Figure 17.** Synthèse du dérivé zincique (3-alkylthiophène).

Une autre méthode très utilisée dans la synthèse des polythiophènes, pour sa simplicité et son efficacité, est l'oxydation directe du monomère par le chlorure ferrique ( $\text{FeCl}_3$ ) (figure 18). Les rendements massiques de polymérisation atteignent souvent plus de 80%. La réaction doit être effectuée sous une atmosphère inerte (argon ou azote) et dans un solvant anhydre. En effet, le chlorure ferrique est un oxydant très puissant et donc très sensible. Les principaux solvants utilisés sont le tétrachlorométhane, le chloroforme et le dichlorométhane. Cette réaction nous conduit donc à des polymères de haute masse moléculaire : les masses moyennes en nombre ( $M_n$ ) se situent typiquement entre 10000 et 100000 et les masses moyennes en poids ( $M_p$ ) entre 50000 et 300000. Les indices de polydispersité ( $I_p = M_p/M_n$ ) sont relativement élevés, en indiquant une dispersité de la longueur de la chaîne.

Les polymères synthétisés par cette voie sont obtenus à l'état dopé, le potentiel d'oxydation du monomère étant supérieur à celui du dopage du polymère. Les anions dopant sont principalement sous forme  $\text{FeCl}_4^-$  ou  $\text{Cl}^-$ . Il faut donc procéder à un nettoyage avec différents solvants comme le méthanol ou l'acétonitrile pour extraire les ions dopants et obtenir le polymère à l'état neutre.

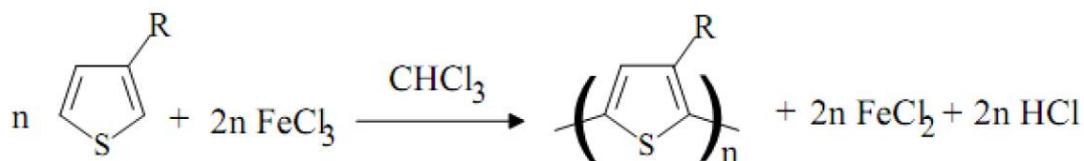
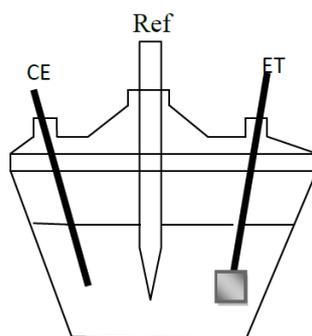


Figure 18. Synthèse de poly (3-alkylthiophène) par oxydation directe.

### 5.5.3 Synthèse électrochimique :

La méthode de synthèse électrochimique des polythiophènes est très utilisée. Elle donne une grande précision de contrôle de la réaction donc des propriétés des polymères obtenus. Les synthèses électrochimiques sont procédées dans des solvants aqueux ou organiques, en utilisant des montages à trois électrodes : une électrode de travail (ET) qui sert à oxyder le polymère, une électrode de référence (Ref) pour contrôler le potentiel de l'électrode de travail et une contre-électrode (CE) permettant le passage du courant (figure 19). Le mécanisme de polymérisation est initialisé par l'oxydation électrochimique de monomères à la surface de l'électrode de travail, ce qui crée autour de l'électrode une couche de monomères sous forme de radicaux-cation. L'étape suivante est le couplage chimique de deux radicaux-cation, qui conduit à un dimère après la perte de deux protons. Le dimère est après réoxydé au contact de l'électrode, qui forme de nouveau un radical cation susceptible de se coupler avec un autre radical cation et ainsi de suite... les chaînes ainsi formées deviennent

donc insolubles, elles se précipitent à la surface de l'électrode et forment un film. La réaction s'achève lorsque la chute ohmique abaisse le potentiel en dessous du potentiel de polymérisation. Cette limitation est assez importante car les épaisseurs maximales sont généralement de l'ordre de quelques dizaines de microns[34]. Le mécanisme des synthèses électrochimiques n'est pas sélectif au niveau des couplages structuraux, les polythiophènes synthétisés par électro-oxydation présentent 20% à 30% de couplages défectueux avec une proportion importante de couplage 2,4. Ils possèdent des degrés de cristallinité inférieurs aux polythiophènes synthétisés chimiquement.



**Figure 19.** Représentation schématique d'une cellule électrochimique pour la synthèse de polythiophène.

#### **6. Morphologie et stabilité de la couche active d'une cellule photovoltaïque organique à base de P3HT : PCBM :**

La morphologie de la couche active des cellules en réseaux interpénétrés est primordiale pour obtenir de bons transferts et transports de charges conduisant à de hauts rendements de conversion. Différents paramètres influencent la morphologie des mélanges P3HT : PCBM obtenus à partir de solutions (dépôt à la tournette ou par écoulement à la raclette) :

- le ratio entre les deux composés
- le solvant utilisé à fin d'effectuer les dépôts
- la concentration des solutions
- les traitements thermiques.

Tous ces paramètres doivent être contrôlés pour obtenir une morphologie optimale du mélange, c'est à dire la séparation de phases est de l'ordre de 10-20nm (longueur de diffusion des excitons) mais aussi un réseau continu très ordonné de chacun des matériaux pour faciliter le transport de charges. Néanmoins, aujourd'hui les morphologies optimisées des couches actives des réseaux interpénétrés ressemblent plus au schéma de la figure 20[35].

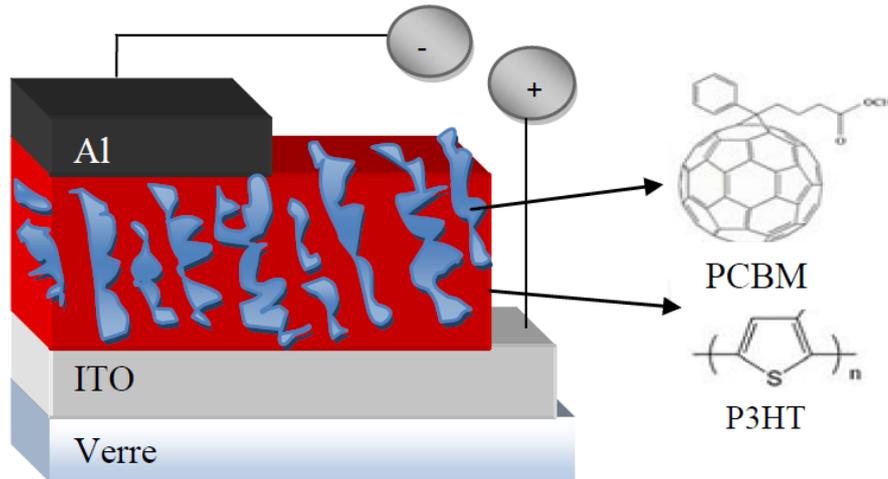
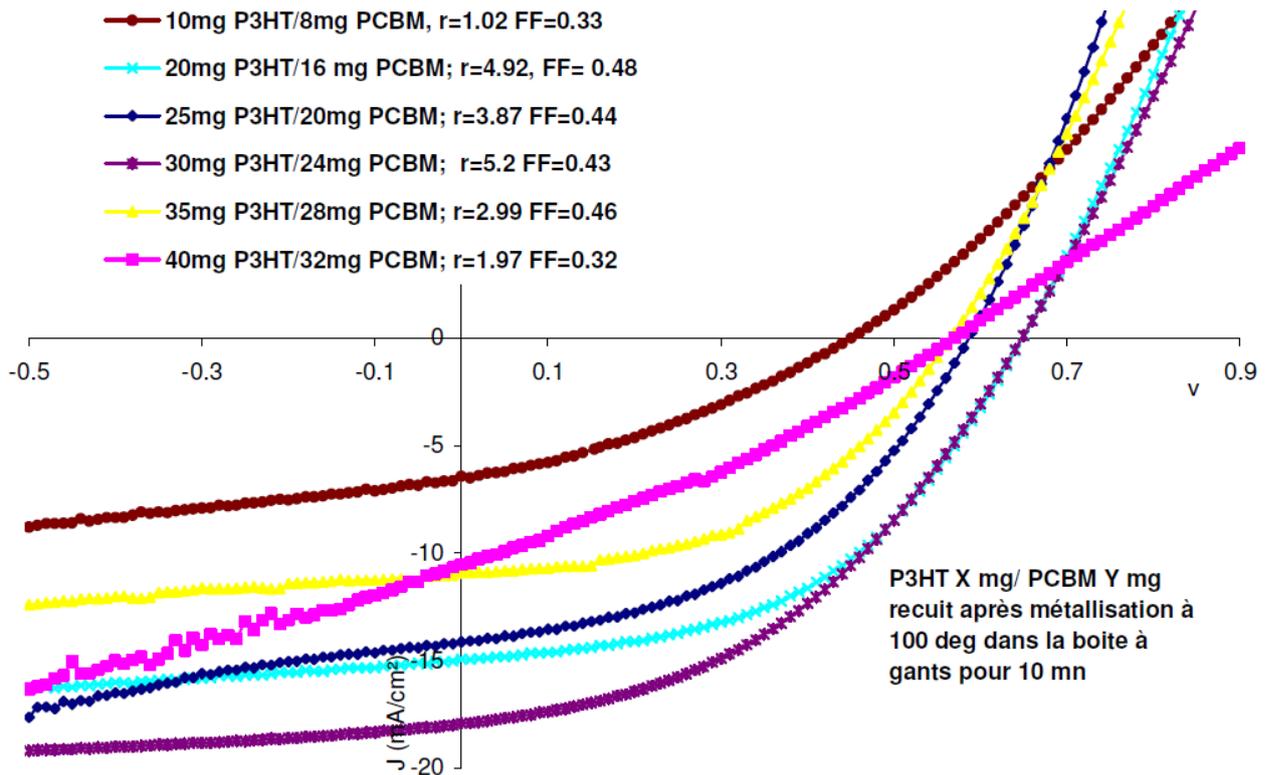


Figure 20. Réseaux interpénétrés à base de P3HT : PCBM.

### 6.1 Effet de concentration :

L'effet de concentration du mélange P3HT : PCBM revient aux taux de concentration de chacun des matériaux P3HT et PCBM dans la solution préparée. Les caractéristiques  $J(V)$  sous illumination (figure 21) des cellules pour lesquelles on peut observer une croissance du rendement des cellules lorsque la concentration en P3HT est augmentée de 10 à 30 mg/ml et le rendement obtenu est autour de 5,2%, avec des concentrations massiques de 30mg/ml et 24mg/ml respectivement pour le P3HT et le PCBM dans les conditions d'illumination de  $100\text{mW}/\text{cm}^2$  sous un simulateur. Pour des concentrations encore plus élevées, d'environ 35 et 40mg/ml de P3HT en solution, les rendements décroissent, notamment pour la plus forte concentration et une baisse notable du facteur de remplissage de la caractéristique  $J(V)$ , correspondant à une épaisseur très importante. On peut constater une forte augmentation du courant de court-circuit des cellules lorsque la concentration passe de 10 à 30mg/ml de P3HT dans le chlorobenzène. Cette densité de courant est certainement accrue par l'épaisseur de l'échantillon, augmentant le nombre de paires électron-trou photo-générées dans la couche active, qui peut causer un accroissement de la mobilité des porteurs drainés dans les domaines donneurs et accepteurs jusqu'aux électrodes [36].



**Figure 21.** Courbes J-V pour des cellules avec différentes concentrations du mélange P3HT : PCBM (1 :0,8) [36].

### 6.2 Rapport massique donneur : accepteur :

Le rapport massique P3HT : PCBM est le pourcentage en masse de chaque constituant par rapport à l'autre dans le solvant. L'absorption optimale du composite pour différents rapports massiques P3HT : PCBM, est présentée par la figure 21. Les spectres d'absorptions pour chaque rapport massique et les paramètres de tournette ont été ajustés pour obtenir une épaisseur des films constante de 100nm. La figure 22 montre la variation des spectres d'absorption pour les rapports massiques P3HT : PCBM égal à 1 : 0,6 ; 1 : 0,8 et 1 : 1.

Nous pouvons constater que le meilleur rapport massique semble être celui qui comporte la plus faible concentration massique en PCBM. On peut observer comme première constatation que l'absorption du film diminue au fur et à mesure que la concentration en PCBM augmente. Un autre phénomène remarquable vient du décalage en longueur d'onde du maximum d'absorption ( $\lambda_{max}$ ) du P3HT. En effet, on observe un fort décalage vers le bleu lorsque la concentration en PCBM augmente jusqu'à rejoindre le  $\lambda_{max}$  du P3HT en solution. Cette variation est attribuée à réduction de l'interaction inter-chaîne causée par la présence du PCBM. Autrement dit, le PCBM se positionne autour des chaînes de P3HT, isolées les unes des autres [37].

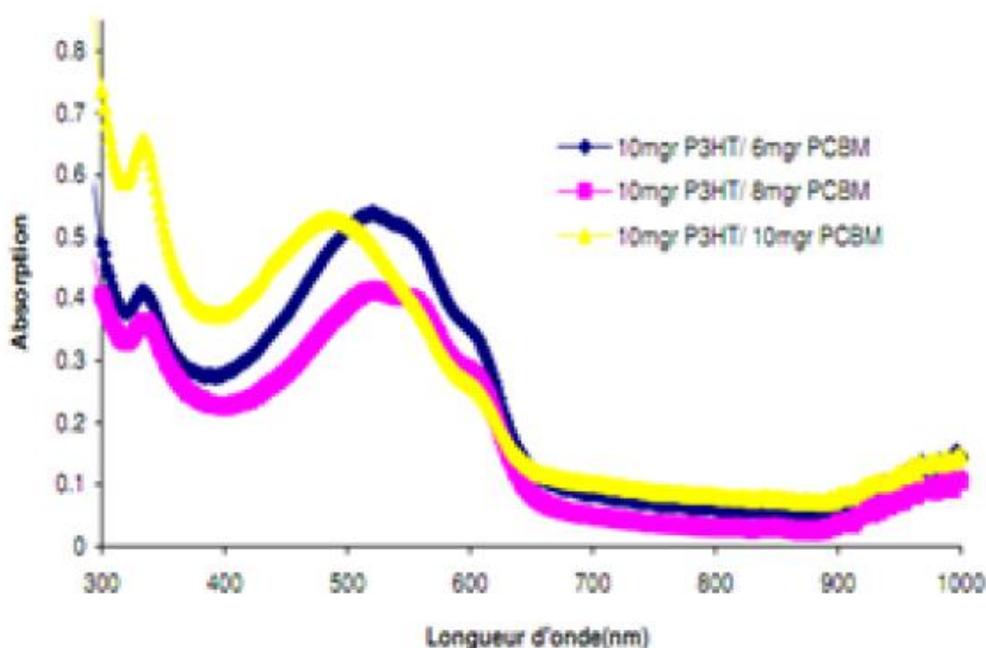


Figure 22. Spectres d'absorption des films P3HT : PCBM avec différents ratios [37].

L'effet du rapport massique sur la morphologie de la couche active, et la présence du PCBM perturbe la cristallisation du P3HT.

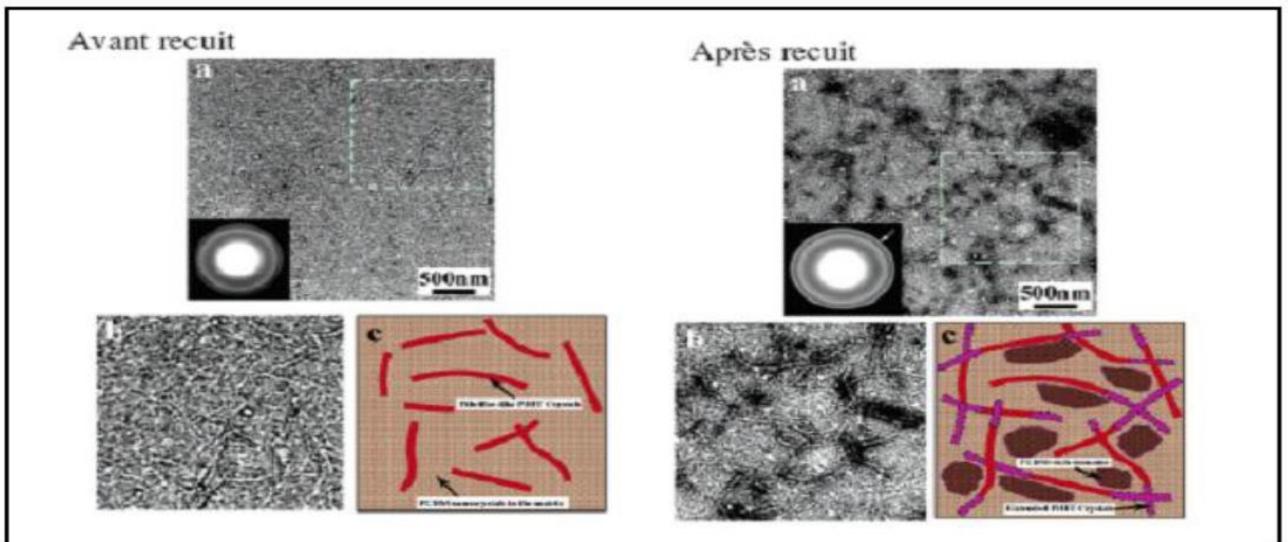
La valeur du ratio donneur/accepteur a un impact sur le comportement électrique du mélange. La relation entre le transport de charge et la composition est déjà étudiée par plusieurs groupes [37]. Malgré tout, le P3HT est principalement caractérisé comme transporteur de trous. Le mélange P3HT : PCBM est véritablement ambipolaire. Plus la proportion de PCBM augmente plus la mobilité des trous diminue à cause de la difficulté d'orientation des chaînes. Un comportement opposé est observé pour les électrons et leur mobilité qui augmente avec la quantité de PCBM.

### 6.3 Recuit thermique:

Le recuit thermique permet de contrôler la séparation de phase de deux matériaux. Il a un effet bénéfique sur la morphologie, en jouant à la fois sur la température et la durée du recuit. Le traitement thermique permet en partie d'aboutir à des domaines. Ce dernier point donne des effets sur le transport de charges et sur le spectre d'absorption. Avant le traitement thermique, les couches sont généralement amorphes. A cet effet, en fonction de la nature du solvant utilisé, qui ont un point d'ébullition élevé, le taux de cristallisation croît après un recuit thermique. Des études par Microscopie Electronique à Transmission (TEM), prouvent une amélioration de la morphologie après recuit avec une meilleure cristallisation des deux

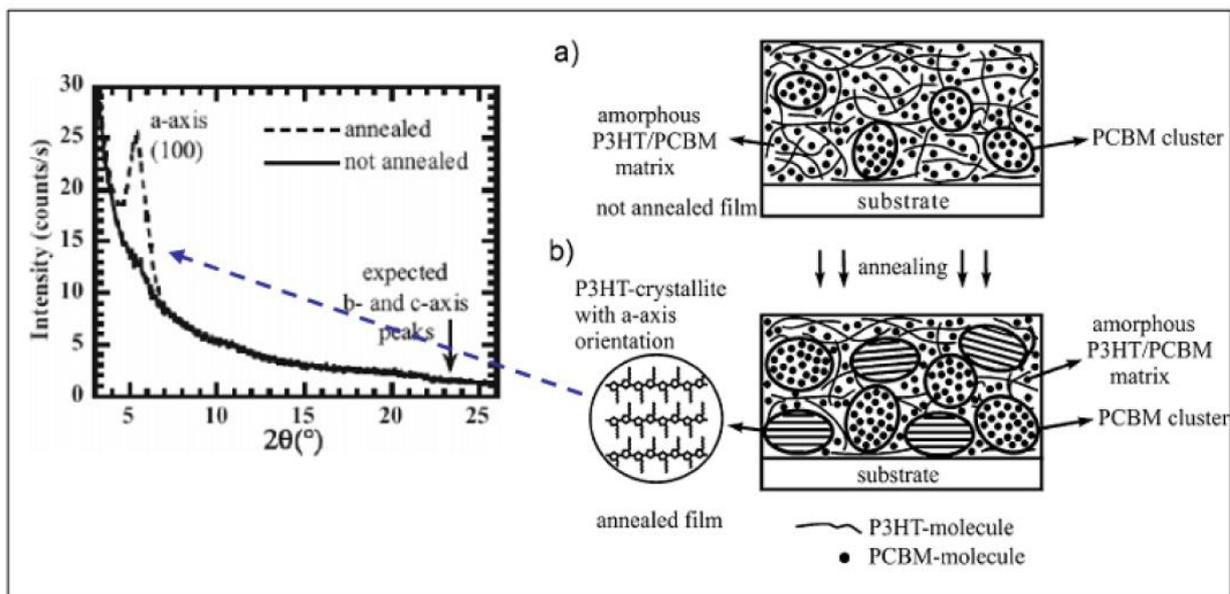
constituants et la formation d'un réseau de fibrilles de P3HT. Cette nano-structuration a pour effet une augmentation significative du courant de court-circuit due à la fois à une mobilité des porteurs de charges accrue quand les matériaux sont cristallisés, mais aussi à une décroissance du taux de recombinaisons des excitons par l'optimisation de la taille des domaines cristallins.

Le recuit de la couche active, montre un effet positif sur le rendement des cellules, jusqu'à une certaine limite. Cette limite est fonction de la masse molaire, de la régularité, du solvant mais n'est que très peu dépendante de l'épaisseur de la couche active. Les molécules de PCBM perturbent la structure cristalline du P3HT. Au cours du recuit, les molécules de PCBM diffusent pour former des cristallites [38].



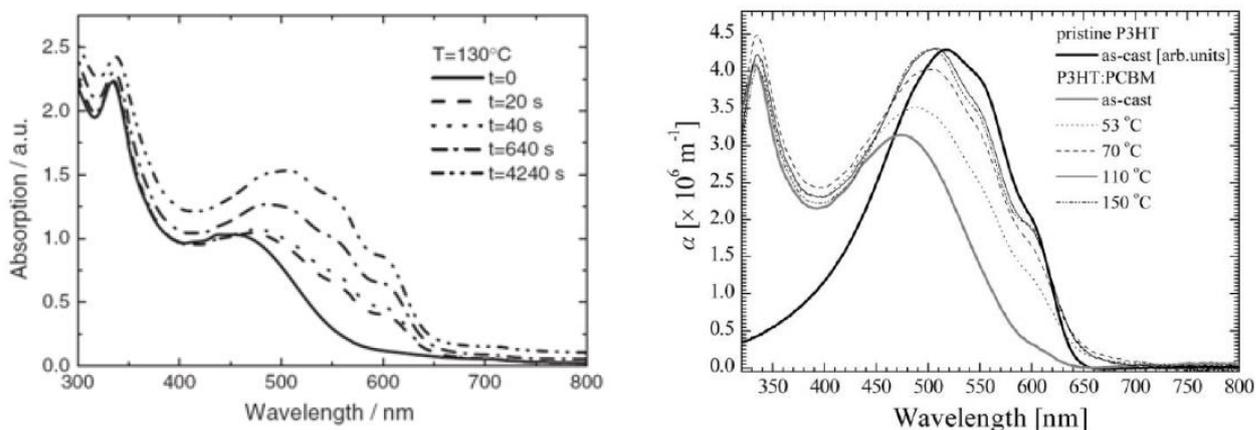
**Figure 23.** Images TEM de couches actives P3HT-RR : PCBM : (a) vu d'ensemble, (b) position localisée (zoom) et (c) schéma représentatif de la morphologie de la couche active d'une cellule photovoltaïque avant et après recuit 120°C-6min [38].

