



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



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN

THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT

Spécialité: *Energies Renouvelables*

Par :

Mr Belarbi Moussaab

Sur le thème

Contribution à la modélisation des paramètres électriques des cellules solaires sensibilisées par colorant

Soutenue publiquement le 31/05/2016 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr BENOUAZ Tayeb	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr BENYOUCEF Boumédiène	Professeur	Université de Tlemcen	Directeur de thèse
Mme OULD ABBAS Amaria	Professeur	Université de Tlemcen	Examinatrice
Mr BELGHACHI Abderrahmane	Professeur	Université de Béchar	Examinateur
Mr HADDADI Mourad	Professeur	ENP– Alger	Examinateur
Mr HELMAOUI Abderrachid	Professeur	Université de Béchar	Examinateur
Mr BENYOUCEF Abdellah	MCB	Université de Tlemcen	Invité

*Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables (URMER)
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

>> وَقَضَىٰ رَبُّكَ أَلَّا تَعْبُدُوا إِلَّا إِيَّاهُ وَبِالْوَالِدَيْنِ إِحْسَانًا إِمَّا
يَبُلُغَنَّ عِنْدَكَ الْكِبَرَ أَحَدُهُمَا أَوْ كِلَاهُمَا فَلَا تَقُلْ لَهُمَا أٰفٍ
وَلَا تَنْهَرُهُمَا وَقُلْ لَهُمَا قَوْلًا كَرِيمًا. وَاخْفِضْ لَهُمَا جَنَاحَ
الدُّلِّ مِنَ الرَّحْمَةِ وَقُلْ رَبِّ ارْحَمْهُمَا كَمَا رَبَّيَانِي صَغِيرًا <<

{سورة الإسراء: الآيات 23-25}

قَالَ رَسُولُ اللَّهِ صَلَّى اللَّهُ عَلَيْهِ وَسَلَّمَ

>> من أصبح مطيعا لله في والديه أصبح له بابان
مفتوحتان من الجنة، وإن كان واحدا فواحد، ومن
أمسى عاصيا لله تعالى في والديه أمسى له بابان
مفتوحان من النار، وإن كان واحدا فواحد " قال
رجل: وإن ظلماها؟ قال النبي صلى الله عليه وسلم
وإن ظلماها وإن ظلماها وإن ظلماها <<

{رواه الحاكم}

Remerciements

Louange à Dieu le tout puissant qui m'a donné la foi, la santé et le courage pour pouvoir réaliser ce travail.

La thèse est une expérience unique, l'intrication d'un travail scolaire et professionnel jalonnée de découvertes et de rencontres. D'un certain point de vue, elle pourrait être personnifiée par les différents individus qui y ont contribué. Ces prochaines lignes sont destinées à remercier ces personnes.

A Mes très chers Parents,

Un grand merci à mon père Mr Belarbi El Moatacem et à ma très chère mère, qui ont toujours été là pour moi, et qui m'ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. Que Dieu me permette de leur rendre au moins une partie, aussi infime soit-elle, de tout ce que je leur dois. Vous résumez si bien le mot parents qu'il serait superflu d'y ajouter quelque chose.

A Mon Directeur de Thèse,

Mr Benyoucef Boumèdiene, Professeur à l'Université de Tlemcen, dont la disponibilité et le savoir-faire ne m'ont fait jamais défaut.

A Monsieur Benyoucef Abdellah,

Maître de conférence à l'université de Tlemcen, pour sa disponibilité, pour la confiance qu'il m'a accordé ainsi que pour ses précieux conseils qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Au Président du Jury,

Mr Tayeb Benouaz, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour avoir suivi mon travail de près et qui m'a fait l'honneur de présider mon jury. Vifs remerciements.

A Madame A. Bensaoula née Ould Abbas,

Professeur à l'université de Tlemcen, pour ces conseils et pour sa présence au sein du jury. Sincères remerciements.

A Monsieur Belghachi Abderrahmane,

Professeur à l'université de Bechar, pour avoir accepté de prendre part au jury. Hommages respectueux.

A Monsieur Helmaoui Abderrachid,

Professeur à l'université de Bechar, pour m'avoir fait l'honneur de siéger dans le jury. Sincères remerciements.

A Monsieur Haddadi Mourad,

Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique – Alger, pour m'avoir fait l'honneur d'être membre du jury. Sincères remerciements.

A Monsieur Benmansour Abdelhalim,

Directeur de l'Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables (URMER) de l'Université Abou-bekr Belkaid de Tlemcen, de m'avoir accueilli au sein de l'unité.

A Madame Goumri-Said Souraya,

Professeur à l'institut de Technologie de Georgia (United States), pour son aide précieuse lors de la rédaction de l'article. Vifs remerciements.

Je tiens à remercier aussi l'Agence Universitaire de la Francophonie (AUF) pour le financement du Collège doctoral qui nous a suivis tout le long de la thèse.

Afin de n'oublier personne, mes remerciements s'adressent également à tous ceux qui m'ont aidé à la réalisation de ce modeste travail.



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

A mon très cher père

Parce que j'ai la chance d'avoir un papa exceptionnel. Je ne peux pas expliquer tout ici, ce serait trop long, mais je voudrais juste vous faire savoir combien cet homme est "grand".

Il a été là pour moi dans mes moments de moins, dans mes périodes de noirs, il a été mes jambes lorsque j'allais si mal. Entre lui et moi, il y aura toujours plus que ce lien de sang, je lui dois tellement.

C'est une personne très belle de l'intérieur comme de l'extérieur.

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour lui.

Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être.

Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consenti pour mon éducation et ma formation. Cher papa tu es et tu resteras mon idole.

A ma très chère mère

Affable, honorable, aimable :

Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager.

Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études.

Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessé de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte.

Tu as fait plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leur vie et leurs études.

Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour.

A ma très chère sœur

Ma très chère petite sœur présente dans tous mes moments d'examens par son soutien moral et ses belles surprises sucrées. Je te souhaite un avenir plein de joie, de bonheur, de réussite et de sérénité. Je t'exprime à travers ce travail mes sentiments de fraternité et d'amour.

Puisse Dieu, le tout puissant, préserver et accorde à ma petite famille santé, longue vie et bonheur.

Au Pr Mr B. Benyoucef

Je tiens à lui exprimer ici ma gratitude et ma reconnaissance pour avoir guidé mes travaux avec patience et assiduité tout le long de la préparation de cette thèse.

A Mr A. Benyoucef

Frère, ami, ton aide, ta générosité, tes précieux conseils ont été pour moi une source de courage et de confiance. Puisse Dieu tout puissant te combler d'avantage, t'apporter le bonheur, et t'aider à réaliser tous tes vœux.

Au Pr Mr T. Benouaz

Pour son aide, orientations précieuses que je n'oublierai jamais. Que ce travail soit un témoignage de ma gratitude et mon profond respect.

Au Pr Mme Goumri-Saïd Souraya

Pour les nombreux sacrifices qu'elle a consenti à l'aboutissement du présent travail qu'elle a suivi patiemment, avec doigté et surtout avec le professionnalisme et également pour tous les partages scientifiques, je lui rends le témoignage de toute ma reconnaissance.

A Tous Ceux qui me Sont Chers

A mes très chers amis qui sont devenus des frères et sœurs pour moi : Oussama, Achraf, Yacine, Fouzia, Khaled, Boumèdiène, Hocine, Mohamed², Ibrahim, Reda

A tous ceux ou celles qui me sont chers et que j'ai omis involontairement de citer.

Veillez trouver dans ce modeste travail l'expression de mon affection.



*Quand il y a la soif d'apprendre
Tout vient à point à qui sait attendre*

Moussaab

Sommaire

Liste des figures	01
Liste des tableaux	04
Glossaire	05
Introduction générale.....	10
Chapitre I :	
Cellules solaires sensibilisées par colorant.....	15
I-1 Introduction	16
I-2 Conversion photovoltaïque	16
I-2-1 Etat de l'art.....	16
I-2-2 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire.....	17
I-2-3 Types de cellules photovoltaïques	19
I-2-3-1 Les cellules photovoltaïques inorganiques	19
I-2-3-2 Les cellules photovoltaïques organiques	21
I-2-3-3 Les cellules hybrides sensibilisées par colorant	23
I-2-4 Caractéristiques électriques d'une cellule solaire	24
I-2-4-1 Caractéristiques $I-V$ et schémas équivalents.....	24
I-2-4-2 Paramètres des cellules photovoltaïques	26
I-2-4-2-1 Courant de court-circuit I_{cc}	26
I-2-4-2-2 Tension à circuit-ouvert V_{co}	26
I-2-4-2-3 Facteur de forme FF	27
I-2-4-2-4 Le rendement η	27
I-2-4-2-5 Le rendement quantique externe	27
I-3 Cellules solaires sensibilisées par colorant (CSSC)	27

I-3-1 Etat de l'art	27
I-3-2 Principe de fonctionnement d'une CSSC	29
I-3-3 Matériaux utilisés dans la CSSC	30
I-3-4 Etude théorique de la CSSC	32
I-3-4-1 Absorption de la lumière	32
I-3-4-2 Séparation de charges.....	33
I-3-4-3 Transport de charges	35
I-3-4-3-1 Transport des électrons.....	35
I-3-4-3-2 Transport ionique dans l'électrolyte redox...	36
I-3-4-4 Recombinaison	36
I-3-5 Problèmes technologiques dans l'élaboration des CSSC.....	37
I-3-5-1 Procédés de dépôt de revêtements de TiO ₂	37
I-3-5-2 Nature de l'électrolyte	41
I-3-6 Optimisation des cellules solaires sensibilisées par colorant ..	43
I-3-6-1 L'électrode nanostructurée TiO ₂	43
I-3-6-2 Colorant sensibilisant	43
I-3-6-3 Electrolyte.....	44
I-4 Conclusion	46

Chapitre II :
Etude du circuit équivalent d'une cellule solaire sensibilisée par colorant.....47

II-1 Introduction	48
II-2 Modèles électriques des cellules solaires	48
II-2-1 Modèle à une diode	49
II-2-2 Modèle à deux diodes	51
II-3 Circuit équivalent d'une cellule solaire sensibilisée par colorant ...	52
II-3-1 Schéma équivalent	52

II-3-2 Outils utilisés	52
II-3-2-1 Paramètres utilisés	52
II-3-2-2 Matlab	53
II-3-2-3 Programme de simulation	54
II-3-3 Résultats et discussions	54
II-3-4 Influence des paramètres sur la caractéristique <i>I-V</i>	57
II-3-4-1 Influence de la température	57
II-3-4-2 Influence de la résistance parallèle	58
II-3-4-3 Influence de la résistance série	59
II-4 Conclusion	60

Chapitre III : Modélisation électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant.....61

III-1 Introduction	62
III-2 Rappel sur la physique des semi-conducteurs	63
III-2-1 Semi-conducteur intrinsèque et extrinsèque	63
III-2-2 Semi-conducteur à l'équilibre	65
III-2-2-1 Distribution de Fermi-Dirac	65
III-2-2-2 Concentrations à l'équilibre loi de masse.....	65
III-2-2-3 Mobilité des porteurs libres	66
III-2-2-4 Conduction et conductivité	68
III-2-2-5 Diffusion et courant de déplacement.....	69
III-2-2-6 L'équation de Poisson	70
III-3 Principaux paramètres de modélisation d'une CSSC	71
III-4 Principe de la modélisation	73
III-4-1 Hypothèses de bases	73
III-4-2 Description du modèle	74

III-4-3 Equations en volume	76
III-4-3-1 Equation de continuité	76
III-4-3-2 Equation de transport	77
III-4-3-3 Equation de Poisson	77
III-4-4 Conditions aux limites	78
III-4-4-1 Densité de courant des particules	78
III-4-4-2 Champ électrique	79
III-4-4-3 Densité des particules	79
III-4-5 Modèle Spaghetti	80
III-4-6 Mise en œuvre de l’algorithme	81
III-4-7 Extension du modèle	82
III-5 Conclusion	83

Chapitre IV : Modèle électrique d’une cellule solaire sensibilisée par colorant.....84

IV-1 Introduction	85
IV-2 Modèle de la cellule solaire sensibilisée par colorant	85
IV-2-1 Les réactions chimiques et électrochimiques	86
IV-2-2 Equations de continuité	87
IV-2-3 Equations de transport	89
IV-2-4 Conditions aux limites	90
IV-2-5 Amélioration du modèle	91
IV-2-6 Circuit équivalent	94
IV-2-7 Méthode de résolution	94
IV-3 Résultats et discussions.....	96

IV-3-1 Validation du modèle	96
IV-3-2 La distribution de la densité des particules des électrons ...	97
IV-3-3 La concentration de l'iodure et tri-iodure dans la cellule....	98
IV-3-4 Influence de la constante de recombinaison des électrons...	99
IV-3-5 Influence de la mobilité et la durée transitoire.....	100
IV-3-6 Influence de la porosité du TiO ₂ sur (<i>J-V</i>)	101
IV-3-7 Influence du diamètre du TiO ₂ sur (<i>J-V</i>)	102
IV-3-8 L'effet de l'épaisseur du TiO ₂ sur (<i>J-V</i>)	103
IV-3-9 La variation de la conductivité des électrons en TiO ₂	104
IV-3-10 La variation du coefficient de diffusion et durée de vie...	105
IV-3-11 La variation du Quasi-niveau de Fermi	106
IV-3-12 Les variations de la tension et du courant en CC et CO...	108
IV-3-13 Les variations du FF, rendement et puissance.....	109
IV-4 Conclusion	110
Conclusion générale	112
Références bibliographiques.....	116
Annexes	126
Publications	132

Liste des figures

Chapitre 1

Figure I.1 : Principe de fonctionnement d'une cellule PV.

Figure I.2 : Structure d'une cellule de type Schottky.

Figure I.3 : Structure d'une cellule de type bicouche.

Figure I.4 : Structure d'une cellule de type DSSC.

Figure I.5 : Caractéristique courant –tension d'une cellule PV.

Figure I.6 : Schéma équivalent d'une cellule solaire inorganique.

Figure I.7 : Schéma équivalent d'une cellule solaire organique.

Figure I.8 : Schéma du principe de fonctionnement d'une CSSC.

Figure I.9 : Structure de quelques sensibilisants (Ruthénium).

Figure I.10 : Transfert de charge entre le colorant et le réseau TiO₂.

Figure I.11 : Structures cristallographiques des formes de dioxyde de titane.

Figure I.12 : (a) nanobatonnets de TiO₂ ; (b) nanofils de TiO₂ ; (c) nanotubes.

Chapitre 2

Figure II.1 : Schéma équivalent d'une cellule PV. Modèle à une diode.

Figure II.2 : Schéma équivalent d'une cellule PV. Modèle à deux diodes.

Figure II.3 : Schéma équivalent d'une cellule sensibilisée par colorant.

Figure II.4 : Courbe *I-V* réalisée par l'expérience de Masaki et Tatsuo.

Figure II.5 : Caractéristique *I-V* pour le groupe 1.

Figure II.6 : Caractéristique *I-V* pour le groupe 2 par rapport au groupe 1.

Figure II.7 : Caractéristique *I-V* pour le groupe 3 par rapport au groupe 1.

Figure II.8 : Influence de la température sur la caractéristique $I-V$.

Figure II.9 : Influence de la résistance parallèle sur la caractéristique $I-V$.

Figure II.10 : Influence de la résistance série sur la caractéristique $I-V$.

Chapitre 3

Figure III.1 : Silicium dopé au phosphore. a. $T = 0$ K, b. $T \neq 0$ K.

Figure III.2 : Silicium dopé au bore. a. $T = 0$ K, b. $T \neq 0$ K.

Figure III.3 : Le gradient de concentration en électrons

Figure III.4 : Schéma d'une CSSC.

Figure III.5 : Principe d'une CSSC.

Figure III.6 : Modélisation d'une CSSC.

Figure III.7 : Circulation du courant électrique dans une CSSC.

Chapitre 4

Figure IV.1 : Structure d'une CSSC.

Figure IV.2 : Principe de fonctionnement d'une CSSC.

Figure IV.3 : Circuit équivalent utilisé pour la modélisation d'une CSSC.

Figure IV.4 : Validation de notre modèle numérique avec Ferber et al.

Figure IV.5 : La distribution de la densité des particules des électrons.

Figure IV.6-a : Concentration de l'iodure en fonction de x (μm).

Figure IV.6-b : Concentration du tri-iodure en fonction de x (μm).

Figure IV.7 : Caractéristique $J-V$ pour différentes valeurs de k_e .

Figure IV.8-a : Caractéristique ($J-V$) pour différentes valeurs de la mobilité.

Figure IV.8-b : La durée transitoire τ_{tr} en fonction de k_e .

Figure IV.9 : Influence de la porosité du TiO_2 sur la caractéristique ($J-V$).

Figure IV.10 : Influence du diamètre du TiO₂ sur la caractéristique (J - V).

Figure IV.11 : L'effet de l'épaisseur du TiO₂ sur la caractéristique (J - V).

Figure IV.12 : Variation de la conductivité des électrons dans le TiO₂.

Figure IV.13-a : La variation du coefficient de diffusion effective.

Figure IV.13-b : La variation de la durée de vie des électrons.

Figure IV.14-a : Quasi-niveau de Fermi en fonction de x (μm).

Figure IV.14-b : Quasi-niveau de Fermi en fonction de l'épaisseur.

Figure IV.15-(a, b, c, d) : Les Variations de V_{co} , V_{mp} , J_{cc} and J_{mp} .

Figure IV.16-(a, b, c) : Les variations du facteur de forme et l'efficacité

Figure IV.17 : Caractéristique courant-tension pour la cellule idéale.

Annexes

Figure B.1 : Photo des concepteurs de la méthode BFGS.

Liste des tableaux

Chapitre 1

Tableau I.1 : Définition et caractéristiques du substrat.

Tableau I.2 : Définition et caractéristiques des électrodes nanostructurées.

Tableau I.3 : Définition et caractéristiques des colorants sensibilisants.

Tableau I.4 : Définition et caractéristiques de l'électrolyte.

Tableau I.5 : Définition et caractéristiques de la contre-électrode.

Chapitre 2

Tableau II.1 : Différents paramètres calculés par Masaki, Tatsuo.

Chapitre 4

Tableau IV.1 : Paramètres utilisés pour la simulation.

Glossaire

Abréviations :

CSSC → Cellule Solaire Sensibilisée par Colorant

DSSC → Dye-Sensitized-Solar-Cell

P.V → Photovoltaïque

EQE → External Quantum Efficiency

TCO → Transparent Conducting Oxide

CVD → Dépôt chimique en phase vapeur

I-V → Courant-tension

MPP → Point de Puissance Maximal

BC → Bande de Conduction

BV → Bande de Valence

ZCE → Zone de Charge d'Espace

F → Colorant

El → Electrolyte

Me → Couche métallique

SC → Semi-Conducteur

SC / F / El → Semi-conducteur/Colorant/Electrolyte

d.d.p → Différence de potentiel

Red → Réduite

Ox → Oxydé

Exp → Expérience

Kat^+ → Cation
 Cst → Constante
 CO → Circuit-ouvert
 CC → Court-circuit
 BFGS → Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno
 Pt → Platine
 S → Sensibilisateur

Liste des symboles

I_s → Le courant de saturation (A)
 q → Charge de l'électron = $1,602 \cdot 10^{-19}$ (C)
 K → Constante de Boltzmann = $1,38 \cdot 10^{-23}$ (J/K)
 A, n → Facteur d'idéalité de la diode
 μ_{Ics} → Coefficient de température du photo-courant
 T → Température (K)
 I_{ph} → Photo-courant (A)
 R_{sh} → Résistance shunt (parallèle) (Ohm)
 R_s → Résistance série (Ohm)
 I_{cc} → Courant de court-circuit (A)
 V_{co} → Tension à circuit-ouvert (V)
 FF → Facteur de forme (%)
 η → Rendement de conversion (%)
 E_g → Energie de gap (eV)

ϕ	→ Irradiance	(W/m ²)
ϕ_{ref}	→ Irradiance de référence	(W/m ²)
T_{ref}	→ Température de référence	(K)
I_{s_2}	→ Courant de saturation de la deuxième diode	(A)
I_d	→ Courant diode	(A)
P_{max}	→ Puissance maximal	(W)
I_{ext}	→ Courant externe	(A)
L	→ Epaisseur de la cellule	(μm)
$n(E)$	→ Distribution en énergie dans la bande de conduction	
N_C	→ Densité équivalente d'états dans la bande de conduction	(cm ⁻³)
$\rho(E)$	→ Densité énergétique des trous dans la bande de valence.	
N_v	→ Densité équivalente d'états dans la bande de valence	(cm ⁻³)
k	→ Constante de vitesse	(s ⁻¹)
D_ξ	→ Diffusivité effective	(m ² /s)
μ_ξ	→ Mobilité effective	(m ² /Vs)
λ	→ Longueur d'onde	(nm)
$\Phi(\lambda)$	→ Densité incidente spectrale (AM 1,5)	(W/m ²)
x	→ Position dans le milieu effectif de la couche SC / F / EI	(μm)
n_{e^-}	→ Densité des électrons	(cm ⁻³)
$n_{e^-}^{eq}$	→ Densité des électrons à l'équilibre	(cm ⁻³)
τ_{e^-}	→ Durée de vie moyenne effective des électrons injectés.	(m.s)
$R_{e^-}(x)$	→ Recombinaisons des électrons	(m ⁻³ s ⁻¹)

$G_{e^-}(x)$	→ Génération des électrons	$(m^{-3} s^{-1})$
j	→ Densité de courant	(A/m^2)
e_0	→ Charge élémentaire	(As)
ε	→ Constante diélectrique	
ε_0	→ Permittivité	(As/Vm)
E	→ Champ électrique	(V/m)
$n_{\xi}(x)$	→ Densité des particules	(m^{-3})
V_{int}	→ La d.d.p interne	(V)
R_{ext}	→ Résistance externe	(Ohm)
V_{ext}	→ Tension externe	(V)
$\Delta\eta$	→ Différence d'énergie entre le niveau de Fermi et le potentiel redox	(J)
$\alpha(\lambda)$	→ Coefficient absorption spectrale	(cm^{-1})
$C_{I^-}^0$	→ Concentration initial de l'iodure	(M)
$C_{I_3^-}^0$	→ Concentration initial du tri-iodure	(M)
t_{TiO_2}	→ Epaisseur du TiO ₂	(μm)
G	→ Constante de génération	$(m^{-3} s^{-1})$
ψ	→ Constante de Recombinaison	$(m^{-3} s^{-1})$
E_{CB}	→ Energie de la bande de conduction	(J)
E_{Redox}	→ Energie Redox	(J)
N_{CB}	→ Densité effective dans la bande de conduction du TiO ₂	(m^{-3})
D	→ Coefficient de Diffusion	$(m^2 s^{-1})$
S	→ Surface de la cellule	(m^2)

n_{inj} → Injection des électrons

P → Porosité

n_{stref} → Concentration de référence (m^{-3})

τ_{e^-} → Durée de vie des électrons (s)

k_{e^-} → Constante de recombinaison (s^{-1})

μ → Coefficient de mobilité (m^2/Vs)

ξ → Paramètre de symétrie (As/Vm)

Introduction Générale

Introduction Générale

L'énergie est l'un des moteurs de développement des sociétés, elle est aussi, le pilier de l'économie moderne. Elle est l'étincelle qui permet l'accomplissement de toute activité humaine. Ses sources se sont diversifiées au cours du temps afin de satisfaire les besoins toujours accrus de l'industrie et des consommateurs. Le saut démographique mondial (de 7 milliards d'habitants en juin 2011, à plus de 9 milliards à l'horizon 2050), couplé à la forte croissance des pays en voie de développement va se traduire par une augmentation de la consommation d'énergie mondiale estimée au double de la demande actuelle si les politiques en matière d'économie d'énergie et d'efficacité énergétique ne sont pas plus volontaristes.

Aujourd'hui, plus de 85% d'énergie utilisée dans le monde provient des gisements de combustibles fossiles (charbon, pétrole, gaz) ou d'uranium, constitués au fil des âges et de l'évolution géologique. Ces énergies sont considérées comme des énergies de stock, donc épuisables. Les ressources fossiles posent plusieurs problèmes : épuisement des réserves naturelles, tensions géopolitiques qu'elles génèrent, impacts économiques et environnementaux tout comme la participation au réchauffement climatique avec des émissions de gaz à effet de serre (40 milliards de tonnes par an de CO₂). En outre, la limitation de la quantité de ces réserves, les crises successives du pétrole en 1973 et l'accroissement de la demande d'énergie dans tous les pays du monde ont conduit les pays industrialisés à chercher et à développer de nouvelles sources d'approvisionnement.

Par conséquent, la filière nucléaire est apparue comme une formidable alternative aux énergies fossiles, mais son choix à grande échelle peut amener des conséquences graves, voire désastreuses (accidents de Tchernobyle et Fukushima), surtout pour l'environnement et la santé, puisqu'elle est productrice de déchets radioactifs non recyclables posant de sérieux problèmes.

Face à la demande sans cesse croissante d'énergie, il faudrait désormais réduire la part des énergies conventionnelles au profit de l'efficacité

Introduction Générale

énergétique, des nouvelles technologies énergétiques, plus propres, moins dangereuses et surtout durables.

Une des solutions les plus prometteuses pour le futur énergétique de l'humanité, est le développement d'autres formes d'énergie dites « énergies renouvelables ». Ces énergies renouvelables ont toutes l'immense avantage d'être d'origines naturelles, inépuisables et non polluantes puisqu'elles n'émettent pas de gaz favorisant l'effet de serre, ni de déchets radioactifs. Dans le contexte global de la diversification de l'utilisation des ressources naturelles, le recours aux énergies renouvelables et en particulier le solaire photovoltaïque se fait de plus en plus fort. Plusieurs technologies sont actuellement développées pour la réalisation des cellules photovoltaïques. Les degrés de maturité, de performance et de durée de vie sont très différents d'une technologie à l'autre. Les efforts de recherche et de développement actuels entraînent des progrès rapides, faisant de la filière photovoltaïque une filière en constante évolution.

Les cellules solaires sensibilisées par colorant (CSSC) ont ouvert une nouvelle brèche à la communauté photovoltaïque. En s'inspirant des mécanismes de la photosynthèse et des avancées récentes en matière de mise en œuvre des matériaux, une équipe suisse de l'EPFL dirigée par le Professeur Grätzel a réussi en 1991 un pari qui voulait augmenter par un facteur d'environ dix les performances des vieilles piles photo-électrochimiques, qui étaient à l'époque soit performantes mais très vite usées, soit stables mais avec un rendement très faible. Ces cellules présentent une efficacité supérieure à 11,2% avec des coûts de production plus faibles par rapport aux cellules solaires classiques.

Cependant, non seulement les problèmes technologiques (stabilité à long terme) doivent être résolus, mais aussi la physique des dispositifs de ce type de cellules n'est pas encore développée en détail. Il y a donc un besoin pour une modélisation appropriée pour plus de développement et d'optimisation. De ce

Introduction Générale

fait, il est donc nécessaire d'établir un modèle robuste qui nous permettra non seulement de connaître les propriétés internes de la cellule, mais aussi de voir l'impact des paramètres physiques sur le mode de fonctionnement de la CSSC.

Le présent travail, dans ces quatre chapitres traite essentiellement la modélisation des paramètres électriques d'une cellule solaire sensibilisée par colorant. Il y a deux façons pour aboutir aux paramètres électriques d'une CSSC (caractéristique $I-V$), soit la modélisation par schéma équivalent en utilisant les lois de Kirchhoff et en regardant la cellule comme une boîte noire, soit en résolvant toutes les équations qui régissent le comportement physique et chimique des porteurs de charges à l'intérieur de la cellule.

La première approche aboutie à des résultats satisfaisants mais avec une incertitude sur les paramètres d'entrée assez conséquente.