Après le recuit thermique, la cristallinité du P3HT est améliorée et dans le cas d'une couche de P3HT, seule la mobilité de trou est augmentée. Mélangé à du PCBM, une décroissance de la mobilité des trous est remarquée. Cette dernière peut cependant être améliorée par un recuit sans atteindre les valeurs obtenues avec du P3HT [39].



**Figure 24.** Spectre de diffraction des rayons x de la couche active P3HT : PCBM (1 : 2) d'une cellule photovoltaïque avant et après recuit  $150^\circ\text{C}$ -3min [39].

Le traitement thermique de la couche agit sur la cristallisation P3HT. Or cet effet se manifeste sur les spectres d'absorption UV-visible. Cette technique s'avère ici être un moyen simple et efficace pour suivre l'effet du recuit de la couche active des cellules solaires comme nous le montre la figure 25. Le recuit induit à la fois à un décalage vers le rouge et une structuration du spectre [40].



**Figure 25 :** Absorption UV-visible du film P3HT : PCBM (a) recuit  $130^\circ\text{C}$  pendant les durées différentes (b) recuit à différentes températures [40].

## 7. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons introduit quelques nouveaux matériaux organiques et aussi nous avons établi une étude des propriétés physico-chimiques des deux matériaux organiques le P3HT et le PCBM.

- [1] [http://www. Columbianchemicals.Com/Portals/0/Products/Literature/French/Plastic\\_fr.pdf](http://www.Columbianchemicals.Com/Portals/0/Products/Literature/French/Plastic_fr.pdf).
- [2] Brabec, Adv. Funct. Mat. 11 (5) 374 2001 et équipe de Groningen, V. D. Mihailtechi, JAP, 94, 6849 (2003).
- [3] M. Granstrom, K. Petritsch, A. C. Arias, A. Lux, Anderson M. R. and Friend R. H. Laminated fabrication of polymeric photovoltaic diode, Nature London, 395, 257-260 (1998).
- [4] S. Sergeev, W. Pisula, Y. H. Geerts; chem. Soc. Rev. , 36, 1920, (2007).
- [5] X. Cmmehnes, P. Davidson, C. Bourzaux, J. Livage, Advanced Materials, 9, 900 (1997).
- [6] J. Jung, A. Rybak, A. Salazak, S. Bialecki, P. Miskiewicz, I. Glowacki, J. Ulanski, S. Rosselli, A. Yasuda. G. Nells, Z. Tomovic, M. D. Watson, K. Mullen, Synth. Met. , 155, 150 (2005).
- [7] L. Schmidh-Mende, A. Fechtenkotter, K. Mullen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. Mackenzie, Science, 293, 1119 (2001).
- [8] L. Schmidh-Mende, A. Fechtenkotter, K. Mullen, R. H. Friend, J. D. Mackenzie, physica E, 14, 263 (2002).
- [9] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, C<sub>60</sub> – The Third Man Nature, 318, 162, 1985.
- [10] W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostropoulos, D. R. Huffman, Nature 347, 354-358, 1990.
- [11] S. Chopin, Chimie du dianion C<sub>60</sub><sup>-2</sup> : accès de nouveaux dérivés fonctionnels du fullerène C<sub>60</sub>. Application à la synthèse de dyades et triades et études de leurs propriétés. Thèse de doctorat soutenue en 2004. Université d'Anger.
- [12] F. Ajamaa, Etude conformationnelles de phényl-fulleropyrrolidines et préparation d'édifices supramoléculaires photoactifs incorporant du C<sub>60</sub>. Thèse de doctorat soutenue en 2007. Université Paul Sabatier de Toulouse.
- [13] F. Negri, G. Orlandi, F. Zebretto, J. Amer. Low lying electronic excited states of Buckminsterfullerène anions. Chem. Soc, 114, 8, 1992.
- [14] M. LAYACHI, Mémoired'ingénieur, (2005).
- [15] R. P. LINSTeAD and Z. M. ROBERTSON, J. Chem. Soc., PP.1195 (1936).
- [16] A. K. HASSAN and GOULD, Phys. Stat. Sol. (a), 132, 91 (1992).
- [17] S. F. SHIHUB and R. D. GOULD, Phys. Stat. Sol. (a), 139, (1993).
- [18] HOULI, These of doctorate of state, Lausanne, EPFL (2006).
- [19] W. J. KIM, Y. H. LEE, J. H. YANG, G. Y. KIM, C. H. LEE, K. B. Cho and J. W. Hong, "Electrical characteristics of organic light emitting diodes with the thickness variation buffer layer", 2005.
- [20] B. BOUDJEMA, Thèse de doctorat d'état soutenue en 1987. Université de Lyon.
- [21] N. El-KHATIB, Thèse de doctorat d'état soutenue en 1986. Université de Lyon.
- [22] L. ALLAL, Thèse de doctorat d'état soutenue en 1987. Université de BLAISE PASCAL.
- [23] P. A. BARETT, D. A. FRYE, R. P. LINSTeAD, J. Chem. Soc. PP. 1157, (1938).
- [24] D. WHORLE, G. MEYER, MacromoleChem. 181, 2127, (1980).
- [25] J. SIMON et J. J. ANDRE, « Semi-conducteur moléculaire », Springer verlag, 1984.
- [26] G. GUILLAND, Thèse de doctorat d'état soutenue en 1984. Université de Lyon.
- [27] R. BANMEHRIN. HAEGER, G. MEYER, D. WOHRLE, Macromolécule. Chem. (1981).
- [28] M. M. El-NAHASS, F. S. BAHARBI, A. A. Al-GHAMIDI and S. R. HARBI, Egypt, J. Sol. Vol. 25, N. 2, 2002.

- [29] A. PAULY, Thèse de doctorat soutenue en 1993. Université de Limoges.
- [30] H. Sirrighaus, P.J. Brown, R.H. Friend, M.M. Nielsen, K. Bechgaard, B.M.W. Langeveld-Voss, A.J.H. Spiering, R.A.J. Janssen, E.W. Meijer, P. Herwing, Two dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers. *Nature* 685-688, octobre 1999.
- [31] Dj.Hatem, Etude de structures électroniques à base de matériaux organiques pour cellules solaires à conversion photovoltaïque, université M. Mammeri, Tizi-Ouzou, 2008.
- [32] R.D. McCullough, R.D. Lowe, Synthesis of Regioregular Head-to-Tail Poly [3-(alkylthio) thiophenes]. A Highly Electroconductive Polymer *J. Chem. Soc, Chem.Commun*, 1992.
- [33] T.A. Chen, X.Wu, R.D. Rieke, J. Am. Regiocontrolled Synthesis of poly (3- alkylthiophènes) mediated by Rieke Zinc: Their Characterization and Solid State properties *Chem. Soc.* 117, 233, 1995.
- [34] A. Laforgue, Synthèse et caractérisation de polymères conducteurs application au stockage de l'énergie, thèse de doctorat, 2001.
- [35] M.T. Dang, Elaboration de cellules solaires photovoltaïques à base de polymères conjugués, Etudes des systèmes restituables, thèse de doctorat, université Bordeaux I, 2009.
- [36] R. Radbeh, Réalisation et caractérisation de cellules solaires organiques couches composites polymères incluant des nanotubes de carbones, thèse de doctorat, université de Limoges, 2008.
- [37] X. Yang, J. Loos, S.C. Veenstra, W.J.H. Verhees, M.M. Wienk, J.M. Kroon, M.A.J. Michels, R.A.J. Janqgen, Nanoscale morphology of high performance polymers solar cells. *Nano Lett*, 5, 579, 2005.
- [38] T. Erb, U. Zhokhavets, H. Hoppe, G. Gobsch, M. Al-Ibrahim, O. Ambacher, Absorption and crystallinity of poly (3-hexylthiophene)/fullerene blends in dependence on annealing temperature. *Thin Solid Films*, 511, 483, 2006.
- [39] J.H. Lee et al. Morphological and topographical characterizations in spray coated organic solar cells using an additional solvent spray deposition. *Organic Electronics* 12, 2165-2173, 2011.
- [40] H. Bejbouji, Optimisation des matériaux d'électrodes dans les diodes électroluminescentes organiques et les cellules solaires organiques, thèse de doctorat Hassan Premier, 2009.
- [41] M.T. Dang et al, Polymeric solar cells based on P3HT : PCBM : Role of the casting solvent. *Solar Energy Material and Solar Cells* 95, 3408-3418, 2011.

# ***CHAPITRE III***

---

## ***REALISATION ET CARACTERISATION DES CELLULES SOLAIRES ORGANIQUES : METHODES EXPERIMENTALES***

## **1. Introduction :**

Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons les matériaux organiques utilisés dans ce travail et leurs principales propriétés, qui déterminent les caractéristiques des cellules solaires. Le dispositif expérimental et la méthode d'élaboration des cellules photovoltaïques organiques sous atmosphère contrôlée sont également présentés. Dans la deuxième partie du travail nous avons introduit le logiciel utilisé dans notre thèse.

## **2. Choix des matériaux pour les dispositifs :**

Plusieurs propriétés des polymères, en plus de leur facilité de mise en œuvre, sont indispensables pour l'obtention de cellules solaires performantes: faible gap, bon transport de charges, bonne adéquation des différents couples donneur-accepteur. Les niveaux d'énergies de chacun d'entre eux doivent être adaptés pour avoir un bon transfert d'électrons d'un matériau à l'autre. Ces paramètres gouvernent les valeurs de  $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$  et FF qui déterminent le rendement d'une cellule solaire.

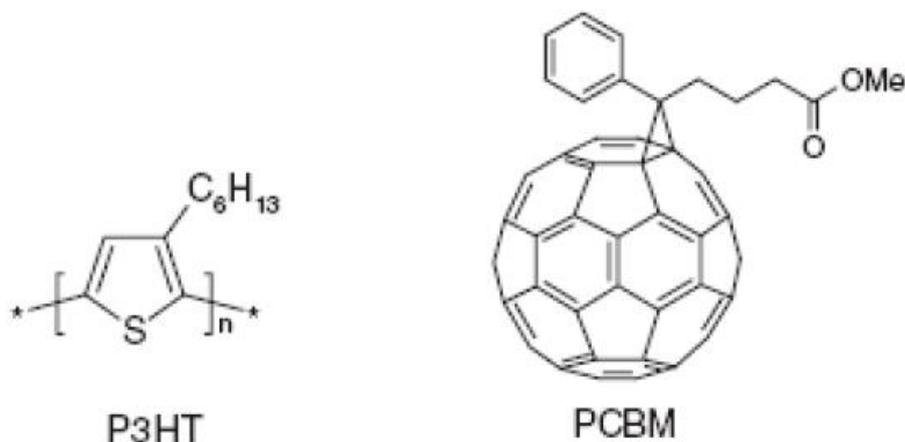
Des mélanges polymère/petite molécule sont très étudiés et conduisent aujourd'hui à de meilleurs rendements de conversion avec le couple P3HT/PCBM [1, 2, 3].

Parmi les polymères ayant de bonnes mobilités, le poly (3-hexylthiophene) (P3HT) est très utilisé dans les cellules photovoltaïques [1,3], mais aussi en transistor [4, 5, 6, 7, 8]. On utilise généralement le P3HT régiorégulier (Figure 1). Considéré comme un bon matériau transporteur de trous, il est souvent considéré comme le matériau donneur d'électrons de référence [9]. Le P3HT régiorégulier est l'un des rares polymères qui présente une forte mobilité, autour de  $0,1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . La régiorégularité du polymère est très importante pour obtenir une bonne performance et il a été montré que la mobilité du matériau pouvait augmenter d'un facteur 1000 lorsque le taux de régiorégularité passe de 70% à plus de 98% [5].

La régiorégularité du polymère permet une bonne organisation des chaînes polymériques entre elles, qui se traduit par un bon recouvrement des orbitales p (p-stacking) et l'obtention d'une structuration lamellaire du P3HT favorisant le transport de charge [5, 10, 11]. Cette caractéristique morphologique est en fait due à la bonne interdigitation des chaînes latérales alkyles.

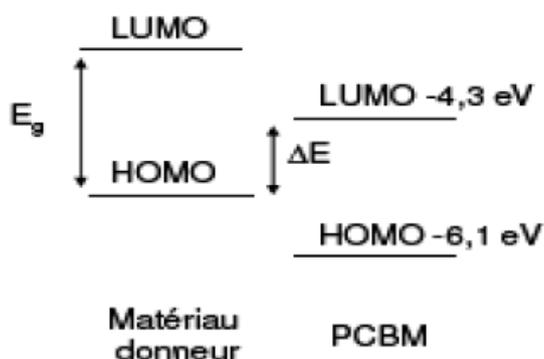
Pour une mise en œuvre par voie humide, Wudl [12] a synthétisé des dérivés du C60 qui, par une fonctionnalisation appropriée, deviennent beaucoup plus solubles dans des solvants usuels. Entre autres, le PCBM (1-[3-(méthoxycarbonyl)propyl]-1-phényl- [6,6]C61)

est aujourd'hui très largement utilisé dans les cellules photovoltaïques organiques en tant que matériau accepteur d'électrons (figure 1).



**Figure 1:** P3HT régiorégulier (polymère de type p) et PCBM (petite molécule organique de type n).

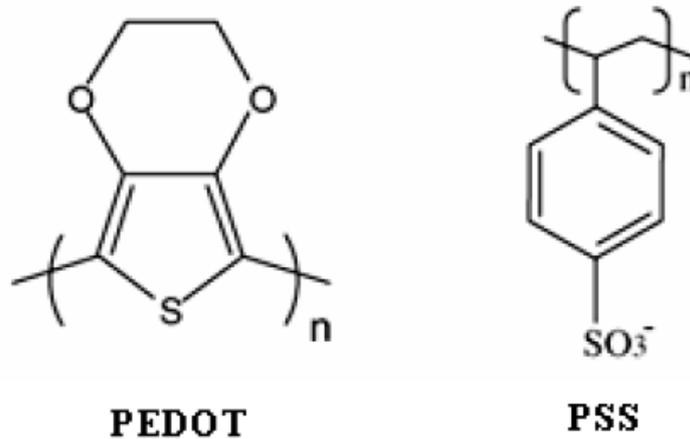
Le rendement d'une cellule photovoltaïque est également directement proportionnel au  $V_{OC}$  délivré par le dispositif. Or c'est la différence entre les niveaux d'énergie et plus particulièrement entre la HOMO du matériau donneur et la LUMO du matériau accepteur (Figure 2) qui gouverne la valeur de  $V_{OC}$  ; cela a récemment été montré par les travaux de Scharber et al. [13]. Pour les cellules actuelles élaborées avec le mélange P3HT/PCBM, la valeur de  $V_{OC}$  se situe autour de 0,6 V. Pour le PCBM le niveau de la LUMO se trouve à -4,3 eV.



**Figure 2:** Diagramme d'énergie du matériau donneur d'électrons et du PCBM.

Le PEDOT-PSS (figure 3) est un polymère conducteur que l'on dépose par centrifugation (tournée); sa bande HOMO est située à 5,2 – 5,3 eV par rapport au niveau du vide. Il est utilisé comme couche d'injection de trous à travers l'interface couche

organique/ITO [14]. Sa fonction est d'aplanir la surface de l'ITO, dont la surface rugueuse est susceptible de générer des court - circuits à travers les films minces organiques. Par ailleurs, il sert de couche tampon pour éviter la diffusion de l'oxygène et de l'indium vers la couche organique active. Ces impuretés peuvent agir comme centres de recombinaison des excitons ou comme pièges des porteurs photogénérés [15].



**Figure 3:** Structure de la molécule PEDOT-PSS.

Il a été montré que le dépôt de PEDOT entre la couche active et l'ITO permet une réduction de la hauteur de la barrière que doivent franchir les trous puisque le niveau HOMO du PEDOT est plus bas que le travail de sortie de l'ITO [14]. Dès lors, la barrière à l'injection de trous dans la couche active est déterminée non pas par le travail de sortie de l'ITO mais par le travail de sortie du PEDOT [16,14]. Le PEDOT permet donc d'augmenter le travail de sortie côté ITO à 5.2 eV.

### **3. Réalisation des cellules photovoltaïques :**

La préparation des surfaces, l'environnement de réalisation et les techniques de dépôt constituent des facteurs qui peuvent influencer fortement sur les performances des cellules réalisées ainsi que sur la reproductibilité des résultats.

Dans les paragraphes suivants nous présentons les étapes de préparation préliminaires des substrats telles que le nettoyage et celles du dépôt des différentes couches pour obtenir une cellule solaire.

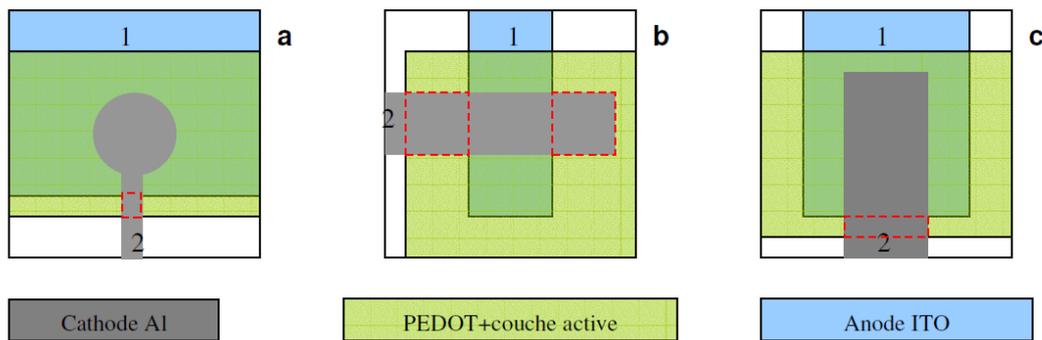
#### **3.1 L'anode :**

L'ITO est généralement utilisé comme anode car c'est l'un des meilleurs oxydes transparents conducteurs qui présente un travail de sortie relativement grand (-4,7 eV). Des plaques de verre de 1,1mm d'épaisseur recouvertes d'ITO (d'une épaisseur de 150 nm, d'une

résistance de  $12\Omega/\square$  avec une transmittance d'environ 89 % à 550 nm) sont pré - découpées en substrats carrés de 12 mm de côté.

### 3.2 Gravure de l'ITO :

Au préalable la couche d'ITO doit être gravée afin de réaliser un dispositif de géométrie finale rectangulaire. De nombreuses géométries de cellules, présentant une surface active circulaire ou rectangulaire sont actuellement réalisées en laboratoires (figure 4). Toutefois, et comme cela a été confirmé par des études récentes [17,18] la géométrie finale n'est pas sans incidence sur les caractérisations photovoltaïques des dispositifs.

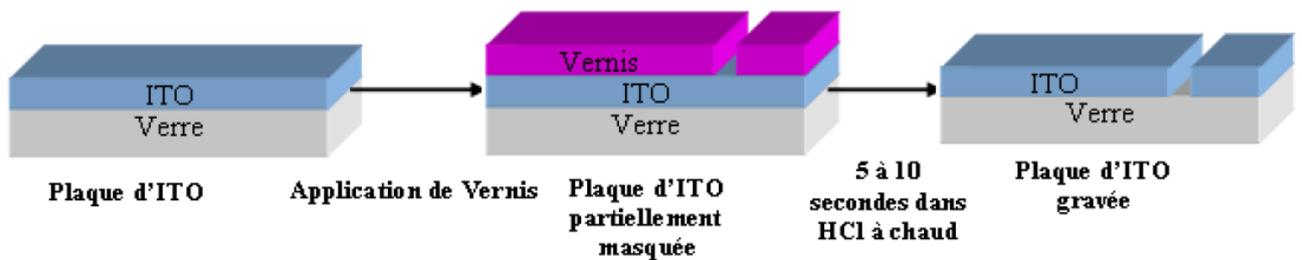


**Figure 4 :** Géométries usuelles de cellules solaires : a) circulaire, b) rectangulaire à contacts croisés, c) rectangulaires à contacts alignés.

Cette incidence provient du fait que si l'on peut aisément définir une géométrie des électrodes, la surface des couches organiques (PEDOT-PSS + couche active), déposées par centrifugation sur toute la surface du substrat, n'est en général enlevée que sur les bords du substrat pour permettre la prise de contact sous pointes aux électrodes (contacts « 1 » pour l'anode et « 2 » pour la cathode suivant la figure 4). On considère donc que la surface de la couche active est la surface commune entre l'anode d'ITO et la cathode d'aluminium. Toutefois, l'utilisation de PEDOT de forte conductivité peut permettre dans une certaine mesure la collecte des charges positives, si bien que les aires représentées en pointillés rouges sur la figure 4 doivent aussi être prises en compte dans la surface de la couche active de la cellule solaire et conduisent en général à une majoration du rendement de conversion en puissance calculée. On voit que dans le cas des contacts rectangulaires croisés (figure 4b) cette erreur peut être relativement importante, alors qu'elle est minimisée dans le cas des géométries circulaires (figure 4a) et rectangulaires alignées (figure 4c). Cependant, la géométrie circulaire comporte une ligne de report de contact de section très faible qui peut introduire dans le dispositif une résistance série non négligeable. C'est pourquoi nous estimons sans ambiguïté que la géométrie rectangulaire alignée est de loin la plus favorable.

A cette géométrie nous ajoutons une bande d'ITO du côté du substrat où l'on effectue la prise de contact sous pointe de la cathode. Cette bande d'ITO sert de couche d'accrochage à la métallisation de la cathode qui n'offre que peu d'adhérence sur les substrats de verre. Il est donc nécessaire pour cela de graver l'ITO (présent au départ sur toute la surface du substrat) sur une bande de 2 à 3 mm afin d'éviter les courts-circuits anode-cathode lors du dépôt de l'électrode d'aluminium.

Cette opération est réalisée en recouvrant de 2 couches de vernis, excepté la partie qui sera gravé chimiquement par trempage dans un bain d'acide chlorhydrique (cette partie est masquée avec du scotch durant l'application du vernis) (Figure 5). Les échantillons seront plongés dans un bain chaud d'acide durant 5 à 10 secondes une fois que les couches de vernis appliquées sèchent.