La deuxième approche résout rigoureusement tout le problème mais au détriment de la simplicité de résolution. La modélisation rigoureuse des mécanismes physiques et chimiques qui se déroulent dans ce type de cellule est encore un sujet d'étude et de recherche. Une myriade de réactions se déroule dans des proportions de temps différentes en différents endroits de la cellule, ajouté à cela la complexité morphologique des couches (porosité, rugosité), ceci ne peut que compliquer les choses pour la modélisation. En effet, pour résoudre le système d'équations non-linéaires couplées traduisant les équations de transport, de continuité et de Poisson avec des hypothèses plausibles sur les conditions aux limites, plusieurs difficultés apparaissent quant à la complexité algorithmique due à la multitude des paramètres d'entrée. Heureusement que quelques simplifications peuvent être considérée valable, ce qui permet d'alléger considérablement le nombre de paramètres à traiter dans la résolution du système.

La première partie du premier chapitre est consacrée aux généralités sur les cellules solaires photovoltaïques, leurs principes de fonctionnement, les différents types de cellules solaires ainsi que leurs caractéristiques électriques.

Introduction Générale

La deuxième partie est dédiée aux cellules solaires sensibilisées par colorant, on expliquera leur principe de fonctionnement. Après cela, on verra un aperçu plus détaillé sur l'exploitation de la lumière par les CSSC en étudiant les étapes clés de la conversion photovoltaïque dans ce genre de cellules.

Le deuxième chapitre est basé sur l'étude du circuit équivalent d'une CSSC pour un modèle à une exponentielle, et une simulation par Matlab pour obtenir les caractéristiques ($I-V$), ensuite on étudiera l'influence de chaque paramètre sur la courbe ($I-V$).

Le troisième chapitre parle de la modélisation de façon générale d'une cellule solaire sensibilisée par colorant où on présentera les différents paramètres qui nous permettront de modéliser la cellule.

Dans le dernier chapitre un modèle électrique de la cellule solaire sensibilisée par colorant (CSSC) sera présenté. La contribution apportée à ce modèle est l'utilisation de la méthode BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno), cette dernière permet d'améliorer la résolution du modèle et d'étudier l'influence d'autres paramètres sur les performances de la cellule, tels que : la durée transitoire, la porosité du TiO_2 , le diamètre et l'épaisseur du TiO_2 , diffusion effective, la durée de vie des électrons, etc. Par le biais de ces calculs, une connaissance plus approfondie des mécanismes de fonctionnement des CSSC peut être obtenue.

Chapitre I :

Cellules solaires sensibilisées par colorant

Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

I-1 Introduction :

Bien que les cellules solaires réalisées à base de silicium atteignent des rendements qui varient entre 15% et 21%, leurs coûts de fabrication important et leurs poids élevés sont des obstacles à leur utilisation massive par les particuliers ou les industriels.

De nouvelles alternatives intéressantes ont été trouvées afin de réduire considérablement le coût de ces cellules, parmi elles : la cellule solaire sensibilisée par colorant (CSSC) [ou cellule de Grätzel], qui est un dispositif photo-électrochimique qui convertit la lumière solaire en électricité avec un coût relativement bas.

Dans ce chapitre, la première partie sera consacrée à la conversion photovoltaïque, on parlera des généralités des cellules photovoltaïques, leurs principes de fonctionnement, les différents types de cellules solaires ainsi que leurs caractéristiques électriques.

Dans la deuxième partie, la technologie des CSSC sera introduite à partir d'une brève description du principe de fonctionnement de ces cellules. Après cela, on verra un aperçu plus détaillé sur l'exploitation de la lumière par les CSSC en étudiant les étapes clés de la conversion photovoltaïque.

I-2 Conversion photovoltaïque :

I-2-1 Etat de l'art :

La découverte de l'effet photovoltaïque remonte à l'année 1839 quand le physicien français Edmond Becquerel observa le changement de la tension d'une électrode en platine sous l'effet de l'illumination avec la lumière, Einstein en expliqua le mécanisme en 1912, mais cela resta une curiosité scientifique de laboratoire [1]. La génération d'une petite quantité d'électricité par l'illumination de certains solides tels que le sélénium fut étudiée par Heinrich Hertz dès les années 1870. Avec des rendements de l'ordre de 1%, le sélénium fut

Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

rapidement adopté par des photographes comme luxmètre. De rapides progrès furent obtenus dès les années 1954 par les équipes des Bell Laboratoires aux Etats-Unis qui fabriquèrent la première cellule au silicium cristallin d'un rendement de 4% à partir du procédé de tirage de Czochralski. Ce furent en fait les programmes spatiaux qui donnèrent à cette technologie ses premières applications pratiques. En 1958 le satellite artificiel américain Vanguard emporta un petit générateur solaire pour alimenter sa radio [2]. La première maison avec une installation photovoltaïque voit le jour en 1973 à l'université de Delaware aux Etats-Unis d'Amérique.

En 2001, SHMIDT-MENDE réalisent une cellule solaire auto-assemblée à base de cristaux liquides de hexabenzocoronene et pérylène [3]. L'entreprise Fujikura (fabriquant de composés électroniques) est parvenue à faire fonctionner une cellule photovoltaïque de type CSSC (Cellule solaire sensibilisée par colorant ou cellule Grätzel) en continu à une température de 85C° et à taux d'humidité de 85% pendant 1000 heures. Durant ces dernières années le marché du P.V s'est considérablement développé avec l'amélioration du rendement de conversion et la réduction des couts de production due à la substitution du Si par des matériaux organiques.

I-2-2 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire :

Le mot photovoltaïque est composé du terme photo, qui signifie lumière et de voltaïque dont l'origine est le nom du découvreur de la pile électrique Volta. Une cellule photovoltaïque est un composant électronique qui exposé à la lumière (photons) génère une tension électrique (Volt) donc basée sur l'effet photovoltaïque qui se définit par la transformation directe d'une énergie électromagnétique (rayonnement) en énergie électrique de type continu directement utilisable [4].Le courant obtenu est un courant continu et la tension obtenue est de l'ordre de 0.5 V.

L'effet photovoltaïque utilisé dans les cellules solaires permet de convertir directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité par

Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

le biais de la production et du transport dans un matériau semi-conducteur de charges électriques positives et négatives sous l'effet de la lumière. Ce matériau comporte deux parties, l'une présentant un excès d'électrons et l'autre un déficit en électrons, dites respectivement dopée de type n et dopée de type p . Lorsque la première est mise en contact avec la seconde, les électrons en excès dans le matériau n diffusent dans le matériau p . La zone initialement dopée n devient chargée positivement, et la zone initialement dopée p devient chargée négativement. Il se crée entre elles un champ électrique qui tend à repousser les électrons dans la zone n et les trous vers la zone p . Une jonction (dite $p-n$) a été formée. En ajoutant des contacts métalliques sur les zones n et p , une diode est obtenue.

Lorsque la jonction est éclairée, les photons d'énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite communiquent leur énergie aux atomes, chacun fait passer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction et laisse aussi un trou capable de se mouvoir engendrant ainsi une paire électron-trou.

Si une charge est placée aux bornes de la cellule, les électrons de la zone n rejoignent les trous de la zone p via la connexion extérieure, donnant naissance à une différence de potentiel : le courant électrique circule ; l'effet repose donc à la base sur les propriétés semi-conductrices du matériau et son dopage afin d'en améliorer la conductivité. Le silicium employé aujourd'hui dans la plupart des cellules a été choisi pour la présence de quatre électrons de valence sur sa couche périphérique. Les cellules P.V (photovoltaïques) sont assemblées pour former des modules.

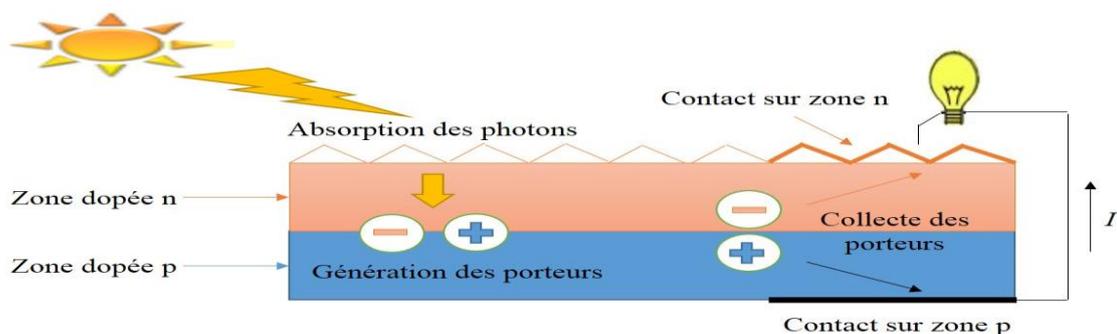


Figure I.1 : Principe de fonctionnement d'une cellule PV.

Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

I-2-3 Types de cellules photovoltaïques [5] :

Selon la nature des matériaux utilisés on distingue trois classes : les cellules P.V inorganiques, les cellules P.V organiques et les cellules P.V hybrides :

I-2-3-1 Les cellules photovoltaïques inorganiques :

Les cellules photovoltaïques inorganiques représentent 99 % des ventes mondiales de panneaux solaires, la technologie de cette filière est la plus avancée, pour preuve, la faible différence entre le rendement théorique de 27 % et les meilleurs modules de laboratoire d'un pied carré qui ont un rendement de 20,8 % ; ainsi le rendement du meilleur module commercial de grande taille (1 m^2), est de 15,3 %. A l'heure actuelle, les cellules photovoltaïques présentant les meilleurs rendements de photo-conversion reposent sur l'utilisation de matériaux inorganiques. Il convient d'en distinguer plusieurs types :

- Cellules solaires à base de silicium :

La filière silicium représente aujourd'hui l'essentiel de la production mondiale de panneaux photovoltaïques. Le silicium offre de nombreux avantages, c'est un matériau stable et non toxique et il est aisé de modifier les propriétés électriques du silicium en introduisant des atomes dopants tels que le Bore (induisant un dopage de type *p*) ou le Phosphore (induisant un dopage de type *n*). Cette filière est elle-même subdivisée en plusieurs technologies distinctes de part la nature du silicium employé et/ou sa méthode de fabrication :

* Les cellules au silicium monocristallin :

Ces cellules sont fabriquées à partir de silicium monocristallin [un matériau dont les atomes sont structurés de façon ordonnée], tel qu'il existe deux méthodes de fabrication : La première méthode dite de "Czochralski" est couramment employée dans l'industrie et consiste en la croissance d'un monocristal de silicium sous forme de lingot à partir d'un creuset de silicium

Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

fondu. La deuxième méthode est la << fusion de zone >> elle donne des puretés de matériau bien supérieures car elle est conduite sous vide (pas de pollution par l'oxygène) et que le procédé s'affranchit de la présence du creuset et donc des impuretés métalliques qu'il est susceptible d'introduire dans le monocristal. Le principal avantage des cellules monocristallines est leur haute efficacité, avec un rendement de l'ordre de 18% et une durée de vie allant de 20 à 30 ans. Cette technologie souffre de rendements médiocres lorsque la luminosité est faible, et de coûts de production extrêmement élevés.

* Les cellules au silicium poly-cristallin (multi-cristallin) :

Les cellules poly-cristallines supportent mieux la présence d'impuretés que les cellules monocristallines [6]. On utilise donc généralement du silicium de moindre pureté, moins onéreux mais aussi nécessitant moins d'énergie.

Le silicium multi-cristallin est souvent produit en jetant du silicium fondu dans un creuset. En contrôlant la vitesse de refroidissement on peut facilement contrôler la taille des cristaux formés lors de la solidification. Le contrôle de la taille de ces cristaux est primordial puisque les joints de grain ont un effet néfaste sur les performances photovoltaïques. Les cellules poly-cristallines sont légèrement moins efficaces que les cellules monocristallines (environ 12%), mais elles ont la même durée de vie, c'est-à-dire de 20 à 30 ans. Leur rendement, tout comme celui des modules monocristallins, diminue lorsque le rayonnement solaire est faible.

- Cellules solaires en films minces :

* Les cellules à base de silicium amorphe :

Le silicium amorphe (c.à.d. un ensemble d'atomes désordonnés) est produit par la déposition de silicium sur un substrat. Le substrat peut être rigide ou flexible ce qui rend possible la réalisation de cellules sur des surfaces courbes et des modules « pliables ». Les cellules en silicium amorphe peuvent aussi être plus fines car une épaisseur de couche de l'ordre de quelques micromètres est suffisante.

Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

C'est pour cette raison que le silicium amorphe est aussi connu sous le nom de «film mince». Le rendement des cellules amorphes est plus faible que celui des cellules cristallines, mais ces cellules demandent bien moins de silicium et leur prix les rend très attractives pour beaucoup d'applications (par exemple, sur des calculatrices ou sur des montres).

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

Le faible rendement des cellules à base de silicium amorphe a motivé les scientifiques à chercher des alternatives. Le matériau le plus prometteur est le tellure de cadmium (CdTe) qui offre la possibilité de produire des modules à des coûts plus faibles avec un rendement de 10%, et un avantage qui réside dans la forte absorption du tellure de cadmium. Cependant la toxicité du matériau freine le développement de cette technologie.

* Les cellules à base de CIS et CIGS :

-Le CIS est composé de diséléniure de cuivre et d'indium (CIS), c'est un matériau qui possède un coefficient d'absorption entre 100 et 1000 fois supérieur à celui du silicium amorphe.

-Le CIGS fait intervenir en plus du gallium, ce type de cellule présente un inconvénient majeur du fait que le sélénium, l'indium et le gallium sont des matériaux dont les ressources sont limitées.

I-2-3-2 Les cellules photovoltaïques organiques :

Face à la technologie utilisant les matériaux inorganiques, les cellules solaires à base de composés organiques connaissent un développement considérable [7]. L'intérêt de ces cellules vient aussi du fait que, contrairement aux cellules à base de matériaux inorganiques, elles offrent beaucoup d'avantages : la possibilité d'être déposée en grande surface, la facilité de fabrication et de manipulation, la possibilité de réaliser ces cellules sur des substrats flexibles, et grâce à des coûts de fabrication et de matériaux plus faibles, ces cellules devraient dans l'ensemble revenir beaucoup moins chères que leurs concurrentes. Elles possèdent en revanche à l'heure actuelle des

Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

durées de vie jugées inférieures à celles des cellules inorganiques, et des rendements de conversion plus faibles.

Il existe deux types de cellules organiques :

- Les cellules à base de matériaux moléculaires :

Au cours de ces dernières années deux types de cellules photovoltaïques organiques moléculaires ont été intensivement étudiées : celles à structure monocouche et celles à structure bicouche.

Les cellules moléculaires monocouches décrites comme étant de type Schottky utilisent un semi-conducteur de type p (ou n) et se présentent sous la forme métal/organique/métal, tel que le semi-conducteur est pris en sandwich entre deux électrodes de métal [8]. La zone active pour la conversion photovoltaïque se situe entre une des électrodes métalliques et le semi-conducteur (Figure I.2). Les rendements pour ces structures sont faibles. (De l'ordre de 3%).

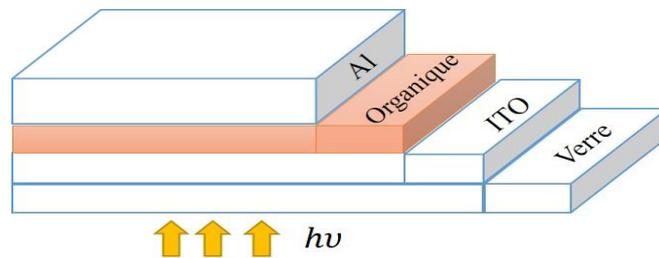


Figure I.2 : Structure d'une cellule de type Schottky.

Les cellules moléculaires bicouches utilisent deux semi-conducteurs, un de type p et l'autre de type n , qui sont en contact formant une jonction $p-n$. La zone active se trouve à l'interface entre les deux semi-conducteurs (Figure I.3).

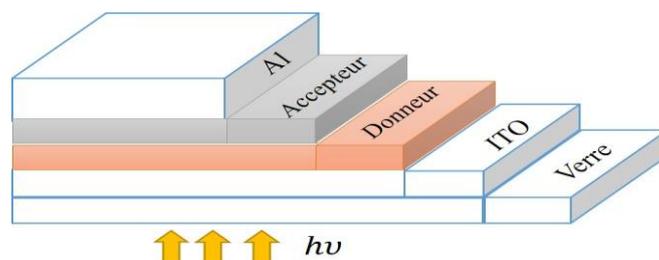


Figure I.3 : Structure d'une cellule de type bicouche.

Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

- Les cellules à base de polymères :

Les cellules photovoltaïques à base de polymères désignent une famille de cellules solaires organiques produisant de l'électricité à partir de la lumière à l'aide de polymères semi-conducteurs. Il s'agit d'une technique relativement récente étudiée en laboratoire par des groupes industriels et des universités à travers le monde.

Largement au stade expérimental, les cellules polymères photovoltaïques offrent néanmoins d'intéressantes perspectives. Les procédés de fabrication sont bien moins consommateurs d'énergie que ceux mis en œuvre pour les cellules à base de semi-conducteurs minéraux. Leur coût de revient est bien plus faible et elles sont plus légères et moins fragiles. Leur nature flexible les rend même aptes à s'intégrer à des matériaux souples en polymères organiques ou en silicones, voire à des fibres textiles [9]. Leur principale faiblesse réside dans leur durée de vie encore limitée induite par la dégradation des polymères lorsqu'ils sont exposés au soleil. Actuellement des rendements de plus de 4 % ont été obtenus avec de nouveaux types de cellules polymères récemment développées.

I-2-3-3 Les cellules solaires sensibilisées par colorant (CSSC) :

Ils sont communément appelées DSSC (Dye-Sensitized-Solar-Cell) ou cellules Grätzel [10]. Dans ces cellules, une couche de dioxyde de titane TiO_2 (semi-conducteur de type n), est recouverte d'un colorant organique qui absorbe la lumière et elle est mise en contact avec un électrolyte (solution aqueuse contenant un couple redox) (Figure I-4). Cette cellule solaire sera traitée plus en détail dans la deuxième partie du chapitre.

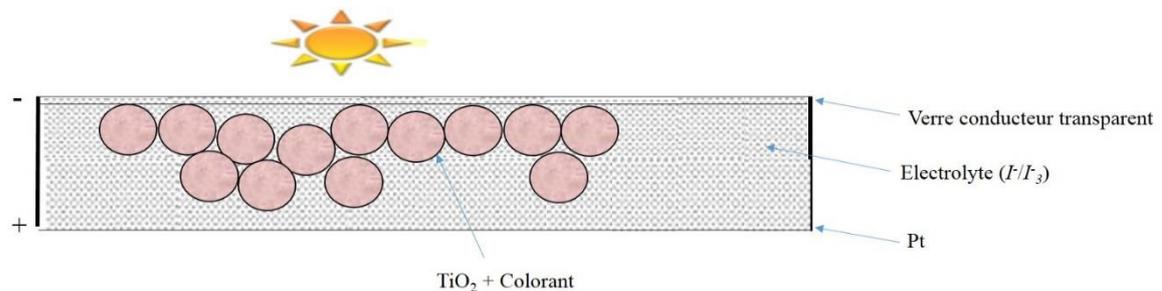


Figure I.4 : Structure simplifiée d'une cellule de type CSSC.

Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

I-2-4 Caractéristiques électriques d'une cellule solaire :

I-2-4-1 Caractéristiques courant-tension et schémas équivalents :

Le tracé de la variation de la densité de courant en fonction de la tension d'une cellule PV dans l'obscurité et sous illumination (Figure I.5) permet d'accéder à bon nombre de paramètres physiques caractéristiques du composant.

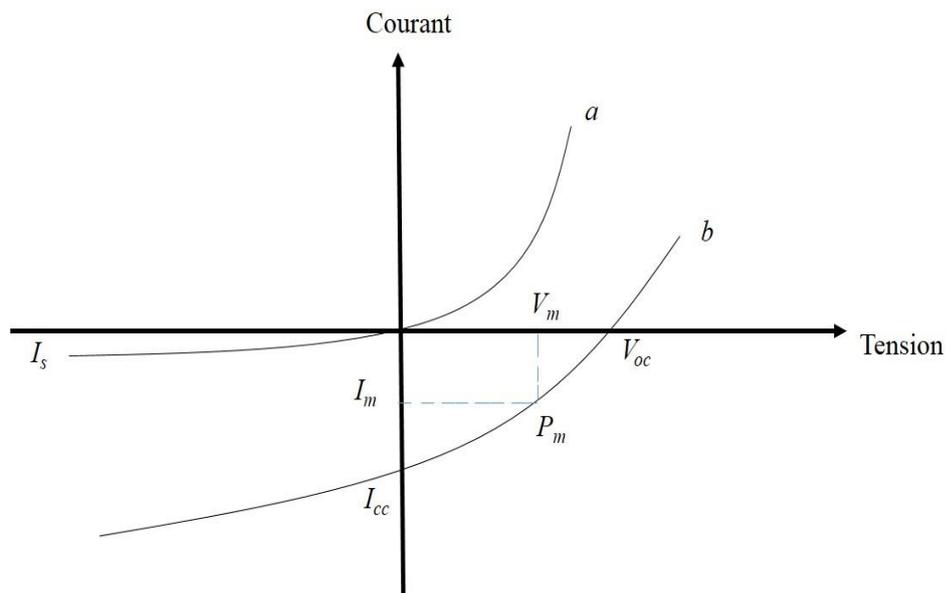


Figure I.5 : Caractéristiques courant/tension d'une cellule PV a) obscurité b) sous éclairage.

On peut voir clairement dans cette figure que dans l'obscurité la caractéristique courant/tension passe par l'origine tandis que la courbe sous illumination est décalée par rapport à la première d'une valeur I_{cc} qui traduit la génération constante du courant par la lumière.

a)* Pour une cellule solaire non éclairée on a :

$$\Rightarrow I = I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{nKT}\right) - 1 \right] \quad (\text{I.1})$$

Avec : $I_s \Rightarrow$ le courant de saturation ; $q \Rightarrow$ charge de l'électron ; $n \Rightarrow$ facteur d'idéalité de la diode ; $K \Rightarrow$ constante de Boltzmann.

Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

b)* Pour une cellule sous éclairement on a :

Un courant supplémentaire inverse I_{ph} vient s'ajouter (avec I_{ph} : photo-courant)

On a:
$$\Rightarrow I = I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{nKT}\right) - 1 \right] - I_{ph} \quad (I.2)$$

• Si l'on considère le cas simple d'une cellule idéale à jonction donneur-accepteur soumise à un flux lumineux, celle-ci fonctionne comme un générateur de courant. Sa caractéristique est comparable à celle d'une cellule photovoltaïque en silicium. Son schéma équivalent est représenté par une diode idéale montée en parallèle avec une source de courant (Figure I.6). Les résistances séries R_s et shunt R_{sh} modélisent les pertes engendrées par la résistivité des couches et la présence de courants de fuite.

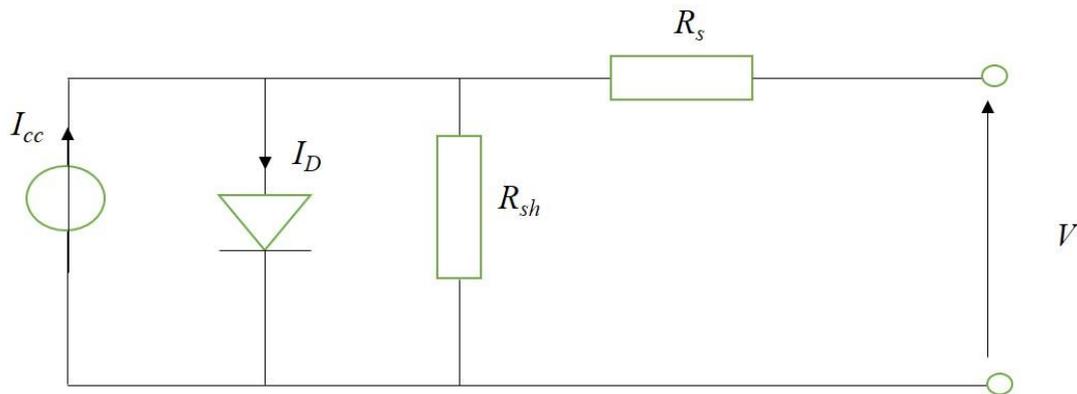


Figure I.6 : Schéma équivalent d'une cellule solaire inorganique.

• Pour une cellule PV organique il est nécessaire d'introduire : $D_2 \Rightarrow$ une deuxième diode ; $C \Rightarrow$ une capacité supplémentaire qui prend en compte les phénomènes de charge et décharge ainsi que d'autres effets qui dépendent du temps ; $R_{sh2} \Rightarrow$ une deuxième résistance shunt qui rend compte de la recombinaison des charges au voisinage des électrodes. Cette résistance est prise en compte seulement si $R_s < R_{sh}$ et $R_s < R_{sh2}$; avec $R_s \Rightarrow$ résistance série liée à la résistivité volumique et à l'impédance des électrodes et des matériaux ; $R_{sh} \Rightarrow$ est une résistance shunt liée aux effets de bord et aux recombinaisons volumiques.

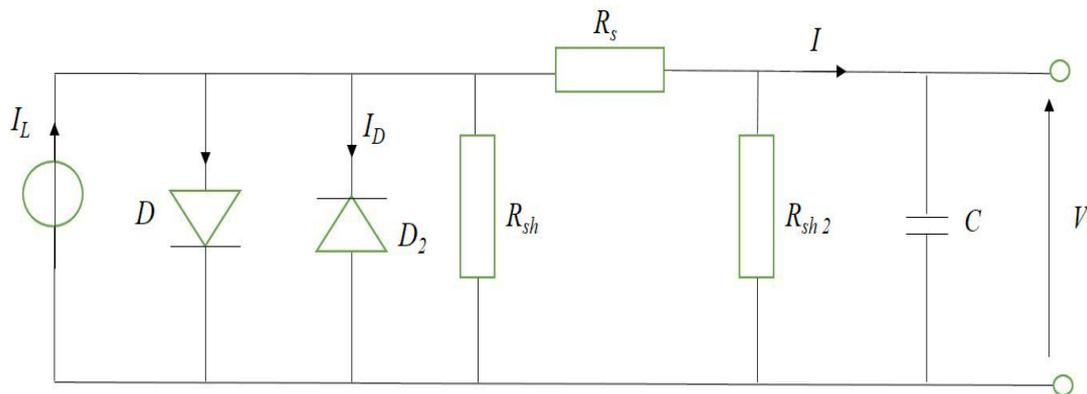


Figure I.7 : Schéma équivalent d'une cellule solaire organique.

I-2-4-2 Paramètres des cellules photovoltaïques :

Les paramètres des cellules photovoltaïques (I_{cc} , V_{co} , FF , η) extraits des caractéristiques courant-tension, permettent de comparer différentes cellules éclairées dans des conditions identiques.

Ces paramètres sont définis comme suit :

I-2-4-2-1 Courant de court-circuit I_{cc} :

Le courant le plus important que l'on puisse obtenir avec une cellule solaire. Il augmente généralement avec l'intensité d'illumination et dépend : de la surface éclairée, de la longueur d'onde du rayonnement incident, de la mobilité des porteurs et de la température. I_{cc} est la valeur du courant lorsque la tension $V=0$.