**Figure 5** : Etapes de gravure de l'ITO.

L'attaque de l'acide chlorhydrique sur l'ITO sera contrôlée avec un ohm-mètre qui doit indiquer une résistance infinie pour la partie complètement gravée. La technique éprouvée des 3 bains pour le nettoyage des échantillons est ensuite appliquée : Acétone, Ethanol, Eau désionisée. Le procédé commence par l'acétone, rinçage à l'eau désionisée, éthanol et s'achève encore par un rinçage à l'eau désionisée, le tout dans une cuve à ultrasons.

### **3.3 Dépôt de la couche PEDOT-PSS :**

La difficulté de trouver une uniformité de caractéristiques entre les fournisseurs d'ITO, pousse l'expérimentateur à utiliser une anode polymérique, telle que le PEDOT : PSS (poly (éthylènedioxythiophène) : poly (styrene sulfonate, Baytron PH®). Le PEDOT-PSS est un polymère conjugué qui peut être déposé par spin-coating à partir d'une solution aqueuse. Les résistances de contact du PEDOT- PSS déposé sur substrat de verre et sur substrat verre/ ITO ont été mesurées par la méthode des quatre pointes. On trouve typiquement  $1.5 * 10^5 \Omega / \square$  pour le PEDOT-PSS contre  $20 \Omega / \square$  pour l'ITO [19].

Une couche de PEDOT-PSS (Baytron PH commercialisé par HC-Stark-Bayer) de 30nm est déposée à la tournette sur la plaque d'ITO après l'étape de gravure. On peut aussi

améliorer la tension de circuit ouvert ( $V_{co}$ ) des cellules en ajustant le travail de sortie ( $F_s$ ) du PEDOT par voie électrochimique [20]. Le dépôt de la couche de PEDOT-PSS par spin coating se fait en 4 étapes :

- filtration du PEDOT-PSS par seringue (Terumo) et embout de filtration à usage unique (Millex). La solution filtrée est mise dans une petite fiole que l'on garde à l'abri de la lumière.
- dépose à l'air libre à l'aide d'une pipette d'une large goutte de PEDOT-PSS sur le substrat préalablement nettoyé. Pendant cette étape, le PEDOT-PSS doit couvrir presque entièrement la surface pour ne pas avoir une surface partiellement couverte. Il faut aussi éviter les bulles d'air et déposer rapidement le PEDOT-PSS.
- mise en rotation du substrat, couvert de PEDOT-PSS, suivant une accélération 500 rpm/s, une vitesse 800rpm (rotation par minute) et un temps de centrifugation de 50s. Cette étape permet au PEDOT-PSS de se répartir uniformément sur toute la surface du substrat, avec une épaisseur de 30 nm. Les épaisseurs de PEDOT-PSS sont choisies à l'aide du réglage des paramètres de tournette précédents (accélération, vitesse et temps de rotation) fournis par le fabricant et réajustés aux conditions expérimentales du laboratoire.
- les échantillons recouverts de PEDOT-PSS sont recuits sur une plaque chauffante régulée en température dans la boîte à gants pendant 1 heure à 120°C. Ce recuit est nécessaire pour faire disparaître l'eau résiduelle du PEDOT.

### **3.4 Dépôt des couches organiques actives :**

Les cellules solaires organiques étudiées dans cette étude comportent une couche active composite formée soit du mélange d'un polymère (P3HT) avec des nanotubes de carbone, soit de ce même polymère avec une petite molécule organique (PCBM), ou soit un mélange des trois matériaux précédents. Afin de réaliser des composites homogènes et de pouvoir contrôler la nanostructure de la couche active, le conditionnement de la solution à déposer par centrifugation est une étape cruciale, d'autant plus que les matériaux tels que le PCBM et plus particulièrement les nanotubes de carbone ont tendance à s'agréger dans les solutions, même à faibles concentrations.

C'est notamment à cause de ce problème d'agréation des nanotubes que nous avons élaboré notre protocole d'élaboration des mélanges en solution dans ces conditions peu favorables, en utilisant des solutions séparées pour chaque mélange et en ayant recours à des étapes d'agitation dans une cuve à ultrasons dans le cas des nanotubes de carbone et du PCBM. Ce protocole peut être résumé de la façon suivante.

Chaque produit est mis en solution dans le chlorobenzène séparément, ce qui donne deux solutions :

- Une solution 1 de X mg/ml de P3HT dans le chlorobenzène obtenue par ajout du matériau dans le solvant, puis agitation magnétique et chauffage à 80° C pendant 30 mn
- Une solution 2 de Y mg/ml de nanotubes de carbone ou de PCBM dans le chlorobenzène obtenue par ajout du matériau dans le solvant, puis agitation par bain ultrasons pendant 30 mn, puis agitation magnétique et chauffage à 50° C pendant 10 mn.

Les deux solutions sont alors mélangées puis filtrées (filtre de 0.2  $\mu\text{m}$ )

Toutes ces étapes sont effectuées à l'air libre dans une salle de chimie. Le mélange est ensuite transféré dans une boîte à gants pour procéder immédiatement à l'étape de dépôt par centrifugation à la tournette sur les substrats verre/ITO/PEDOT-PSS.

Les échantillons sont ensuite laissés au repos pendant une nuit dans la boîte à gants sous une boîte de Pétri, avant de procéder à la métallisation de la cathode le lendemain. Cette étape de repos a été systématiquement effectuée suite à l'obtention au laboratoire de cellules présentant de très forts rendements de conversion avec cette condition expérimentale particulière. Celle-ci peut toutefois être comparée à la méthode « d'évaporation lente des solvants » reportée par Guo et al. [21] qui montre que la morphologie des composites P3HT-PCBM peut être considérablement améliorée lorsque l'évaporation du solvant est lente, ce qui doit être le cas dans une boîte de Pétri dont l'atmosphère est saturée en solvant. L'absorption de la couche active est améliorée par la meilleure structuration du P3HT, et finalement les rendements de conversion en énergie ont pu être doublés par rapport à ceux de cellules n'ayant pas subi ce traitement. De façon claire, il semble que le temps pendant lequel le mélange composite se réarrange dans le solvant est primordial, même à des échelles de temps très courtes. Ainsi l'équipe de Yang [22] a montré, par les mêmes méthodes d'observation que Guo et al [21] que le temps de centrifugation pouvait être déterminant pour la morphologie de la couche active. En effet, pour des temps de centrifugation dépassant les 50 secondes, la quantité de solvant s'avère trop réduite pour permettre ce réarrangement des matériaux, avec pour conséquence une amorphisation du P3HT et une baisse sensible des rendements des cellules solaires.

### **3.5 Mesures d'épaisseurs :**

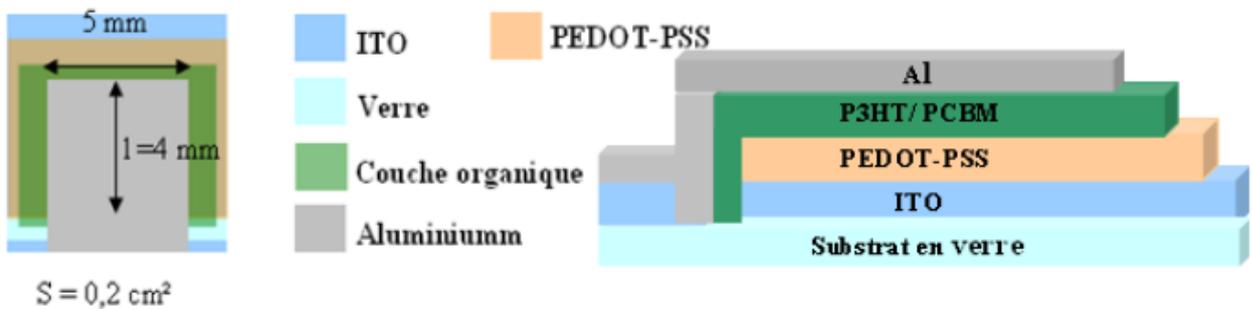
L'épaisseur des dépôts est mesurée avec un profilomètre de type DEKTAK IIA. Cet appareil scanne de façon mécanique la surface de l'échantillon. Une pointe est déplacée à la surface de cet échantillon et les variations de hauteur sont enregistrées par l'appareil. Il est

constitué d'une pointe sur laquelle est exercée une pression constante. Les films utilisés pour la réalisation de la cellule pouvant être plus ou moins durs, cette force ne doit pas être trop importante ou trop faible. La pointe risque en effet de s'enfoncer dans le film s'il est trop mou et de conduire à une mesure erronée.

En pratique, une partie du film déposé est enlevée en rayant mécaniquement l'échantillon à l'aide d'un Cutter. Par conséquent un canal ayant l'épaisseur du dépôt est créé. On choisit la vitesse et la distance de balayage, puis la pointe est placée au voisinage de la rayure. Le balayage de la surface de l'échantillon permet d'obtenir le profil de la surface observée, et donc l'épaisseur du film.

### 3.6 Choix du masque de métallisation des cellules et dépôt de la cathode :

La métallisation d'aluminium de la cathode est effectuée par dépôt sous vide à travers un masque qui détermine la géométrie de la couche active. Le masque utilisé présente une surface de 20 mm<sup>2</sup> (figure 6). La géométrie du dispositif finalement obtenue est rectangulaire longitudinale avec une « largeur » (5 mm) plus importante que sa « longueur » (4 mm), afin de limiter la puissance dissipée dans les électrodes. Une étude a en effet montré que seule la longueur de la cellule présentait un facteur pénalisant dans l'expression de cette puissance dissipée [23]



**Figure 6** : Schéma d'une cellule métallisée.

### 3.7 Post traitement des cellules :

Afin d'améliorer les performances globales des cellules solaires, des traitements après production peuvent leur être appliqués. Les traitements sont généralement thermiques (recuit) ou électriques (application d'un champ électrique externe) ou une combinaison des deux [24]. Pour les cellules réalisées avec des solutions de P3HT/PCBM totalement solubilisées dans le chlorobenzène, les recuits de 10 minutes à 100 °C sont nécessaires pour obtenir une bonne morphologie et atteindre de bonnes performances en termes de rendements de conversion.

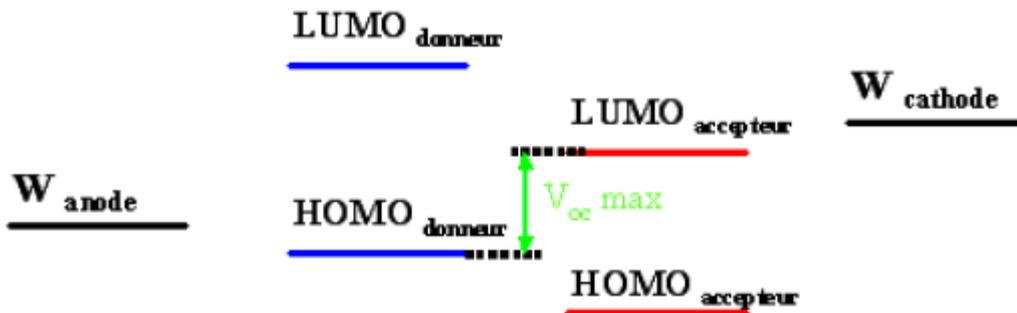
Une augmentation de la durée des recuits pour ces cellules peut mener à une dégradation des performances.

Le recuit est effectué avec une plaque chauffante réglée en température dans une boîte à gants. Les études pour le moment sont limitées (4 températures et deux temps de recuit) ont été effectuées :

- avant la métallisation de la cathode
- après la métallisation
- avant et après métallisation

### 3.7 Diagrammes énergétiques des cellules interpénétrés réalisées :

L'étude des niveaux énergétiques est primordiale pour la prévision d'un bon fonctionnement d'une cellule hétérojonction donneur/accepteur. Avec deux matériaux donneur/accepteur ayant des structures de bandes différentes et avec deux contacts semi-conducteur/métal de type ohmique (pas de barrière aux interfaces). La configuration des niveaux d'énergie de la cellule en circuit ouvert peut être représentée dans la figure 7. Dans l'absolu, un champ électrique antagoniste au champ interne créé par la zone de charge d'espace à l'interface donneur-accepteur va produire un courant de dérive opposé au courant de diffusion des porteurs photogénérés, afin d'obtenir la condition de courant nul en circuit ouvert.



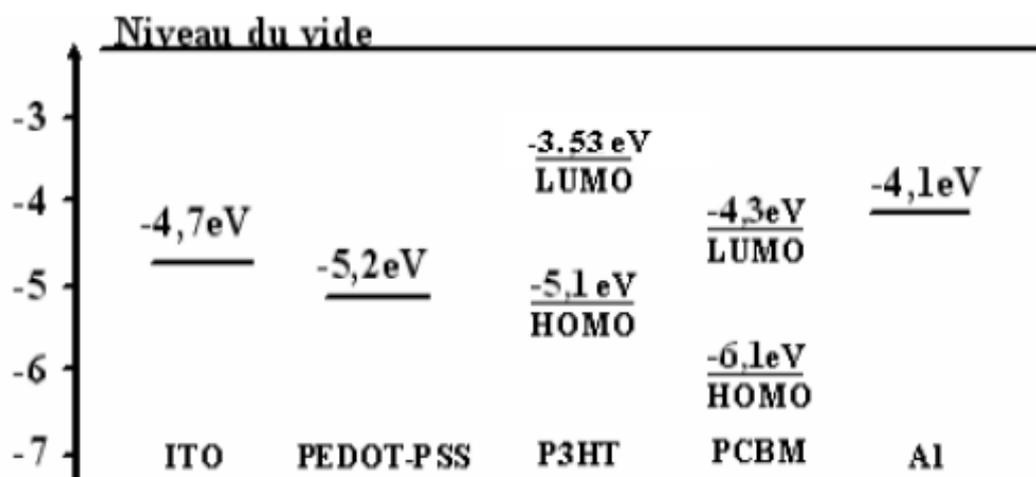
**Figure 7** : schéma de bande d'une jonction donneur/accepteur.

En pratique  $V_{oc}$  augmente aussi avec une augmentation de l'illumination de la cellule, puisque le courant de dérive doit augmenter pour annuler le courant de diffusion, d'où une augmentation de l'inclinaison des bandes. Sous condition de bande plate, les porteurs doivent atteindre les électrodes par diffusion, donc par un processus relativement lent, et que l'on peut concevoir qu'ils auront le temps de regagner par thermalisation respectivement la HOMO du

donneur pour les trous et la LUMO de l'accepteur pour les électrons, quelle que soit l'énergie d'excitation lumineuse incidente.

L'extraction des porteurs aux électrodes se passera donc pour le mieux si les travaux de sortie des électrodes sont au plus juste appariés avec la HOMO du donneur pour l'anode et la LUMO de l'accepteur pour la cathode. La valeur maximum de la  $V_{co}$  sera donnée par la différence LUMO accepteur–HOMO donneur. La tension  $V_{co}$  sera inférieure à cette différence si le travail de sortie de l'anode est inférieur à l'HOMO du donneur, ou si le travail de sortie de la cathode est supérieur à la LUMO du donneur où nous avons l'apparition d'une barrière de potentiel.

Les diagrammes de bande plate qui montre les niveaux d'énergie des molécules utilisées, P3HTet PCBM, ainsi que les travaux de sortie de l'ITO et de l'aluminium, sont représentés sur la figure 8.



**Figure 8** : diagrammes énergétiques de la cellule réalisée.

#### 4. Caractérisation des cellules solaires : Caractéristiques I(V) :

Des cellules ont été caractérisées sous éclaircment AM1,5 avec un simulateur solaire Atlas Solar Constant 575 PV alimenté avec un module EPS 575/2 sous l'intensité lumineuse incidente de 100 mW/cm<sup>2</sup>, avec calibrage de la puissance par une photodiode.

Les caractéristiques courant–tension I(V) sont réalisés en mesurant le courant généré par la cellule PV en fonction de la tension appliquée entre ses deux électrodes. La cellule est reliée à un appareil SMU 2400 Keithley piloté par un ordinateur qui permet de tracer la courbe I(V). Une rampe de tension est programmée par le logiciel Keithley Labtracer, assurant aussi la mesure du courant associé. En règle générale une rampe de tension est définie par pas de 0,02 V dans un encadrement [-1, +1,5] V.

Dans un premier temps, il faut laisser la cellule plongée dans le noir pour tracer la caractéristique  $I(V)$  dans l'obscurité. Ensuite, les cellules sont testées sous illumination AM1.5.

Etant donné, l'absence du matériel expérimental dans notre laboratoire de recherche, nous avons décidé de traiter la caractéristique  $I(V)$  en utilisant un logiciel de simulation.

La simulation numérique des cellules solaires est essentielle, non seulement pour l'interprétation des mesures avancées sur les structures compliquées des cellules, mais aussi pour désigner et optimiser les structures de la cellule.

A l'heure actuelle, un certain nombre de logiciels de simulation sont disponibles dans le domaine de la recherche du PV. Ce nombre d'outils de logiciels sont: AMPS-1D, SCAPS-1D, PC1D, Sim Windows, ASA, ADEPT-F, SC-Simul, ASPIN et AFORS-HET. Parmi les outils de simulation disponibles, AMPS-1D est principalement utilisé pour la modélisation des cellules solaires à base de couches minces, bien qu'au début, ce logiciel a été conçu pour les cellules solaires CdTe et CIGS. Il a été appliqué aussi avec succès pour modéliser des cellules solaires à base d'autres matériaux, tel que GaAs, comme aussi les cellules solaires organiques telles que MEH-PPV:PCBM et le P3HT : PCBM.

#### **5. Définition du logiciel de simulation AMPS-1D :**

AMPS-1D signifie l'analyse des structures photoniques et microélectroniques à une seule dimension. Il a été conçu pour être un outil très général et polyvalent de simulation par ordinateur pour l'analyse physique de l'appareil et la conception du dispositif. C'est un code unidimensionnel (1-D) qui est applicable à un dispositif à deux bornes. Il peut être utilisé pour la diode, le capteur photodiode, et l'analyse de dispositif photovoltaïque qui le but de notre travail [27].

AMPS-1D est la création du professeur Stephen Fonash et son équipe d'étudiants John Arch, Joe Cuiffi, Jingya Hou, William Howland, Peter et des chercheurs invités : McElheny, Anthony Moquin, Michael Rogosky, Francisco Rubinelli, Tran Thi Hong Zhu [27] à l'institut « Electric Power Research Institute (EPRI) » de l'université de Pennsylvanie. Le projet **AMPS-1D** a été initié et développé pour le système d'exploitation UNIX. Quelques années plus tard, il y avait une demande d'AMPS-1D sur PC. Par conséquent, une version PC a été développé pour le système d'exploitation OS / 2.

A l'origine, les versions PC étaient avec des interfaces textuelles UNIX et OS / 2. Avec la popularité croissante de Windows 95, 98 et NT, la version **AMPS-1D** pour Windows 95/98/NT a été développé [27].

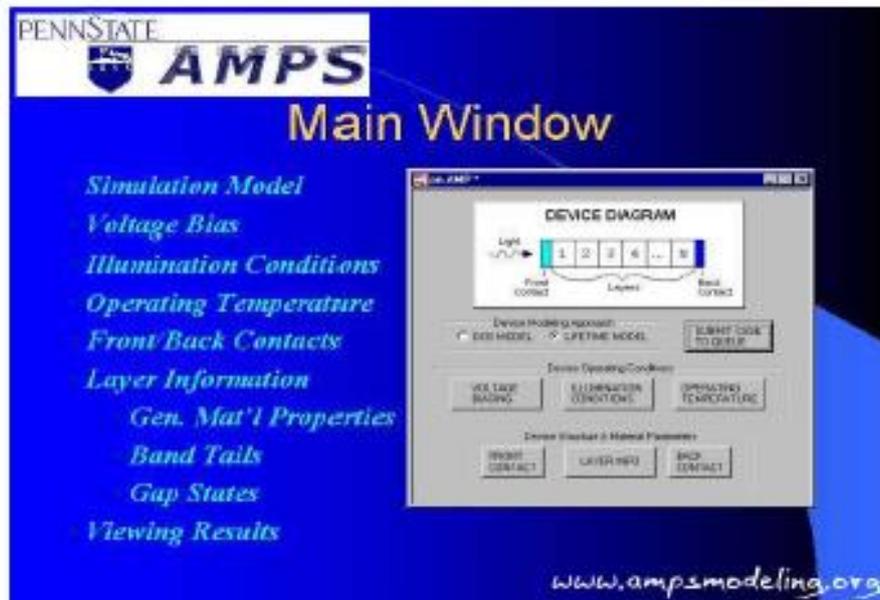


Figure 9 : La fenêtre principale d'AMPS-1D [27].

La partie clé de l'AMPS-1D est de résoudre deux équations de continuité plus l'équation de Poisson avec six conditions aux limites pour analyser le phénomène de transport dans les semi-conducteurs électroniques et les dispositifs optoélectroniques. Tous les paramètres nécessaires sont entrés dans ces trois équations, puis toutes les valeurs liées sont calculées.

## 6. Un aperçu sur les travaux de L'AMPS-1D:

En bref résumé sur les méthodes de modélisation microélectronique et des dispositifs optoélectroniques, nous notons d'abord que le phénomène de transport dans les appareils peut être capturé dans trois équations régissant : l'équation de Poisson, l'équation de continuité pour les trous libres, et l'équation de continuité pour les électrons libres. Détermination des caractéristiques de transport devient alors une tâche pour résoudre ces trois équations différentielles non linéaires couplées, dont chacun a deux conditions aux limites associées. Dans l'AMPS, ces trois équations couplées, avec les conditions aux limites appropriées, sont résolues simultanément pour obtenir un ensemble de trois variables d'état inconnues à chaque point dans le dispositif : le potentiel électrostatique, le trou dans le niveau quasi-Fermi et l'électron dans le niveau quasi-Fermi. De ces trois variables d'état, les concentrations de porteurs, champs, courants, etc. peuvent alors être calculés. Afin de déterminer ces grandeurs d'état, la méthode des différences finies et la technique de Newton - Raphson sont intégrées par l'ordinateur. La méthode de Newton - Raphson trouve itérativement la racine d'une fonction ou les racines d'un ensemble de fonctions si on donne une estimation adéquate pour

ces racines. Dans l'AMPS, le dispositif unidimensionnel en cours d'analyse est divisé en segments par un maillage de points ou de grille, le nombre de laquelle l'utilisateur décide. Les trois ensembles d'inconnues sont alors résolues pour chaque point de grille particulier. Nous notons que l'AMPS permet le maillage d'avoir un espacement de grille de variables à la discrétisation de l'utilisateur. Comme indiqué, une fois que ces trois variables d'état sont obtenues en fonction de  $x$ , les bords de la bande, champ électrique, charge piégée, les populations porteuses, densités de courant, profils de recombinaison, et toute autre information sur les transports peuvent être obtenus.

### **7. Equation de Poisson :**

Les liens de l'équation de Poisson de populations des porteurs libres, les populations de charge piégée, et les populations dopants ionisés au champ électrostatique présenté dans un système matériel. Dans l'espace à une dimension, l'équation de Poisson utilisée dans l'AMPS est donnée par

$$\frac{d}{dx} \left( -\varepsilon(x) \frac{d\varphi}{dx} \right) = q \cdot [p(x) - n(x) + N_D^+(x) - N_A^-(x) + p_t(x) - n_t(x)] \quad (1)$$

Ou  $\varphi$  est le potentiel électrostatique et  $n$  les électrons libres,  $p$  les trous libres,  $n_t$  électrons piégés, et  $p_t$  les trous piégés, ainsi que le dopage ionisé  $N_D^+$  des donneurs et le dopage ionisé  $N_A^-$  des accepteurs sont toutes des concentrations en fonction de la position coordonnée  $x$ . Ici,  $\varepsilon$  est la permittivité et  $q$  est l'amplitude de la charge d'un électron.

#### **7.1 Les états de populations délocalisées $n$ et $p$ :**

En supposant qu'il existe une relation parabolique entre la densité d'états  $N(E)$  des états délocalisés des bandes et l'énergie  $E$ -mesuré positivement en s'éloignant à partir de chaque bord de la bande- existe tel que  $N(E) \propto E^{1/2}$ , les concentrations des porteurs libres dans l'équilibre thermodynamique ou sous tension de polarisation, polarisation de lumière, ou les deux sont calculées dans AMPS utilisant les expressions générales [28]

$$n = N_c F_{1/2} \exp\left(\frac{E_F - E_c}{KT}\right) \quad (2)$$

$$p = N_v F_{1/2} \exp\left(\frac{E_v - E_F}{KT}\right) \quad (3)$$

Ces expressions générales prévoient la possibilité de dégénérescence ; c.-à-d. AMPS comprend à la fois les statistiques de Fermi - Dirac et de Boltzmann. Dans ces expressions  $N_c$  et  $N_v$  sont les densités d'états de bande effective pour les bandes de conduction et de valence, respectivement. Dans l'AMPS les paramètres du matériau sont choisis par l'utilisateur. Pour les matériaux cristallins, ils sont donnés par [28]

$$N_c = 2 \left( \frac{2\pi m_n^* K T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (4)$$

$$N_v = 2 \left( \frac{2\pi m_p^* K T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (5)$$

Où  $m_n^*$  est la masse effective de l'électron,  $m_p^*$  est la masse effective du trou,  $K$  est la constante de Boltzmann, et  $h$  est la constante de Planck.

L'intégrale de Fermi de L'ordre de la moitié qui apparait dans l'équation (2) et (3) est définie comme (6)

$$F_{1/2}(\eta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{E^{1/2} dE}{1 + \exp(E - \eta)} \quad (6)$$

$E^{1/2}$  où  $\eta$  – l'argument intégral de Fermi – est exprimée en

$$\eta_n = \left( \frac{E_F - E_c}{K T} \right) \quad (7)$$

Pour les électrons libres et

$$\eta_p = \left( \frac{E_v - E_F}{K T} \right) \quad (8)$$

Pour les trous libres.

Dans la formulation d'AMPS on écrit  $n$  et  $p$  en termes de facteurs de Boltzmann pour permettre la possibilité de dégénérescence et la nécessité pour les statistiques de Fermi - Dirac. Pour cela nous définissons le facteur de dégénérescence de Fermi - Dirac  $\gamma$  en

$$\gamma_n = \frac{F_{1/2}(\eta_n)}{\exp(\eta_n)} \quad (9)$$

Pour les électrons libres et en

$$\gamma_p = \frac{F_{1/2}(\eta_p)}{\exp(\eta_p)} \quad (10)$$

Pour les trous libres. Avec ces définitions les équations (2) et (3) deviennent

$$n = N_c \gamma_n \exp(\eta_n) \quad (11)$$

$$p = N_v \gamma_p \exp(\eta_p) \quad (12)$$

Qui sont valide pour les situations dégénérées comme pour les situations non-dégénérées.

## **7.2 Les états de populations localisés ND+, NA-, nt et np :**

Ayant obtenues les expressions pour les termes  $n$  et  $p$  qui figure dans l'équation de Poisson, nous allons maintenant développer des expressions pour les autres quantités qui contribuent au développement de la charge.

### 7.2.1 Les états ND<sup>+</sup>, NA<sup>-</sup> :

$$N_D^+ = N_{dD}^+ + N_{bD}^+ \quad (13)$$

Pour les niveaux dopants de donneur et

$$N_A^- = N_{dA}^- + N_{bA}^- \quad (14)$$

Pour niveaux dopants d'accepteur. Ici,  $N_D^+$  et  $N_A^-$  vu dans l'équation de Poisson (1) sont les charges totales provenant à la fois des niveaux d'énergie discrets dopés et ionisés. Dans ces équations  $N_{dD}^+$  et  $N_{dA}^-$  représentent les concentrations de charges totales discrètes provenant des donneurs et des accepteurs respectivement, tandis que  $N_{bD}^+$  et  $N_{bA}^-$  représentent les charges totales développées par tous les niveaux des donneurs et des accepteurs bagués, respectivement.

### 7.2.2 Défauts structurels et impuretés des niveaux nt et pt :

La réitération pour rompre les états d'écart entre celles qui sont délibérément présents (états dopants) et ceux qui sont présents par inadvertance (états de défauts). Le logiciel AMPS considère maintenant cette dernière catégorie et détermine  $n_t$  et  $p_t$  résidant dans ces niveaux de défauts.

Ces états peuvent être donneur-accepteur similaires ou comparables, discrète et / ou bandes comme les états dopants et ils peuvent être répartis sur l'ensemble de bande interdite. En outre, ils peuvent aussi être décrits par des niveaux et des bandes discrètes. AMPS permet aussi pour les exponentielles, les gaussienne ou les constantes de distributions à travers la bande interdite pour les états de défauts. Dans tous les cas, la charge totale résultant de ces états peut être représenté par

$$p_t = p_{dt} + p_{bt} + p_{ct} \quad (15)$$

Pour les états donneurs et

$$n_t = n_{dt} + n_{bt} + n_{ct} \quad (16)$$

Pour les états accepteurs. Ici le  $p_t$  et  $n_t$  vu dans l'équation de Poisson (1) sont les charges totales qui découle de la discrétisation, et le niveau d'énergie défectueux (structurelles ou impuretés). Dans ces équations,  $n_{dt}$  et  $p_{dt}$  représentent la charge totale, originaires respectivement des concentrations discrètes de donneurs et d'accepteurs, tandis que  $n_{bt}$  et  $p_{bt}$ , respectivement représentent la charge totale développée par toutes concentrations baguées d'accepteur et de donneur. Enfin,  $n_{ct}$  et  $p_{ct}$ , représentent respectivement les concentrations de la charge continue d'accepteur et donneur (exponentielle, gaussienne, ou constante).

## 8. Equations de continuités :

Les équations qui gardent la trace des électrons de la bande de conduction et les trous de la bande de valence sont les équations de continuité. Dans l'état d'équilibre, le taux de temps de changement des concentrations de porteurs libres est égal à zéro. En conséquence, l'équation de continuité pour les électrons libres dans les états délocalisés de la bande de conduction est de la forme

$$\frac{1}{q} \left( \frac{dJ_n}{dx} \right) = -G_{op}(x) + R(x) \quad (17)$$

Et l'équation de continuité pour les trous libres dans les états délocalisés de la bande de valence a la forme

$$\frac{1}{q} \left( \frac{dJ_p}{dx} \right) = G_{op}(x) - R(x) \quad (18)$$

Et où  $J_n$  et  $J_p$  sont respectivement les densités de courant des électrons et de trous. Le terme  $R(x)$  est le taux de recombinaison net résultant de la recombinaison (directe) bande à bande et S-R-H (indirecte) recombinaison à travers les états de gap. Depuis AMPS a la possibilité d'analyser les structures qui sont sous l'effet de la lumière (cellules solaires, photodétecteurs) et tension de polarisation, les équations de continuités incluent le terme  $G_{op}(x)$  qui est le taux de génération optique en fonction de  $x$  due à l'extérieur de l'éclairage imposée.

### 8.1 Densité de courant des électrons et des trous :

Maintenant, cette étape développe des expressions pour les termes dans une équation clé. Avant, c'était l'équation de Poisson; maintenant c'est les deux équations de continuité. En ce qui concerne  $J_n$  et  $J_p$ , on peut noter d'abord que la théorie de transport permet que, même dans les cas où la population d'électrons peut être dégénérée ou les propriétés du matériau peut varier avec la position, la densité de courant d'électrons  $J_n$  peut toujours être exprimée comme [29]

$$J_n(x) = q\mu_n n \left( \frac{dE_{fn}}{dx} \right) \quad (19)$$

Où  $\mu_n$  est la mobilité de l'électron.

De la même manière, dans les cas où les populations de trou peuvent être dégénérées ou les propriétés des matériaux peuvent varier avec la position, la densité de courant de trou peut encore toujours être simplement exprimée par [29]

$$J_p(x) = q\mu_p p \left( \frac{dE_{fp}}{dx} \right) \quad (20)$$

Où  $\mu_p$  est la mobilité des trous. Il est important de noter que les équations (19) et (20) sont des formulations qui incluent la loi de drift-diffusion, et le mouvement due au champ effectif découlant de la bande interdite, de l'affinité électronique, et des gradients de densité d'état [29]. Par conséquent, AMPS est formulé gérer des structures avec différentes propriétés des matériaux y compris les structures et hétérojonctions.

## **8.2 Les mécanismes de recombinaison:**

Il existe deux procédés de base par laquelle les électrons et les trous peuvent se recombiner avec l'autre. Dans le premier procédé, les électrons dans la bande de conduction font transitions directes aux états vacants dans la bande de valence. Ce processus est étiqueté comme « bande à bande » ou « recombinaison directe »  $R_D$  (également connu sous le nom de recombinaison intrinsèque). Dans le second procédé, les électrons et les trous se recombinent par des états de l'écart intermédiaires appelés centres de recombinaison. Ce processus, à l'origine d'une enquête par Shockley, Read, et Hall, est étiqueté « recombinaison indirecte »  $R_I$  de ou recombinaison S-R-H (aussi connu comme la recombinaison extrinsèque). Le modèle utilisé dans AMPS pour le terme net de recombinaison  $R(x)$  dans les équations de continuité prend ces deux processus en considération tels que

$$R(x) = R_D(x) + R_I(x) \quad (21)$$

### **8.2.1 Recombinaison directe (bande à bande) :**

Le modèle utilisé dans AMPS pour la recombinaison directe ou de bande à bande  $R_D(x)$  suppose que, puisque ce processus de recombinaison implique à la fois les états occupés dans la bande de conduction et les états vacants dans la bande de valence, le taux total de recombinaison est donné par [29]

$$R = \beta np \quad (22)$$

où  $\beta$  est une constante de proportionnalité qui dépend de la structure des bandes d'énergie du matériau qui est en cours d'analyse, et  $n$  et  $p$  sont les concentrations de porteurs de bande présentes lorsque les dispositifs sont soumis à une tension de polarisation, ou à une polarisation de la lumière. Sous équilibre thermique, le taux de production doit être égal au taux de recombinaison; à savoir

$$R_{th} = G_{th} = \beta n_0 p_0 \quad (23)$$

où, de nouveau,  $\beta$  est une constante de proportionnalité,  $n_0$  et  $p_0$  sont les facteurs de concentrations des porteurs de charges à l'équilibre thermodynamique, exprimées par les équations (2) et (3). Le taux de recombinaison directe nette est égale à la différence des équations (22) et (23); à savoir

$$R_D(x) = R - G_{th} = \beta(np - n_0 p_0) = \beta(np - n_i^2) \quad (24)$$

### 8.2.2 Recombinaison indirect (Shockley-Read-Hall) :

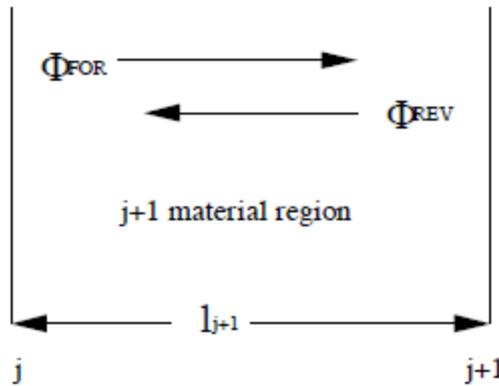
Le modèle utilisé dans AMPS pour la recombinaison indirecte  $R_I(x)$  suppose que le trafic dans les deux sens entre les bandes délocalisés et les différents types d'état de gap localisé Unis est contrôlé par Shockley-Read-Hall (S-R-H), les mécanismes de capture et d'émission.

### 8.2.3 Taux de génération optique :

AMPS est formulé pour analyser pleinement le comportement de toute structure de l'appareil soumis à des voltages, ou éclairage, ou les deux en même temps. Dans cette section, on examine comment l'éclairage est assuré par AMPS. On note que, quand un semi-conducteur est soumis à une source externe d'illumination et  $h\nu$  est supérieure à un certain seuil  $E_{gop}$  à un point  $x$  (appelée le gap optique d'une bande au point  $x$ ), les paires électrons-trous libres sont produits. C'est le processus englobés par le terme  $G_{op}(X)$  dans l'équation de continuité (17) et (18). Le logiciel AMPS suppose maintenant qu'une structure illuminée par une source de lumière de fréquence  $\nu_i$  avec un flux de photons de  $\Phi_{0i}(\nu_i)$  (en unités de photons par unité de surface par unité de temps), ces photons obéissent à  $h\nu \geq E_{gop}$ . Ce flux de photons  $\Phi_{0i}(\nu_i)$  effleure à  $x = 0$ . Comme le flux de photons se déplace à travers la structure, la vitesse à laquelle les paires électron-trou sont générées est proportionnelle à la vitesse à laquelle le flux de photons diminue. Par conséquent, le taux de génération optique peut être exprimé sous la forme

$$G_{op}(x) = \frac{-d}{dx} \sum_i \Phi_i^{FOR}(\nu_i) + \frac{d}{dx} \sum_i \Phi_i^{BEV}(\nu_i) \quad (25)$$

où  $\Phi_i^{FOR}(\nu_i)$  représente le flux de photons de fréquence  $\nu_i$  à un point  $x$  qui se déplace de gauche à droite dans la figure 10 et  $\Phi_i^{BEV}(\nu_i)$  représente le flux de photons de fréquence  $\nu_i$  à un point donné  $x$  qui se déplace de droite à gauche sur la figure 10.



**Figure 10.** Cette figure illustre le flux de photons à un point  $x$  déplaçant vers la gauche et le flux de photons à un point  $x$  déplaçant vers la droite dans la région du matériau  $j + 1$ .

## 9. Conditions aux limites :

Les trois équations qui régissent (1), (17) et (18) doivent détenir à chaque position dans un dispositif et la solution à ces équations consiste à déterminer les variables d'état  $\varphi(x)$ ,  $E_{Fn}(x)$ , et  $E_{FP}(x)$  ou de manière équivalente  $\varphi(x)$ ,  $n(x)$ , et  $p(x)$  qui définit complètement le système en tout point  $x$ . Parce que les équations régissant pour  $\varphi(x)$ ,  $E_{Fn}(x)$ , et  $E_{FP}(x)$  (ou, de façon équivalente,  $\varphi(x)$ ,  $n(x)$ , et  $p(x)$ ) sont non-linéaire et couplé, ils ne peuvent pas être résolu analytiquement. Par conséquent, les méthodes numériques doivent être utilisées. La technique de Newton-Raphson, qui est utilisé dans AMPS est l'une des méthodes qui résout numériquement les équations algébriques résultantes. Comme toute autre analyse mathématique, il doit y avoir des conditions aux limites imposées à l'ensemble d'équations. Ceux-ci sont exprimés en termes de conditions sur le niveau de vide local et les courants à des contacts. Pour être plus précis les solutions aux équations (1), (17) et (18) doivent satisfaire les conditions aux limites suivantes :

$$\varphi(0) = \varphi_0 - V \quad (26)$$

$$\varphi(L) = 0 \quad (27)$$

$$J_p(0) = -qS_{p0}(p_0(0) - p(0)) \quad (28)$$

$$J_p(L) = qS_{pL}(p(L) - p_0(L)) \quad (29)$$

$$J_n(0) = qS_{n0}(n(0) - n_0(0)) \quad (30)$$

$$J_n(L) = -qS_{nL}(n_0(L) - n(L)) \quad (31)$$

Où  $x = 0$  se réfère à la gauche et  $x = L$  à la droite de toute structure générale d'un dispositif en cours de traitement.

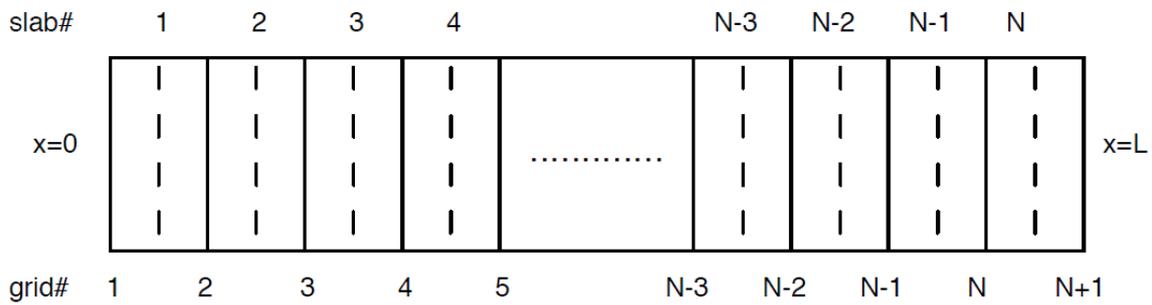
### 9.1 Solutions techniques :

Pour travailler avec le logiciel AMPS l'équipe a maintenant mis au point toutes les équations nécessaires à l'analyse des phénomènes de transport dans une grande variété de types de dispositifs. Ces équations sont de toute évidence à la fois non linéaire et couplé. En raison de cette non-linéarité et de couplage, les méthodes numériques sont nécessaires pour obtenir une solution. Le domaine de définition des équations doit être discrétisé. Cette partie détaillera l'approche de la mise en œuvre du schéma de discrétisation. Pour mieux expliquer l'approche pour résoudre l'ensemble des trois équations différentielles non linéaire couplées, tout d'abord, l'approche de la discrétisation du domaine de définition des variables dépendantes sera définie. Ensuite, la discrétisation des équations différentielles par l'intermédiaire de la méthode des différences finies sera discuté. Enfin, une discussion de

l'algorithme numérique utilisée par AMPS pour résoudre l'ensemble des équations discrétisés sera présentée.

### 9.2 Discrétisation du domaine de définition :

Le domaine de définition dans AMPS est la région  $0 \leq x \leq L$ . Le dispositif existant dans cette région est défini uniquement par l'utilisateur. Il peut être clairement une structure microélectronique ou photonique très générale. Une fois qu'il est défini, AMPS rompt la structure vers le bas en N plaques et N + 1 points de grilles principales



**Figure 11.** La grille utilisée dans les méthodes numériques. Il existe N dalles (lignes pointillées) et N + 1 points de grilles principales (lignes continues). L'exemple montré ici est une grille uniforme.

Les principaux points de la grille, représentés par les lignes continues, sont les points dans un dispositif pour lequel les inconnues  $\varphi$ ,  $E_{Fp}$  et  $E_{Fn}$  sont résolus. Les points de grilles mineures, représentés par les lignes en pointillés, sont les points dans un dispositif pour lequel les densités de courant sont formulées en utilisant l'approche Scharfetter- Gummel qui sera discuté dans la section suivante [30]. Un espacement de la grille non uniforme est généralement adopté de telle sorte que l'espacement est diminué dans les régions où les variables d'états dépendantes changent plus rapidement.

#### 9.2.1 Discrétisation des équations différentielles :

Pour discrétiser les équations différentielles la méthode des différences finies est utilisée [31]. Cette méthode remplace les opérateurs différentiels avec les opérateurs de différence. Par exemple, la dérivée seconde du niveau du vide dans l'équation de Poisson est représentée par les différences finies centrales.

$$\frac{d^2\varphi(x_i)}{dx^2} = \frac{\varphi_{x_{i+1}} - 2\varphi_{x_i} + \varphi_{x_{i-1}}}{h+H} \quad (32)$$

Où h est la distance vers l'arrière entre les points de grille adjacents et H est la distance vers l'avant entre les points adjacents de la grille du dispositif. AMPS tient compte du fait que ces

distances peuvent être différentes si une taille de grille de variables est mise en œuvre par l'utilisateur.

Dans les équations de continuité les termes dérivés sont les dérivés des densités de courant. Typiquement, les densités de courant pour les trous et les électrons sont données par l'équation (19) et (20). Toutefois, si ces expressions sont utilisées pour les densités de courant, et leurs dérivés sont exprimés en différences, les méthodes numériques ont une extrême difficulté qui converge vers une solution. Pour éviter ce problème, Scharfetter et Gummel dérive un soi-disant procès de représentation de fonction pour  $J_n$  et  $J_p$  qui permet à leurs produits de dérivés qui sera plus favorable à des méthodes numériques [29]. Ces dérivés sont représentés par

$$\left[ \frac{dJ_p}{dx} \right]_i = \frac{J_{p_{i+1/2}} - J_{p_{i-1/2}}}{h+H} \quad (33)$$

Pour l'équation de continuité du trou et

$$\left[ \frac{dJ_n}{dx} \right]_i = \frac{J_{n_{i+1/2}} + J_{n_{i-1/2}}}{h+H} \quad (34)$$

Pour l'équation de continuité de l'électron.