I-2-4-2-2 Tension à circuit-ouvert V_{co} :

C'est la tension mesurée lorsqu'aucun courant ne circule dans le dispositif P.V. Elle dépend du type de cellule solaire, des matériaux de la couche active, et de l'éclairement de la cellule, V_{co} est donnée par :

$$\Rightarrow V_{co} = \frac{KT}{q} \ln \left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1 \right) \quad (\text{I.3})$$

Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

I-2-4-2-3 Facteur de forme FF :

Il détermine la qualité électrique de la cellule ; il est déterminé par l'équation suivante :

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{co}.I_{cc}} = \frac{I_m.V_m}{V_{co}.I_{cc}} \quad (I.4)$$

Où I_m et V_m : représentent le courant et la tension du point de fonctionnement qui permet d'extraire le maximum de puissance (P_{max}) de la cellule. Le point de fonctionnement est imposé par la résistance de charge et non par la cellule elle-même. Un choix judicieux de la résistance de charge permettra donc d'obtenir la puissance maximale soit : $P_{max}=I_m.V_m$ (I.5)

I-2-4-2-4 Le rendement η :

Est défini par le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule (P_{max}), et la puissance lumineuse incidente (P_{inc}) on a :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF.I_{cc}.V_{co}}{P_{in}} \quad (I.6)$$

Ce rendement peut être optimisé en augmentant le facteur de forme, I_{cc} , V_{co} . C'est un paramètre essentiel car la seule connaissance de sa valeur permet d'évaluer les performances de la cellule.

I-2-4-2-5 Le rendement quantique externe :

EQE [External Quantum Efficiency] est défini par le rapport du nombre d'électrons circulant dans le circuit externe connecté à la cellule, sur le nombre des photons incidents à la surface du composant :

$$\Rightarrow EQE = \frac{\text{nbr d'électrons dans le circuit externe}}{\text{nbr de photons incidents}} \quad (I.7)$$

I-3 Cellules solaires sensibilisées par colorant (CSSC) :

I-3-1 Etat de l'art :

Historiquement, la sensibilisation par colorant date du 19^{ème} siècle lorsque la photographie a été inventée. Les travaux de Vogel à Berlin après 1873

Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

peuvent être considérés comme les premières études importantes dans le domaine de la sensibilisation par colorant de semi-conducteurs, où des émulsions d'halogénure d'argent ont été sensibilisées pour produire des films photographiques en noir et blanc [11].

Toutefois, l'utilisation de cette technique dans le photovoltaïque est restée plutôt infructueuse, jusqu'à une percée au début des années 1991 où le professeur Grätzel et ses collègues ont réussi par la recombinaison d'électrodes nanostructurées et de l'injection efficace de charges par un colorant d'élaborer une cellule solaire de rendement supérieure à 7% en 1991 et 10% en 1993.

Cette cellule solaire est appelée cellule solaire sensibilisée par un colorant (En anglais : Dye-Sensitized-Solar-Cell) ou cellule de Grätzel (en référence à son inventeur le professeur Michael- Grätzel).

Actuellement, plusieurs groupes de recherche dans le monde entier fournissent l'effort pour améliorer les propriétés de la cellule de Grätzel et sa durabilité [12-14].

Des scientifiques de l'Université de Séville ont mis au point une nouvelle technologie qui améliore l'efficacité du processus de captage de l'énergie solaire tout en réduisant les coûts de production. Pour cela, les objectifs du projet consistent à réaliser une étude systématique du processus, qui permet d'analyser, de rationaliser et d'optimiser le processus d'excitation photonique du pigment et son transfert électronique vers la surface.

Une compagnie du groupe Daiichi Kogyo Seiyaku a développé deux nouveaux types de cellules solaires sensibilisées par colorant, en partenariat avec l'université de Québec. Leur particularité vient du fait que leur fabrication n'implique pas l'utilisation de platine ou d'iode. L'une de ces cellules est composée d'un électrolyte sous forme de gel à base d'oxyde de polyalkylène [15]. Le polyéthylènedioxythiophène et la polyaniline, deux polymères conducteurs, sont les matériaux utilisés pour les contre-électrodes. En supprimant le platine, les cellules coûtent moins cher et fonctionnent à plus

Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

basse température. L'efficacité d'une cellule de $0,5 \text{ cm}^2$ est de 8,2%, soit sensiblement la même que celle des cellules solaires conventionnelles.

I-3-2 Principe de fonctionnement d'une CSSC :

Comme dans le cas de la photosynthèse naturelle, l'absorption d'énergie solaire met en route une pompe à électrons mue par l'énergie lumineuse absorbée, dont le principe est illustré dans la figure ci-dessous.

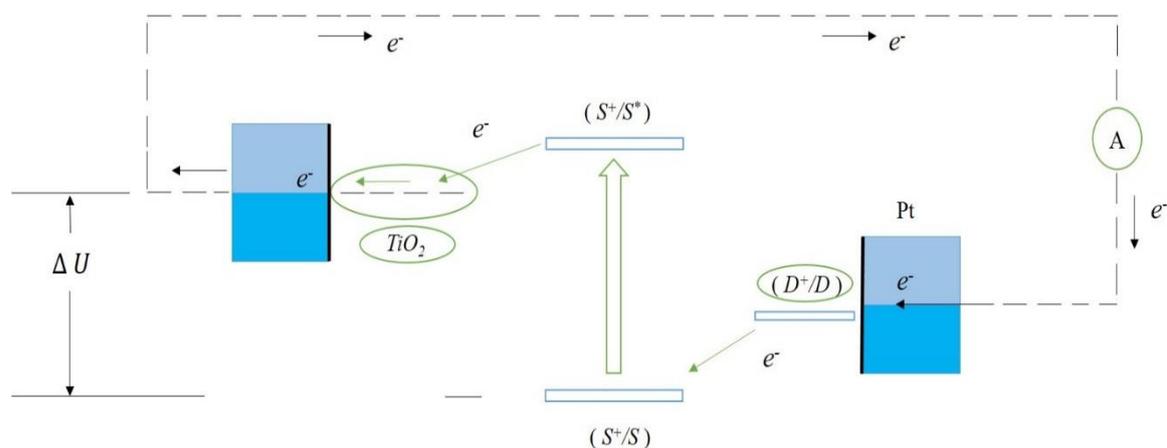


Figure I.8 : Schéma du principe de fonctionnement d'une CSSC.

Le sensibilisateur (S) est greffé à la surface d'un oxyde semi-conducteur sous la forme d'une couche mono moléculaire. Il absorbe les rayons solaires incidents qui le promeuvent dans un état électroniquement excité S^* , d'où il est à même d'injecter un électron dans la bande de conduction du dioxyde de titane (TiO_2).

Les électrons ainsi injectés traversent la couche et sont ensuite recueillis par un collecteur de courant qui permet de les diriger vers un circuit externe où leur passage produit de l'énergie électrique.

Le retour de l'électron dans la bande de conduction sur le colorant oxydé S^+ est beaucoup plus lent que la réduction de S^+ par le médiateur (D) en solution. De ce fait la séparation de charge est efficace. Le médiateur oxydé (D^+) est réduit à la contre-électrode. La tension maximale débitée correspond à

Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

la différence entre le potentiel d'oxydoréduction et le niveau de Fermi du semi-conducteur. La charge positive est transférée du colorant (S^+) à un médiateur (iodure) présent dans la solution qui baigne dans la cellule. Ce médiateur, alors oxydé en tri-iodure, diffuse à travers la solution. Ainsi, le cycle des réactions redox est bouclé par transformation de l'énergie solaire absorbée en un courant électrique.

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

Anode:



Cathode:



Cellule:



I-3-3 Matériaux utilisés dans la CSSC :

Dans les tableaux suivants on va voir les composants essentiels des cellules de Grätzel, en donnant de brèves définitions de chaque composant et les matériaux les plus fréquemment utilisés dans la conception de ces cellules, ainsi que les rôles essentiels que jouent ces composants au sein de ces cellules.

A) Substrats :

Tableau I.1 : Définition et caractéristiques du substrat.

Définition/Caractéristiques	Matériaux utilisés	Rôles
Ce sont en général des TCO enduits, (Transparent Conducting Oxide)	-Oxyde d'étain dopé au fluor ($\text{SnO}_2 : \text{F}$). -Oxyde d'étain-indium ($\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$) ou ITO.	Le substrat sert de structure d'appui à la cellule et joue le rôle d'une couche d'étanchéité

Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

B) Electrodes nanostructurées :

Tableau I.2 : Définition et caractéristiques des électrodes nanostructurées.

Définition/Caractéristiques	Matériaux utilisés	Rôles
Elles sont généralement basées sur un semi-conducteur oxydé en raison de la stabilité de ce dernier contre la photo-corrosion lors de l'excitation optique du gap.	TiO ₂ (le plus fréquent), ZnO, CdS, FeO ₃ ...	-Grace à leur gap (≥ 3 e.v) les S.C oxydés permettent d'avoir des électrodes transparentes afin de récolter la plus large partie possible du spectre solaire. -Ils servent de collecteurs de courant électrique.

C) Colorants sensibilisants :

Tableau I.3 : Définition et caractéristiques des colorants sensibilisants.

Définition/Caractéristiques	Matériaux utilisés	Rôles
Ce sont des molécules de courant spécifiques mises sur la surface des électrodes semi-conductrices.	-La structure générale est sous la forme ML ₂ (X) ₂ <u>Exemple :</u> Le cis-RuL ₂ (NCS) ₂	-Ils remplissent la fonction de pompe à électrons.

D) Electrolyte :

Tableau I.4 : Définition et caractéristiques de l'électrolyte.

Définition/Caractéristiques	Matériaux utilisés	Rôles
L'électrolyte utilisé dans les CSSC se compose d'un couple redox iode (I ⁻)/ tri-iodure (I ₃ ⁻) dans un solvant organique avec l'éventualité de trouver d'autre substance visant à améliorer les performances de la cellule.	-Pour le couple redox : I ⁻ /I ₃ ⁻ . -Pour le solvant : l'acétonitril, le méthoxyacetonitrile, le carbonate d'éthylène...	-Il sert à transporter les trous. -Il sert aussi à réduire les molécules de colorant oxydé après l'injection d'électrons.

Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

E) Contre-électrodes :

Tableau I.5 : Définition et caractéristiques de la contre-électrode.

Définition/Caractéristiques	Matériaux utilisés	Rôles
Ce sont les électrodes de la face opposée à l'anode (l'électrode nanostructurée de TiO ₂)	-Généralement, le platine (Pt) est exclusivement utilisé dans les CSSC. -Le carbone (C) moins coûteux que le (Pt) est entrain de percer.	-Ils servent à récolter les trous. -Ils servent aussi de revêtement catalytique pour une réaction rapide de réduction du tri-iodure à la couche TCO.

I-3-4 Etude théorique de la CSSC :

Dans cette section on va, théoriquement, voir les étapes clés qui amènent à la génération du photo-courant au sein des cellules de Grätzel.

I-3-4-1 Absorption de la lumière :

L'absorption des photons incidents se fait en posant sur la surface interne de l'électrode poreuse avec le TiO₂ une couche spéciale de colorant. La figure I.9 représente les structures moléculaires de trois photo-sensibilisateurs efficaces pour les cellules Grätzel.

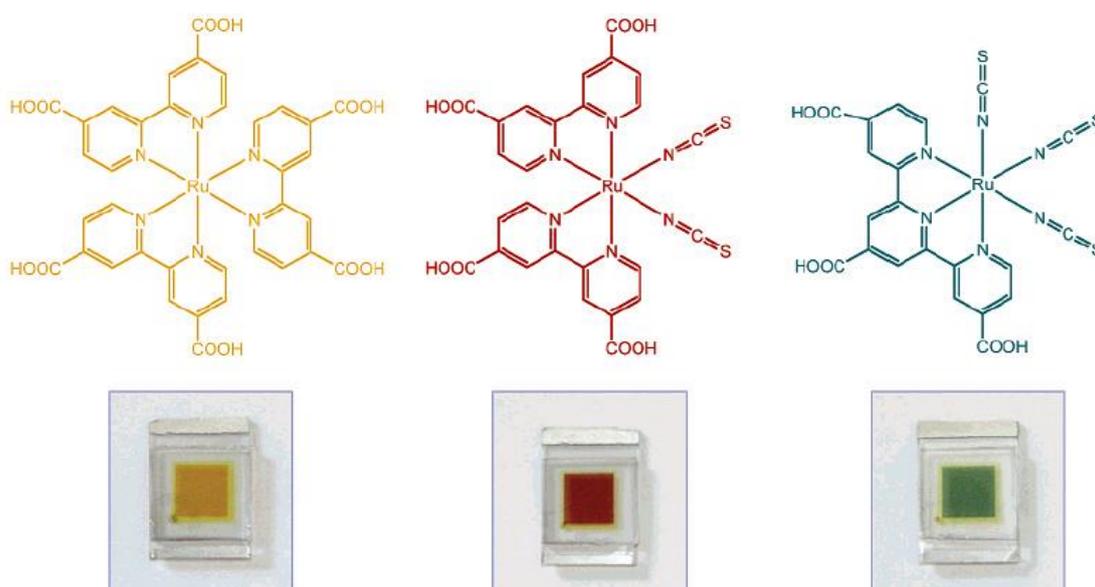


Figure I.9 : Structure de quelques sensibilisants (de gauche à droite) : Ruthénium RuL₃, RuL₂(NCS)₂ (colorant N3), RuL(NCS)₃ [16].

Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

L'absorption du photo-sensibilisateur à la surface du semi-conducteur se fait généralement via des groupes d'ancrage spéciaux attachés à la molécule de colorant. Dans le colorant N_3 , par exemple, ce sont les quatre groupes carboxyliques ($COOH$) à la fin des anneaux pyridyle : le $COOH$ forme une liaison avec la surface du réseau TiO_2 en lui donnant un proton (Figure I.10).

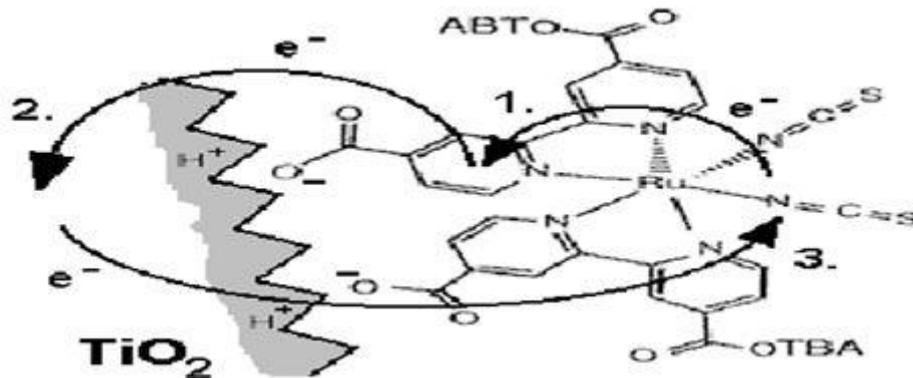


Figure I.10 : Transfert de charge entre le colorant et le réseau TiO_2 : 1)MLCT excitation,2) injection électronique,3) recombinaison des charges [16].

L'excitation des complexes Ru par absorption de photons est de type “ transfert de charge de métal à ligand ” [MLCT “ Métal to Ligand Charge Transfert ” en anglais]. Cela veut dire que la plus haute orbital moléculaire [niveau 1] est localisée à côté de l'atome métallique, (Ru dans ce cas) alors que l'orbital moléculaire la plus basse [niveau 2] est localisée dans les anneaux bipyridyl. A l'excitation, un électron est levé à partir du niveau 1 au niveau 2. En outre, le niveau 2 s'étendant même à des groupes d'ancrage $COOH$, est spatialement à proximité de la surface du TiO_2 , ce qui signifie qu'il y a un chevauchement du niveau 2 du colorant et la bande de conduction du TiO_2 [16].

Cette directivité de l'excitation est l'une des raisons pour laquelle le processus de transfert d'électrons est très rapide à l'interface colorant- TiO_2 .

I-3-4-2 Séparation de charges :

La séparation de charges dans les cellules Grätzel est basée sur un processus de transfert d'électrons de la molécule du colorant au TiO_2 et un processus de transport des trous du colorant ainsi oxydé vers l'électrolyte.

Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

Le mécanisme de transfert d'électrons est fortement dépendant de la structure électronique de la molécule absorbante de colorant et de l'adéquation des niveaux d'énergie entre l'état excité du colorant et la bande de conduction du TiO_2 .

La séparation de charge dans les jonctions $p-n$ se fait grâce à un champ électrique, par contre dans une CSSC, la situation est très différente. La taille individuelle des particules dans l'électrode nanostructurée, typiquement de quelques dizaines de nanomètres, est trop petite pour la formation d'une couche de charge d'espace à l'intérieur de ces particules.

En outre, il n'existe aucun champ électrique significatif entre les nanoparticules individuelles dans le volume de l'électrode.

Dans ce cas, l'absence d'une bande de flexion est le résultat de l'individualité de chaque particule nanocristalline : (un film de nanoparticules suffisamment épais pourrait avoir une charge d'espace collectif s'il se comporte comme un ensemble). Cependant, l'électrolyte entourant de manière efficace toutes les particules, découple ces dernières et les écartent de tous les champs électriques au sein d'un nanomètre.

Il existe toutefois un champ électrique à l'interface semi-conducteur/électrolyte en raison du colorant absorbé (Figure I.10). Les molécules du colorant ont généralement des groupes acides (COOH) qui jouent le rôle de système de fixation en libérant un proton (H^+) à la surface de l'oxyde de Titane laissant ainsi la molécule du colorant chargée négativement. La différence de potentiel à travers la couche formée (dite Helmholtz) est estimée à environ 0.3eV, elle aidera à distinguer les charges et à réduire les recombinaisons.

Le mécanisme majeur pour la séparation des charges est cependant relié directement au positionnement des niveaux d'énergie entre la molécule du colorant et les autres nanoparticules. L'état excité S^* du colorant (le niveau 2) est supérieur à la limite de la bande de conduction du TiO_2 , et le niveau 1 de ce même colorant est inférieur au potentiel chimique de la paire redox

Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

iodure/tri-iodure (I/I_3^-) dans l'électrolyte. Ces deux-là présentent une force motrice énergétique pour la séparation des électrons et des trous.

I-3-4-3 Transport de charges :

Pour le transport de charges dans les CSSC, on distingue le transport d'électrons dans l'électrode nanostructurée TiO_2 et le transport de trous via l'électrolyte.

I-3-4-3-1 Transport des électrons :

Le réseau de nanoparticules semi-conducteur fonctionne non seulement comme une grande surface substrat pour les molécules du colorant, mais aussi comme moyen de transport pour les électrons injectés à partir de ces dernières.

La structure poreuse de l'électrode, peut être considérée comme un réseau de particules individuelles par lequel les électrons peuvent s'infiltrer par saut d'une particule à l'autre. Comme mentionné plus haut, la petite taille des particules empêche la formation d'une couche de charge ou d'un champ électrique à l'intérieur de ces dernières. Cela veut dire que le transport d'électrons dans l'électrode nanostructurée ne peut être que le résultat d'une dérive dans un champ électrique.

Le processus de recombinaison étant bloqué efficacement à l'interface électrolyte/semi-conducteur, la génération et migration d'électrons vers la bande de conduction du TiO_2 après éclairage de la cellule a pour résultat la naissance d'un gradient de concentration d'électrons et ces derniers sont ainsi transférés par diffusion.

Les mesures ont montré que la diffusion des électrons est caractérisée par une distribution des coefficients de diffusion, qui ont été liés à des sauts d'électrons via des pièges de surface de différentes profondeurs. Ces pièges sont des états d'énergie localisés juste en dessous du bord de la bande de conduction du TiO_2 et ils jouent un rôle très important dans le transport.

Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

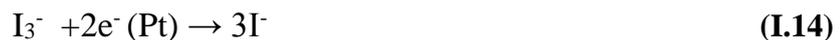
I-3-4-3-2 Transport ionique dans l'électrolyte redox :

L'électrolyte dans les cellules sensibilisées par colorant est généralement un solvant organique contenant un couple redox I/I_3^- , qui dans ce cas joue le rôle d'intermédiaire pour le transport des trous.

A la surface de l'électrode TiO_2 , le colorant oxydé, laissé ainsi après l'injection d'électrons, est régénéré par I de l'électrolyte d'après la réaction suivante :



Et à la contre électrode, le I_3^- est réduit à I^- d'après la réaction :



I-3-4-4 Recombinaison:

La recombinaison des électrons générés avec les trous dans l'électrode nanostructurée de TiO_2 peut en principe se produire à la fois après l'injection d'électrons, ou au cours de leurs migration sur leur chemin de retour vers la contre-électrode. L'illumination de ces cellules initialement en équilibre (dans le noir) génère un champ électrique transitoire entre les électrons injectés dans le TiO_2 et les espèces oxydées dans l'électrolyte. Ce champ électrique pourrait en principe s'opposer à la séparation des charges et promouvoir les recombinaisons. Toutefois, dans la cellule à colorant les ions mobiles dans l'électrolyte peuvent facilement réorganiser et efficacement projeter (retransmettre), dans des conditions stables, le champ photo-induit adverse à travers le film d'électrode, et ainsi permettre une séparation de charge efficace.

Dans les électrodes TiO_2 des CSSC, il y'a une énorme quantité de particules sur les bords et un énorme rapport surface/volume. Pourtant, la cellule à colorant ne semble pas souffrir des pertes par recombinaisons. La

Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

raison en est que seuls les électrons sont transportés par les particules du semi-conducteur, tandis que les trous (ions oxydés) sont portés par l'électrolyte.

I-3-5 Problèmes technologiques posés dans l'élaboration des CSSC :

I-3-5-1 Procédés de dépôt de revêtements de TiO_2 [17] :

Les dioxydes de titane sont des composés présentant une très grande stabilité dans le temps, vis-à-vis des milieux corrosifs et surtout un gap élevé ($E_g > 3\text{eV}$), ce qui permet de les rendre transparents au spectre solaire dans le visible. Ce nanomatériau peut exister sous trois formes cristallographiques :

*Anatase : elle représente la structure cristallographique (quadratique) la plus utilisée dans les cellules hybrides [18] avec une densité de $3,89 \text{ g/cm}^3$. Elle est facilement mise en œuvre du fait de sa cristallisation à (400°C) . Elle possède un gap de $3,2 \text{ eV}$ (limite d'absorption à 388 nm).

* Rutile : Elle est quelquefois utilisée dans les cellules hybrides mais mélangée avec de l'anatase. Elle possède un gap de $3,0 \text{ eV}$ (limite d'absorption à 413 nm) [19] et cristallise à 700°C .

*Brookite : Elle est assez difficile à produire et n'est presque pas utilisée dans les dispositifs photovoltaïques hybrides sensibilisés.

Les structures cristallographiques de ces types sont présentées dans la figure I.11 :

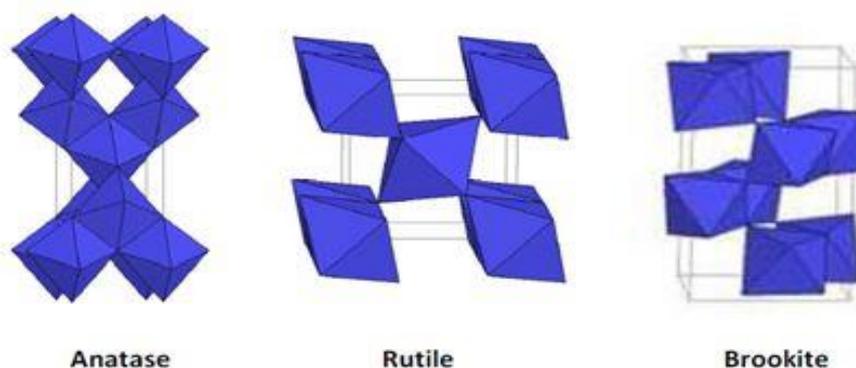


Figure I.11 : Structures cristallographiques des formes de dioxyde de titane [18,19].

Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

La structure cristallographique anatase a été la première structure cristalline à être utilisée pour la réalisation des cellules hybrides de type Grätzel. Des études similaires réalisées plus tard avec des électrodes de TiO_2 a structure rutile montrent une diminution de 70% du courant de court-circuit I_{cc} par rapport à la même cellule effectuée avec des films d'anatase alors que le potentiel de circuit ouvert reste quasi identique [20].

Récemment, plusieurs progrès [21] concernant le TiO_2 ont été réalisés, notamment sur le plan de sa synthèse, de ses propriétés ainsi que de ses applications.

Du point de vue de la morphologie, l'oxyde de titane peut être classé en deux familles : le TiO_2 nanoporeux et le TiO_2 nanostructuré (nanobatonnets, nanofils et nanotubes).

Le dioxyde de titane nanoporeux :

Il est utilisé comme substrat d'ancrage pour les molécules de colorant. Sa morphologie va favoriser l'absorption de la lumière solaire grâce à sa grande surface spécifique [22]. Une étude sur les CSSC démontre que l'épaisseur la plus efficace de la couche de TiO_2 est d'environ $2\mu\text{m}$.

Dioxyde de titane nanostructuré :

Ce type de morphologie est de plus en plus employé pour les cellules hybrides. En effet, ces orientations privilégiées permettent des chemins directs pour les électrons photogénérés augmentant ainsi le taux de transport de charges et en conséquence le rendement photovoltaïque. En revanche, cela réduit la surface spécifique d'absorption.

A ce jour, la plupart des matériaux nanostructures unidimensionnels de dioxyde de Titane sont de la forme de nanobatonnets [23], nanofils [24] ou nanotubes [25]. Leurs synthèses sont généralement par voie hydrothermale ou par électrodéposition. Ces morphologies sont représentées dans la Figure I.12 :

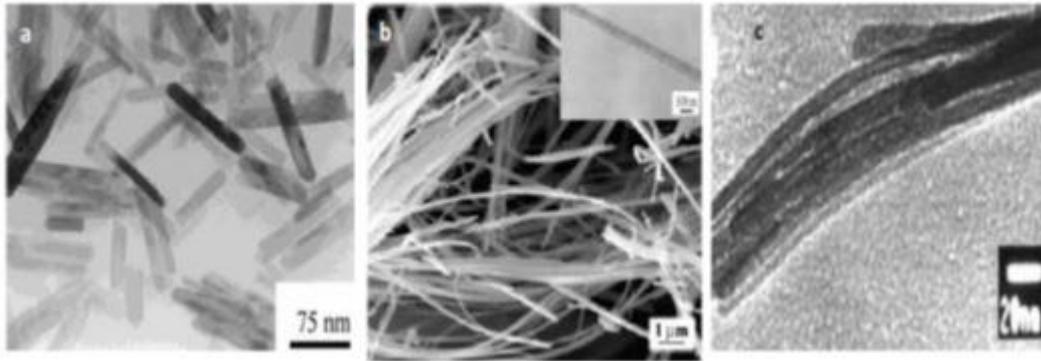


Figure I.12 : (a) nanobatonnets de TiO₂ ; (b) nanofils de TiO₂ ; (c) nanotubes de TiO₂ par microscopie à transmission [23-25].

Les méthodes d'élaborations des couches minces sont nombreuses et variées. Le choix d'une technique particulière de synthèse dépend de plusieurs facteurs : le matériau à déposer, la nature du substrat, l'application désirée, ...

- Dépôt chimique en phase vapeur «CVD» :

Le dépôt est réalisé grâce à une réaction chimique, initiée par des précurseurs sous forme gazeuse, dans un réacteur sous vide. La réaction est thermiquement activée par le chauffage du substrat. Le principal avantage de cette technique est la rapidité de mise en œuvre pour l'obtention des couches minces, et cela à des températures relativement basses.

Le principal inconvénient de cette technique est la lourdeur des équipements, ce qui rend la synthèse des couches minces assez onéreuse. De plus, on ne peut traiter que des petites surfaces de l'ordre du centimètre carré.

- Pulvérisation cathodique [26] :

On introduit dans une chambre, où règne un vide secondaire, une cible (matériau à déposer) et un substrat. La cible est bombardée par des cations, qui sont créés par l'introduction dans la chambre d'un gaz (en général de l'argon) sous une pression comprise entre 10^{-3} et 10^{-1} Torr. Les atomes arrachés à la cible se déposent sur le substrat. Cette technique permet d'obtenir des couches minces ayant une faible résistivité électrique, et de transmission énergétique moyenne dans le visible. Il existe deux variantes de cette technique : la pulvérisation directe

Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

et la pulvérisation réactive.