### **9.2.2 La méthode de Newton-Raphson :**

La technique de Newton-Raphson est abordée dans un certain nombre de textes de référence sur des méthodes numériques [30]. Pour AMPS à utiliser efficacement la méthode de Newton-Raphson pour les 3 (N + 1) équations qui doivent être mise en place dans un format de matrice efficace. Comme nous l'avons noté, six d'entre eux viennent des conditions aux limites et 3 (N-1) de la discrétisation aux N-1 frontières intérieures de la dalle. Pour chacune de ces équations la méthode de Newton-Raphson nécessite aussi les dérivées partielles par rapport aux variables d'état  $\phi$ ,  $E_{Fp}$  et  $E_{Fn}$  qui peuvent être prise à chaque point de discrétisation. Si nous laissons la matrice A la matrice jacobienne de ces dérivées partielles, la matrice  $\delta$  devient la matrice de  $\delta\phi_i$ ,  $\delta E_{fn,i}$  et  $\delta E_{fp,i}$ , où ce sont les différences entre l'estimation initiale pour une variable d'état au point i et la valeur corrigée de la variable d'état à i, et B est la matrice formée par l'évaluation des fonctions  $f_i$ ,  $f_{ei}$ , et  $f_{hi}$  au point i, alors

$$[A]. [\delta] = [B] \quad (35)$$

Les matrices A et B sont initialement évalués selon les estimations initiales des variables d'état. Ils sont ensuite évalués en utilisant la matrice  $\delta$  de mettre à jour les hypothèses pour que la solution évolue vers les valeurs réelles des variables d'état. La matrice  $\delta$  est réalisée sous la forme

$$\begin{bmatrix} \delta\varphi \\ \delta E_{f_{pi}} \\ \delta E_{f_{ni}} \end{bmatrix} \quad (36)$$

Et la matrice B est réalisée sous la forme

$$\begin{bmatrix} f_i \\ f_{ei} \\ f_{ni} \end{bmatrix} \quad (37)$$

Nous rappelons que les matrices  $\delta$  et B sont misent en place dans un ordre qui permet à la matrice jacobienne A qui est une matrice de bandes de la plus petite taille possible. Ceci minimise la quantité de temps d'ordinateur nécessaire d'inverser la matrice A pour trouver la matrice  $\delta$ .

### **9.3 Construction de la solution complète :**

Une fois les variables d'état  $\varphi, E_{Fn}$ , et  $E_{Fp}$  sont déterminées pour un ensemble de conditions données (tension, lumière, ou les deux en même temps) et les températures, les caractéristiques de densité de courant-tension (J-V) pour ces conditions peuvent être générées. La caractéristique J-V pour une certaine température T, avec ou sans la présence de la lumière est obtenu du fait que  $J = J_p(x) + J_n(x)$  où x est un plan dans le dispositif et  $J_n$  et  $J_p$  sont obtenues à partir des équations (19) et (20).

De même, le champ électrostatique  $\xi$  dans tout le dispositif peut être généré pour les diverses conditions en utilisant  $\xi = d\varphi/dx$  et la recombinaison peut être générée en utilisant l'équation (21). En fait, tous les "rouages internes" en cours dans un dispositif ( $n$ ,  $n_i$ ,  $P_t$ , etc) peuvent être générés pour un ensemble donné de conditions, comme souhaité par l'utilisateur.

### **10. Conclusion :**

Le troisième chapitre est partagé en deux parties, dans la première on a introduit les étapes de réalisation de notre cellule solaire organique P3HT : PCBM ainsi que l'utilisation d'un matériel expérimentale pour calculer la caractéristique I(V). Dans la seconde on a introduit le logiciel de simulation AMPS-1D avec lequel on va travailler dans le quatrième chapitre et calculer la caractéristique I(V).

- [1] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, “High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends”, *Nature Materials* 4, (2005), 864-868.
- [2] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger, “Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology”, *Adv. Funct. Mater.*, 15(10), (2005), 1617-1622.
- [3] M. Reyes-Reyes, K. Kim, J. Dewald, R. Lopez-Sandoval, A. Avadhanula, S. Curran, D. L. Carroll, “Meso-structure formation for enhanced organic cells”, *Organic Letters*, 7(26), (2005), 5749-5752.
- [4] R.J. Kline, M.D. McGehee, M. F. Toney, “Highly oriented crystals at the buried interface in polythiophene thin-film transistors”. *Nature Materials* 5, (2006), 222-228.
- [5] H. Sirringhaus, P.J. Brown, R.H. Friend, N.M. Nielsen, K. Bechgaard, B.M.W. Langeveld-Voss, A.J.H. Spiering, R.A.J. Janssen, E.W. Meijer, P. Herwig, D.M. de Leeuw, “Two dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers”, *Nature*, 401, (1999), 685-688.
- [6] M. Surin, P. Leclère, R. Lazzaroni, J. D. Yuen, G. Wang, D. Moses, A. J. Heeger, S. Cho, K. Lee, “Relationship between the microscopic morphology and the charge transport properties in poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors”. *J. Appl. Phys.* 100, (2006), 033712.
- [7] J.M. Verilhac, G. LeBlevenec, D. Djurado, F. Rieutord, M. Chouiki, J.P. Travers, A. Rron, “Effect of macromolecular parameters and processing conditions on supramolecular organisation, morphology and electrical transport properties in thin layers of regioregular poly(3-hexylthiophene)”, *Synthetic Metals*, 156(11-13), (2006), 815-823.
- [8] R. Zhang, B. Li, M. C. Lovu, M. Jeffries-EL, G. Sauvé, J. Cooper, S. Jia, S. Tristram-Nagle, D. M. Smilgies, D. N. Lambeth, R. D. McCullough, T. Kowalewski, “Nanostructure Dependence of Field-Effect Mobility in Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Thin Film Effect Transistors”, *J. Am. Chem. Soc.* 128, (2006), 3480-3480.
- [9] C. Zafera, C. Kacapiire, N.S. Sariciftci, S. Icli, “Characterisation of N,N\_-bis-2-(1-hydroxy-4-methyl/pentyl) 3,4,9,10-perylene bis (dicarboximide) sensitized nano crystalline TiO<sub>2</sub> solar cells with polythiophene hole conductors”, *Solar Energy materials and solar cells*, 88, (2005), 11.
- [10] R. J. Kline, M. D. McGehee, M. F. Toney, “Highly oriented crystals at the buried interface in polythiophene thin-film transistors”, *Nature Materials*, 5, (2006), 222-228.
- [11] T. Erb, U. Zhokhavets, G. Gobsch, S. Raleva, B. Stühn, P. Schilinsky, C. Waldauf, C. Brabec, “Correlation Between Structural and Optical Properties of Composite Polymer/Fullerene Films for Organic Solar Cells”, *Adv. Funct. Mater.* 15, (2005), 1193-1196.
- [12] J.C. Hummelen, B.W. Knight, F. LePeq, F. Wudl, “Preparation and Characterization of Fulleroid and Methanofullerene Derivatives”, *J. Org. Chem.* 60, (1995), 532-538.
- [13] M.C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A.J. Heeger, C.J. Brabec, “Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells - Towards 10% energy-conversion efficiency”, *Adv. Mater.* 18, (2006), 789.
- [14] T.M. Brown, J.S. Kim, R.H. Friend, F. Cacialli, R. Daik and W.J. Feast, “Built-in field electroabsorption spectroscopy of polymer light-emitting diodes incorporating a doped poly(3,4-ethylene dioxythiophene) hole injection layer”, *Appl. Phys. Lett.* 75, (1999), 1679- 1681.
- [15] P. Peumans, V. Bulovic, S.R. Forrest, “Efficient Photon Harvesting at High Optical Intensities in Ultrathin Organic Double Heterostructure Photovoltaic Diodes”, *Appl. Phys. Lett.* 76, (2000), 2650.

- [16] T. Kugler and W. R. Salaneck, "Chemical species at polymer/ITO interfaces: consequences for the band alignment in light-emitting devices", *C.R. Acad. Sci., Ser. IV: Phys., Astrophys.* 1, 2000, 409-423.
- [17] A. Cravino, P. Schilinsky, C.J. Brabec, "Characterization of organic solar cells: the importance of device layout", *Advanced functional Materials*, 17, (2007), 3906.
- [18] Myung-Su Kim, Myung-Gyu Kang, L.Jay. Guo, and Jinsang Kim, "Choice of electrode geometry for accurate measurement of organic photovoltaic cell performance", *Applied physics letters* 92, (2008), 133301.
- [19] F. Zhang, M. Johansson, M.R. Andersson, J.C. Hummelen, and O. Inganäs, "Polymer photovoltaic cells with conducting polymer anodes", *Adv. Mater.* 14, (2002), 662-665.
- [20] H. Frohne, S. Shaheen, C. Brabec, D. Müller, N.S. Sariciftci, K. Meerholz, "Influence of the Anodic Work Function on the Performance of Organic Solar Cells", *Chem. Phys. Chem*, 9, (2002), 795.
- [21] Tzung-Fang Guo, Ten-Chin Wen, Georgi L'vovich Pakhomov, Xing-Guo Chin, Siou-Hong Liou, Pei-Hong Yeh, Cheng-Hsien Yang, "Effects of film treatment on the performance of poly(3-hexylthiophene)/soluble fullerene-based organic solar cells", *Thin Solid Films*, 516(10), (2008), 2823-2828.
- [22] Gang Li, Yan Yao, Hoichang Yang, Vishal Shrotriya, Guanwen Yang, and Yang Yang, "Solvent Annealing" "Effect in polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene) and Methanofullerenes", *Adv. Funct. Mater* 17, (2007), 1636-1644.
- [23] A.K. Pandey, J.M. Nunzi, B. Ratier, A. Moliton, "Size effect on organic optoelectronic devices: example of photovoltaic cell efficiency", *Physics Letters A* 372, (2008), 1333-1336.
- [24] F. Padinger, R.S. Rittberger, and N.S. Sariciftci, "Effects of postproduction treatment on plastic solar cells", *Adv. Funct. Mater.* 13, (2003), 85-88.
- [25] *Optique : Fondements et applications* par José-Philippe Pérez et Eric Anterrieu, Dunod (2004).
- [26] Rapport de stage de DEA de Wassim Hojeij, Limoges, 2003.
- [27] S.J. Fonash et al, *A manual for AMPS-1D for Windows 95/ NT; A one-dimensional device simulation program for the analysis of microelectronic and photonic structures*, Pennsylvania State University, 1997.
- [28] D.L. Griscom, E.J. Friebele, "Fundamental radiation-induced defect centers in synthetic fused silicas: Atomic chlorine, delocalized E' centers, and a triplet state", *Physical Review B, APS*, (1986).
- [29] Achuthan-Bhat, McGraw-Hill, *Fundamentals Of Semicon Dev* - Page 136.
- [30] V. Quaschnig, R. Hanitsch., "Numerical simulation of current-voltage characteristics of photovoltaic systems with shaded solar cells". Volume 56, Issue 6, (1996), 513-520.
- [31] *Finite Difference Methods for Ordinary and Partial Differential Equations: Steady-State and Time-Dependent Problems (Classics in Applied Mathematics)* Randall Leveque. Ed. SIAM

# ***CHAPITRE IV***

---

***ETUDE ET OPTIMISATION DES  
PROPRIETES ELECTRIQUES DES  
CELLULES DE TYPE P3HT/PCBM DANS  
LES STRUCTURES INTERPENETREES  
ET BI-COUCHES***

## **1. Introduction :**

Les cellules solaires organiques à base de polymères conjugués sont des candidats prometteurs pour une alternative souple et pas cher par rapport aux dispositifs inorganiques. Les cellules solaires à base de polymères les plus récentes et les plus efficaces fabriquées aujourd'hui sont basées sur le concept d'hétérojonction en volume [1 ,2].

Les dispositifs photovoltaïques à base de polymères P3HT : PCBM ont été fabriqués avec un rendement supérieur à 4% [3,4, 5].

L'efficacité ou le rendement de conversion des cellules solaires organiques est un critère essentiel pour l'utilisation des semi-conducteurs organiques à grande échelle. A l'heure actuelle, un rendement de conversion de 10% est atteint [6].

Le programme AMPS-1D (Analyse de Microélectronique et Photonique Structure à une dimension) a été utilisé avec succès, pour étudier l'efficacité des multi-jonctions inorganiques (Pensylvania State University, 1997) [7].

Dans ce travail, le programme est utilisé pour étudier la performance optimale des cellules solaires organiques, à base de P3HT : PCBM.

## **2. Structure de la cellule solaire organique :**

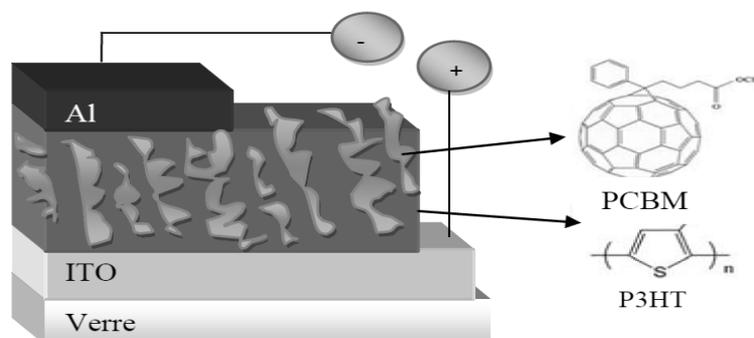
Les cellules solaires organiques sont principalement constituées de deux matériaux organiques dont l'un est un donneur et l'autre un accepteur. Les polymères conjugués sont généralement utilisés en tant que donneurs et les fullerènes comme accepteurs [8]. L'une des principales différences entre les semi-conducteurs inorganiques et organiques est l'ampleur de l'énergie de liaison de l'exciton. Un exciton est une paire électron- trou liée et créée lors de l'excitation du semi-conducteur à travers la largeur de la bande interdite. Pour la plupart des semi-conducteurs inorganiques, l'énergie de liaison de l'exciton est faible par rapport à l'énergie thermique à température ambiante ( $kT \approx 0.025\text{eV}$ ). Par conséquent, les charges libres sont générées dans les conditions ambiantes.

Par ailleurs, les semi-conducteurs organiques ont généralement des énergies d'exciton dépassant  $kT$  [9]. En conséquence, les excitons sont formés lors de l'excitation à la place des charges libres. Les cellules solaires organiques ont besoin d'un mécanisme supplémentaire de dissociation des excitons. Si un exciton est créé dans le donneur et atteint l'interface donneur/accepteur, l'électron est transféré sur le matériau accepteur et le trou se retrouve dans le matériau donneur. De même, un trou sera injecté dans le matériau donneur après excitation du matériau accepteur.

Un exciton créé est soit donneur, soit accepteur et atteindra la durée de vie à l'intérieur de l'interface avec une épaisseur inférieure à la longueur de diffusion des excitons. L'épaisseur est limitée à environ 100nm pour les semi-conducteurs organiques. Pour résoudre ce dilemme, les cellules solaires à base de polymères nécessitent une interprétation à la nano-échelle d'un réseau continu de matériaux donneur et accepteur, au sein de l'ensemble de la couche photosensible, afin d'assurer une dissociation efficace des excitons photo-générés, et le transport de charges aux électrodes. On appelle cela une bulk hétérojonction (BHJ) [10].

Pour la production d'énergie électrique par absorption de photons, il est nécessaire de séparer la paire électron-trou (E.H.P), générée dans le processus d'absorption primaire avant que la recombinaison ait lieu. Dans une cellule organique, la stabilisation de la paire photo-excité (P.E.P) peut être obtenue en mélangeant le polymère donneur à une molécule accepteur ayant une affinité électronique plus grande que celle du polymère, mais toujours plus petite que son potentiel d'ionisation. Dans ces conditions, le transfert d'électron photo-induit du polymère conjugué (donneur) à la molécule accepteur est généralement favorable [11]. Le processus principal de photo-génération actuelle est de la génération d'absorption de la lumière, soit par le donneur ou par l'accepteur. Les excitons diffusent ensuite dans l'un des domaines vers la dissociation, une paire constituée de trou en donneur et électron en accepteur est formée.

La structure bicouche présente des rendements de conversion médiocres. Cela est dû en grande partie au cantonnement de la dissociation des charges à l'interface donneur/accepteur, ce qui implique que seule une vingtaine de nanomètres répartis de part et d'autre de l'interface sera utile à la génération de porteurs de charges. Tout l'intérêt de la structure hétérojonction en volume est l'augmentation significative des interfaces donneur/accepteur en formant un réseau interpénétré. Un mélange nanométrique de deux matériaux, le P3HT et le PCBM est considéré dans notre cas. Cette structure est représentée dans la figure 1.



**Figure 1.** Structure de l'hétérojonction P3HT: PCBM en réseau interpénétré.

### **3. Modèle numérique et simulation des cellules solaires :**

La simulation numérique des cellules solaires est essentielle, pour l'interprétation des mesures avancées sur les structures compliquées des cellules, mais aussi pour désigner et optimiser les structures de la cellule.

#### **3.1 Les paramètres utilisés dans la simulation :**

Comme nous l'avons vu précédemment, notre choix c'est porté sur une cellule à hétérojonction en volume, constitué d'un mélange à l'échelle nanométrique d'un matériau donneur le P3HT, et d'un matériau accepteur le PCBM.

Les principaux paramètres qu'on a utilisé dans notre simulation sont issus de la littérature typique disponible pour le dispositif P3HT : PCBM des travaux de Bushra Mohamed et al [13]. Ils sont énumérés dans le tableau 1.

Nous décrivons dans ce tableau les paramètres du contact avant et du contact arrière :

PHIBO (eV) = travail de sortie –LUMO (donneur)

PHIBL (eV) = travail de sortie –LUMO (accepteur)

SNO (cm/s) = vitesse de recombinaison des électrons contact avant

SPO (cm/s) = vitesse de recombinaison des trous contact avant

SNL (cm/s) = vitesse de recombinaison des électrons contact arrière

SPL (cm/s) = vitesse de recombinaison des trous contact arrière

RF : coefficient de réflexion contacte avant

RB : coefficient de réflexion contacte arrière

Les paramètres de la couche active :

EPS : Constante diélectrique relative

NC : Densité d'état effective des électrons dans la bande de conduction

NV : Densité d'état effective des trous dans la bande de valence

EG : La largeur de la bande interdite

CHI : L'affinité d'électrons

MUN : Mobilité des électrons

MUP : Mobilité des trous

NA : Concentration des accepteurs

ND : Concentration des donneurs

Et aussi Nous décrivons les différents paramètres des fins de bande du matériau donneur et du matériau accepteur :

ED : Energie de fin de bande pour le donneur

GDO:  $gd = GDO \exp(E/Ed - E_v/Ed)$

TSIG/ND: section de capture des électrons de fin de bande pour le donneur

TSIG/PD: section de capture des trous de fin de bande pour le donneur

EA: Energie de fin de bande pour l'accepteur

GAO:  $ga = GAO \exp(E/Ed - E_v/Ed)$

TSIG/NA: section de capture des électrons de fin de bande pour l'accepteur

TSIG/PA: section de capture des trous de fin de bande pour l'accepteur

Il reste à définir le coefficient d'absorption  $\alpha$  qui détermine jusqu'où peut pénétrer le rayonnement dans un matériau pour une longueur d'onde particulière. Le coefficient d'absorption dépend des propriétés optiques du matériau et de la longueur d'onde du rayonnement incident.

Au sein des matériaux semi-conducteurs aussi bien inorganiques qu'organique, les photons dont l'énergie est inférieure au gap ne peuvent exciter des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, de l'HOMO vers LUMO pour les semi-conducteurs organiques.

Epaisseur de la couche active (d)	100 (nm)	
Permittivité relative ( $\epsilon/\epsilon_0$ )	3.4 [14]	
Mobilité d'électron ( $\mu_e$ )	0.002 (cm <sup>2</sup> /Vs) [15]	
Mobilité de trou ( $\mu_p$ )	0.0002 (cm <sup>2</sup> /Vs) [16]	
Densité d'état effective dans la bande de conduction (NC)	2.2x10 <sup>18</sup> (cm <sup>-3</sup> )	
Densité d'état effective dans la bande de valence (NV)	1.8x10 <sup>19</sup> (cm <sup>-3</sup> )	
Dopage de donneur (ND)	7.38x10 <sup>14</sup> (cm <sup>-3</sup> )	
Dopage d'accepteur (NA)	6.0x10 <sup>15</sup> (cm <sup>-3</sup> )	
Band gap of effective medium ( $E_{gi}$ )	LUMO(A)-HOMO(D) = 1 (eV) [17]	
Affinité électronique ( $\chi$ )	3.8 (eV) [18]	
Coefficient d'absorption ( $\alpha$ )	1x10 <sup>5</sup> (cm <sup>-1</sup> )	
Ecart de bande optique ( $E_g(\text{opt})$ )	2 (eV) [18]	
Paramètres généraux du dispositif	Front	Back
Hauteur de la barrière ( $\phi_b$ )	$\Phi_{bn}= 0.9\text{eV}$	$\Phi_{bp}= 0.2\text{eV}$
Vitesse de electrons de la Surface de recombinaison (Se)	1x10 <sup>7</sup> (cm/s)	1x10 <sup>7</sup> (cm/s)
Vitesse des trous de la Surface de recombinaison (Sh)	1x10 <sup>7</sup> (cm/s)	1x10 <sup>7</sup> (cm/s)
Reflectivité	0.1	0.9
Paramètres de queue de bande		
Energie caractéristique $E_d$ pour les donneurs - comme queue (ED)	0.01 (eV)	
Energie Caractéristique $E_a$ pour les accepteurs – comme queue (EA)	0.01 (eV)	
Prefacteur (GDO) dans l'équation: $g_d = GDO \exp\left(\frac{E-E_v}{E_d}\right)$	1x10 <sup>14</sup> (1/cm <sup>3</sup> /eV)	
Prefacteur (GAO) dans l'équation: $g_a = GAO \exp\left(\frac{E-E_c}{E_a}\right)$	1x10 <sup>14</sup> (1/cm <sup>3</sup> /eV)	
Section de capture pour les électrons dans les états de queue du donneur (TSIG/ND)	1X10 <sup>-15</sup> (cm <sup>2</sup> )	
Section de capture pour les trous dans les états de queue du donneur (TSIG/PD)	1X10 <sup>-17</sup> (cm <sup>2</sup> )	
Section de capture pour les électrons dans les états queue de l'accepteur (TSIG/NA)	1X10 <sup>-17</sup> (cm <sup>2</sup> )	
Section de capture pour les trous dans les états queue de l'accepteur (TSIG/PA)	1X10 <sup>-15</sup> (cm <sup>2</sup> )	

**Tableau 1.** Paramètres de la couche et du dispositif [13].

### 3.2 Résultats et discussions :

Dans ce qui va suivre nous allons définir la tension en circuit ouvert ensuite l'effet de température sur l'efficacité de la cellule P3HT : PCBM en réseau interpénétré.

#### 3.2.1 Variation de la tension en circuit ouvert :

Une approximation analytique pour la tension en circuit ouvert  $V_{oc}$  peut être obtenue en utilisant un théorème exprimé en termes de niveaux quasi – Fermi [19] qui est définie

comme suit : si la densité électronique mobile (la densité d'électrons qui occupent des niveaux supérieurs à la bande de conduction  $E_c$ ) est notée  $n$ , alors le niveau d'électrons quasi – Fermi  $E_{Fn}$  est défini comme :

$$E_{Fn} = E_c + kT \ln \left( \frac{n}{N_c} \right) \quad (9)$$

Où  $N_c$  est la densité d'états de la bande de conduction,  $k$  est la constante de Boltzmann,  $T$  est la température absolue.