- Pulvérisation cathodique directe

On crée dans la chambre un plasma de gaz inerte, en général de l'argon, par application sur la cible d'une tension électrique continue de haute fréquence. Les ions positifs du plasma viennent alors bombarder la cathode constituée par le matériau à déposer. Sous l'impact des cations du plasma, des atomes sont arrachés à la cathode et viennent ainsi se déposer sur le substrat (anode).

- Pulvérisation cathodique réactive

On introduit dans l'enceinte, en plus de l'argon, un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés du matériau à déposer. On dit que l'on a une pulvérisation cathodique réactive.

- Procédé Sol-Gel ^[17] :

Le procédé Sol-Gel est apparu un peu avant le 20^{ème} siècle comme une nouvelle méthode de synthèse chimique du verre. Il permet, par simple polymérisation de précurseurs moléculaires en solution, d'obtenir des matériaux vitreux sans passer par l'étape de fusion des matières premières à haute température. Ce procédé a été élargi à divers matériaux non vitreux. Il est particulièrement bien adapté à la réalisation de revêtements tels que des couches minces d'oxydes, les monolithes et les fibres. Ce procédé présente les avantages d'être peu coûteux, de pouvoir contrôler parfaitement la stœchiométrie et de conférer une grande pureté au matériau réalisé. Il donne aussi la possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux à basse température sur des supports sensibles à la chaleur, de déposer des couches minces sur les deux faces du support en une seule opération, ou des multi-composants en une seule opération. On peut déposer aussi les couches sur des grandes surfaces aussi bien que sur des petites surfaces, et on peut fabriquer sur mesure leur microstructure.

Le procédé Sol-Gel consiste à réaliser une solution stable (le Sol) contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse-

Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions (le Gel) au sein de laquelle réside le solvant initial.

Le principe de la voie Sol-Gel est d'obtenir des matériaux inorganiques sous forme de films de haute qualité optique à partir d'une solution organique. L'obtention d'un film Sol-Gel s'effectue en trois étapes :

*La première est l'élaboration d'une solution organique métallique.

*La seconde est le dépôt de la solution, sous forme de couche fine, sur un substrat.

*La dernière étape est le traitement thermique de la couche gélifiée afin d'éliminer les composés organiques et densifier le film.

I-3-5-2 Nature de l'électrolyte ^[17] :

L'électrolyte liquide reste actuellement le meilleur en termes de performances. En effet, sa faible viscosité permet une grande mobilité des ions redox. Cependant, il impose une limite à la durée de vie de la cellule à cause de l'évaporation avec le temps de son solvant organique, puisque le système d'étanchéité n'est pas sans limite d'efficacité, surtout dans les conditions de fonctionnement extrême. De plus, l'étape de mise en œuvre du système d'étanchéité complique d'avantage la procédure d'assemblage de la cellule. Il existe deux autres voies pour remplacer l'électrolyte liquide actuel : les liquides ioniques et l'électrolyte solide.

Les liquides ioniques :

Les liquides ioniques sont un nouveau type d'électrolyte. Ce sont des sels qui se trouvent sous forme liquide à température ambiante ; il n'y a donc pas de solvant. De plus ils sont facilement recyclables, non-toxiques, chimiquement et thermiquement stables. Ces caractéristiques en font des électrolytes non polluant et moins dangereux d'utilisation que les électrolytes organiques usuels [15]. De plus, ils sont électro-chimiquement plus stables que les électrolytes aqueux ou organiques usuels, ce qui peut permettre d'augmenter la tension de

Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

fonctionnement de ces systèmes. Cependant, les liquides ioniques sont plus visqueux et donc leurs conductivités sont plus faibles que celles des électrolytes usuels. Le seul problème rencontré avec l'utilisation des liquides ioniques est leur écoulement et non l'évaporation du solvant. Dans ce cas, un système d'étanchéité plus simple est utilisé et consiste à entourer les bordures de l'électrode par un simple ruban Surlyn de 2 mm d'épaisseur et de faire une presse à chaud.

L'électrolyte solide :

L'électrolyte liquide peut être remplacé par un composé quasi-solide ou même solide, jouant alors le rôle de conducteur de trous. Plusieurs critères doivent néanmoins être considérés pour que le système présente un fonctionnement efficace. Pour une régénération du colorant efficace, le bord supérieur de la bande de valence de l'électrolyte (dans le cas d'un matériau semi-conducteur au sens large) doit être situé au-dessus du niveau de l'état fondamental du colorant. Par ailleurs, le conducteur de trous doit présenter de bonnes propriétés de mouillage avec la couche poreuse de TiO_2 pour pouvoir pénétrer de façon complète sur l'épaisseur du film.

Plusieurs stratégies ont été employées, en remplaçant par exemple l'électrolyte liquide par un électrolyte polymère incorporant un couple redox, ou à l'aide d'un gel. [27] Les électrolytes polymères présentent une conductivité ionique relativement élevée et une solidification aisée [14]. Les gels polymères peuvent rester à l'état liquide pour permettre l'infiltration de la cellule avant de se gélifier après chauffage léger. Actuellement, les performances de ce type de cellules restent inférieures à celles des cellules liquides, [28] l'inconvénient de ces systèmes étant qu'ils sont thermodynamiquement relativement instables.

Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

I-3-6 Optimisation des cellules solaires sensibilisées par colorant:

Afin d'avoir un rendement de conversion énergétique élevé au sein d'une cellule Grätzel, il faut bien comprendre que les propriétés des matériaux constituant la cellule influent d'une manière considérable sur les performances de cette dernière. Dans cette section, on va discuter les propriétés de 3 composants essentielles d'une cellule sensibilisée par colorant [29].

I-3-6-1 L'électrode nanostructurée TiO₂ [30] :

L'efficacité d'une cellule solaire sensibilisée par colorant dépend de manière significative des propriétés de l'électrode nanostructurée TiO₂ par exemple :

- *La surface intérieure du film détermine l'absorption du colorant.
- *La distribution granulométrique détermine les propriétés optiques de la cellule.
- *La percolation des électrons dépend de l'interconnexion des particules de TiO₂.

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

I-3-6-2 Colorant sensibilisant [31] :

Pour atteindre un rendement de conversion élevé de lumière en énergie électrique dans les cellules solaires à colorant, les propriétés des molécules de ce dernier sont essentielles.

Ces propriétés peuvent être résumées ainsi :

*Absorption :

Le colorant doit absorber la lumière à longueurs d'onde allant jusqu'à environ 920 nanomètres, c'est à dire que l'énergie de l'état excité de la molécule doit être d'environ 1,35 eV au-dessus de l'état électronique fondamental correspondant à la largeur de la bande idéale d'une cellule solaire simple.

Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

*Energie :

Afin de minimiser les pertes d'énergie et de maximiser le photo-voltage, l'état de la molécule absorbante du colorant ne devrait être que légèrement au-dessus du bord de la bande de conduction du TiO_2 . Pour la même raison, l'état le plus bas de la molécule ne devrait être que légèrement au-dessous du potentiel redox de l'électrolyte.

*Stabilité :

La molécule de colorant absorbant devrait être assez stable dans son environnement de travail (à l'interface semi-conducteur/électrolyte) pour soutenir près de 20 ans de fonctionnement à l'exposition de la lumière naturelle.

*Propriétés inter-faciales :

On doit avoir une bonne absorption à la surface des semi-conducteurs.

*Propriétés pratiques :

Par exemple, une grande solubilité dans le solvant utilisé pour l'absorption du colorant. Ces conditions peuvent être considérées comme préalables pour un bon colorant sensibilisant.

Cependant les facteurs, qui font que le travail de sensibilisation du colorant soit efficace et qui donnent dans la pratique des performances élevées de cellules solaires sensibilisées par colorant, sont plus compliqués avec des détails qui ne sont même pas entièrement compris à l'heure actuelle.

I-3-6-3 Electrolyte ^[32,33] :

*Le couple redox :

Les caractéristiques idéales du couple redox pour l'électrolyte d'une cellule solaire sensibilisée par colorant sont énumérées dans ce qui suit :

1- Une grande solubilité dans le solvant afin d'assurer une forte concentration de porteurs de charge dans l'électrolyte.

Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant

2-Un haut coefficient de diffusion dans le solvant utilisé pour permettre un transport en masse efficace.

3-L'absence d'importantes caractéristiques spectrales dans le visible pour prévenir l'absorption de la lumière incidente dans l'électrolyte.

4-Une grande stabilité à la fois des formes réduites et oxydées du couple pour permettre une longue durée de vie.

5-Un potentiel redox thermodynamiquement (énergétiquement) favorable à l'égard du potentiel redox du colorant afin de maximiser la tension de la cellule.

Depuis la découverte des cellules solaires sensibilisées par colorant il y a environ 20 ans, aucun couple redox n'a atteint les performances du I^-/I_3^- . C'est pour cette raison qu'il est le plus utilisé à l'heure actuelle [34].

*Le solvant :

Il existe un certain nombre de critères pour un solvant approprié pour une haute efficacité de l'électrolyte :

1-Le solvant doit être liquide avec une faible volatilité à la température de fonctionnement (40°C ,80°C) pour éviter le gel ou l'expansion de l'électrolyte ce qui endommagerait la cellule.

2-Il doit avoir une faible viscosité pour permettre une diffusion rapide des porteurs de charge.

3-Du point de vue de la production commerciale, le solvant doit être de faible coût.

I-4 Conclusion

Le principe de fonctionnement d'une CSSC est très simple, il repose essentiellement sur l'injection efficace d'électrons à partir d'un colorant et aussi sur des réactions d'oxydoréduction dans l'électrolyte.

L'étude théorique faite montre clairement la complémentarité des étapes clés de la génération du photo-courant au sein de ce type de cellule. Ainsi, l'absorption de la lumière incidente se fait grâce au colorant qui injecte des électrons, ces derniers sont transportés via l'électrode TiO_2 et les trous sont portés par l'électrolyte.

L'optimisation des performances de la cellule passe inévitablement par l'amélioration des caractéristiques de ces matériaux.

Dans le second chapitre nous allons faire une étude sur le schéma équivalent d'une cellule solaire sensibilisée par colorant et tirer la caractéristique $I-V$ à partir de ce circuit.

Chapitre II :

Etude du circuit équivalent d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

Chapitre II : Etude du circuit équivalent d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

II-1 Introduction :

La modélisation mathématique des cellules solaires est indispensable pour toute opération d'optimisation du rendement. Le module photovoltaïque est représenté généralement par un circuit équivalent dont les paramètres sont calculés expérimentalement en utilisant la caractéristique courant-tension. Ces paramètres ne sont pas généralement des quantités mesurables ou incluses dans les données de la fabrication. En conséquence, ils doivent être déterminés à partir des systèmes des équations $I-V$ à divers points de fonctionnement donnés par le constructeur ou issus de la mesure directe sur le module.

La modélisation de ces dernières s'impose comme une étape cruciale et a conduit à une diversification dans les modèles proposés par les différents chercheurs. Leurs différences se situent principalement dans le nombre de diodes, la résistance shunt finie ou infinie, le facteur d'idéalité constant ou non, ainsi que les méthodes numériques utilisées pour la détermination des différents paramètres inconnus [35].

Dans ce chapitre, la première partie sera consacrée à l'étude des circuits équivalents de façon générale en décrivant les différents modèles électriques des cellules solaires.

Dans la deuxième partie on étudiera un circuit équivalent d'une CSSC pour un modèle à une exponentielle [36], et en utilisant les résultats de quelques travaux on fera une simulation par le logiciel Matlab pour obtenir les caractéristiques ($I-V$), ensuite on étudiera l'influence de chaque paramètre sur la courbe ($I-V$).

II-2 Modèles électriques des cellules solaires :

La modélisation des cellules photovoltaïques passe nécessairement par un choix judicieux des circuits électriques équivalents. Pour développer un circuit équivalent précis pour une cellule PV, il est nécessaire de comprendre la

Chapitre II : Etude du circuit équivalent d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

configuration physique des éléments de la cellule aussi bien que les caractéristiques électriques de chaque élément, en prenant plus ou moins de détails.

Selon cette philosophie, plusieurs modèles mathématiques sont développés [37]. Ces modèles se différencient entre eux par les procédures mathématiques et le nombre de paramètres intervenant dans le calcul de la tension et du courant du module photovoltaïque.

II-2-1 Modèle à une diode [38] :

Le fonctionnement d'un module photovoltaïque est décrit par le modèle standard à une diode. Il est généralisé à un module PV en le considérant comme un ensemble de cellules identiques branchées en série ou en parallèle (Figure II.1). Ce modèle comporte une diode.

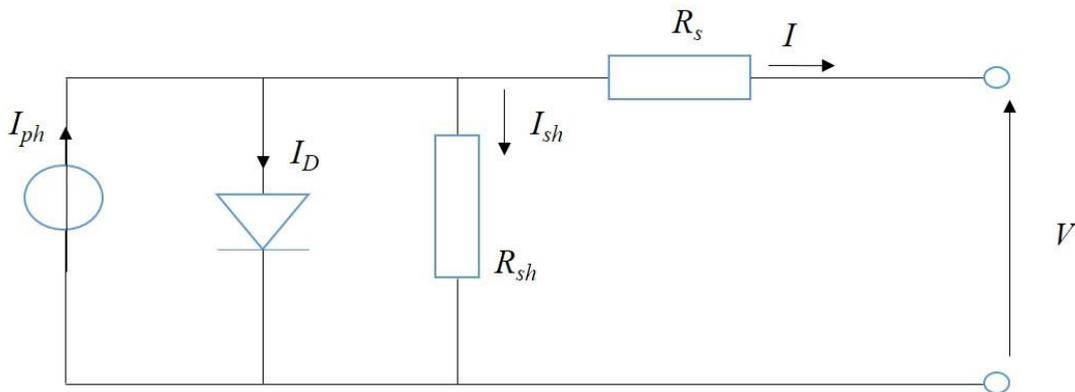


Figure II.1 : Schéma équivalent d'une cellule PV. Modèle à une diode.

Le courant fourni par la cellule est donné par la relation suivante :

$$I = -I_{ph} + \frac{V - R_s I}{R_{sh}} + I_s \left[\exp\left(\frac{q(V - R_s I)}{A k T}\right) - 1 \right] \quad (\text{II.1})$$

Avec :

$I \rightarrow$ Courant fourni par la cellule [A]

$V \rightarrow$ Tension aux bornes de la cellule [V]

Chapitre II : Etude du circuit équivalent d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

I_{ph} → Photo-courant [A], proportionnel à l'irradiance.

I_s → Courant de saturation de la diode [A]

R_s → Résistance série [Ω].

R_{sh} → Résistance shunt (ou parallèle) [Ω].

q → Charge de l'électron = $1,602 \cdot 10^{-19}$ Coulomb

k → Constante de Boltzmann = $1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K

A → Facteur de qualité de la diode.

T → Température effective de la cellule [Kelvin].

Le photo-courant I_{ph} varie avec l'irradiance, il est déterminé par rapport à des valeurs données aux conditions de références :

$$I_{ph} = \frac{\phi}{\phi_{ref}} \left[I_{ph ref} + \mu_{Ics} (T - T_{ref}) \right] \quad (\text{II.2})$$

Avec :

ϕ et ϕ_{ref} → Irradiance effective et de référence [W/m^2].

T et T_{ref} → Température effective et de référence [K].

μ_{Ics} → Coefficient de température du photo-courant (ou courant de court-circuit), il est souvent donné par le fabricant, il est en général positif mais très faible.

Le courant de saturation de la diode est supposé variable avec la température selon l'expression suivante :

$$I_s = I_{s ref} \left(\frac{T}{T_{ref}} \right)^3 \exp \left[\left(\frac{qE_g}{Ak} \right) \left(\frac{1}{T_{ref}} \right) - \left(\frac{1}{T} \right) \right] \quad (\text{II.3})$$

Avec :

E_g → Energie de Gap de la cellule.

Chapitre II : Etude du circuit équivalent d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

II-2-2 Modèle à deux diodes ^[39,40] :

Nous avons, cette fois-ci, deux diodes, qui symbolisent la recombinaison des porteurs minoritaires, d'une part en surface du matériau et d'autre part dans le volume du matériau. La Figure II.2 représente le circuit équivalent pour un modèle à deux diodes :

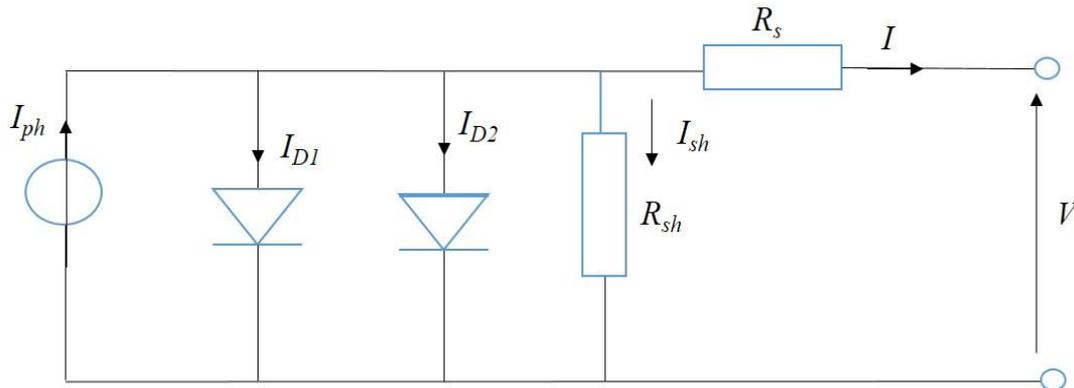


Figure II.2 : Schéma équivalent d'une cellule PV. Modèle à deux diodes.

Le courant fourni par la cellule est donné par la relation suivante :

$$I = -I_{ph} + \frac{V - R_s I}{R_{sh}} + I_{s1} \left[\exp\left(\frac{q(V - R_s I)}{A k T}\right) - 1 \right] + I_{s2} \left[\exp\left(\frac{q(V - R_s I)}{2 A k T}\right) - 1 \right] \quad (\text{II.4})$$

L'apparition du courant de saturation I_{s2} résulte des phénomènes de recombinaison.

II-3 Circuit équivalent d'une cellule solaire sensibilisée par colorant :

II-3-1 Schéma équivalent :

Les cellules solaires à colorant sont étudiées dans les deux dernières décennies dans de nombreux aspects tels que la physique, la chimie, les matériaux et l'électronique en raison de leurs faibles coûts et de leurs efficacités prometteuses [41].

Chapitre II : Etude du circuit équivalent d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

Le modèle de circuit équivalent des CSSC permet non seulement d'obtenir le réseau des cellules et de simulation du système, mais contribue également à l'analyse des processus électriques impliqués. En général, un modèle traditionnel de circuit équivalent pour les CSSC comporte une seule diode, une source constante de courant photo-généré, une résistance en série (R_s) et une résistance parallèle (R_{sh}). Le schéma du circuit équivalent [42] est indiqué sur la figure suivante :

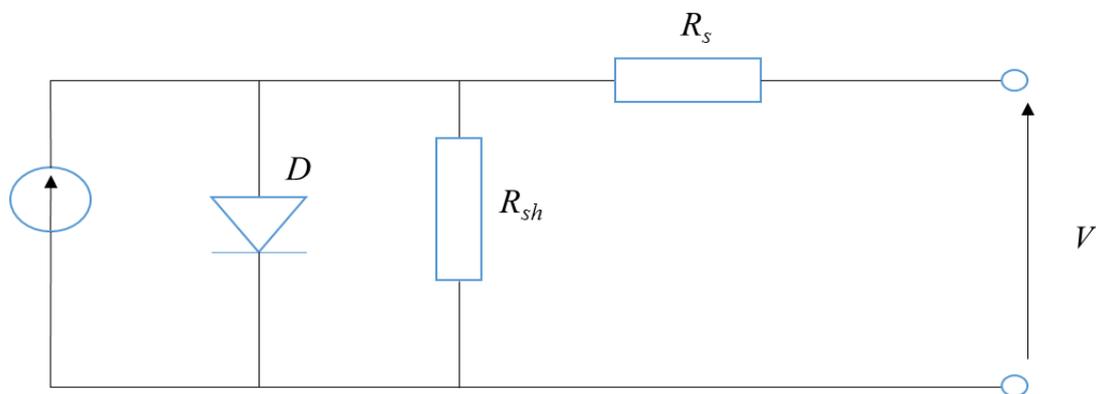


Figure II.3 : Schéma équivalent d'une cellule solaire sensibilisée par colorant.

II-3-2 Outils utilisés :

II-3-2-1 Paramètres utilisés :

Plusieurs travaux ont été faits concernant l'estimation des paramètres de la cellule à partir du circuit équivalent [43-45]. Le travail expérimental de Masaki et Tatsuo [46] leur a permis de déduire à partir de la courbe ($I-V$) (Figure II.4), les différents paramètres de simulations qui sont résumés dans le Tableau II.1 (Cette figure représente la caractéristique d'une CSSC traitée par :
1- AC : Acide acétique ; 2- tBP ; 3- t-butylpyridine ; 4- AC+ tBP)

Chapitre II : Etude du circuit équivalent d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

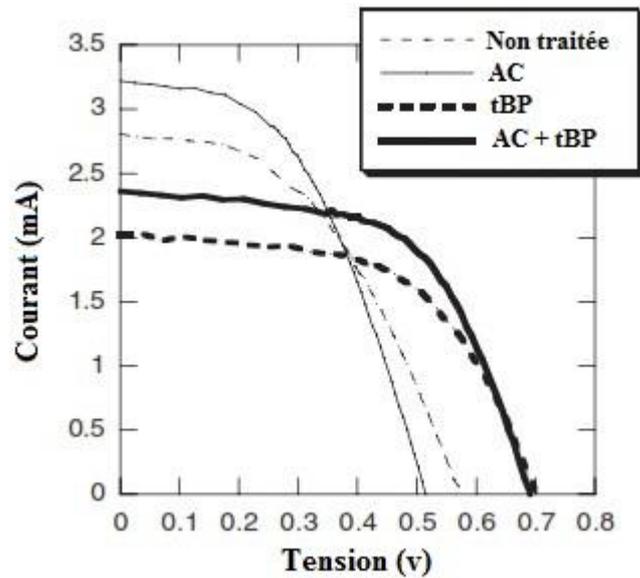


Figure II.4 : Courbe I - V réalisée par l'expérience de Masaki et Tatsuo [46].

Tableau II.1 : Différents paramètres par Masaki et Tatsuo.

Paramètres	I_{cc}	V_{co}	n	R_s	R_{sh}
Groupe 1	0.0024	0.699	2.5	38.1	3683
Groupe 2	0.00236819	0.69173	2.402	53.1	9959
Groupe 3	0.00236867	0.6907	2.348	54.1	9442

II-3-2-2 Matlab ^[47] :

MATLAB pour MATrix LABoratory, est une application qui a été conçue afin de fournir un environnement de calcul matriciel simple, efficace, interactif et portable, permettant la mise en œuvre des algorithmes développés, il permet de manipuler des matrices, d'afficher des courbes et des données, de mettre en œuvre des algorithmes, de créer des interfaces utilisateurs, et peut s'interfacer avec d'autres langages comme le C, C++, Java, et Fortran. Matlab est constitué d'un noyau relativement réduit, capable d'interpréter puis d'évaluer les expressions numériques matricielles qui lui sont adressées (appelées m-files

Chapitre II : Etude du circuit équivalent d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

ou fichiers .m) et exécutées depuis la fenêtre de commande). Ce noyau est complété par une bibliothèque de fonctions prédéfinies, très souvent sous forme de fichiers m-files, et regroupés en paquetages ou toolboxes. A côté des toolboxes requises Local et Matlab, il est possible d'ajouter des toolboxes spécifiques à tel ou tel problème mathématique, Optimization Toolbox, Signal Processing Toolbox par exemple, ou encore des toolboxes créées par l'utilisateur lui-même. Ces caractéristiques (et d'autres encore) font aujourd'hui de Matlab un standard incontournable en milieu académique, dans la recherche et l'industrie.

II-3-2-3 Programme de simulation :

Nous avons divisé notre programme de simulation en 3 sous programmes. Chacun dépendra des valeurs des groupes présents dans le Tableau II.1 (Voir annexe A).

II-3-3 Résultats et discussions :

Grâce au schéma équivalent (Figure II.3) et en utilisant la loi de Kirchhoff on aura les équations suivantes :

$$I_{ph} - I_{sh} - I_d = 0 \quad (\text{II.5})$$

$$V_d = V_{sh} = V_s + V = I_s R_s + V \quad (\text{II.6})$$

Le courant de diode est donné par la formule suivante :

$$I_d = I_0 \left(\exp\left(\frac{qV_d}{KTn}\right) - 1 \right) \quad (\text{II.7})$$

Avec :

I_0 → Courant initial ; R_s → Résistance série ; R_{sh} → Résistance shunt ;
 T → Température ; K → Constante de Boltzmann ; q → Charge élémentaire ;
 n → Facteur d'idéalité ; I_{ph} → Photo-courant ; I_d → Courant diode

Chapitre II : Etude du circuit équivalent d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

L'expression du courant est donnée par l'équation suivante :

$$I = I_{ph} - \frac{V + R_s I}{R_{sh}} - I_0 \left[\exp\left(\frac{q(V + R_s I)}{AkT}\right) - 1 \right] \quad (\text{II.8})$$

En programmant en Matlab on obtient les graphes suivants :

Groupe 1 :

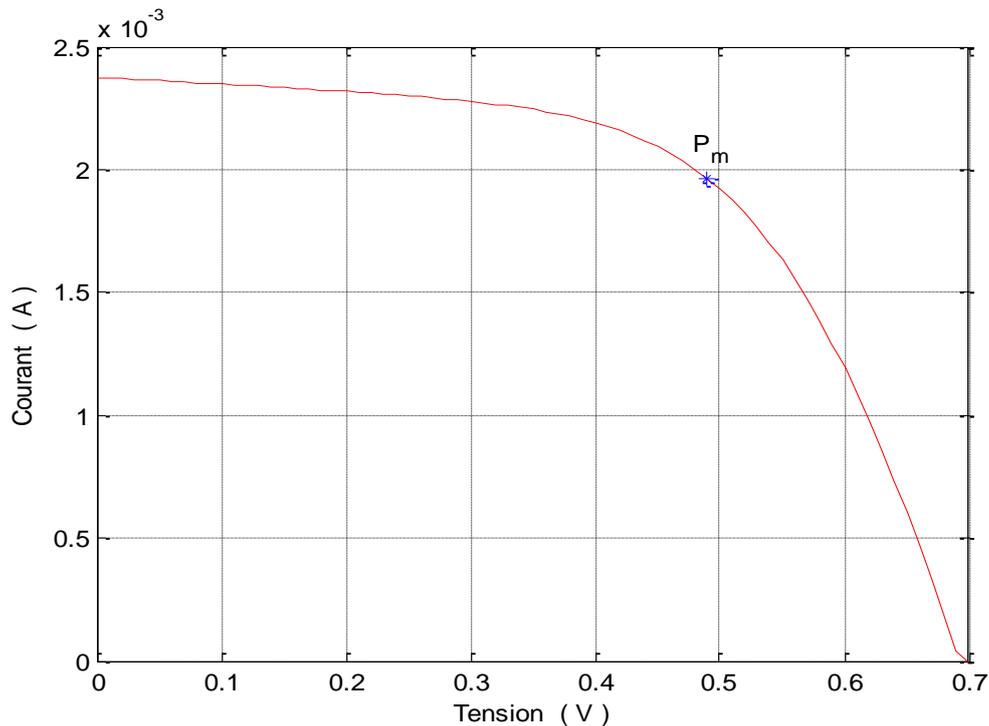


Figure II.5 : Caractéristique $I-V$ pour le groupe 1.

La caractéristique ($I-V$) nous montre que la cellule solaire est une source de courant constante pour des faibles valeurs de la tension avec un courant approximativement égal au courant de court-circuit I_{cc} [48]. Avec l'augmentation de la tension, le courant commence à diminuer exponentiellement jusqu'à la valeur zéro où la tension est égale à la tension de circuit-ouvert V_{co} . Sur la gamme entière de tension, il y a un seul point où la cellule fonctionne au rendement le plus élevé (le point en bleu) ; c'est le point de puissance maximal (MPP).

Chapitre II : Etude du circuit équivalent d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

Groupe 2 par rapport au groupe 1 :

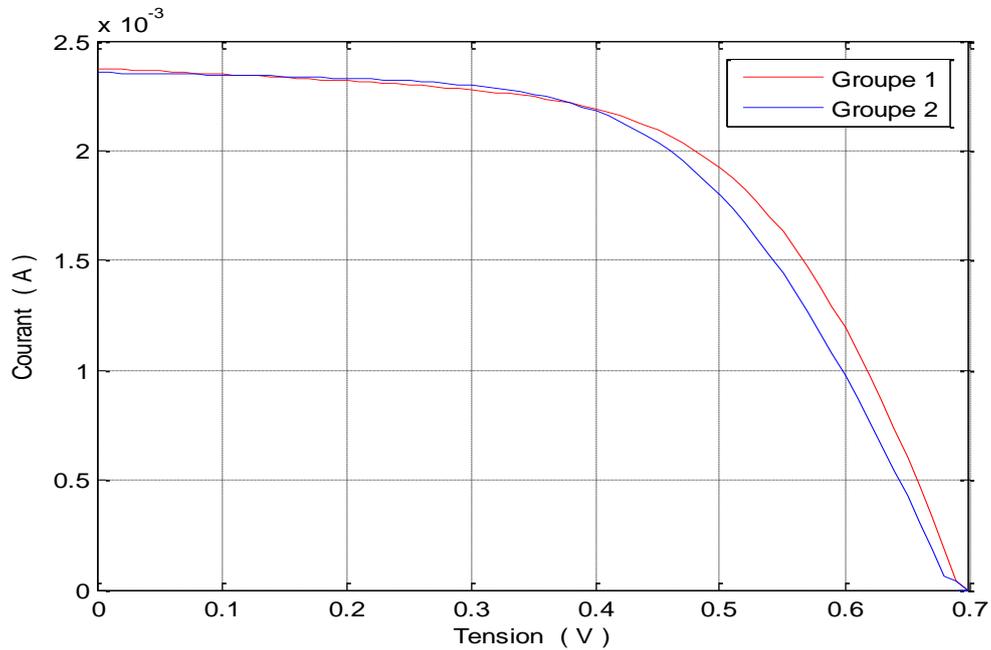


Figure II.6 : Caractéristique I - V pour le groupe 2 par rapport au groupe 1.

Groupe 3 par rapport au groupe 1 :

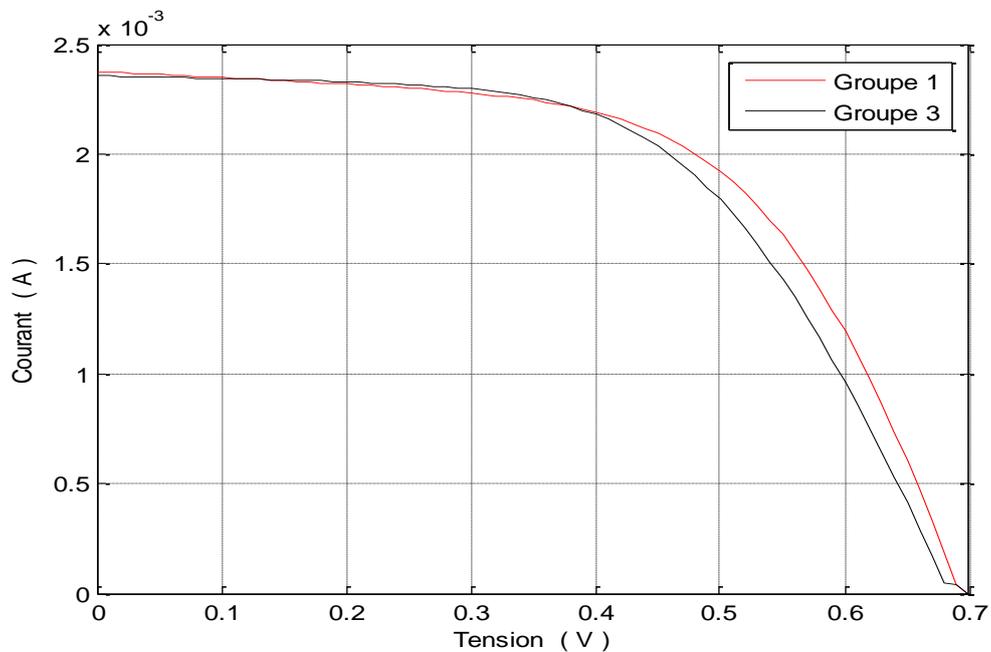


Figure II.7 : Caractéristique I - V pour le groupe 3 par rapport au groupe 1.

Chapitre II : Etude du circuit équivalent d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

II-3-4 Influence des paramètres sur la caractéristique I-V :

II-3-4-1 Influence de la température [49] :

Pour étudier l'influence de la température on utilise la caractéristique (I - V) du groupe 1 et en simulant sur Matlab on obtient la figure suivante :

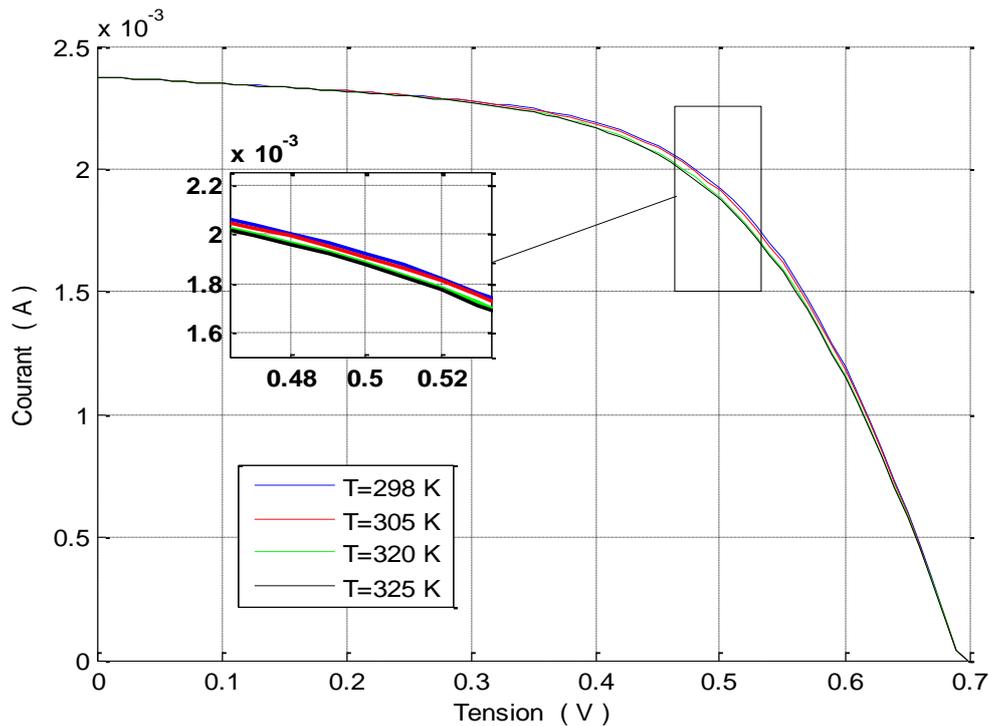


Figure II.8 : Influence de la température sur la caractéristique I - V .

La température est un paramètre important dans le comportement des cellules. L'augmentation de la température avec un éclairage fixe entraîne une diminution nette de la tension de circuit ouvert (V_{co}) et une augmentation du courant de court-circuit (I_{cc}), ainsi qu'une diminution de la puissance maximale (P_{max}). Pour une température qui change de 25 à 52 °C, on peut voir que la variation de la tension change beaucoup plus que le courant. Le courant de court-circuit, quant à lui, augmente avec une hausse de la température.

Chapitre II : Etude du circuit équivalent d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

II-3-4-2 Influence de la résistance parallèle ^[50] :

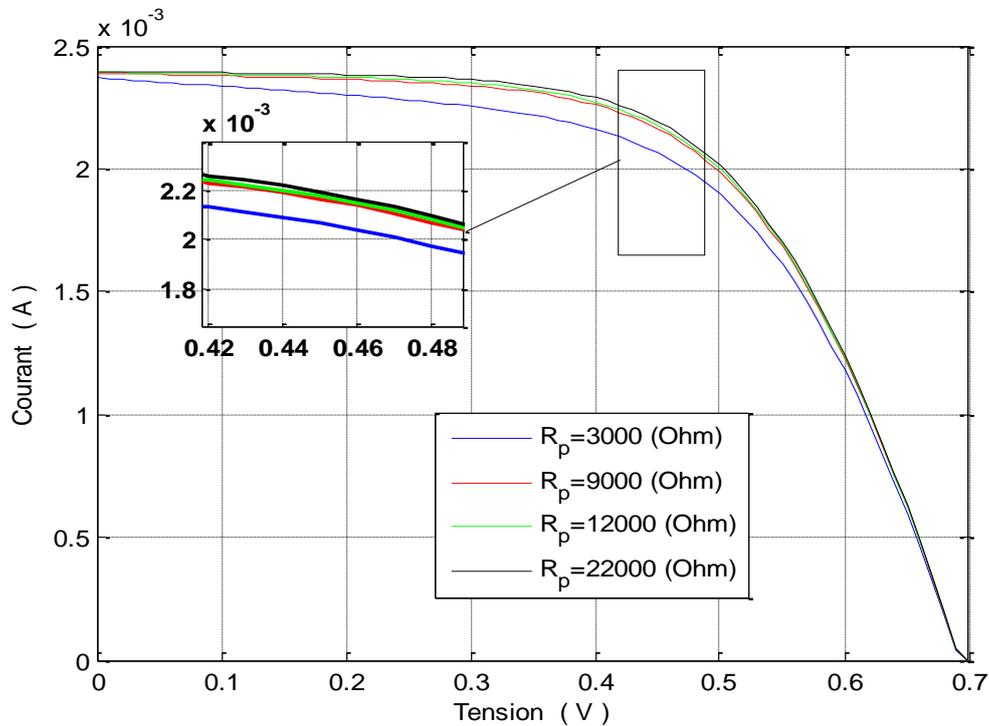


Figure II.9 : Influence de la résistance parallèle sur la caractéristique $I-V$.

L'influence de la résistance parallèle (shunt) sur la caractéristique courant-tension se traduit par une légère diminution de la tension de circuit ouvert, et une augmentation de la pente de la courbe $I-V$ de la cellule dans la zone correspondant à un fonctionnement comme une source de courant. La puissance fournie par une cellule solaire varie avec sa résistance parallèle, plus cette résistance est élevée plus la puissance fournie est importante. La résistance shunt a pour origine les imperfections de la qualité de la jonction ($P-N$) et elle est responsable de l'existence des courants de fuite.

Chapitre II : Etude du circuit équivalent d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

II-3-4-3 Influence de la résistance série [50] :

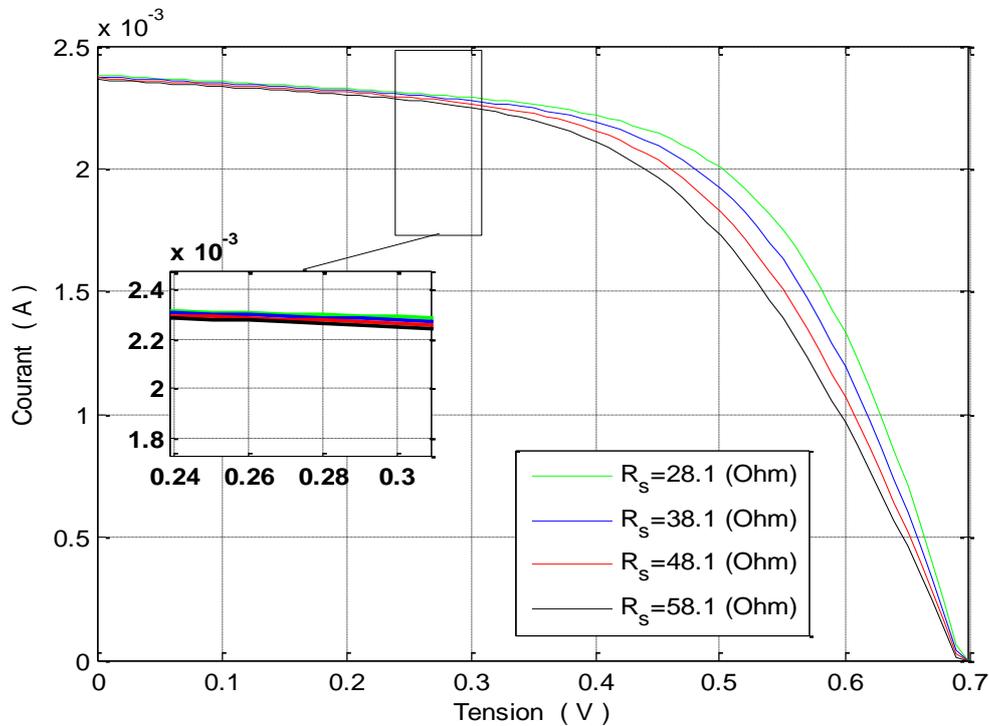


Figure II.10 : Influence de la résistance série sur la caractéristique $I-V$.

La résistance série agit sur la pente de la caractéristique dans la zone où la photodiode se comporte comme un générateur de tension, et lorsqu'elle est élevée, elle diminue la valeur de courant de court-circuit (I_{cc}), ce qui va limiter le rendement de conversion. La résistance série est un élément parasite et doit être la plus petite possible.

Chapitre II : Etude du circuit équivalent d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

II-4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les différents modèles électriques caractérisant les cellules photovoltaïques, on s'est intéressé au modèle à une diode pour une cellule solaire sensibilisée par colorant.

Les performances d'une cellule photovoltaïque sont d'autant plus dégradées que R_s est grande ou que R_{sh} est faible.

La modélisation par schéma équivalent permet de considérer la cellule comme une boîte noire et aboutit à des résultats satisfaisants mais avec une incertitude sur les paramètres d'entrée assez conséquente.

Les informations obtenues à partir du circuit équivalent ne nous permettent pas de connaître les propriétés internes de la cellule d'où la nécessité de construire un modèle permettant de comprendre en détail le mécanisme interne de la CSSC.

Dans le chapitre suivant nous allons étudier d'une façon générale comment modéliser une cellule solaire sensibilisée par colorant. Pour cela, on présentera un modèle électrique simplifié qui nous permettra de comprendre ce qui se passe réellement à l'intérieur de la cellule.

Chapitre III :

Modélisation électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

Chapitre III : Modélisation électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

III-1 Introduction :

Les cellules solaires sensibilisées par colorant (CSSC) ont gagné un intérêt raisonnable au cours de ces dernières années dans la recherche ainsi que dans l'industrie [51]. Leur rendement actuel est de plus de 10% avec des coûts de production nettement inférieurs comparés aux cellules solaires classiques à jonction P-N. Cependant, non seulement les problèmes technologiques (stabilité à long terme) doivent être résolus, mais aussi la physique des dispositifs de ce type de cellules n'est pas encore étudiée en détail. Ainsi il y'a donc un besoin pour une modélisation appropriée pour plus de développement et d'optimisation.

Dans ce chapitre nous allons expliquer d'une manière générale comment modéliser une cellule solaire sensibilisée par colorant, pour cela, la cellule sera modélisée comme un milieu pseudo-homogène unidimensionnel d'épaisseur L , où toutes les particules électroactives sont impliquées dans le processus de déplacement selon différents coefficients effectifs de transport (c.-à-d. diffusivités effectives D et mobilités effectives μ). Les particules électroactives sont : les électrons e^- injectés dans la couche nanoporeuse TiO_2 après absorption de la lumière par le colorant, la réduction et l'oxydation de l'électrolyte redox El_{Red} et El_{ox} , et le cation Kat^+ .

En appliquant l'équation de continuité, l'équation de transport et l'équation de Poisson pour toutes les espèces électroactives impliquées (e^- , El_{Red} , El_{ox} , Kat^+) et en supposant une approximation linéaire de relaxation de Boltzmann pour la réaction de retour, un système d'équations différentielles est dérivé, décrivant la densité des particules, les courants de particules et le champ électrique à l'intérieur de la cellule. Les hypothèses simplificatrices ainsi que les limites résultant du modèle sont indiquées, et certaines extensions possibles sont données.

Chapitre III : Modélisation électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

III-2 Rappel sur la physique des semi-conducteurs :

III-2-1 Semi-conducteur intrinsèque et extrinsèque [52] :

*Semi-conducteur intrinsèque :

Un semi-conducteur est dit intrinsèque lorsque le cristal n'est pas pollué par des impuretés pouvant changer la concentration en porteurs libres. Pour une température différente de 0 K, des électrons peuvent devenir libres c'est à dire passer de la bande de valence à la bande de conduction, où leur concentration est notée n .

Ces électrons laissent des trous dans la BV (avec une concentration notée p) eux-aussi libres de se déplacer avec de plus, une égalité entre les concentrations n et p .

Pour ce cas particulier, on définit une concentration intrinsèque n_i donnée par la relation suivante :
$$n = p = n_i(T) = AT^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_G}{2kT}\right) \quad (\text{III.1})$$

*Semi-conducteur extrinsèque :

L'introduction de certaines impuretés dans un matériau semi-conducteur permet d'y modifier le nombre de porteurs libres, de choisir le type de conduction (par électrons ou par trous) et de contrôler la conductivité.

Un semi-conducteur de type n , correspond à des atomes (ou impuretés) de type donneur (d'électrons) qui ont été introduits (en général en faible quantité) afin de privilégier la conduction par électrons plutôt que par trous. Les atomes peuvent être de la colonne V si le cristal initial est constitué d'atomes de la colonne IV.

Les quatre atomes voisins de silicium prêtent un électron à chaque atome de phosphore qui lui-même met en commun quatre de ses cinq électrons périphériques (Figure III.1). Un faible apport d'énergie (0,04 eV), par exemple dû à une température différente de 0 K, peut libérer le cinquième électron de l'atome de phosphore qui se retrouve alors ionisé positivement (charge fixe).

Chapitre III : Modélisation électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

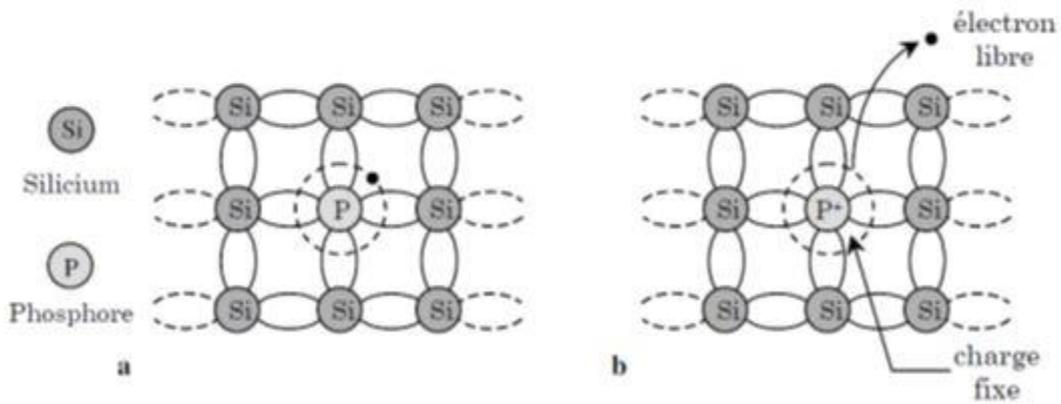


Figure III.1 : Silicium dopé au phosphore. a. $T = 0 \text{ K}$, b. $T \neq 0 \text{ K}$ [52].

Dans un semi-conducteur de type p , les impuretés sont de type accepteur d'électrons ce qui correspond aux atomes de la colonne III pour un cristal constitué d'atomes de la colonne IV. La figure (III.2) donne un aperçu de ce qui se passe pour un cristal de silicium dans lequel on a introduit des atomes de bore.

L'association avec ses quatre voisins confère à l'atome de Bore sept électrons sur la couche externe ce qui est insuffisant pour le rendre stable et il est alors tenté d'en subtiliser un à un du proche voisin qui lui-même peut en prendre un à un de ses voisins et ainsi de suite. Pour cela il faut un apport minimum d'énergie qui peut être fourni par les vibrations thermiques du cristal ; le bore se retrouve ionisé négativement (charge fixe) et on assiste au déplacement d'un trou (libre) d'atome en atome.

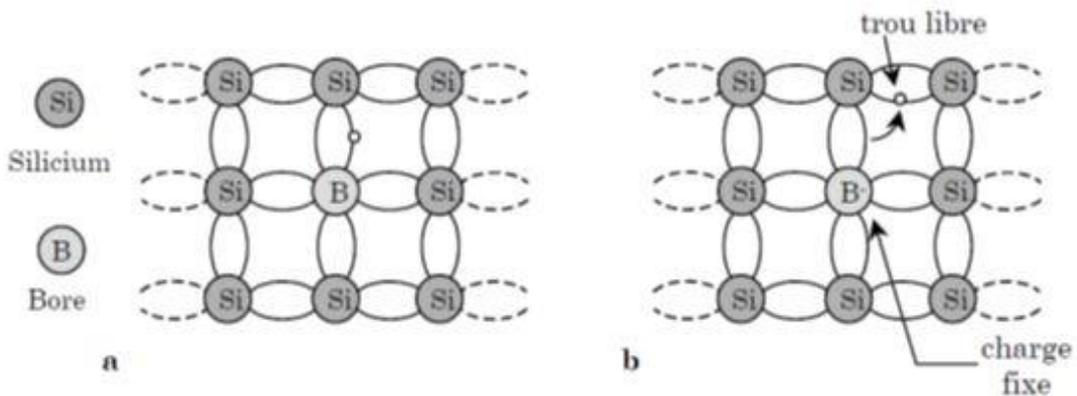


Figure III.2 : Silicium dopé au bore. a. $T = 0 \text{ K}$, b. $T \neq 0 \text{ K}$ [52].

Chapitre III : Modélisation électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

III-2-2 Semi-conducteur à l'équilibre^[53] :

A l'équilibre thermodynamique, les électrons, particules à spin demi-entier, obéissent à la statistique de Fermi - Dirac.

III-2-2-1 Distribution de Fermi-Dirac :

La fonction $f_n(E)$ est la probabilité d'occupation (à l'équilibre) d'un niveau d'énergie E par un électron et elle est donnée par (statistique de Fermi-Dirac) :

$$f_n(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)} \quad (\text{III.2})$$

E_F étant le niveau de Fermi, qui correspond à une probabilité d'occupation égale à 1/2, quelle que soit la température T .

La probabilité $f_p(E)$ qu'un niveau E soit occupé par un trou est complémentaire

de la probabilité $f_n(E)$: $f_p(E) = 1 - f_n(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_F - E}{kT}\right)}$ (III.3)

III-2-2-2 Concentrations à l'équilibre, loi d'action de masse :

La concentration en électrons libres à l'équilibre n_0 est donc obtenue en sommant sur tous les niveaux d'énergie de la bande de conduction, le produit de la densité d'états $n_c(E)$ (nombre de places disponibles dans la BC) par la probabilité d'occupation de ces places $f_n(E)$:

$$n_0 = \int_{BC} n(E) dE = \int_{E_c}^{E_{\max}} n_c(E) f_n(E) dE = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{kT}\right) \quad (\text{III.4})$$

Avec :

$n(E)$ représente la distribution en énergie (ou densité énergétique) des électrons dans la bande de conduction.

Chapitre III : Modélisation électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

N_C (cm^{-3}) est la densité équivalente d'états dans la bande de conduction

ramenée en E_C et vaut :

$$N_C = 2 \left(\frac{2\pi m_n kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad \text{(III.5)}$$

La densité de trous dans la bande de valence est donnée par :

$$p_0 = \int_{BV} p(E) dE = \int_{E_{\min}}^{E_V} n_V(E) f_p(E) dE = N_V \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{kT}\right) \quad \text{(III.6)}$$

Avec :

$p(E)$ est la densité énergétique des trous dans la bande de valence.

N_V (cm^{-3}) est la densité équivalente d'états dans la bande de valence ramenée en E_V .

Et vaut :

$$N_V = 2 \left(\frac{2\pi m_p kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad \text{(III.7)}$$

En multipliant la densité d'électrons par la densité de trous on obtient un résultat indépendant de la position du niveau de Fermi. Cette loi est appelée loi d'action de masse.

$$n_0 p_0 = N_C N_V \exp\left(-\frac{E_C - E_V}{kT}\right) = N_C N_V \exp\left(-\frac{E_G}{kT}\right) = n_i^2(T) \quad \text{(III.8)}$$

III-2-2-3 Mobilité des porteurs libres ^[54] :

Lorsqu'un champ électrique $\vec{\xi}$ est appliqué à un semi-conducteur, chaque porteur subit une force électrostatique $\vec{F} = \pm q \vec{\xi}$ (+ pour les trous et - pour les électrons) et une force de frottement de type visqueux ($-f_r \vec{v}_d$) qui décrit l'effet des collisions. Son accélération s'écrit (Accélération=Force / Masse) :

$$\vec{\gamma} = \frac{d\vec{v}_d}{dt} = \pm \frac{q}{m^*} \vec{\xi} - \frac{f_r}{m^*} \vec{v}_d = \pm \frac{q}{m^*} \vec{\xi} - \frac{\vec{v}_d}{\tau_r} \quad \text{(III.9)}$$

Chapitre III : Modélisation électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

Où m^* est la masse du porteur, \vec{v}_d sa vitesse d'entraînement (ou de dérive) et $f_r = \frac{m^*}{\tau_r}$ traduit les frottements de type visqueux.

En régime permanent $\dot{\gamma} = 0$ ce qui permet d'exprimer la vitesse d'entraînement des électrons :

$$\vec{v}_{dn} = -\frac{q\tau_r}{m_n} \vec{\xi} = \mu_n \vec{\xi} \quad (\text{III.10})$$

Et celle des trous :

$$\vec{v}_{dp} = -\frac{q\tau_r}{m_p} \vec{\xi} = \mu_p \vec{\xi} \quad (\text{III.11})$$

La mobilité μ des porteurs est définie comme le coefficient de proportionnalité entre la vitesse et le champ électrique, ce qui donne :

$$\mu_n = -\frac{q\tau_r}{m_n} \langle \mathbf{O} \quad (\text{III.12})$$

$$\mu_p = -\frac{q\tau_r}{m_p} \rangle \mathbf{O} \quad (\text{III.13})$$

En général trois mécanismes influencent la mobilité :

- Les collisions coulombiennes : Les impuretés ionisées et d'une manière générale tous les centres chargés gênent le parcours des porteurs.
- Les collisions avec le réseau : Les atomes du réseau cristallin qui vibrent autour de leur position moyenne (phonons) sont des obstacles pour les porteurs.
- Les collisions sur la rugosité de surface : Les dimensions d'un composant à semi-conducteur n'étant pas infinies, les porteurs heurtent parfois la surface et sont d'autant plus gênés dans leur mouvement que cette surface est de mauvaise qualité.

Chapitre III : Modélisation électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

III-2-2-4 Conduction et conductivité :

La densité de courant \vec{j} (Am^{-2}) est définie comme le flux de charges qui passe par unité de surface. Elle est donc égale à la vitesse des charges multipliées par la concentration de charges (Cm^{-3}). Pour les électrons cela donne :

$$\vec{j}_n = -qn\vec{v}_{dn} \quad (III.14)$$

La charge d'un électron étant $-q$ et celle d'un trou $+q$.