Comme expression similaire, on définit le quasi – niveau de Fermi des trous  $E_{Fp}$  en termes de densité de trous mobiles  $p$ , est

$$E_{Fp} = E_v + kT \ln \left( \frac{n}{N_v} \right) \quad (10)$$

En supposant que les électrodes sont idéales, la tension  $qV_{oc}$  en circuit ouvert est

$$qV_{oc} = E_{Fn} - E_{Fp} \quad (11)$$

De l'équation (2), (3) et (4) on obtient

$$V_{oc} = \frac{E_g}{q} - \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{N_c N_v}{np} \right) \quad (12)$$

Dans les matériaux électriquement neutres,  $n=p$  sous illumination, les densités peuvent être calculées par l'équation du taux de génération  $G$  avec le taux de recombinaison  $R=npb_R$  où  $b_R = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} (\mu_n + \mu_p)$  [20] est la constante de recombinaison de Langevin [21]

$$R=npb_R \quad (13)$$

$$np = \frac{R}{b_R} \quad (14)$$

En injectant l'équation (14) dans (12) nous obtenons

$$V_{oc} = \frac{E_g}{q} - \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{b_R N_c N_v}{G} \right) \quad (15)$$

Il a été démontré par Koster et al [22] que l'équation (15) pour les cellules solaires à hétérojonction en volume peut être réécrite de la manière suivante :

$$V_{oc} = \frac{E_g}{q} - \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{(1-p)b_R N_c^2}{PG} \right) \quad (16)$$

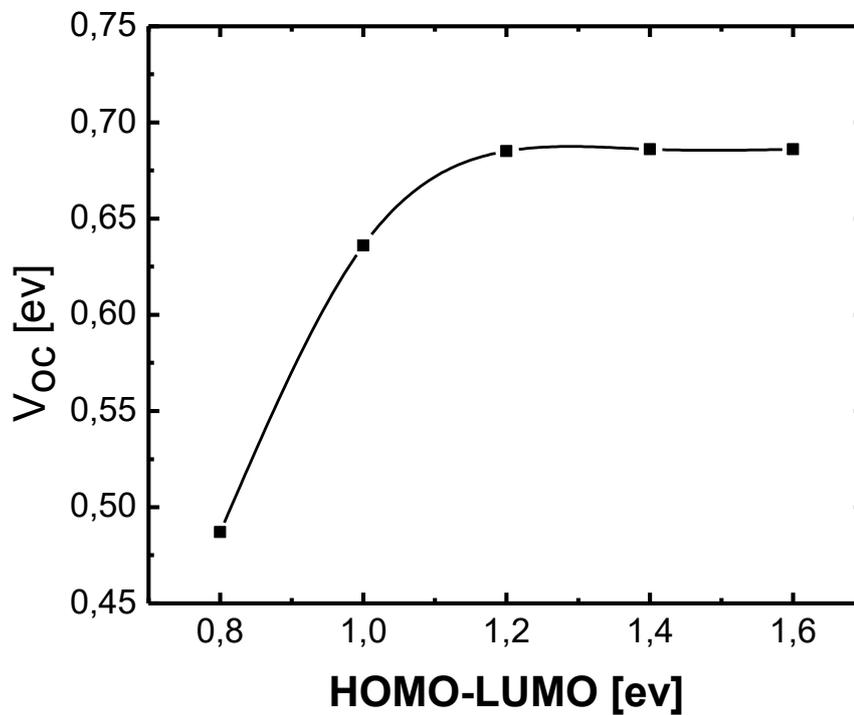
Où  $P$  est la probabilité de dissociation d'une paire électron – trou lié aux porteurs de charges libres.

En substituant  $E_g=1\text{eV}$  (la différence d'énergie entre la HOMO de P3HT et la LUMO de PCBM),  $N_c=2,2.10^{18}\text{cm}^{-3}$ ,  $N_v=1,8.10^{19}$ ,  $b_R=1,17.10^{-9}\text{cm}^{-3}\text{S}^{-1}$  et  $G_{\text{max}}=8.10^{21}\text{cm}^{-3}\text{S}^{-1}$ , pour le

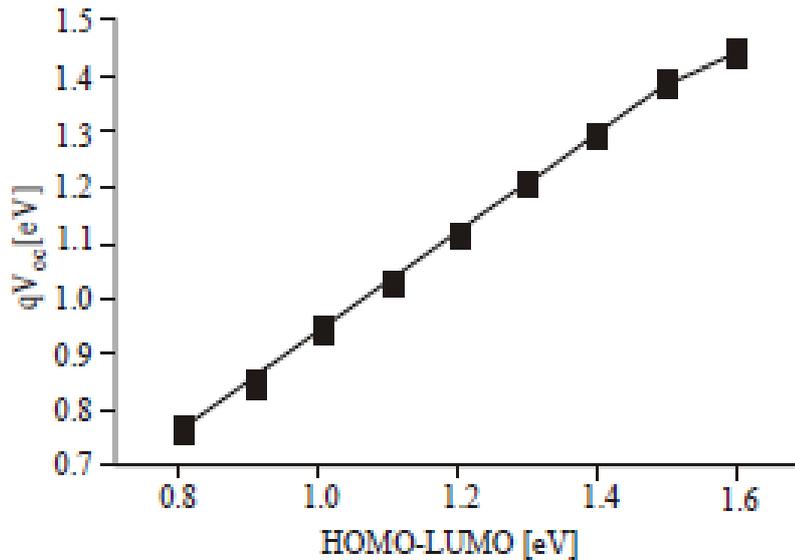
taux de génération correspondant à la simulation de AM1.5 dans l'équation (14) qui prédit  $V_{oc}=0,61V$  à  $T=300K$ . Ceci est en bon accord avec la valeur de simulation par ordinateur correspondant à  $0,63V$ .

La relation entre la tension en circuit ouvert et la différence entre  $HOMO_D - LUMO_A$  est représentée sur la figure 2.

Il est à noter que le  $V_{oc}$  censé indiquer  $HOMO - LUMO = 1,2ev$  et devient constant après, contrairement à la cellule MDMO-PPV/PCBM qui représente une courbe linéaire de pente égal à 1,0 (figure 3) en se référant à l'ouvrage Omer, Bushra Mohamed et al [12], [23].



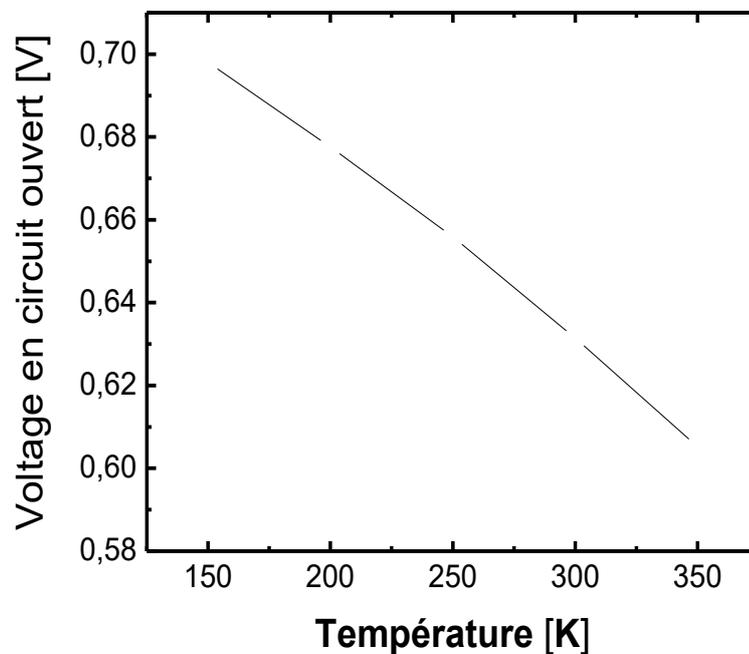
**Figure 2.** Variation de la tension en circuit ouvert avec  $HOMO_D - LUMO_A$  pour la cellule P3HT : PCBM.



**Figure 3.** Variation de la tension en circuit ouvert avec HOMOD - LUMO pour la cellule MDMO-PPV : PCBM.

### 3.2.2 Effet de la température sur les performances de la cellule:

La dépendance de la température de la tension en circuit ouvert  $V_{oc}$  a été étudié, en utilisant le programme AMPS. Pour une température variant entre de 150 à 350 °K. Les résultats sont présentés sur la figure 4.



**Figure 4.** Variation de la tension en circuit ouvert en fonction de la température pour l'hétérojonction P3HT : PCBM en volume.

Nous remarquons dans cette figure que la tension en circuit ouvert diminue en fonction de la température par  $-0.55\text{mV}$  par degré. La relation est donnée par

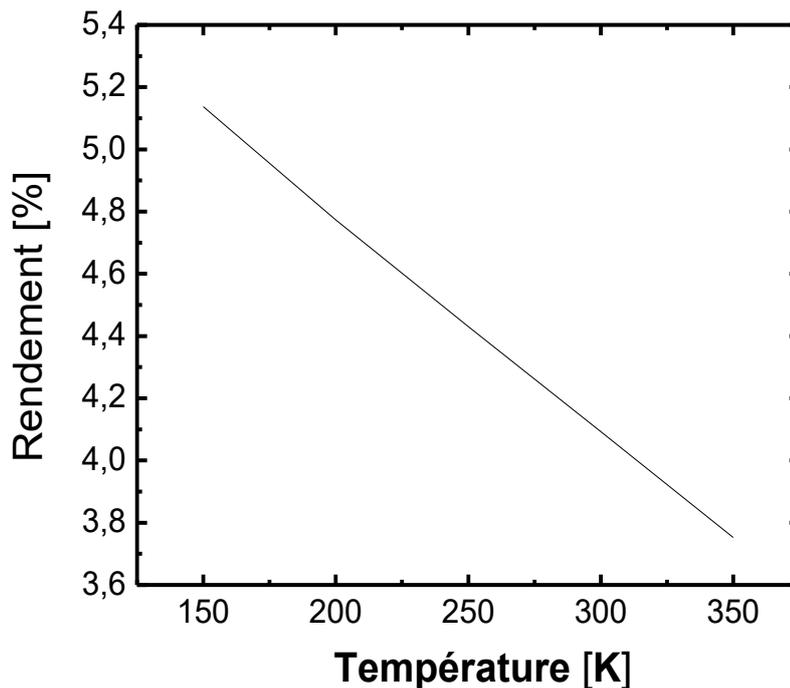
$$V_{oc} = (1.4 \pm 0.01) + (-5.5 \cdot 10^{-4} \pm 6.83 \cdot 10^{-6})T \quad (10)$$

$$dV_{oc}/dT = -5.5 \cdot 10^{-4} \text{ V/K} \equiv 0.55\text{mV/K} \quad (11)$$

Il a été rapporté que la tension d'une cellule solaire inorganique en circuit ouvert diminue avec l'augmentation de la température à une vitesse de  $2,3 \text{ mV} / ^\circ \text{K}$  [24]. Il semble que l'effet de la température est plus important sur les cellules solaires inorganiques que dans les cellules solaires organiques.

L'efficacité est calculée pour des températures variant de 150 à 350°K. La relation entre le rendement et la température peut être décrite par l'équation (12) :

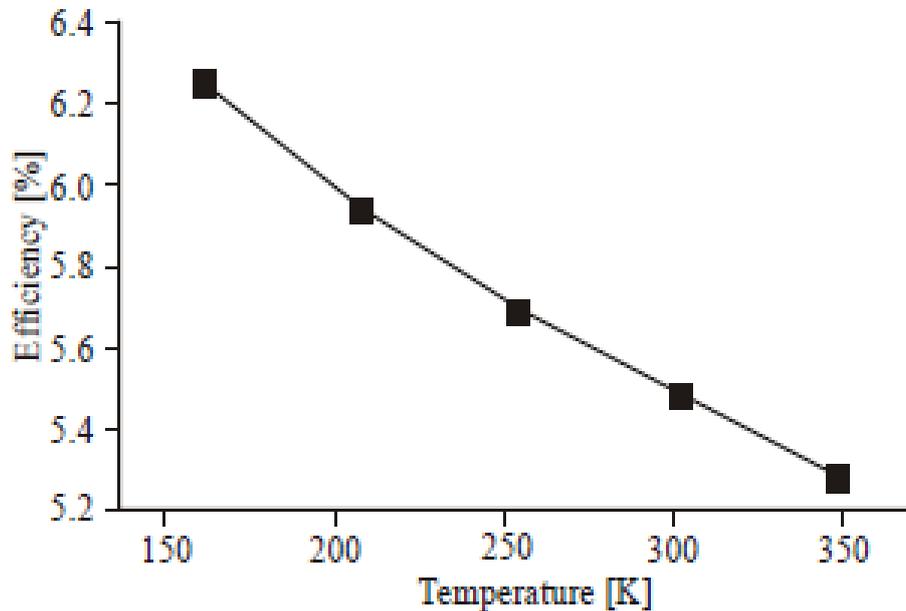
$$\eta = (7.08 \pm 0.07) + (-0.0050 \pm 3.0 \cdot 10^{-4})T \quad (12)$$



**Figure 5.** Variation de l'efficacité en fonction de la température pour l'hétérojonction P3HT : PCBM en volume.

En augmentant la température le rendement diminue. Les résultats sont présentés sur la figure 5. Si nous comparons nos résultats pour la cellule solaire P3HT : PCBM avec les résultats trouvés par Samah G. Babiker et Yong Shuai, [25] de la cellule solaire MDMO -PPV: PCBM, nous notons que la performance à  $T = 150\text{K}$  pour P3HT : PCPM est

égale à 5.137 % et pour MDMO -PPV : PCBM elle est égale à 6.275 % qui est représentée sur la figure 6.



**Figure 6.** Variation de l'efficacité en fonction de la température pour MDMO-PPV : PCBM.

### 3.3 Effet de la température sur la recombinaison totale:

Nous avons estimé le coefficient bimoléculaire de nos résultats de simulation en prenant le rapport  $R_T / np$  où  $R_T$  est la recombinaison totale pour différentes températures et qui est représenté dans les figures 7, 8 et 9. Nous remarquons dans ces courbes que le taux de recombinaison augmente en faisant augmenter la température en formant deux pics.

Nous savons que le taux de recombinaison dépend de la somme des mobilités des deux porteurs. La dépendance de la tension de photo courant indique que le taux de recombinaison dans les mélanges interpénétrés est déterminé par seulement le porteur de charge le plus lent.

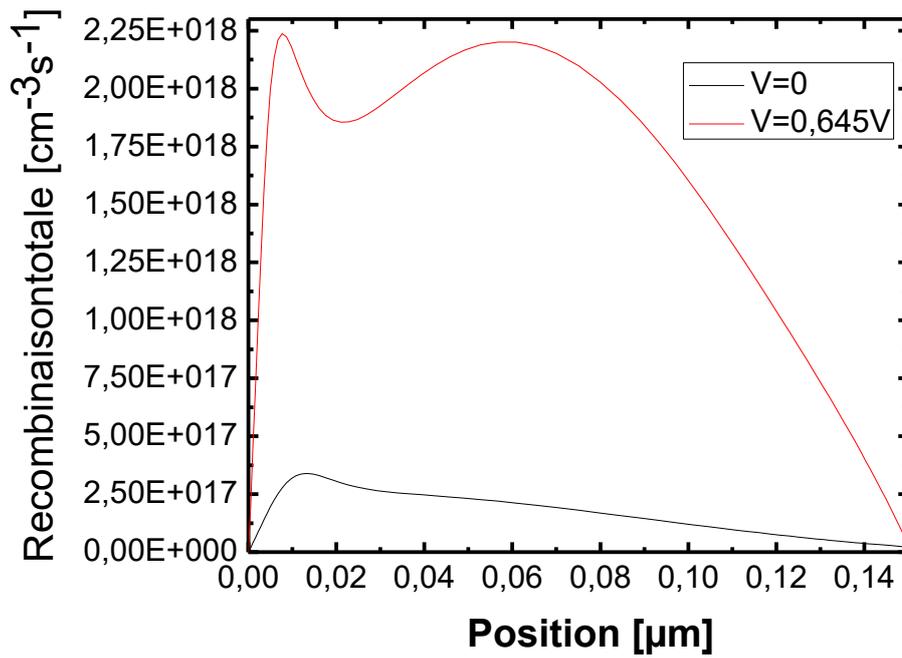


Figure 7. Recombinaison totale en fonction de la position pour 300K.

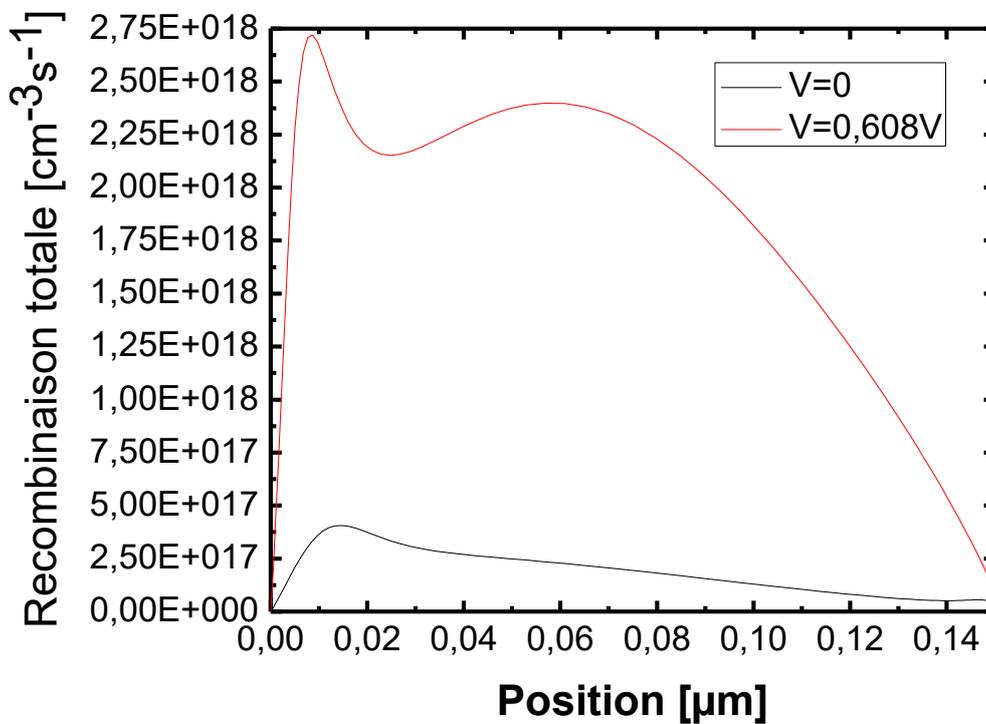


Figure 8. Recombinaison totale en fonction de la position pour 350K.

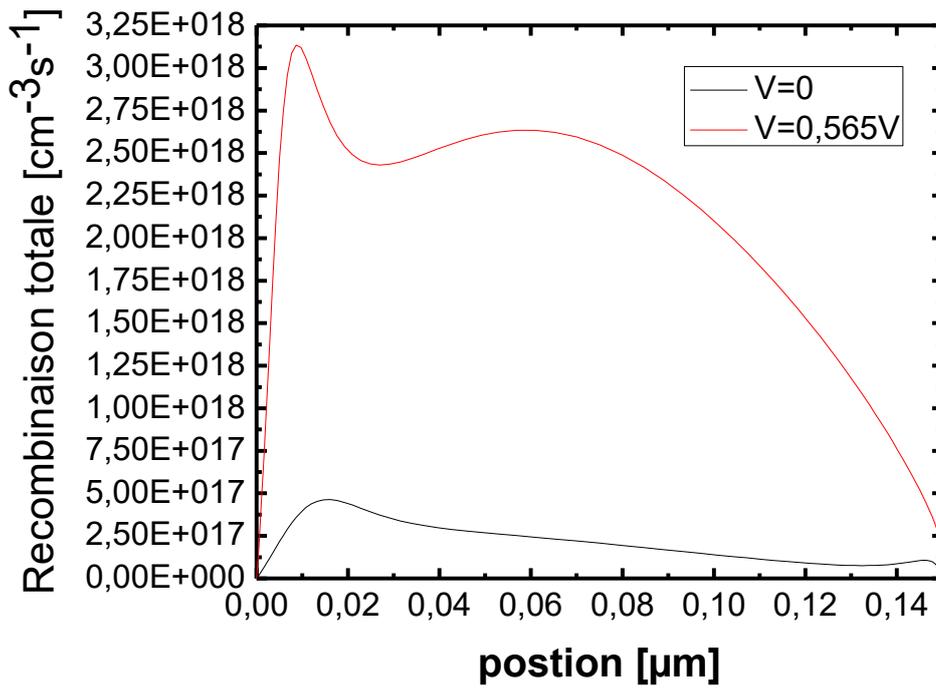


Figure 9. Recombinaison totale en fonction de la position pour 400K.