En remplaçant la vitesse de l'électron par son expression en fonction de la mobilité et du champ on trouve l'expression de la densité de courant des électrons. En suivant le même raisonnement on obtient aussi la densité de courant des trous :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{j}_n = -qn\mu_n\vec{\xi} = qn|\mu_n|\vec{\xi} = \sigma_n\vec{\xi} \\ \vec{j}_p = qn\mu_p\vec{\xi} = \sigma_p\vec{\xi} \end{array} \right. \quad (III.15)$$

$$(III.16)$$

La conductivité (σ_n pour les électrons) est définie comme le coefficient de proportionnalité entre la densité de courant et le champ électrique :

$$\sigma_n = qn|\mu_n| = \frac{q^2 n \tau_r}{m_n} > 0 \quad (III.17)$$

De même pour les trous :

$$\sigma_p = qn\mu_p = \frac{q^2 p \tau_r}{m_p} > 0 \quad (III.18)$$

Dans le cas d'une conduction par les électrons et les trous la densité de courant totale s'écrit :

$$\vec{j}_{tot} = \vec{j}_n + \vec{j}_p = (\sigma_n + \sigma_p)\vec{\xi} = \sigma_{tot}\vec{\xi} \quad (III.19)$$

En considérant un champ électrique selon une seule direction et en rappelant que le champ électrique dérive d'un potentiel l'équation devient :

$$j_{tot} = \sigma_{tot} \frac{V}{L} \quad (III.20)$$

Chapitre III : Modélisation électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

Et le courant I s'écrit (il est égal à la densité de courant multipliée par la section S dans laquelle elle passe) :
$$I = S \sigma_{tot} \frac{V}{L} = \frac{1}{R} V \quad \text{(III.21)}$$

La loi d'Ohm permet d'identifier la résistance R de l'échantillon :

$$R = \frac{1}{\sigma_{tot}} \frac{L}{S} \quad \text{(III.22)}$$

III-2-2-5 Diffusion des porteurs et courant de déplacement :

L'apparition d'un gradient de porteurs dans un matériau (dans le cas d'un semi-conducteur non homogène ou lors d'une excitation locale) engendre un flux de ces porteurs dans le sens inverse du gradient [55]. En effet, dans un endroit où la concentration en porteurs est très forte, l'interaction entre les porteurs est très grande et la densité d'énergie est plus grande dans cet endroit que là où la concentration en porteurs est plus faible. Le flux de porteurs (m^2s^{-1}) est donné par la loi de Fick :

$$\left[\begin{array}{l} \overrightarrow{flux}_n = -D_n \overrightarrow{grad}(n) \\ \overrightarrow{flux}_p = -D_p \overrightarrow{grad}(p) \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{(III.23)} \\ \text{(III.24)} \end{array}$$

Où $D_{n,p}$ (m^2s^{-1}) est le coefficient de diffusion des électrons (des trous).

Le signe $-$ des équations vient du sens du flux qui est opposé à celui du gradient de concentration.

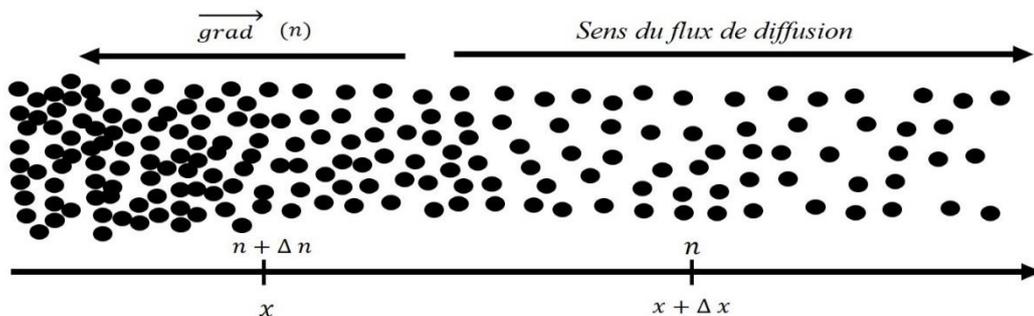


Figure III.3 : Le gradient de concentration en électrons engendre une diffusion de ces électrons vers la zone la moins concentrée.

Chapitre III : Modélisation électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

Le courant de diffusion s'écrit à partir des équations :

$$\left[\begin{array}{l} \vec{j}_n = (-q) \overline{flux} n_n = q D_n \overline{grad} (n) \\ \vec{j}_p = q \overline{flux} n_p = q D_p \overline{grad} (p) \end{array} \right. \quad \text{(III.25)}$$

$$\left[\begin{array}{l} \vec{j}_n = (-q) \overline{flux} n_n = q D_n \overline{grad} (n) \\ \vec{j}_p = q \overline{flux} n_p = q D_p \overline{grad} (p) \end{array} \right. \quad \text{(III.26)}$$

*En régime variable, il existe un courant de déplacement donné par :

$$\vec{j}_{depl} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad \text{(III.27)}$$

Où \vec{D} est le vecteur déplacement électrique.

III-2-2-6 L'équation de Poisson :

Lorsqu'un matériau est non homogène il y a une possibilité d'existence d'un champ électrique interne \vec{E} associé à celle d'une densité de charge $\rho(\vec{r})$ dans une zone de charge d'espace (ZCE).

Soit un volume V délimité par une surface fermée S contenant une charge Q , le flux du champ électrique sortant s'écrit :

$$\iint_S \vec{\xi} n dS = \frac{Q}{\epsilon_{SC}} = \frac{\iiint_V \rho(\vec{r}) dV}{\epsilon_{SC}} = \iiint_V \text{div}(\vec{\xi}) dV \quad \text{(III.28)}$$

Avec :

\vec{n} : est le vecteur unitaire normal à la surface, ϵ_{SC} la permittivité du matériau (SC), dS est l'élément de surface et dV l'élément de volume.

Dans ce volume dV du matériau la densité de charge ρ s'écrit en fonction des densités en porteurs libres et des charges fixes :

$$\rho(\vec{r}) = q [N_D^+ + p - N_A^- - n] \quad \text{(III.29)}$$

Les équations (III.28 et III.29) permettent d'écrire :

$$\nabla \cdot \vec{\xi} = \text{div}(\vec{\xi}) = \frac{\rho(\vec{r})}{\epsilon_{SC}} = \frac{q}{\epsilon_{SC}} [N_D^+ + p - N_A^- - n] \quad \text{(III.30)}$$

Chapitre III : Modélisation électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

Le champ électrique et la tension électrique V étant reliés par :

$$\vec{\xi} = -\overrightarrow{\text{grad}}(V) = -\vec{\nabla}(V) \quad (\text{III.31})$$

L'équation de Poisson s'exprime de la façon suivante :

$$\Delta V = \nabla^2 V = \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = -\frac{q}{\epsilon_{SC}} [N_D^+ + p - N_A^- - n] \quad (\text{III.32})$$

Pour une analyse à une seule dimension, x par exemple, cette équation devient :

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = -\frac{\partial \xi_x}{\partial x} = -\frac{q}{\epsilon_{SC}} [N_D^+(x) + p(x) - N_A^-(x) - n(x)] \quad (\text{III.33})$$

III-3 Principaux paramètres de modélisation d'une CSSC :

Les principes de base d'une CSSC sont schématisés dans les figures (III.4 et III.5). Contrairement aux cellules solaires classiques à jonction $P-N$, la fonction d'absorption de lumière est séparée du transport de porteurs de charges. La cellule est composée d'un semi-conducteur nanoporeux, qui est en contact direct avec les molécules de colorant F et avec un électrolyte redox El .

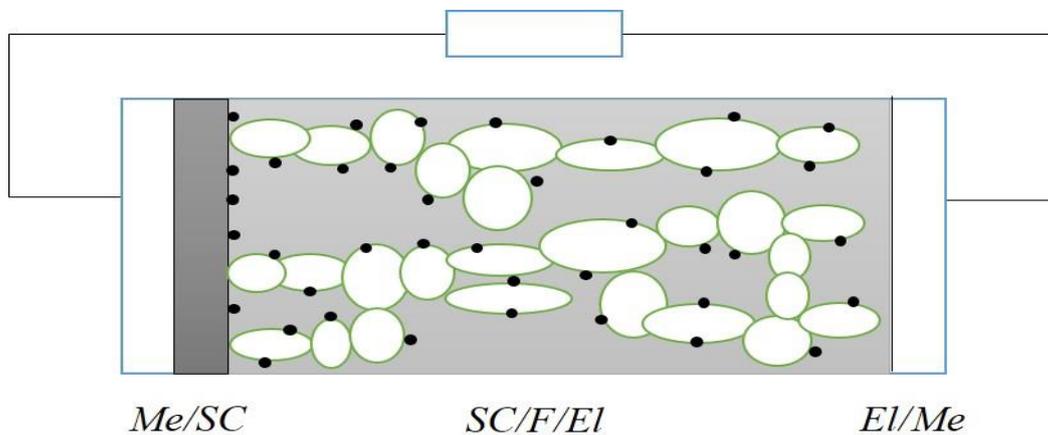


Figure III.4 : Schéma d'une CSSC. Me : couche métallique [c.-à-d. couche conductrice transparente], SC : semi-conducteurs nanoporeux [TiO_2], F : colorant ancré au TiO_2 agissant comme sensibilisant [$RuL_2(NCS)_2$, $L=2,2'$ bipyridyle-4,4'-dicarboxylate], El : électrolyte [couple redox J_3^- / J^-].

Chapitre III : Modélisation électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

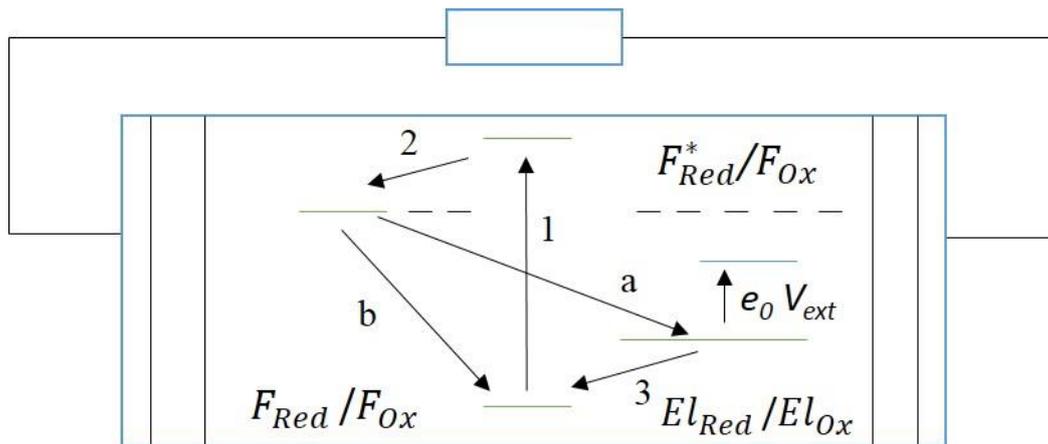


Figure III.5 : Principe d'une CSSC.

L'absorption de la lumière par le colorant ($F_{red} + hv \rightarrow F_{red}^*$: la réaction 1 de la figure III.5) est suivie d'une injection d'électrons dans la bande de conduction du semi-conducteur ($F_{red}^* \rightarrow F_{ox} + e^-$: oxydation du colorant excité, représentée par la réaction 2 de la figure III.5). Les électrons injectés sont diffusés à l'électrode avant (contact *Me / SC* sur la figure III.4), ce qui donne naissance à un courant externe. Pour compléter le circuit, le colorant doit être réduit à nouveau. Ce résultat est obtenu par le transfert d'électrons à partir des espèces redox en solution ($F_{ox} + El_{Red} \rightarrow F_{Red} + El_{Red}$: oxydation de l'électrolyte est représentée par la réaction 3 de la Figure III.5), qui à son tour va être réduit à la contre-électrode ($El_{ox} + e^- \rightarrow El_{Red}$: contact *Me / El* représenté dans la figure III.4)

Contrairement aux cellules solaires classiques à jonction *P-N*, la CSSC est un dispositif de porteurs majoritaires. Par conséquent, la recombinaison (perte d'électrons) se produit seulement à l'interface semi-conducteur / électrolyte, où les électrons injectés peuvent se recombiner, soit par réduction de l'électrolyte (réaction *a* de la Figure III.5) ou par la réduction du colorant (réaction *b* de la Figure III.5).

Chapitre III : Modélisation électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

Un problème ouvert dans la modélisation des propriétés électriques d'une CSSC est le calcul du champ électrique dans l'électrode nanoporeuse $SC / F / El$ [56]. L'hypothèse mise en jeu par G. Smestad et al [57] ; est de négliger le champ électrique et de supposer que les électrons injectés sont transportés par diffusion seulement, ceci permettra la détermination de la distribution du potentiel dans la cellule.

III-4 Principe de la modélisation :

III-4-1 Hypothèse de base [58] :

L'hypothèse de base pour le modèle proposé est que l'injection d'électrons induite par la lumière est liée directement à l'oxydation de l'El, de sorte que les réactions 1 et 3 de la figure III.5 peuvent être fusionnées en une seule. Il faut pour cela négliger la réaction de retour b de la figure III.5 [perte d'électrons due seulement à la réduction de l'El (réaction a figure III.5), mais pas en raison de la réduction du colorant, (réaction b figure III.5)]. En conséquence, les molécules du colorant F abandonnent les réactions qui en résultent.

Cette hypothèse de base peut être justifiée en regardant les ordres de grandeurs associés aux constantes cinétiques des réactions élémentaires du colorant photo-sensibilisant Ru et de l'électrode nanostructurée TiO_2 .

La constante de vitesse k_2 pour l'injection d'électrons (réaction 2) est élevée ($k_2 \geq 10^{10} s^{-1}$) et aussi l'oxydation de l'El (réaction 3, $k_3 \approx 10^8 s^{-1}$) est très rapide par rapport à la réaction retour b ($k_b \approx 10^6 s^{-1}$) [56]. Ainsi, la plupart des molécules du colorant oxydé sont réduites par oxydation de l'El plutôt que par recombinaison.

Une condition préalable à cette hypothèse est que la concentration de l'El_{Red} à l'état d'équilibre à travers la cellule est suffisamment élevée, ainsi la réaction 3 n'est pas empêchée en raison des limites de concentration. Cela signifie, qu'on doit supposer qu'il n'y a pas de limitation de transport de masse

Chapitre III : Modélisation électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

de l'El. Cependant, il pourrait y avoir une certaine limitation de transport de masse de l'électrolyte à la frontière Me/El , donc cette frontière peut limiter le débit total du courant à travers la cellule. Afin de simplifier la modélisation, on suppose qu'il n'y a pas de limitation de transport de masse de l'El. Cela peut se justifier en comparant la densité du courant échangée i_0 de la réduction du triiodure à la contre-électrode (i_0 allant de $10 \mu p$ à 100 mA/cm^2 [59]) à la densité de courant externe i_{ext} (i_{ext} allant de 10 à 20 mA/cm^2). L'hypothèse est validée si la densité de courant d'échange i_0 est plus élevée que la densité de courant externe i_{ext} .

III-4-2 Description du modèle :

La réaction d'oxydo-réduction utilisée jusqu'à présent dans presque toutes les CSSC est la suivante :

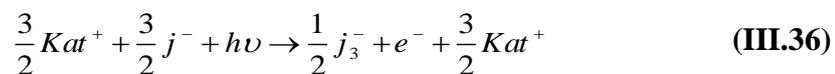
$$3 j^- \leftrightarrow j_3^- + 2e^- \quad \text{(III.34)}$$

L'oxydation ainsi que la réduction de l'El sont chargées négativement tel que :

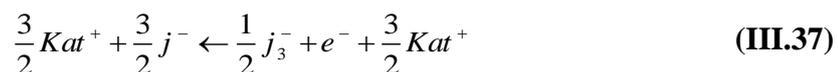
$$El_{Red} = Red^- = j^-, El_{ox} = Ox^- = j_3^- \quad \text{(III.35)}$$

Dans le milieu effectif composé de la couche $SC/F/El$, le système peut être décrit par deux réactions :

➤ Réaction avant induite par la lumière →



➤ Réaction arrière limitée par l'efficacité →



Le cation chargé positivement est introduit en même temps que l'El afin de garantir la neutralité de la charge totale à l'intérieur de la cellule. A l'état d'équilibre, il y aura un flux de particules constant d'électrons injectés j_{e^-} et des espèces réduites /oxydées de l'El j_{Red} et j_{Ox} (Figure III.7). La couche de $SC/F/El$

Chapitre III : Modélisation électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

est traitée comme un milieu effectif unidimensionnel pseudo-homogène (Figure III.6). Aux frontières, le système peut être décrit respectivement par un contact Me/SC (c'est-à-dire contact ohmique) et un contact Me/El (approche Butler-Vollmer).

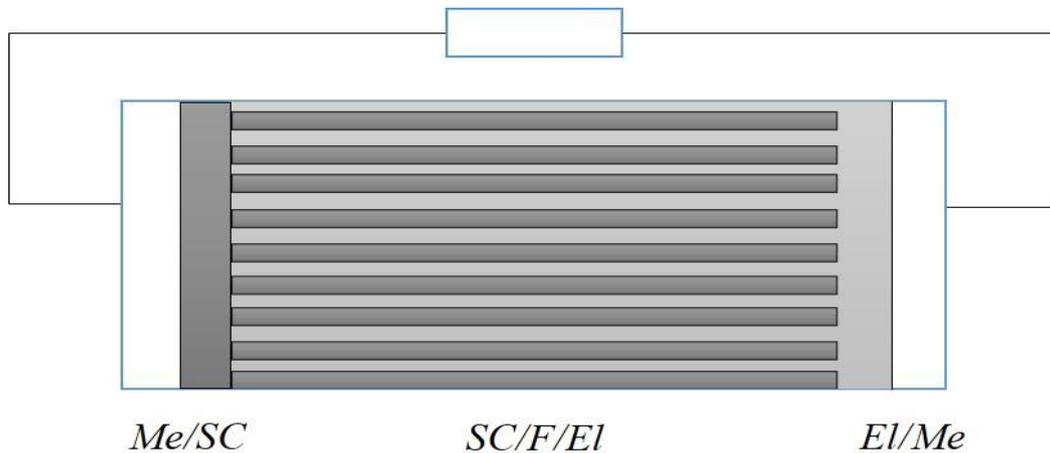


Figure III.6 : Modélisation d'une CSSC. La couche de $SC/F/El$ est modélisée comme un milieu unidimensionnel pseudo-homogène.

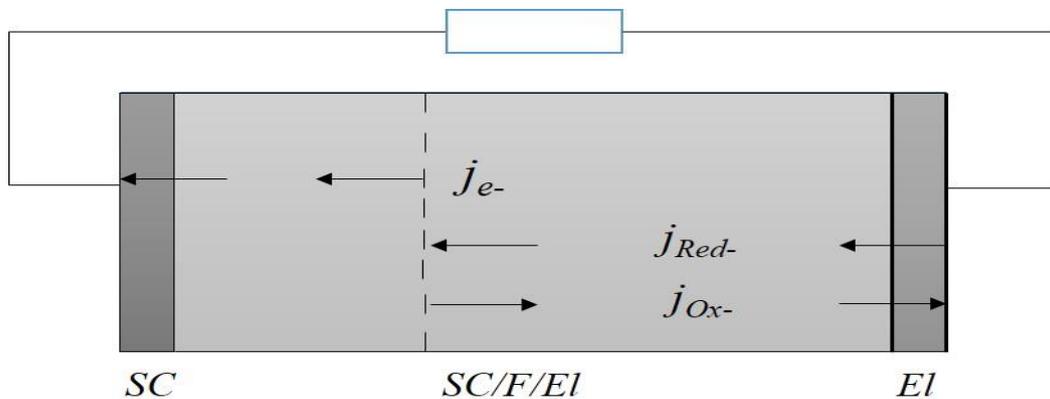


Figure III.7 : Circulation du courant électrique dans une CSSC.

En principe, il est possible d'obtenir un ensemble de conditions aux limites à partir de ces hypothèses. Cependant, dans une première approximation, le système sera encore simplifié en supposant qu'il y a juste les frontières SC et EL , cela simplifie considérablement les conditions aux limites qui en résultent.

Chapitre III : Modélisation électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

III-4-3 Equations en volume :

Similaire à la modélisation des cellules solaires classiques à jonction $P-N$ [60], un ensemble d'équations en volume peut être obtenu en appliquant l'équation de continuité, l'équation de transport et l'équation de Poisson à tous les espèces électro-actives impliquées [e^- , Red^- , Ox^- , Kat^+ , qui seront désignées par l'indice ξ dans les équations qui suivent]. Ces particules sont supposées se déplacer dans un milieu effectif de la couche $SC/F/El$ selon les coefficients de transport (diffusivité effective D_ξ et une mobilité effective μ_ξ).

III-4-3-1 Equation de continuité :

L'équation de continuité avec la condition d'état d'équilibre affirme que la divergence de la densité de courant des particules j_ξ est égale au taux de génération G_ξ moins le taux de recombinaison R_ξ :

$$\frac{d}{dx} j_\xi (x) = G_\xi (x) - R_\xi (x) \quad \text{(III.38)}$$

Selon le modèle, chaque photon absorbé conduit à une génération des e^- , Ox^- et à une recombinaison Red^- .

En ce qui concerne la réaction avant induite par la lumière, les termes de génération et de recombinaison peuvent être décrits par le coefficient d'absorption spectrale $\alpha(\lambda)$ du colorant tel que :

$$G_{e^-} (x) = 2G_{ox^-} (x) = \frac{2}{3} R_{Red^-} (x) = \int_0^\infty \phi(\lambda) \alpha(\lambda) e^{-\alpha(\lambda)x} d\lambda \quad \text{(III.39)}$$

Avec :

$\Phi(\lambda)$: La densité incidente spectrale (irradiance solaire, AM 1,5), tandis que x est la position dans le milieu effectif de la couche $SC/F/El$.

Concernant les limites d'efficacité dans la réaction arrière une approximation linéaire de Boltzmann est utilisée. Sous illumination la CSSC

Chapitre III : Modélisation électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

n'est pas en équilibre thermodynamique, de sorte que la densité de particules d'électrons n_{e^-} s'écartera de sa densité d'équilibre $n_{e^-}^{eq}$. La force d'entraînement à l'équilibre thermodynamique est supposée être proportionnelle à l'écart à l'équilibre, avec τ_{e^-} étant la durée de vie moyenne effective des électrons injectés.

$$R_{e^-}(x) = 2R_{ox^-}(x) = \frac{2}{3}G_{Red^-}(x) = \frac{n_e(x) - n_{e^-}^{eq}}{\tau_{e^-}} \quad (\text{III.40})$$

III-4-3-2 Equation de transport :

L'équation de transport des particules affirme que la densité de courant des particules j_ξ est constituée d'un composant de diffusion et de dérive causés par un champ électrique $E(x)$ dans le milieu effectif de la couche SC/F/EI :

$$j_\xi(x) = D_\xi \frac{d}{dx} n_\xi(x) + \gamma_\xi \mu_\xi n_\xi(x) E(x) \quad (\text{III.41})$$

III-4-3-3 Equation de Poisson :

Les densités des particules n_ξ chargées, génèrent un champ électrique interne $E(x)$. Ceci est décrit par l'équation de Poisson (avec e_0 étant la charge élémentaire, ϵ_0 et ϵ constantes diélectriques) :

$$\frac{d}{dx} E(x) = \frac{e_0}{\epsilon \epsilon_0} \left[-n_{e^-}(x) - n_{Red^-}(x) - n_{Ox^-}(x) + n_{Kat^+}(x) \right] \quad (\text{III.42})$$

Cet ensemble d'équations constitue un système non linéaire de 9 équations différentielles du premier ordre avec 9 fonctions inconnues, spécifiant la densité de courant $j_\xi(x)$, le champ $E(x)$ et la densité des particules $n_\xi(x)$ dans la cellule.

Chapitre III : Modélisation électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

III-4-4 Conditions aux limites :

Malgré le fait que les équations en volume sont similaires à celles utilisées dans la modélisation des cellules solaires classiques à jonction $P-N$, les conditions aux limites sont différentes. Neuf conditions aux limites sont nécessaires pour les neuf équations aux volumes, cinq d'entre elles sont données sous forme discrète, alors que les quatre autres sont données sous forme intégrale.

III-4-4-1 Densité de courant des particules :

A l'état d'équilibre il n'y a pas de courant cation ($j_{Kat^+}(x)$). En plus, la densité de courant électrique totale sera constante à travers la cellule et égale à la densité de courant électrique externe i_{ext} . Aux limites, le courant est entraîné seulement par les électrons (SC limite à $x=0$), ou par l'électrolyte seulement (El limite pour $x=L$ avec L étant l'épaisseur de la couche $SC/F/El$) :

$$-i_{ext} = e_0 [j_{e^-}(x) + j_{Red^-}(x) + j_{Ox^-}(x)] = e_0 j_{e^-}(0) = e_0 [j_{Red^-}(L) + j_{Ox^-}(L)] \quad \text{(III.43)}$$

A l'interface El/Me à $x=L$, les particules oxydées Ox^- sont réduites Red^- :

$$j_{Ox^-}(L) = -\frac{1}{3} j_{Red^-}(L) \quad \text{(III.44)}$$

Les conditions aux limites pour les densités de courant des particules peuvent être spécifiées :

$$\left\{ \begin{array}{l} j_{e^-}(L) = 0 \\ j_{Red^-}(0) = 0 \\ j_{Ox^-}(0) = 0 \\ j_{Kat^+}(0) = 0 \end{array} \right. \quad \text{(III.45)}$$

Chapitre III : Modélisation électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

III-4-4-2 Champ électrique :

L'intégration de l'équation de Poisson sur toute la couche $SC/F/EI$ conduit à une condition au limite périodique pour le champ électrique, et en supposant qu'il n'y a pas de surface de charge aux limites (strictement valable en court-circuit), la condition au limite périodique pour le champ électrique peut être spécifiée :

$$E(0) = E(L) = 0 \quad \text{(III.46)}$$

III-4-4-3 Densité des particules :

Les conditions aux limites des densités de particules n_{ξ} sont données sous la forme intégrale. Comme la génération et la recombinaison des particules sont couplées, la différence entre le non-équilibre et l'équilibre total des particules est reliée à toutes les particules impliquées dans le processus de génération/recombinaison :

$$\int_0^L [n_{e^-}(x) - n_{e^-}^{eq}] dx = 2 \int_0^L [n_{Ox^-}(x) - n_{Ox^-}^{eq}] dx = -\frac{2}{3} \int_0^L [n_{Red^-}(x) - n_{Red^-}^{eq}] dx \quad \text{(III.47)}$$

Comme il n'y a pas de génération/recombinaison de cations, l'écart de la forme intégrale de la densité de particules du cation de sa valeur d'équilibre sera nul :

$$\int_0^L [n_{Kat^+}(x) - n_{Kat^+}^{eq}] dx = 0 \quad \text{(III.48)}$$

L'intégration de l'équation de continuité pour les électrons dans la cellule avec une condition aux limites discrète j_{e^-} nous donne l'expression de la densité totale du courant i_{ext} :

$$\frac{i_{ext}}{e_0} = \bar{\phi} - \int_0^L \frac{n_e(x) - n_e^{eq}}{\tau_{e^-}} dx \quad \text{Avec : } \bar{\phi} = \int_0^L G_{\xi}(x) dx \quad \text{(III.49)}$$

Chapitre III : Modélisation électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

D'après l'équation (III.39) on a :

$$G_{e^-}(x) = 2G_{ox^-}(x) = \frac{2}{3}R_{Red^-}(x) = \int_0^{\infty} \phi(\lambda) \alpha(\lambda) e^{-\alpha(\lambda)x} d\lambda$$

$$\rightarrow \bar{\phi} = \int_0^{\infty} \phi(\lambda) d\lambda \left[\int_0^L \alpha(\lambda) e^{-\alpha(\lambda)x} dx \right]$$

$$\rightarrow \bar{\phi} = \int_0^{\infty} \phi(\lambda) (1 - e^{-\alpha(\lambda)L}) d\lambda$$

Donc l'intégration de l'équation de continuité nous donnera :

$$\frac{i_{ext}}{e_0} = \bar{\phi} - \int_0^L \frac{n_e(x) - n_e^{eq}}{\tau_{e^-}} dx \quad \text{Avec : } \bar{\phi} = \int_0^{\infty} \phi(\lambda) (1 - e^{-\alpha(\lambda)L}) d\lambda \quad \text{(III.50)}$$

La densité de courant externe est donnée par la différence entre la génération et la recombinaison des électrons à l'intérieur de la cellule. Ceci permettra de spécifier les conditions aux limites intégrales pour les densités de particules n_{ξ} en fonction de la densité du courant externe tel que :

$$\int_0^L n_{\xi}(x) dx = n_{\xi}^{eq} L + \delta_{\xi} \tau_{e^-} \left[\bar{\phi} - \frac{i_{ext}}{e_0} \right] \quad \text{(III.51)}$$

Avec :

$$\delta_{\xi} = \begin{cases} 1 e^- \\ 1/2 Ox^- \\ -3/2 Red^- \\ 0 Kat^+ \end{cases} \quad \text{(III.52)}$$

III-4-5 Modèle Spaghetti [58] :

Le modèle décrit jusqu'ici permet le calcul des caractéristiques internes des cellules telles que la densité locale des particules ou champ électrique en spécifiant la densité de courant externe (mesurée) i_{ext} . Par contre ce modèle ne relie pas la densité de courant externe i_{ext} à la différence de potentiel (d.d.p)

Chapitre III : Modélisation électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

interne dans la cellule. Selon la loi de Kirchhoff la d.d.p externe [$V_{ext} = R_{ext} i_{ext}$ (Loi d'Ohm avec R_{ext} : résistance externe)] doit être égale à la d.d.p totale à travers la cellule.

Cette d.d.p sera divisée en deux parties, une d.d.p à travers les frontières et une d.d.p interne V_{int} à travers la couche $SC/F/El$. La d.d.p interne V_{int} peut être calculée en supposant que la différence d'énergie $\Delta\eta$ entre l'énergie de Fermi des électrons dans le semi-conducteur et le potentiel redox de l'El est constante à travers la cellule. Cela signifie qu'on néglige en première approximation, les effets dus aux variations Nernstienne [en électrochimie l'équation de Nernst donne la tension d'équilibre E de l'électrode par rapport au potentiel standard E^0 du couple redox mis en jeu] dans l'électrolyte la bande de flexion dans le semi-conducteur.

La d.d.p interne V_{int} sera non seulement déterminée par l'intégration du champ électrique : $-\int E(x) dx$ mais aussi par la d.d.p $\Delta\eta/e_0$ selon le transfert des électrons de l'El à la bande de conduction du semi-conducteur tel que :

$$V_{int} = \frac{\Delta\eta}{e_0} - \int_0^L E(x) dx \quad \text{(III.53)}$$

En utilisant cette équation, appelée modèle spaghetti pour un milieu pseudo-homogène, la d.d.p V_{int} à travers la couche $SC/F/El$ peut être approximativement déterminée. La différence entre la d.d.p interne V_{int} et la d.d.p externe V_{ext} est attribuée à la d.d.p à travers les interfaces Me/SC et Me/EL [qui n'ont pas encore été modélisées].

III-4-6 Mise en œuvre de l'algorithme :

L'algorithme nécessite 10 paramètres d'entrée de la CSSC, c'est à dire l'épaisseur L , la constante diélectrique ϵ de la couche $SC / F / El$, 3 densités de

Chapitre III : Modélisation électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

particules à l'état d'équilibre $n_{e^-}^{eq}, n_{Red^-}^{eq}, n_{Ox^-}^{eq}$ (avec $n_{Kat^+}^{eq} = n_{e^-}^{eq} + n_{Red^-}^{eq} + n_{Ox^-}^{eq}$), trois diffusivités effectives D_{e^-}, D_{Red^-} et D_{Ox^-} (selon la relation d'Einstein $D_{\xi} = (kT / e_0) \mu_{\xi}$ la mobilité effective peut être calculée), coefficient d'absorption spectrale $\alpha(\lambda)$ du colorant et la durée de vie moyenne τ_{e^-} des électrons injectés.

Par approximation $V_{int}(i_{ext}) = V_{ext}(i_{ext})$ et en spécifiant la constante de différence d'énergie $\Delta \eta$ et la résistance externe R_{ext} , ou bien en indiquant le courant externe (mesuré), les caractéristiques internes de la cellule à état d'équilibre, tel que la densité de particules $n_{\xi}(x)$, des densités de courant $-e_0 j_{\xi}(x)$ et le champ électrique au sein de la cellule $E(x)$ peuvent être calculées.

III-4-7 Extension du modèle :

Pour être en mesure de calculer la caractéristique $I-V [V_{ext}(i_{ext})]$ d'une CSSC, les limites Me / SC et Me / EL doivent être incorporées dans le modèle. Cela compte des limitations de transport de masse de l'El dans les bords. Ceci donnera une expression de la densité de courant externe qui dépend de la tension externe et des valeurs de la densité de particules au niveau des frontières. Une solution numérique de ce système d'équations paraît réalisable.

Chapitre III : Modélisation électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

III-5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté de manière générale comment modéliser une cellule solaire sensibilisée par colorant et ceci par la description de toutes les équations qui régissent le comportement physique et chimique des porteurs de charges à l'intérieur de la cellule.

La modélisation rigoureuse des mécanismes physiques et chimiques dans ce type de cellule est assez compliquée à cause des réactions qui se déroulent en différents endroits de la cellule, ajouté à cela la complexité morphologique des couches (porosité, rugosité). En effet, pour résoudre le système non-linéaire traduisant les équations de transport, de continuité et de Poisson avec des hypothèses plausibles sur les conditions aux limites, plusieurs difficultés apparaissent quant à la complexité algorithmique due à la multitude des paramètres d'entrée.

Dans le chapitre suivant on va essayer d'implanter le modèle en algorithme numérique permettant de résoudre le système couplé d'équations différentielles non-linéaires en utilisant la méthode BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno), le modèle établi permettra une meilleure compréhension du mécanisme interne de la cellule.

Chapitre IV :

Modèle électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

Chapitre IV : Modèle électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

IV-1 Introduction :

Dans ce chapitre, un modèle électrique de la cellule solaire sensibilisée par colorant (CSSC) est présenté. Il tient en compte les propriétés des électrons dans le semi-conducteur et de l'électrolyte. Ce modèle suit la description établie par Ferber et al [61], avec comme contribution l'utilisation de la méthode BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno), cette dernière permet d'améliorer la résolution du modèle et d'étudier l'influence d'autres paramètres sur les performances de la cellule, tels que : la durée transitoire, la porosité du TiO_2 , le diamètre et l'épaisseur du TiO_2 , diffusion effective, la durée de vie des électrons, etc. Par le biais de ces calculs, une connaissance plus approfondie des mécanismes de fonctionnement des CSSC peut être obtenue.

IV-2 Modèle mathématique de la cellule solaire sensibilisée par colorant :

La structure de la CSSC contient deux électrodes conductrices, un électrolyte contenant un couple redox I^-/I_3^- (Figure IV.1). Les électrodes sont fabriquées sur des substrats en verre et recouvertes d'une couche d'oxyde transparent conducteur (OTC) [62]. L'électrode de travail se compose de dioxyde de titane (TiO_2) qui est sensibilisée à l'aide d'un colorant. La contre-électrode est faite avec un catalyseur comme le Platine (Pt), afin de faciliter la réduction de la forme oxydée du couple redox dans l'électrolyte.

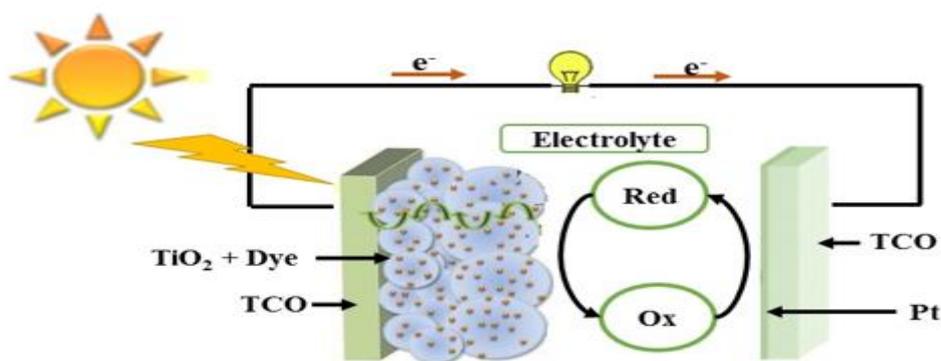


Figure IV.1 : Structure d'une CSSC.

Chapitre IV : Modèle électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

Nous supposons une structure simplifiée semblable à celle adoptée par Ferber *et al.* [61]. La cellule est modélisée comme un milieu effectif pseudo-homogène d'épaisseur d . Le milieu pseudo-homogène est constitué d'un semi-conducteur nano-poreux TiO_2 , d'un colorant et de l'électrolyte, qui sont entremêlés. Les particules électroactives (les électrons injectés dans la couche nanoporeuse TiO_2 après absorption de la lumière par le colorant, la réduction et l'oxydation de l'électrolyte redox El_{Red} et El_{ox} , et le cation chargé positivement Kat^+) sont impliquées dans le processus de déplacement selon différents coefficients effectifs de transport. Les équations de continuité et de transport sont appliquées à tous les porteurs de charges mobiles.

IV-2-1 Les réactions chimiques et électrochimiques :

Le sensibilisateur (S) est greffé à la surface d'un oxyde semi-conducteur sous la forme d'une couche mono-moléculaire (Figure IV.2) [63]. Il absorbe les rayons solaires incidents qui le promeuvent dans un état électroniquement excité S^* , d'où il est à même d'injecter un électron dans la bande de conduction du dioxyde de titane (TiO_2).

Les électrons ainsi injectés traversent la couche et sont ensuite recueillis par un collecteur de courant qui permet de les diriger vers un circuit externe où leur passage produit de l'énergie électrique.

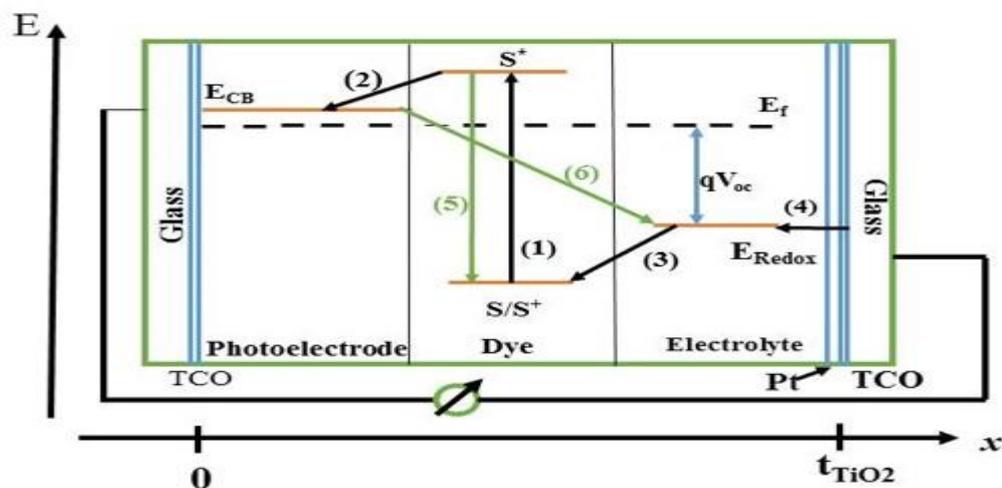


Figure IV.2 : Principe de fonctionnement d'une CSSC.

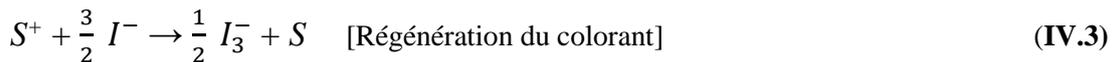
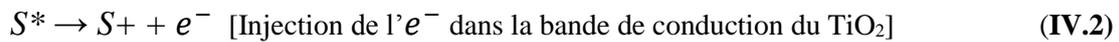
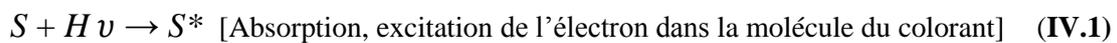
Chapitre IV : Modèle électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

Le retour de l'électron dans la bande de conduction sur le colorant oxydé S^+ est beaucoup plus lent que la réduction de S^+ par le médiateur en solution. De ce fait la séparation de charge est efficace. Le médiateur oxydé est réduit à la contre-électrode.

La tension maximale débitée correspond à la différence entre le potentiel d'oxydo-réduction et le niveau de Fermi du semi-conducteur. La charge positive est transférée du colorant (S^+) à un médiateur (iodure) présent dans la solution qui baigne dans la cellule. Ce médiateur, alors oxydé en tri-iodure, diffuse à travers la solution.

Ainsi, le cycle des réactions redox est bouclé par transformation de l'énergie solaire absorbée en un courant électrique (La nomenclature relative aux différents symboles mathématiques utilisés dans la modélisation est représentée dans le tableau IV.1)

Le cycle de fonctionnement peut être résumé dans la terminologie des réactions chimiques suivantes [64] :



IV-2-2 Équations de continuité :

Le modèle électrique de la CSSC est basé sur l'équation de continuité de la densité des électrons $n(x)$ dans la bande de conduction du TiO_2 [65]. L'équation de continuité est donnée par :

$$-\frac{1}{q} \frac{dj_{e^-}(x)}{dx} = G(x) - \psi(x) \quad (\text{IV.7})$$

Chapitre IV : Modèle électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

Où :

$G(x)$: Taux de génération, j_{e^-} : Densité de courant, $\psi(x)$: Taux de recombinaison.

Le taux de génération des électrons est donné par la loi Beer-Lambert, tel que :

$$G_{e^-}(x) = n_{inj} \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \alpha(\lambda) \varphi(\lambda) e^{-\alpha(\lambda)x} d\lambda \quad (\text{IV.8})$$

Le taux de génération est intégré dans une gamme de longueurs d'onde de ($\lambda_{min} = 300 \text{ nm}$) à ($\lambda_{max} = 800 \text{ nm}$), où la CSSC est active [66, 67], n_{inj} représente l'efficacité d'injections des électrons, $\alpha(\lambda)$ est l'absorption des molécules du colorant [61], $\varphi(\lambda)$ représente le spectre solaire AM 1.5, qui est diminué par le facteur de réflexion et d'absorption de la vitre avant.

x indique l'emplacement dans la cellule, $x = 0$ indique l'interface TCO/TiO_2 , (Figure IV.2), $x = t_{TiO_2}$ indique l'interface entre l'électrolyte et Pt - TCO .

On suppose qu'un seul électron de la bande de conduction se recombine avec le tri-iodure dans l'électrolyte et que le taux de recombinaison est linéaire dans $(n_{e^-} - n_{eq})$, d'où :

$$\psi = \frac{n_{e^-} - n_{eq}}{\tau_{e^-}} \quad (\text{IV.9})$$

Avec :

n_{e^-} : Densité d'électrons, τ_{e^-} : Durée de vie d'électrons, tel que :

$$\tau_{e^-} = \frac{1}{k_{e^-}} \quad (\text{IV.10})$$

k_{e^-} : Constante de recombinaison des électrons, n_{eq} : Densité d'équilibre dans l'obscurité.

En tenant compte de la stœchiométrie de la réaction (IV.3) et (IV.4), les termes de génération et de recombinaison du tri-iodure et iodure doivent être affectés par leurs coefficients correspondants (1/2) et (-3/2). En revanche, les cations ne sont ni produits ni perdus.

Chapitre IV : Modèle électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

Suite à la référence [66], les équations de continuité pour les trois particules électroactives (iodure, tri-iodure et cations) peuvent être écrites comme suit :

$$\frac{1}{q} \frac{dj_{I^-}(x)}{dx} = -\frac{3}{2q} \frac{dj_{e^-}(x)}{dx} \quad (\text{IV.11})$$

$$\frac{1}{q} \frac{dj_{I_3^-}(x)}{dx} = \frac{1}{2q} \frac{dj_{e^-}(x)}{dx} \quad (\text{IV.12})$$

$$\frac{1}{q} \frac{dj_c(x)}{dx} = 0 \quad (\text{IV.13})$$

Avec : j_{I^-} , $j_{I_3^-}$, j_c indique respectivement la densité de courant de l'iodure, tri-iodide et cation.

IV-2-3 Équations de transport :

L'équation de transport pour les quatre particules électroactives :

$$\frac{1}{q} j_{e^-}(x) = \mu_{e^-} n_{e^-}(x) E(x) + D_{e^-} \frac{dn_{e^-}(x)}{dx} \quad (\text{IV.14})$$

$$\frac{1}{q} j_{I^-}(x) = \mu_{I^-} n_{I^-}(x) E(x) + D_{I^-} \frac{dn_{I^-}(x)}{dx} \quad (\text{IV.15})$$

$$\frac{1}{q} j_{I_3^-}(x) = \mu_{I_3^-} n_{I_3^-}(x) E(x) + D_{I_3^-} \frac{dn_{I_3^-}(x)}{dx} \quad (\text{IV.16})$$

$$\frac{1}{q} j_c(x) = \mu_c n_c(x) E(x) - D_c \frac{dn_c(x)}{dx} \quad (\text{IV.17})$$

Avec :

$D_{e^-}, D_{I^-}, D_{I_3^-}, D_c$ représente respectivement le coefficient de diffusion de l'électron, iodure, tri-iodure et cation, μ désigne le coefficient de mobilité, $E(x)$ est le champ électrique dans la position x , il est lié à la densité des porteurs de charges par l'équation de Poisson [61], tel que :

$$\frac{dE(x)}{dx} = \frac{q}{\epsilon \epsilon_0} [n_c(x) - n_{e^-}(x) - n_{I^-}(x) - n_{I_3^-}(x)] \quad (\text{IV.18})$$

Chapitre IV : Modèle électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

Avec :

q : Charge élémentaire, ε : Constante diélectrique, ε_0 : Permittivité,
 x : Position dans le milieu effectif, $n(x)$: Densité pour les différentes particules électroactives selon x .

IV-2-4 Conditions aux limites :

Pour résoudre toutes les équations différentielles, il faut les conditions aux limites suivantes [68] :

➤ À $x = 0$, $j_{e^-}(0) = j_{ext} = j_{cell}$, $j_c(0) = j_{I^-}(0) = j_{I_3^-}(0)$ (IV.19)

➤ À $x = t_{TiO_2}$, la densité de courant des électrons : $j_e(t_{TiO_2}) = 0$ (IV.20)

➤ En supposant que tous les électrons sont recueillis à $x = t_{TiO_2}$, la condition limite en $x = t_{TiO_2}$ est : $\frac{dn(x)}{dx} = 0$ (IV.21)

➤ Le contact métal-semi-conducteur (à $x = 0$) est supposé être ohmique, dans cette approximation, le champ électrique à $x=0$ est nul : $E = 0$ (IV.22)

➤ À $x = 0$, le courant net est porté par l'électron qui est régi par le potentiel de Nernst couplé avec l'équation Butler-Volmer [69,70] exprimé comme suit :

$$j_{cell} = j_{Pt} \left[\frac{\sqrt{\frac{n_{I_3^-}(t_{TiO_2}) \cdot n_{I^-}^{OC}(t_{TiO_2})}{n_{I_3^-}^{OC}(t_{TiO_2}) \cdot n_{I^-}(t_{TiO_2})}} \exp \left[(1 - \xi) \frac{q}{k_b T} \left(\frac{1}{q} E_F^n(0) - E_{Redox}^{OC} \right) - V_{int} \right] - \frac{n_{I^-}(t_{TiO_2})}{n_{I^-}^{OC}(t_{TiO_2})} \exp \left[-\xi \frac{q}{k_b T} \left(\frac{1}{q} (E_F^n(0) - E_{Redox}^{OC}) - V_{int} \right) \right] \right] \quad (IV.23)$$

Où :

j_{Pt} : Densité de courant d'échange à l'électrode (Pt), ξ : Paramètre de symétrie, $n_{I^-}^{OC}$ est la concentration de l'iodure en circuit-ouvert, $n_{I_3^-}^{OC}$ est la concentration de tri-iodure en circuit-ouvert, V_{int} est la tension interne de la cellule.

Chapitre IV : Modèle électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

- Le Quasi-niveau de Fermi de l'électron à $x = 0$ est exprimé par :

$$E_F^n(0) = E_{CB} + K_b T \cdot \ln \frac{n_e(0)}{N_{CB}} \quad (\text{IV.24})$$

Avec :

$n_e(0)$: Densité à $x = 0$, N_{CB} : Densité effective dans la bande de conduction du

TiO₂ donnée par :

$$N_{CB} = 2 \left(\frac{m_e^* K_b T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (\text{IV.25})$$

Où : m_e^* : Masse effective, h : Constante de Planck, K_b : Constante de Boltzmann

- L'énergie redox en circuit-ouvert peut être exprimée ainsi :

$$E_{Redox}^{OC} = E_{Redox}^0 - \frac{K_b T}{2} \cdot \ln \left[\frac{n_{I_3^-}^{OC}(t_{TiO_2})}{(n_{I^-}^{OC}(t_{TiO_2}))^3} n_{stref}^2 \right] \quad (\text{IV.26})$$

Où E_{Redox}^0 représente le potentiel formel du couple redox I^-/I_3^- et n_{stref} est la concentration de référence = 1 mol/l

IV-2-5 Amélioration du modèle :

- En raison de la conservation du nombre de particules, l'intégrale de la concentration des porteurs de charges est toujours égale à la concentration à l'équilibre, tel que :
- $$\int_0^{t_{TiO_2}} n_c(x) dx = \bar{n}_c \cdot p \cdot t_{TiO_2} \quad (\text{IV.27})$$

Avec :

p : Porosité, t_{TiO_2} correspond à l'épaisseur du TiO₂, n_c : Densité des cations et \bar{n}_c indique la densité du cation à l'équilibre.

- À partir de la stœchiométrie de la réaction (IV.3) et (IV.4), il s'ensuit que :

$$\int_0^{t_{TiO_2}} \left[n_{I_3^-}(x) + \frac{1}{3} n_{I^-}(x) \right] dx = \left[\bar{n}_{I_3^-} + \frac{1}{3} \bar{n}_{I^-} \right] \cdot p \cdot t_{TiO_2} \quad (\text{IV.28})$$

$$\int_0^{t_{TiO_2}} \left[\frac{1}{2} n_{e^-}(x) + \frac{1}{3} n_{I^-}(x) \right] dx = \left[\frac{1}{2} \bar{n}_{e^-} + \frac{1}{3} \bar{n}_{I^-} \right] \cdot p \cdot t_{TiO_2} \quad (\text{IV.29})$$

Chapitre IV : Modèle électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

- Les concentrations à l'équilibre des espèces apparaissant dans les équations (IV.28) et (IV.29) sont données par : $\bar{n}_{I^-} = C_{I^-}^0, \bar{n}_{I_3^-} = C_{I_3^-}^0$, où $C_{I^-}^0, C_{I_3^-}^0$ représentent la concentration initiale d'iodure et tri-iodure, respectivement. En revanche, la concentration d'équilibre des cations est donnée par : $\bar{n}_c = \bar{n}_{e^-} + \bar{n}_{I^-} + \bar{n}_{I_3^-}$, la concentration à l'équilibre d'électrons, peut être trouvée en résolvant l'équation (IV.14) avec comme condition : $j_{e^-}(0) = 0$

- Le Quasi-niveau de Fermi E_{F_n} est défini par la densité des électrons dans la bande de conduction tel que :

$$n_{CB} = N_{CB} \exp \left[\frac{-(E_{CB} - E_{F_n})}{K_B T} \right] \quad (\text{IV.30})$$

- Dans l'obscurité, la densité des électrons dans la bande de conduction est déterminée par le niveau de Fermi à l'équilibre $E_{F_{neq}}$ et est donnée par :

$$n_{eq} = N_{CB} \exp \left[\frac{-(E_{CB} - E_{F_{neq}})}{K_B T} \right] \quad (\text{IV.31})$$

La tension en circuit-ouvert V_{oc} est définie comme la différence entre le Quasi-niveau de Fermi E_{F_n} et le niveau de Fermi à l'équilibre $E_{F_{neq}}$ tel que :

$$q V_{oc} = E_{F_n} - E_{F_{neq}} \quad (\text{IV.32})$$

Avec :

$$V_{oc} = \frac{K_B T i_f}{q} \ln \left(\frac{L_e J_{sc}}{q D_e n_{eq} \tanh\left(\frac{t_{TiO_2}}{L_e}\right)} + 1 \right) \quad (\text{IV.33})$$

Où :

i_f : Facteur d'idéalité, D_e : Coefficient de diffusion de l'électron, t_{TiO_2} est l'épaisseur de TiO_2 , L_e est la longueur de diffusion des électrons donnée par :

$$L_e = \sqrt{D_e \tau_e} \quad (\text{IV.34})$$

τ_e : Durée de vie des électrons.

Chapitre IV : Modèle électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

- Le courant de court-circuit est donné par :

$$J_{sc} = \frac{q \varphi L_e \alpha}{1 - L_e^2 \alpha^2} \left(-L_e \alpha + \tanh\left(\frac{t_{TiO_2}}{L_e}\right) + \frac{L_e \alpha \exp(-t_{TiO_2} \alpha)}{\cosh\left(\frac{t_{TiO_2}}{L_e}\right)} \right) \quad (\text{IV.35})$$

- La tension au point de puissance maximale est donnée par :

$$V_{mp} = \frac{K_B T i_f}{q} \ln \left(\frac{L_e (J_{sc} - J_{mp})}{q D_e n_{eq} \tanh\left(\frac{t_{TiO_2}}{L_e}\right)} + 1 \right) \quad (\text{IV.36})$$

- En utilisant les équations (IV.15) et (IV.16), une nouvelle condition limite est obtenue :

$$\left(\frac{dP}{dV}\right)_{J=J_{mp}} = J + \frac{dJ}{dV} V = 0 \quad (\text{IV.37})$$

$$\left(\frac{dP}{dV}\right)_{V=V_{mp}} = V + \frac{dV}{dJ} J = 0 \quad (\text{IV.38})$$

- La durée transitoire τ_{tr} est liée à l'épaisseur t_{TiO_2} et au coefficient de diffusion de l'électron par :

$$\tau_{tr} = \frac{t_{TiO_2}^2}{\varrho D_e} \quad (\text{IV.39})$$

Où ϱ représente le facteur numérique, il dépend de l'épaisseur de la couche et de l'éclairement [71]

- La conductivité électrique des électrons, peut être obtenue à partir de la relation d'Einstein généralisée, tel que :

$$\sigma_e = q^2 \frac{\partial n_{CB}}{\partial P_e} D_e = q^2 \frac{n_{CB}}{K_B T} D_e = C_{ch}^{(cb)} D_e \quad (\text{IV.40})$$

Avec :

$C_{ch}^{(cb)}$: Capacité chimique dans la bande de conduction, n_{CB} : Densité d'électrons dans la bande de conduction, P_e : Potentiel chimique des électrons [72], D_e : Coefficient de diffusion de l'électron.

Chapitre IV : Modèle électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

IV-2-6 Circuit équivalent :

Le circuit équivalent [73] utilisé est schématisé dans la figure IV.3, avec R_s : résistance série en raison des couches TCO, R_{sh} : Résistance shunt et R_{ext} : Résistance extérieure.