### 3.4 Effet de la température sur les niveaux de position :

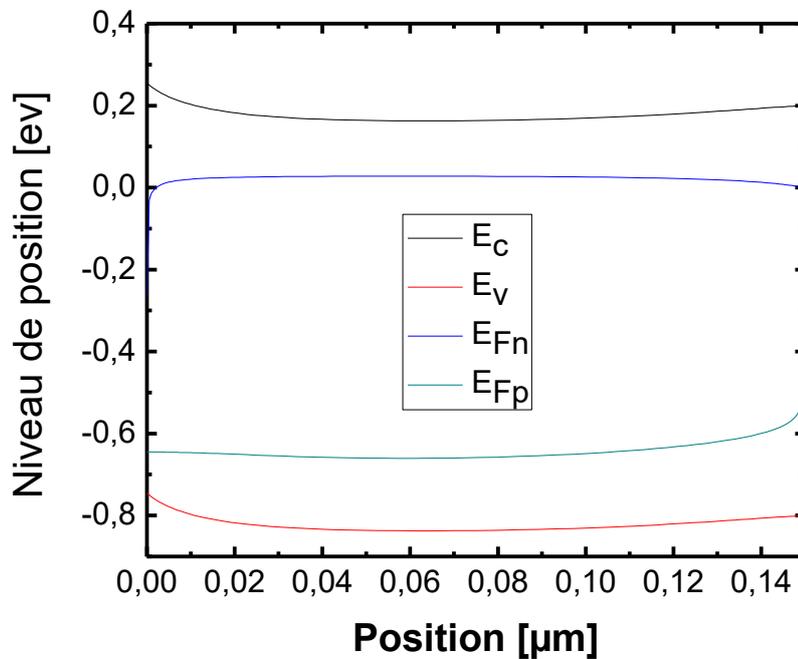
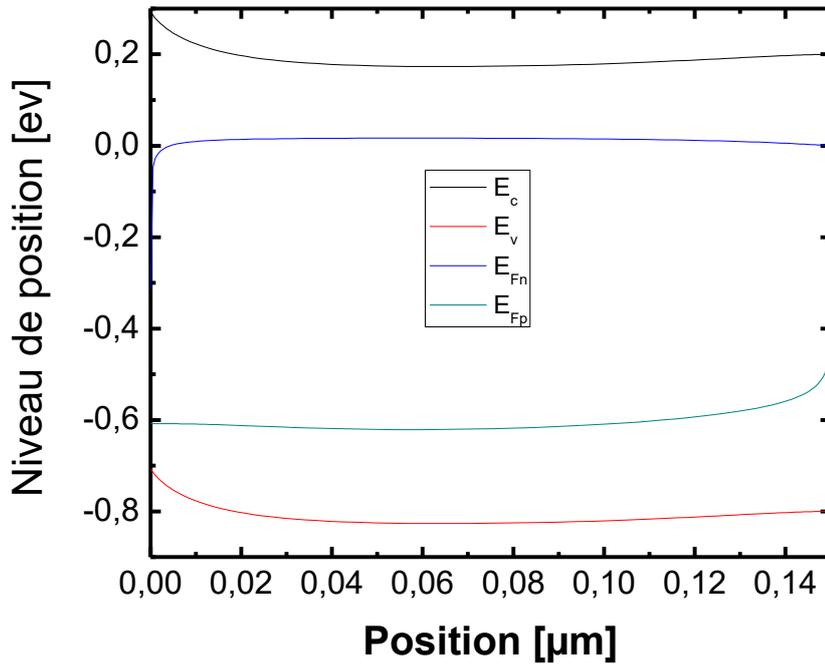
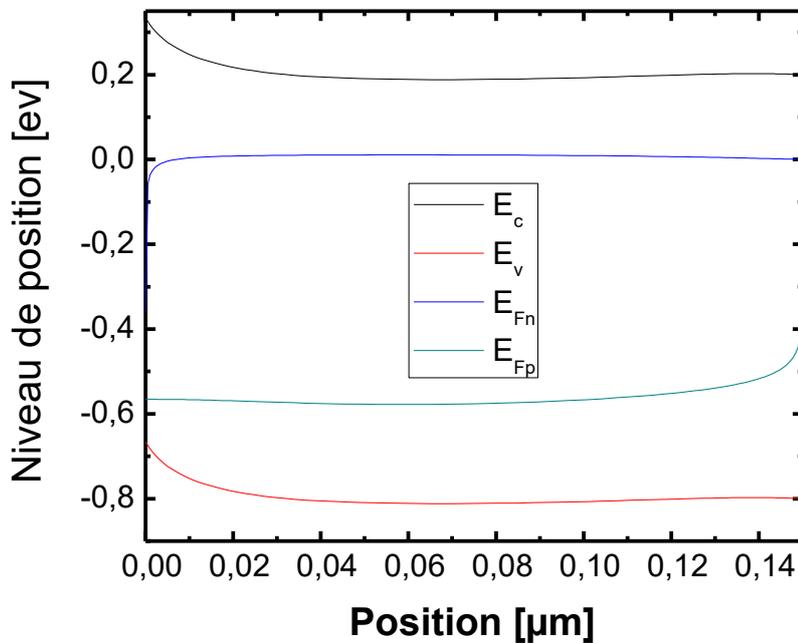


Figure 10. Calcul des profils en circuit ouvert pour la bande de conduction et la bande de valence ( $E_c$  et  $E_v$ ) ainsi que les niveaux quasi - Fermi des électrons et des trous pour 300K



**Figure 11.** Calcul des profils en circuit ouvert pour la bande de conduction et la bande de valence ( $E_c$  et  $E_v$ ) ainsi que les niveaux quasi - Fermi des électrons et des trous pour 350K

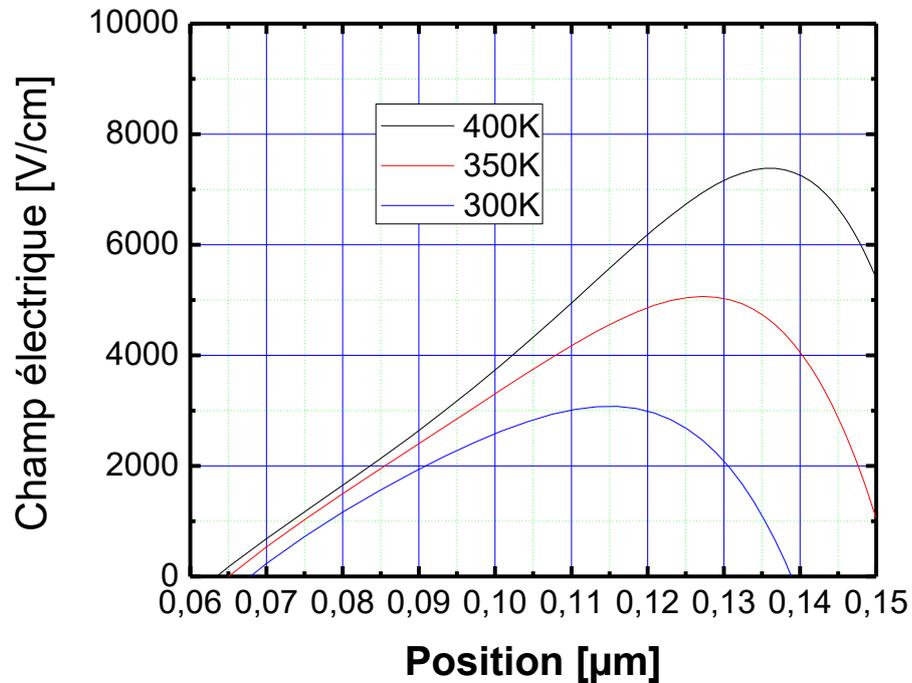


**Figure 12.** Calcul des profils en circuit ouvert pour la bande de conduction et la bande de valence ( $E_c$  et  $E_v$ ) ainsi que les niveaux quasi - Fermi des électrons et des trous pour 400K.

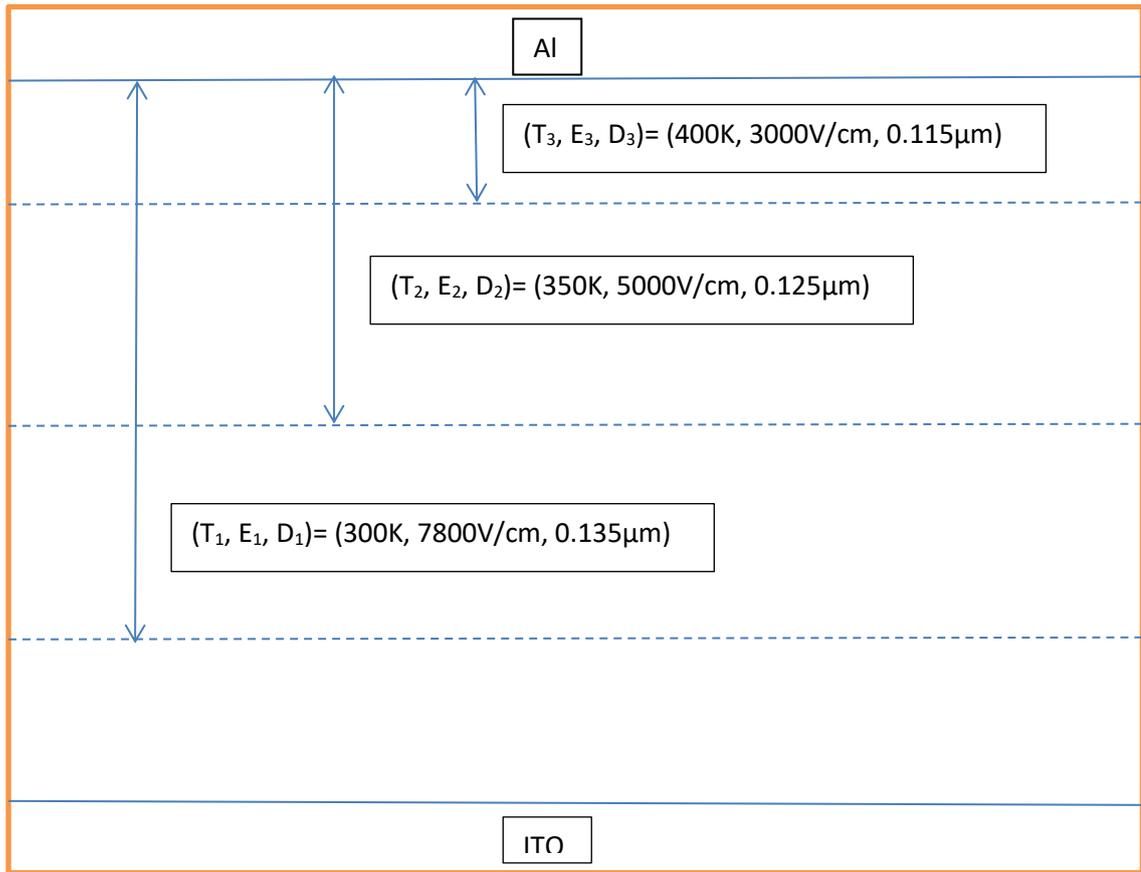
Les figures 10, 11 et 12 représentent le résultat de la simulation des quasi - niveaux de Fermi pour différentes températures (300K, 350K et 400K), la différence entre les quasi - niveaux de Fermi est constante tout au long du dispositif et égale à la tension en circuit ouvert.

La perte en  $V_{oc}$  pour les hétérojonctions polymère / fullerène en réseau interpénétré est largement souligné par V.D.mihailtchi et al. [26], dans ce cas les cellules solaires sont représentées avec des contacts ohmiques où  $V_{oc}$  est régie par les LUMO et HOMO niveaux de l'accepteur et le donneur, respectivement.

### 3.5 Effet de la température sur le champ électrique :



**Figure 13.** Variation du champ électrique pour différentes valeurs de la température.

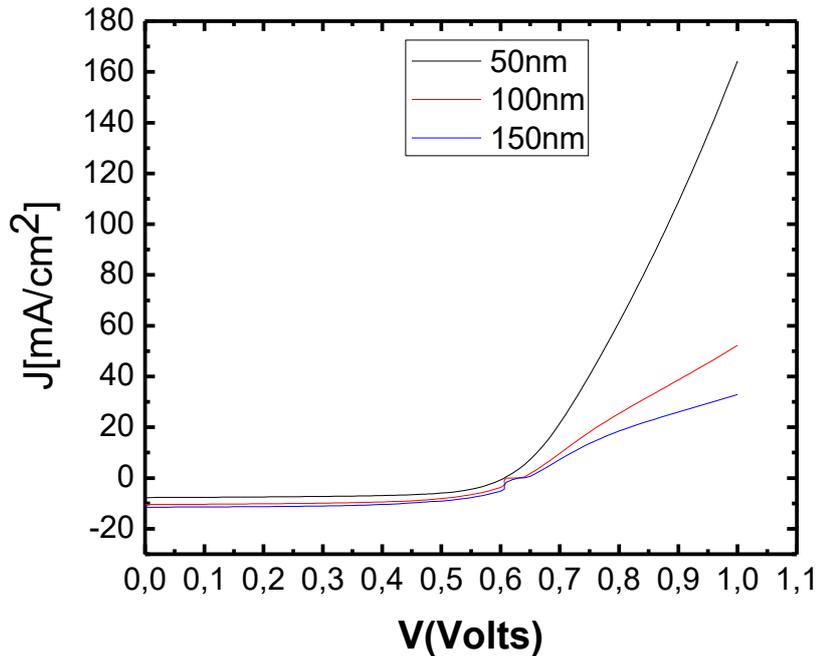


**Figure 14.** Interprétation de la variation du champ électrique pour différentes valeurs de la température.

### 3.6 Effet de l'épaisseur de la couche active sur le rendement de la cellule:

Epaisseur (nm)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	$\eta$ (%)
50	7.696	0.606	0.645	3.007
100	10.438	0.637	0.616	4.093
150	11.513	0.645	0.602	4.468

**Tableau 2.** Les performances de la cellule solaire.



**Figure 15.** La caractéristique I(V) pour différentes valeurs de l'épaisseur.

Les variations de  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF et  $\eta$  de l'hétérojonction P3HT: PCBM en volume sont représentées dans le tableau 2 et schématisé sur la figure 15. Lorsque l'épaisseur de la couche active varie de 50 à 150 nm, nous remarquons que  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , et  $\eta$  augmentent, mais FF diminue. Le résultat de notre simulation montre qu'en augmentant l'épaisseur, la cellule solaire possède un meilleur rendement valorisé à 4,468% pour une épaisseur de 150 nm.

De cette simulation, les caractéristiques pour l'épaisseur de 100 nm sont: la densité de courant de court-circuit  $J_{sc} = 10,438 \text{ mA} / \text{cm}^2$ , la tension en circuit ouvert  $V_{oc} = 0,637 \text{ V}$ , facteur de remplissage  $FF = 0,616$  et l'efficacité de conversion de puissance  $\eta = 4,093\%$ . Nos résultats sont en bon accord avec la densité de courant de court-circuit ( $9,19 \text{ mA} / \text{cm}^2$ ), la tension en circuit ouvert ( $0,60 \text{ V}$ ), facteur de remplissage ( $0,63$ ) et l'efficacité ( $3,50\%$ ) dans la littérature [16].

En résumé, les valeurs du rendement de conversion augmentent sensiblement avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche active, cela est dû principalement à la meilleure absorption des couches plus épaisses, puisque l'absorption de la lumière est un des facteurs déterminants de l'efficacité du rendement photovoltaïque.

La densité du courant de court-circuit  $J_{sc}$  et la tension à circuit ouvert  $V_{co}$  suivent l'augmentation de l'épaisseur de la couche active, contrairement au facteur de forme  $ff$  qui décroît avec l'augmentation de celle-ci.

3.7 Effet de l'épaisseur sur la recombinaison totale :

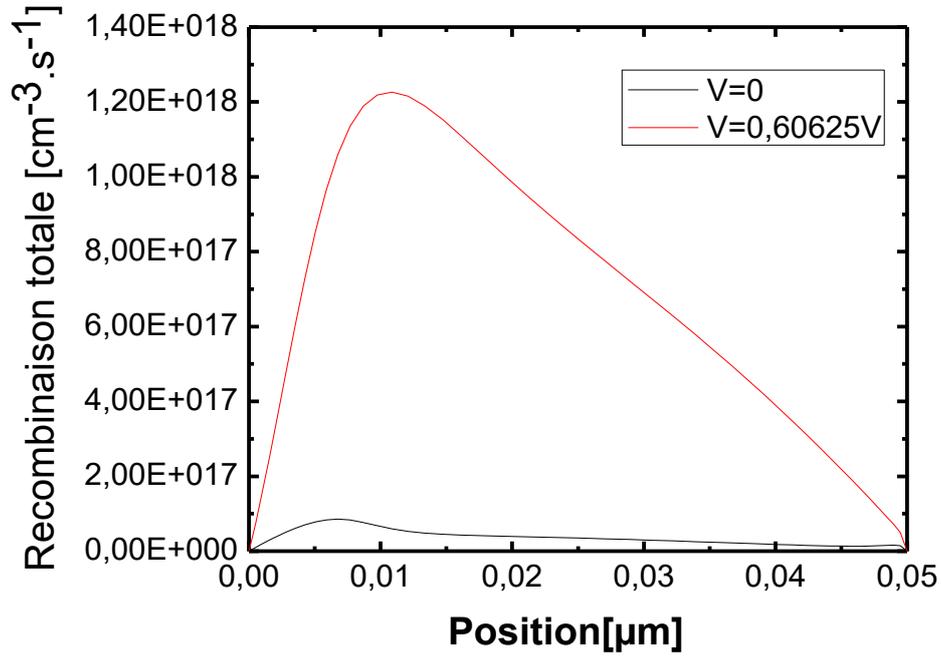


Figure 16. Recombinaison totale en fonction de la position pour une épaisseur de 50nm.

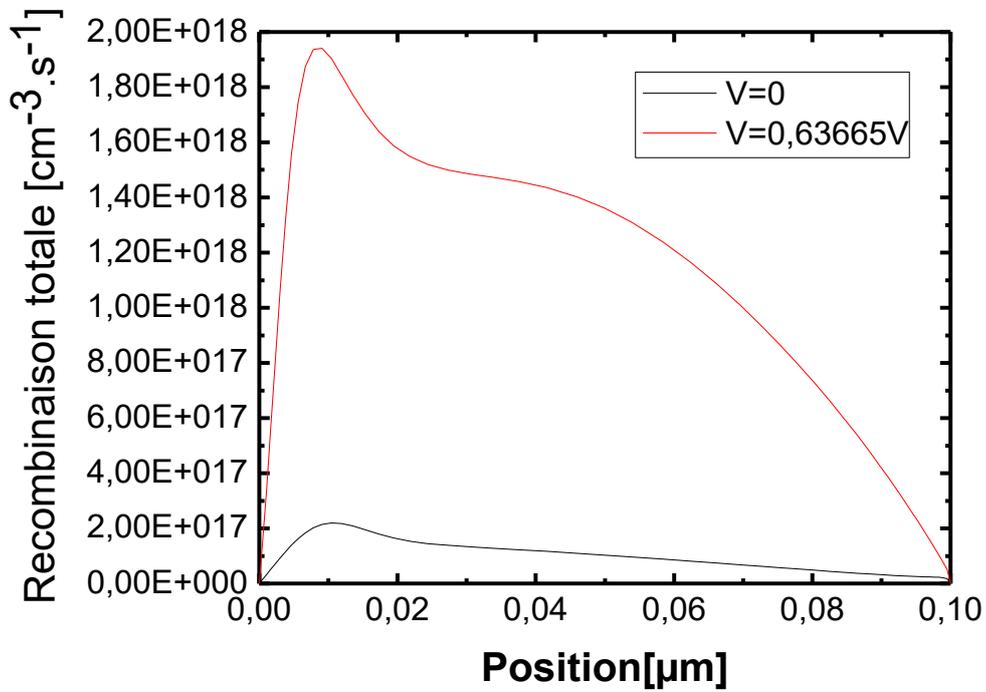
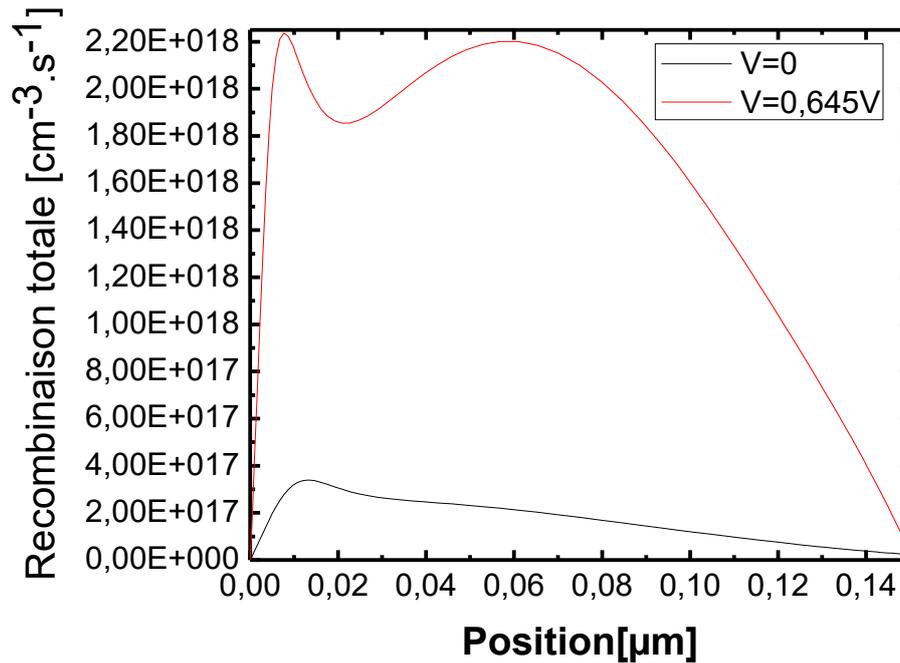


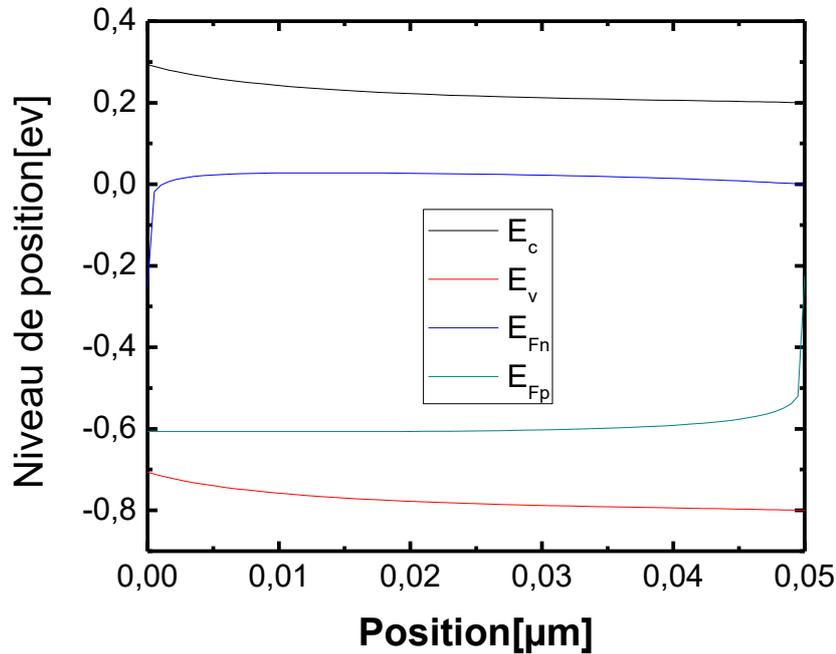
Figure 17. Recombinaison totale en fonction de la position pour une épaisseur de 100nm.



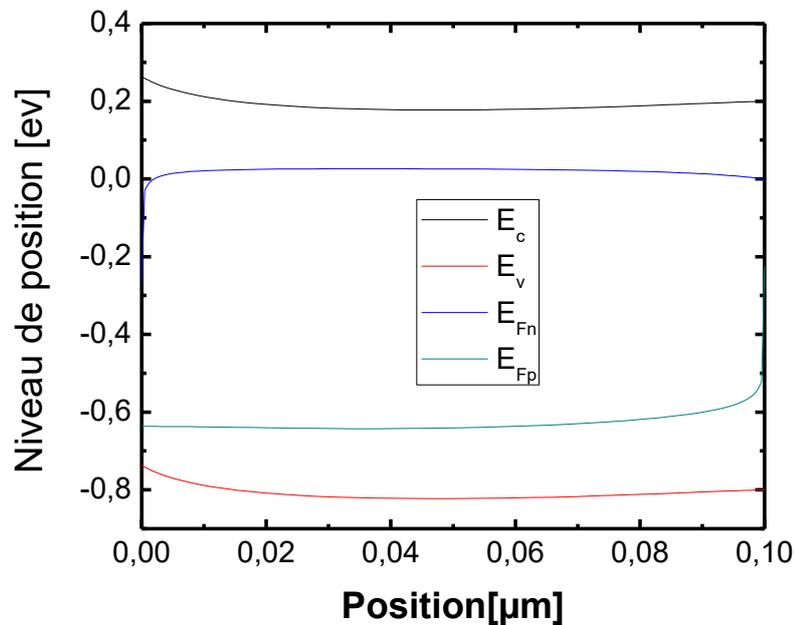
**Figure 18.** Recombinaison totale en fonction de la position pour une épaisseur de 150nm.

Pour 50 nm lorsque  $V = V_{oc}$ , la recombinaison totale représente une valeur de crête unique de  $1,20\text{e} + 18 \text{ cm}^{-3} / \text{s}$ , par contre pour  $V = 0$ , la vitesse de recombinaison n'a même pas atteint les  $\text{e} + 17 \text{ cm}^{-3} / \text{s}$ , ce qui signifie que le taux recombinaison de la paire électron-trou est faible. Pour 100 nm la recombinaison totale augmente à  $2\text{e} + 18\text{cm}^{-3} / \text{s}$ . Enfin, pour 150 nm, le taux de recombinaison forme deux pics qui atteignent  $2,20\text{e} + 18$ : la première pour positionner à  $0,01 \mu\text{m}$  et la deuxième positionner à  $0,06 \mu\text{m}$ . En conclusion, nous notons qu'en augmentant l'épaisseur, la vitesse et le taux de recombinaison augmentent.

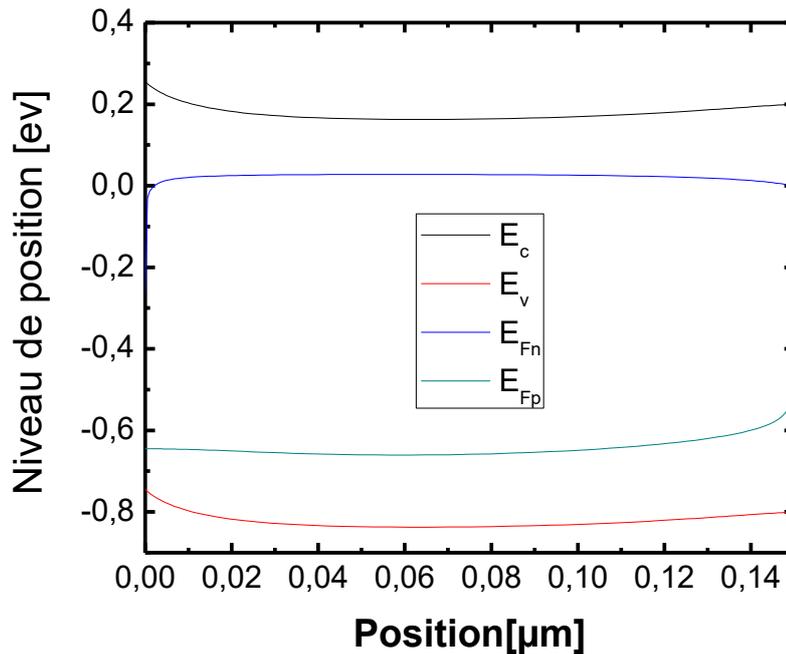
### 3.8 Effet de l'épaisseur sur les niveaux de position :



**Figure 19.** Calcul des profils en circuit ouvert pour la bande de conduction et la bande de valence ( $E_c$  et  $E_v$ ) ainsi que les niveaux quasi - Fermi des électrons et des trous pour 50nm.



**Figure 20.** Calcul des profils en circuit ouvert pour la bande de conduction et la bande de valence ( $E_c$  et  $E_v$ ) ainsi que les niveaux quasi - Fermi des électrons et des trous pour 100nm.



**Figure 21.** Calcul des profils en circuit ouvert pour la bande de conduction et la bande de valence ( $E_c$  et  $E_v$ ) ainsi que les niveaux quasi - Fermi des électrons et des trous pour 150nm.

Les figures 19, 20 et 21 montrent le résultat de la simulation des quasi - niveaux de Fermi pour différentes épaisseurs (50 nm, 100 nm et 150 nm); la différence entre les quasi - niveaux de Fermi est constante tout au long du dispositif et égale à la tension en circuit ouvert. La perte en  $V_{oc}$  est largement soulignée par V.D.mihailitchi et al. [26]. Dans ce cas les cellules solaires sont représentées avec des contacts ohmiques où  $V_{oc}$  est régie par les LUMO et HOMO niveaux de l'accepteur et le donneur, respectivement.

La flexion de la bande créée par les charges accumulées à un contact ohmique produit, une perte considérable de  $V_{oc}$  de 0,2 V à une température ambiante. La perte de tension observée expérimentalement  $V_{oc} = 0,38$  V limite fortement la tension maximale en circuit ouvert [26].

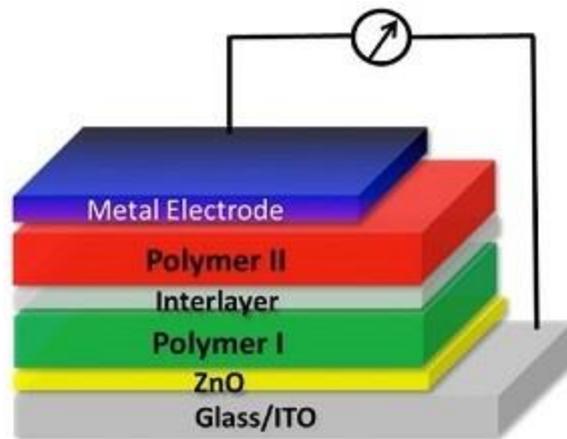
### 3.9 Comparaison entre cellule tandem et cellule en réseau interpénétré :

Pour améliorer le rendement des cellules solaires en réseau interpénétré, on peut aboutir à un empilement de cellules les unes sur les autres. L'objectif étant d'absorber la plus grande partie du spectre solaire tout en limitant les pertes par thermalisation pour dépasser la limite de Shockley - Queisser. Ce concept, largement employé, a permis d'atteindre des rendements de plus de 40% dans le domaine photovoltaïque inorganique et 6,7% pour les cellules solaires organiques [27]. Dans ce dernier cas la marge de progression est encore importante et l'on peut espérer raisonnablement des rendements proches de 15% [28].

Pour réaliser une cellule tandem, le principe est simple, il suffit d'empiler deux cellules séparées par une couche métallique. Chaque cellule est une cellule bicouche.

Comme les cellules solaires sont des diodes qui fonctionnent en inverse, d'un point de vue électrique, le courant global de la cellule tandem sera déterminé par la sous cellule délivrant le photo courant le plus faible. En outre l'insertion de la couche métallique est incontournable puisqu'elle assure la continuité du courant électrique entre les deux cellules.

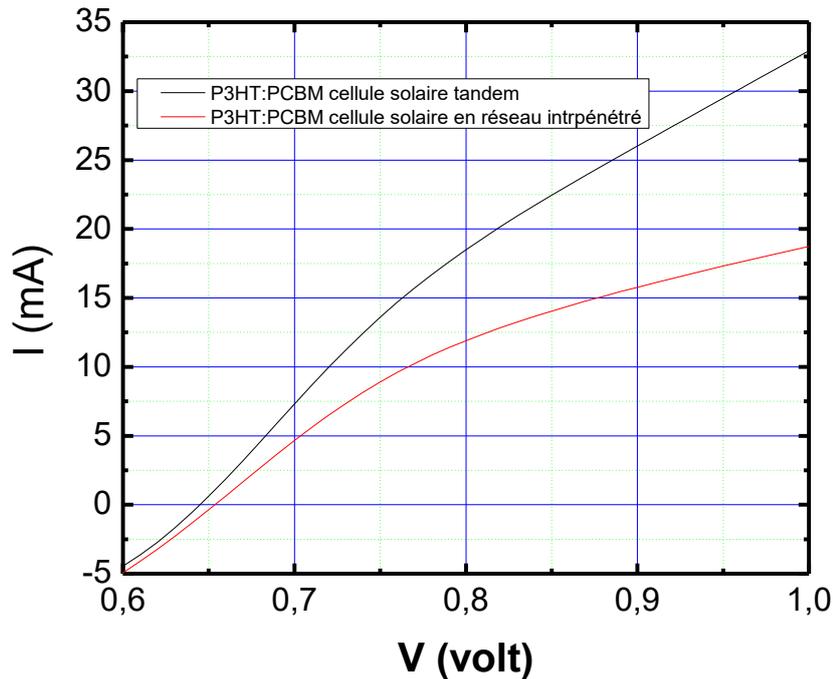
En 2007, Kim et al [27], ont obtenu avec une structure composée d'une cellule P3HT : PCBM et d'une cellule PCPDTBT : PCBM séparées par une couche d'oxyde de titane sol-gel (TiO<sub>x</sub>) un rendement de conversion énergétique de 6,5% sous éclairement de 100 mW/cm<sup>2</sup>. La figure 22 représente la cellule solaire tandem.



**Figure 22.** Cellule solaire tandem [28].

Le record de rendement venait tout juste d'atteindre les 9,8% d'efficacité en décembre 2011 grâce aux cellules solaires en tandem de la société allemande Heliatek. Désormais l'efficacité des meilleures cellules photovoltaïques organiques en tandem dépasse la barre symbolique des 10% en atteignant 10,6% de rendement.

En janvier 2013 Heliatek vient de battre son propre record avec un rendement de 12% atteint par sa cellule photovoltaïque en tandem. C'est un record mondial pour une cellule solaire organique. Ces nouvelles avancées seront progressivement appliquées aux films photovoltaïques créés sur la ligne de production roll-to-roll d'Heliatek. Les premiers produits intégrant les films solaires de la société sont sortis sur le marché fin 2013.



**Figure 23.** Comparaison entre la cellule solaire tandem et l'hétérojonction en réseau interpénétré.

Pour une épaisseur de 150 nm, l'efficacité de la cellule P3HT : PCBM tandem est estimée à 4,890 %, et qui est meilleure par rapport à celui de l'hétérojonction interpénétré qui est valorisée à 4,46 %. Dans la cellule tandem pour une épaisseur de 150 nm le courant maximal atteint 32-33 mA par contre pour la cellule solaire interpénétré il atteint 19 mA. Ceci est dû à la structure même de la première configuration (P3HT : PCBM tandem). En effet, le doublement de la structure équivaut au doublement des paires électrons/ trous donc un champ électrique plus important. Alors que pour la deuxième structure (P3HT : PCBM interpénétré), la différence de structure et la concentration des donneurs et accepteurs. En effet, celle-ci est nettement supérieure dans la configuration tandem que dans la configuration interpénétré (voir figure 23).

#### 4. Conclusion :

Concernant le dernier chapitre on a simulé notre cellule solaire P3HT : PCBM interpénétré en introduisant l'effet de quelques paramètres comme l'épaisseur et la température afin de calculer ces performances et son rendement. Pour enfin terminer avec une comparaison entre les deux cellules tandem et interpénétré.

Donc, nous remarquons que la variation de la tension en circuit ouvert  $V_{oc}(\text{HOMO}_D\text{-LUMO}_D) = 1.2\text{eV}$  et devient constant après, pour la cellule P3HT/PCBM contrairement à la cellule MDMO-PPV/PCBM qui définit une courbe linéaire de pente égal à 1.0.

Concernant l'effet de la température sur les performances de la cellule, nous remarquons que la tension en circuit ouvert diminue en fonction de la température par  $-0.55\text{mV}$  par degré.

En comparant les deux cellules P3HT : PCBM et MDMO-PPV : PCBM est meilleur que celui de la P3HT : PCBM.

En résumé, les valeurs du rendement de conversion augmentent sensiblement avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche active.

Pour finaliser notre travail, on a fait une comparaison entre la cellule solaire tandem et la cellule solaire en réseau interpénétré, en utilisant le même logiciel AMPS-1D, on a abouti à un meilleur rendement pour la cellule tandem estimé à 4.890%.

- [1] I. Malti, N.E. Chabane Sari 2014 North African Workshop on Dielectric Materials for Photovoltaic Systems (NAWDMPV). 10.1109/NAWDMPV.2014.6997618.
- [2] T.M. Saliev, M.S. Saidov in Applied Solar Energy (2010).
- [3] Xianiu Yang, Joachim Loos, Sjoerd C. Veenstra, Wiljan J.H. Verhees, Martijn M. Wienk, Jan M. Kroon, Matthias A.J. Michels, and Rene A.J. Janssen, Nano Lett., Vol.5, No.4, 2005. [4] Gang Li, Vishal Shrotriya, Yan Yao, and Yang Yang, Journal of Applied Physics. **98**, 043704, 2005. [5] Gang Li, Vishal Shrotriya, Jinsong Huang, Yan Yao, Tom Moriarty, Keith Emery and Yang Yang, Nature Materials. Vol 4, November, 2005.
- [6] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, "Solar cell efficiency tables (version 41)", Prog. Photovolt: Res. Appl, 21: 1-11 (2013).
- [7] S.J. Fonash et al., A manual for AMPS-1D for Windows 95/NT: A one-dimensional device simulation program for the analysis of microelectronic and photonic structures, Pennsylvania State University, 1997.
- [8] T.A. Dzhalalov, E.Z. Imamov, R.A. Muminov in Applied Solar Energy (2010).
- [9] Mihailetchi, V.D., 2005. Device physics of organic bulk Heterojunction solar cells. Ph.D. Thesis, University of Groningen, Netherlands.
- [10] Wang, W., E.A. Schiff and Q. Wang, 2008. Amorphous silicon polyaniline Heterojunction solar cells: Fermi levels and open circuit voltages. J.N. Cry. Solids, 354: 2862.
- [11] Lebnbnvnbvnbvnbvahu, B.W., 1996. Electronic Properties of junctions between aluminum and doped polyheterocycles, Ph.D. Thesis, Linköping University, Sweden.
- [12] S.J. Fonash et al, A manual for AMPS-1D for Windows 95/ NT; A one-dimensional device simulation program for the analysis of microelectronic and photonic structures, Pennsylvania State University, 1997.
- [13] Omer, Bushra Mohamed, Ahmed Khogali, and Almantas Pivrikas. "AMPS-1D modeling of P3HT/PCBM bulk-heterojunction solar cell", 2011 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2011.
- [14] M.M. Mandoc, L.J.A. Koster and P.W.M. Blom, Applied Physics Letters **90**, 133504, 2007.
- [15] Valentin D. Mihailetchi, Jeroen K.J. Van Duren, Paul W.M. Blom, Jan.C. Hummelen, Rene A.J. Janssen, Jan M. Kroon, Minze T. Rispen, Wil Jan H. Verhees, and Martijn M. Wienk. Adv. Funct. Mater, **13**, NO.1, 2003.
- [16] V.D. Mihailetchi, H. Xie, B. de Boer, L.J.A. Koster, P.W.M. Blom, Adv. Funct. Mater, **16**, 2006, pp. 699-708.
- [17] L.J.A. Koster, V.D. Mihailetchi, and P.W.M. Blom, Applied Physics Letters **88**, 093511, 2006.
- [18] A.O. Patil, A.J. Heeger, and F. Wudl, Chem. Rev. **88**, 1988, pp. 183-200.
- [19] E.A. Schiff, Solar Energy Materials and Solar Cells **78**, 2003, pp. 567-595.
- [20] L.J.A. Koster, V.D. Mihailetchi, and P.W.M. Blom, Applied Physics Letters **88**, 052104, 2006.
- [21] A. Boroomandnia, A.B. Kasaeian, A. Nikfarjam, A. Akbarzadeh... in Applied Solar Energy 2015.
- [22] L.J.A. Koster, V.D. Mihailetchi, R. Ramaker, and P.W.M. Blom, Applied Physics Letters **86**, 123509, 2005.
- [23] B.L. Oksengendler, O.B. Ismailova, M.B. Marasulov, I.Z. Urolov, in Applied Solar Energy 2014.
- [24] Messenger, R.A. and J. Ventre, 2004 Photovoltaic System Engineering. 2nd Edn., CRC Press, New York, D.C.
- [25] Samah G. Babiker and Yong Shuai, Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology 4(5): 495-499, 2012.

- [26] V.D.Mihaletchi, P.W.M.Blom, J.C.Hummelen and M.T.Rispens, Journal of Applied Physics Vol **94**, No 10, 2003.
- [27] Kim, J. Y. et al. Efficient Tandem Polymer Solar Cells Fabricated by All-Solution Processing. Science 317, 222-225, doi:10.1126/science.1141711 (2007).
- [28] Ameri, T., Dennler, G., Lungenschmied, C. & Brabec, C. J. Organic tandem solar cells: A review. Energy and Environmental Sciences 2, 347-363 (2009)

# ***CONCLUSION GENERALE***

---

Les cellules solaires à base de polymères organiques génèrent une immense perspective d'avenir dans le domaine de l'énergie à conversion photovoltaïque. Cette technologie semble être prometteuse grâce à ces propriétés spécifiques : bas cout, flexibilité ainsi que la simplicité de réalisation sur de grande surface.

Les performances des cellules solaires organiques dépendent de nombreux paramètres tel que : le choix des matériaux, la morphologie de la couche active, l'absorption, le transport de charge, la longueur de diffusion des excitons, les états d'interfaces,...

Compte tenu des faibles performances obtenues au cours de ces vingt dernières années, dans notre manuscrit on a fait une étude sur les matériaux de la couche active à base de P3HT : PCBM.

La modélisation et la simulation pour les cellules solaires sont nécessaires pour la conception et l'optimisation de la structure des cellules. Le but d'un modèle pour un dispositif est de trouver une relation entre les propriétés des matériaux et les caractéristiques électriques de la cellule solaire.

La simulation numérique des cellules solaires est essentielle, et nous prédirens que les principes sur lesquels le logiciel de simulation utilisé dans notre travail « AMPS-1D » restent valables, dont ils sont basés sur des lois physiques universelles : « l'équation de Poisson, lois de conservation et les équations de continuité ». Ce qui n'est pas universel, et même spécifiques à chaque cellule, ce sont des relations correctes pour la charge, la recombinaison, le courant,... (C'est ce qu'on appelle les équations constitutives) et trouver aussi les valeurs des paramètres fiables pour la description de la cellule.

Le principe de conversion des cellules photovoltaïques organiques fait appel à plusieurs étapes comme : l'absorption des photons, la génération, la diffusion, dissociation des excitons et le transport des charges. La compréhension de ces derniers est un élément essentiel pour le développement des cellules photovoltaïques organiques. Cela a fait l'objectif de ce mémoire de thèse.

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la variation de la tension en circuit ouvert, effet de la température sur les performances de la cellule solaire organique à base du mélange poly (3-hexylthiophène) (P3HT) et phenyl-C61-butyric acide méthyl ester (PCBM), le taux de recombinaison, les niveaux de position ainsi que le champ électrique.

Nous avons aussi établi l'effet de l'épaisseur de la couche active sur le rendement de la cellule, le taux de recombinaison, les niveaux de position et enfin comparer l'efficacité des deux cellules : P3HT/PCBM en volume et P3HT/PCBM tandem.

En perspective, nous allons essayer de réaliser la cellule P3HT/PCBM au niveau de notre laboratoire afin de la caractériser et faire après une comparaison avec les résultats de la simulation, nous allons aussi faire une étude sur la morphologie de la couche active d'une cellule tandem et faire un autre choix de matériaux.

## **Résumé :**

La recherche sur les cellules solaires organiques présente un engouement important, car elles manifestent des propriétés très importantes notamment dans leur flexibilité et la possibilité d'être réalisées avec de grandes surfaces. Cependant leur stabilité et leur rendement doivent être considérablement améliorés par rapport à leur état actuel.

Les performances des cellules solaires organiques dépendent de plusieurs paramètres, tels que l'absorption, le transport, les états d'interfaces, etc, ...

Le choix convenable des matériaux photo-actifs et des électrodes métalliques est nécessaire pour obtenir un bon rendement de conversion. Ce dernier peut être amélioré en utilisant des polymères conjugués ayant un coefficient d'absorption élevé, une bonne conductivité électrique et une bonne structure de la couche photo-active, ainsi que l'utilisation du concept de réseau interpénétré dans la formation de la cellule P3HT/PCBM. L'effet de l'épaisseur et de la température sont aussi des paramètres à considérer pour qualifier ces cellules en utilisant le logiciel AMPS-1D qui a fait le but de notre travail.

**Mots clés:** Cellules solaires, organiques, P3HT/PCBM, rendement, effet de température et d'épaisseur.

## **Abstract :**

Research on organic solar cells present an important enthusiasm because they present very interesting properties in their flexibility to be realized on large surfaces. However their stability and performance must be significantly improved compared to their current state.

The performances of organic solar cells depend on many parameters, such as absorption, charge transport, exciton diffusion length, the interface states ... etc.

The convenable choice of photo-active materials and metal electrodes is necessary to get good conversion efficiency. The efficiency can be improved by using polymers having a high absorption coefficient, good electrical conductivity and a good structure to the photo-active layer, and the use of the concept of interpenetrating network in the P3HT/PCBM solar cell. The effect of thickness and temperature are also parameters to consider qualifying these cells using the AMPS-1D software that made the goal of our work.

**Key words:** Solar cells, organic, P3HT / PCBM, yield, temperature and thickness effect.

## **ملخص**

الأبحاث حول الخلايا الشمسية العضوية تتمتع بشعبية كبيرة لأنها تظهر الخصائص الهامة بما في ذلك مرونة وإمكانية تركيب المساحات الكبيرة المدروسة. ومع ذلك يجب تحسين استقرارها وكفاءتها بشكل كبير مقارنة بمكانتها الحالية.

استعمال الخلايا الشمسية العضوية يعتمد على عدة معايير، مثل امتصاص ونقل الشحن و حالات المساحات، الخ... الاختيار الملائم للمواد النشطة والأقطاب المعدنية يمكن الحصول على كمية تحويل جيدة. ويمكن تحسين هذا الأخير عن طريق استخدام البوليمرات المترافقة لديها معامل امتصاص كبير، والتوصيل الكهربائي جيد وبنية جيدة للطبقة المتفاعلة، واستخدام مفهوم الشبكة المتداخلة في تركيب الخلية P3HT / PCBM. تأثير السمك ودرجة الحرارة هما أيضا من المعاملات التي تستعمل لوصف هذه الخلايا باستخدام برنامج DI-AMPS الذي يمثل هدف عملنا.

## **كلمات المفتاحية:**

خلايا الشمسية، الخلايا العضوية، P3HT/PCBM، المرودية، تأثير الحرارة و السمك.