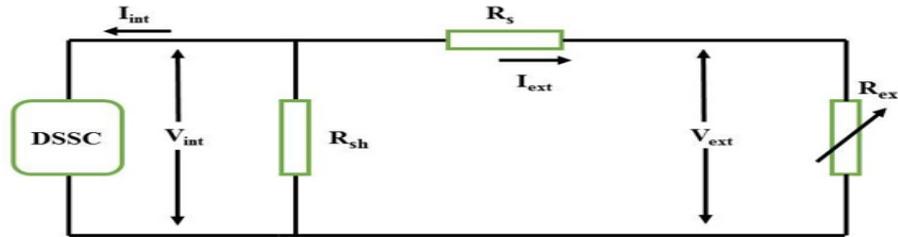


Figure IV.3 : Circuit équivalent utilisé pour la modélisation d'une CSSC.

Le courant externe I_{ext} est obtenu à partir du courant interne I_{int} , selon les lois de Kirchhoff :

$$I_{int} = S j e^{-} (0) \text{ Et } I_{ext} = \left(\frac{R_{sh}}{R_{ext} + R_{sh} + R_s} \right) \quad (\text{IV.41})$$

Où : S : Surface de la cellule, I_{int} : Courant interne

La tension interne de la cellule est calculée comme suit :

$$V_{int} = I_{ext} (R_{ext} + R_s) \quad (\text{IV.42})$$

La tension externe de la cellule est calculée comme suit :

$$V_{ext} = I_{ext} R_{ext} = R_{ext} \left(\frac{R_{sh}}{R_{ext} + R_{sh} + R_s} \right) S j_{cell} \quad (\text{IV.43})$$

En faisant varier R_{ext} la caractéristique $J-V$ est obtenue.

IV-2-7 Méthode de résolution :

En utilisant les équations (7), (11- 13), (14- 17), (18), (33), (35-36), (39- 40) et les conditions aux limites (19-23), (27-29), (37-38) on aura un système complexe d'équations différentielles non linéaires. La résolution de ce système se fait par la discrétisation en utilisant la méthode des éléments finis [74-76] sur un maillage approprié de points qui s'étend sur un intervalle $[0, t_{TiO_2}]$.

Chapitre IV : Modèle électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

L'ensemble des équations est résolu à l'aide de la méthode BFGS [77-79] (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) (Voir annexe B), la fonction BFGS (Voir annexe C), possède les paramètres suivants : N : Nombre de variables, X : Gamme des hypothèses initiales, $fxToler$: Fonction tolérance, $Iters$: Nombre d'itérations, $DxToler$: Gradient X de tolérance, $MaxIter$: Nombre maximum d'itérations. La fonction emploie un maximum de 150 itérations, une fonction tolérance de 10^{-11} et un gradient tolérance de 10^{-11} . Cette méthode est connue pour être l'une des plus robustes [77, 80]. Pour le calcul de la caractéristique $J-V$, le programme est lancé dans la condition de circuit-ouvert avec les valeurs d'équilibre. Les paramètres utilisés pour la simulation sont résumés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Paramètres utilisés pour la simulation.

Paramètres	Valeurs	Références
S	1 cm^2	[61]
t_{TiO2}	$10 \text{ }\mu\text{m}$	[80]
ξ	0.78	[61]
τ_{e^-}	23.6 ms	[67]
N_{CB}	$1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$	[83]
m_e^*	$5.6 \times m_e$	[81]
p	0.41	[82]
$\alpha(\lambda)$	1000 cm^{-1}	[63]
T	298 K	/
D_{e^-}	$1.10 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	[80]
D_{I^-}	$4.91 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	[63]
$D_{I_3^-}$	$4.91 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	[63]
$C_{I^-}^0$	1.1 M	[63]
$C_{I_3^-}^0$	0.1 M	[63]
$E_{CB} - E_{Redox}$	0.93 eV	[63]
$\varphi(\lambda)$	AM 1.5 Global	[61]
μ_{e^-}	$0.3 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$	[61]
R_s	$8.4 \text{ }\Omega$	[63]
R_{sh}	$10 \text{ k}\Omega$	[61]
k_{e^-}	10^4	[61]
ε	0.63	[80]
j_{Pt}	6.81×10^{-2}	[63]
n_{inj}	0.90	[63]

Chapitre IV : Modèle électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

IV-3 Résultats et discussions :

IV-3-1 Validation du modèle :

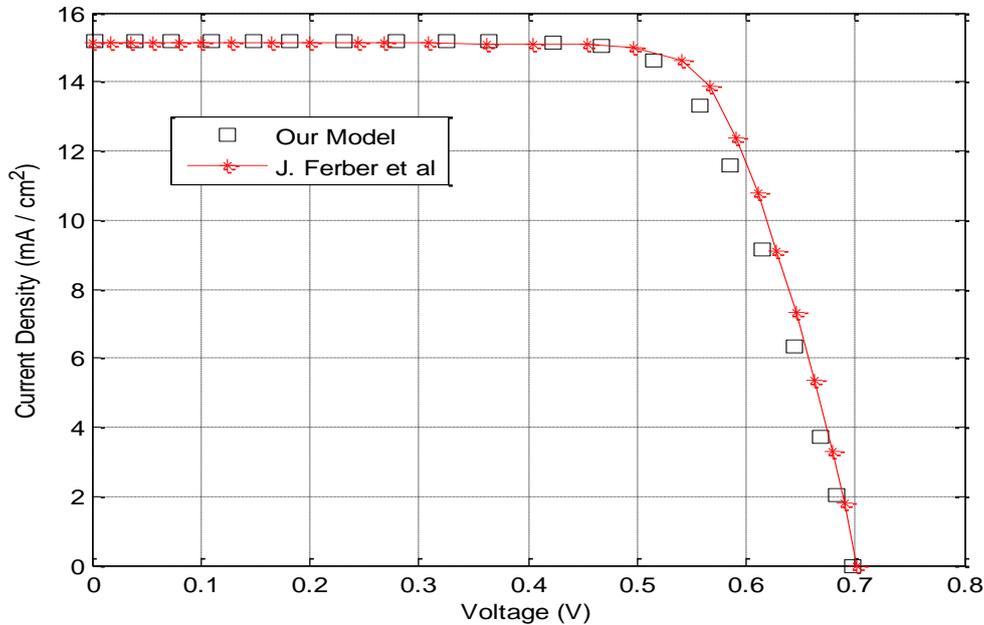


Figure IV.4 : Validation de notre modèle numérique avec les résultats de Ferber et al [61].

La caractéristique (J - V) nous montre que la cellule solaire est une source de courant constante pour des faibles valeurs de la tension avec un courant approximativement égal au courant de court-circuit J_{cc} . Avec l'augmentation de la tension, le courant commence à diminuer exponentiellement jusqu'à la valeur zéro où la tension est égale à la tension de circuit-ouvert V_{co} . La figure (IV.4) compare la caractéristique (J - V) obtenue à partir de notre modèle avec les résultats obtenus dans la littérature. Le tracé montre un très bon accord avec les résultats numériques tirés de Ferber et al [61] (dont le modèle se trouve à la base du modèle actuel). Par la suite on discutera l'effet des paramètres sur les performances de la cellule en utilisant le modèle validé.

Chapitre IV : Modèle électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

IV-3-2 La distribution de la densité des particules des électrons :

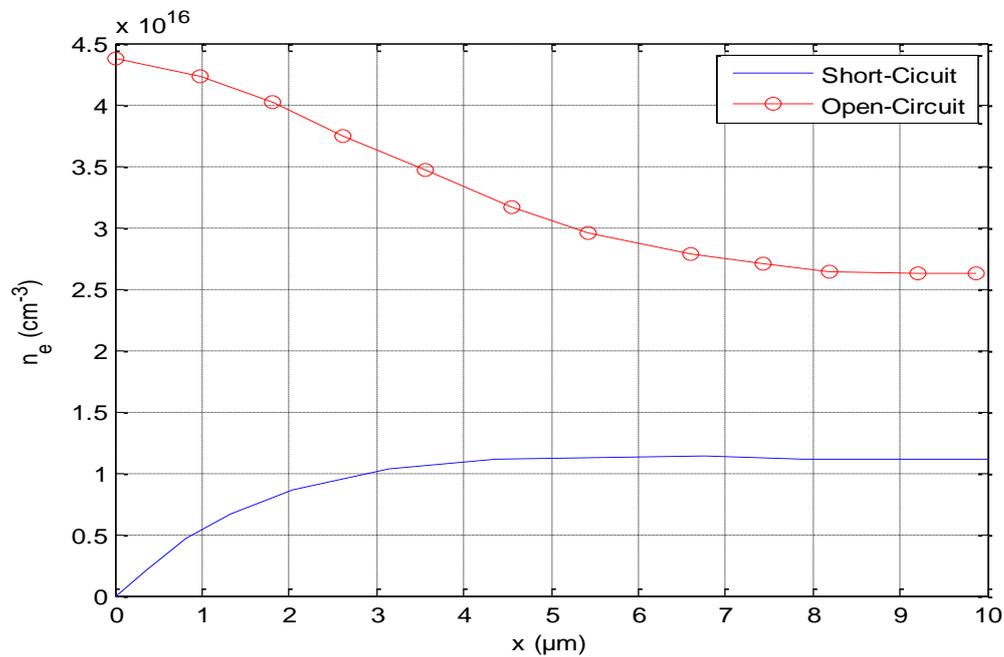


Figure IV.5 : La distribution de la densité des particules des électrons en fonction de la position dans la cellule x (μm).

Dans les conditions de circuit-ouvert, la distribution de la densité des électrons diminue avec l'augmentation de x . Lorsque les électrons sont photo-générés, ils diffusent vers la contre-électrode, en conséquence, ils se recombinent avec les ions d'iodure. En court-circuit, La concentration des électrons augmente en fonction de la position x (μm) dans la cellule.

Chapitre IV : Modèle électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

IV-3-3 La concentration de l'iodure et du tri-iodure dans la cellule :

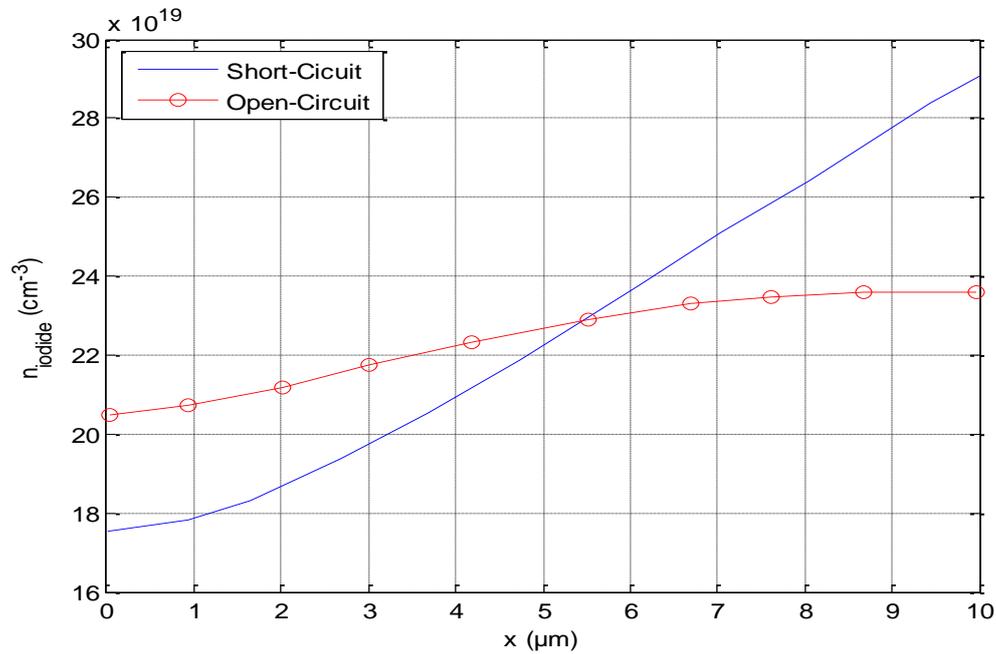


Figure IV.6-a : Concentration de l'iodure en fonction de x (μm).

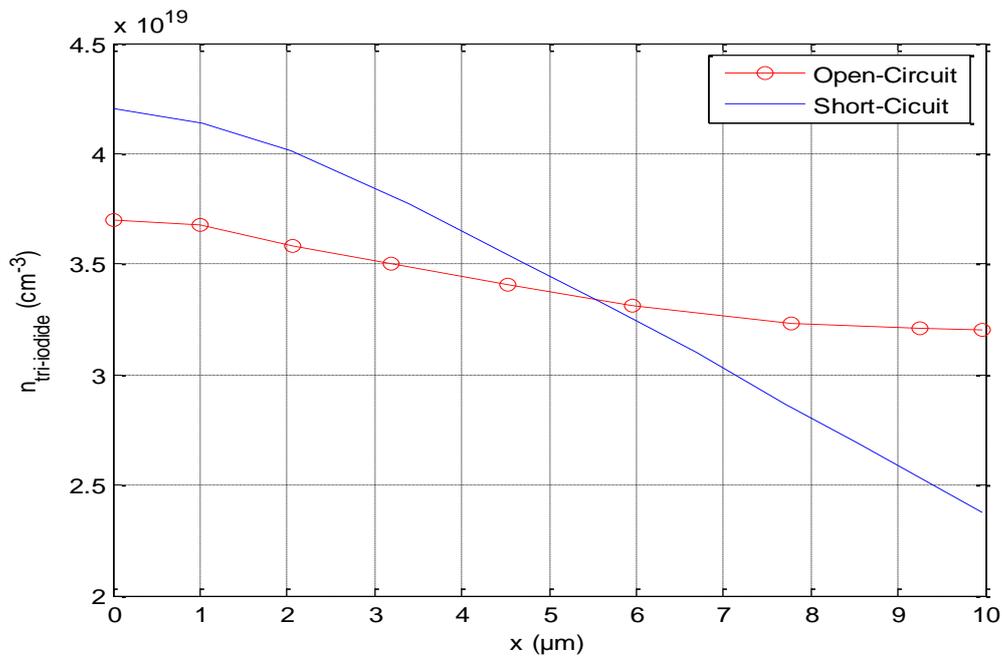


Figure IV.6-b : Concentration du tri-iodure en fonction de x (μm).

Chapitre IV : Modèle électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

Les figures (IV.6-a, IV.6-b) montrent que la concentration des ions I^- augmente avec la position x (μm) dans la cellule. Cependant, les ions I_3^- diminuent avec l'augmentation de la position x (μm). En court-circuit, la concentration de l'iodure est faible à côté de l'électrode avant. En outre, en circuit-ouvert, cette dernière augmente. Les ions d'iodure sont formés par le processus de recombinaison, tandis que les ions tri-iodure diffusent vers la contre-électrode.

IV-3-4 Influence de la constante de recombinaison des électrons :

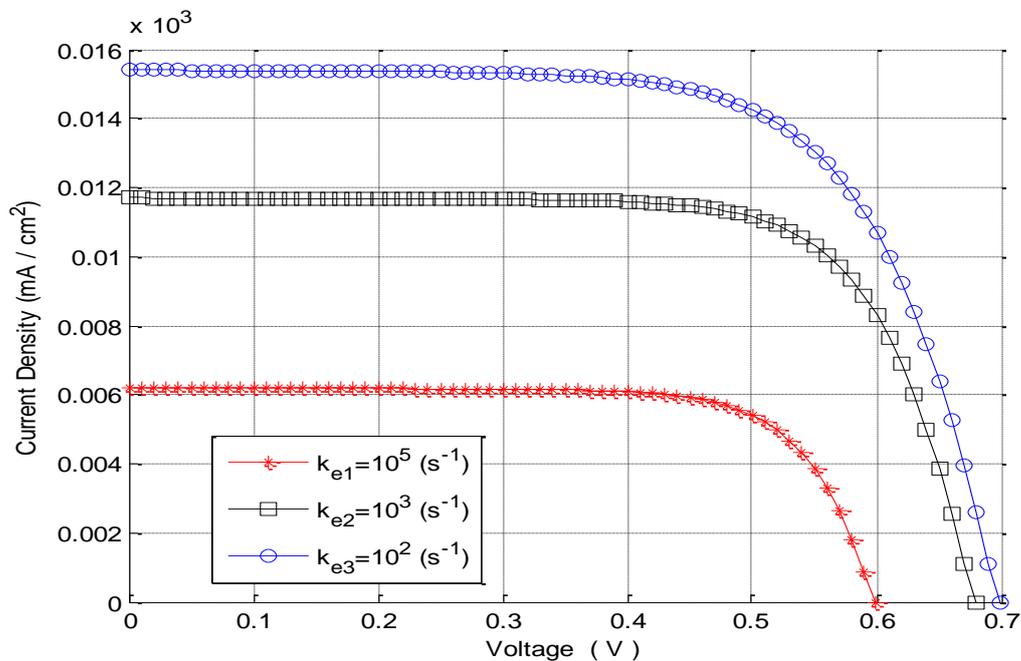


Figure IV.7 : Caractéristique J - V pour différentes valeurs de constante de recombinaison k_e .

La constante de recombinaison des électrons k_e détermine le courant d'obscurité et influe donc sur la tension en circuit-ouvert [81], c'est à dire plus la constante de recombinaison des électrons est élevée, plus la concentration en électrons dans la bande de conduction de TiO_2 est élevée [61]. Une concentration plus élevée d'électrons signifie un haut niveau de Quasi-Fermi ce qui nous donne une tension plus élevée. Ainsi des valeurs moins élevées de k_e signifient moins de recombinaison donc des rendements plus élevés.

Chapitre IV : Modèle électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

IV-3-5 Influence de la mobilité des électrons et la durée transitoire :

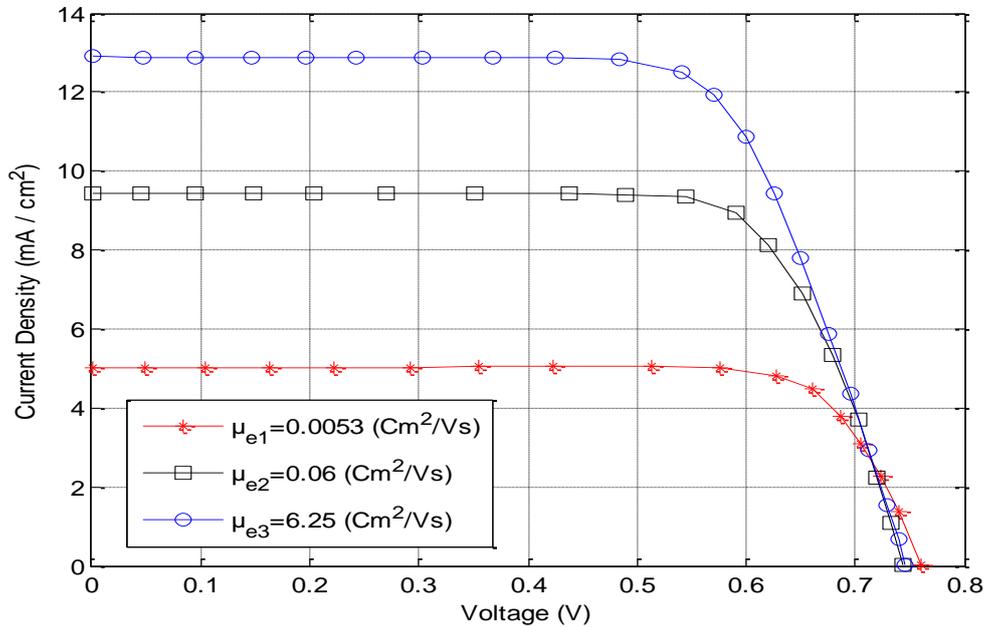


Figure IV.8-a : Caractéristique (J - V) pour différentes valeurs de la mobilité des électrons.

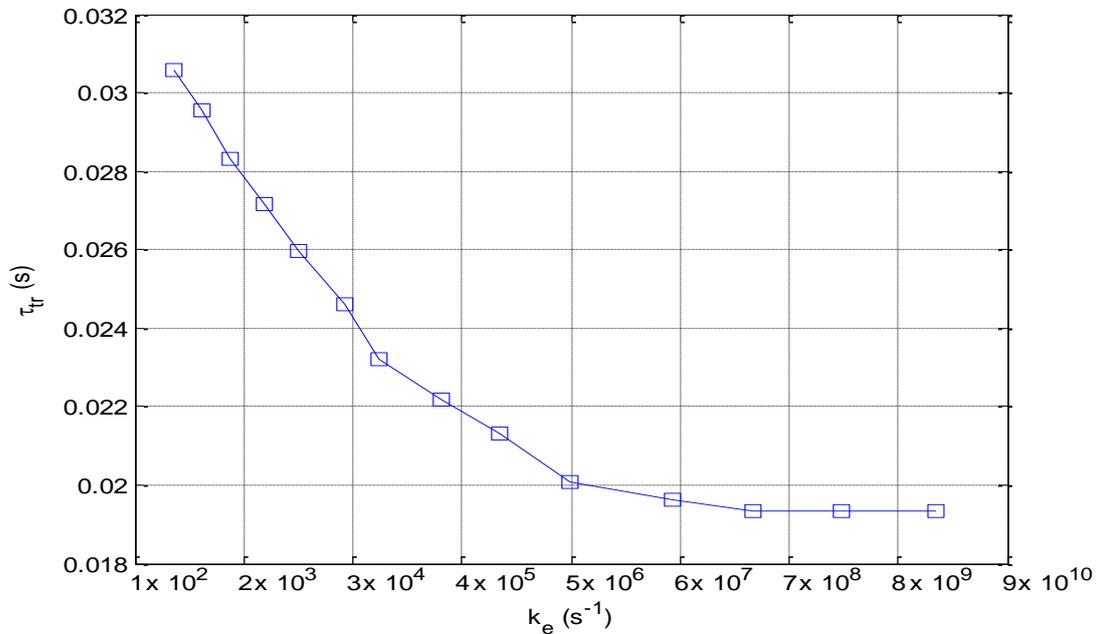


Figure IV.8-b : La durée transitoire τ_{tr} en fonction de la constante de recombinaison k_e .

Chapitre IV : Modèle électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

La figure (IV.8-a), montre l'influence de la mobilité des électrons μ_e sur la caractéristique (J - V). Des valeurs élevées de μ_e signifient des délais transitoires τ_{tr} plus courts, ceci implique une diminution de perte d'électrons dans l'électrode TiO_2 , donc un rendement plus élevé. Pour de faibles valeurs de mobilité des électrons, il en résulte des tensions élevées en circuit-ouvert. En revanche, la figure (IV.8-b) illustre la dépendance de la durée transitoire τ_{tr} en fonction de la constante de recombinaison. Comme le montre la figure, τ_{tr} diminue avec l'augmentation de k_e . Pour la plus grande valeur de k_e , la durée transitoire est pratiquement indépendante de la constante de recombinaison.

IV-3-6 Influence de la porosité du TiO_2 sur la caractéristique (J - V) :

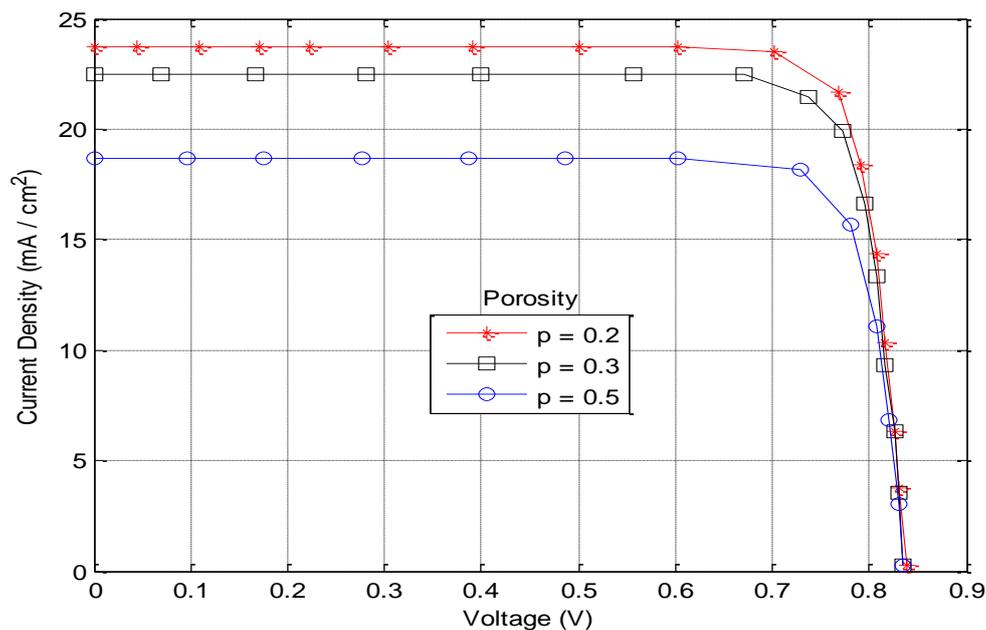


Figure IV.9 : Influence de la porosité du TiO_2 sur la caractéristique (J - V).

La porosité de la couche du semi-conducteur joue un rôle important sur la performance de la cellule solaire et il est important de la contrôler [82]. La figure (IV.9), montre que la densité de courant diminue quand la porosité augmente. En conséquence, l'augmentation de la porosité a un impact négatif sur la performance de la CSSC.

Chapitre IV : Modèle électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

Ceci est le résultat de la diminution du coefficient de diffusion effectif qui provoque une diminution de la longueur de diffusion, ce qui conduit à une faible extraction des électrons. Par conséquent, quand la porosité diminue, la densité de courant augmente. En outre, la porosité est également affectée par la taille et le nombre de particules du TiO_2 .

IV-3-7 Influence du diamètre du TiO_2 sur la caractéristique (J - V) :

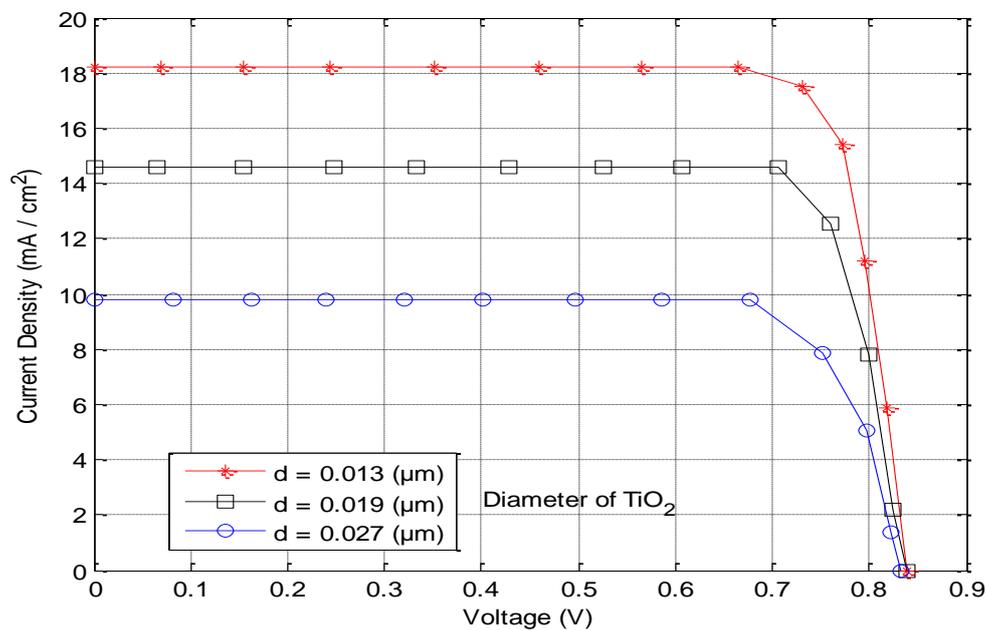


Figure IV.10 : Influence du diamètre du TiO_2 sur la caractéristique (J - V).

La figure (IV.10) montre que J_{cc} diminue lorsque le diamètre des particules du TiO_2 augmente [84]. En effet, plus le diamètre des particules augmente, plus la surface spécifique diminue, ce qui provoque une diminution de la densité des porteurs.

Chapitre IV : Modèle électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

IV-3-8 L'effet de l'épaisseur du TiO_2 sur la caractéristique (J - V) :

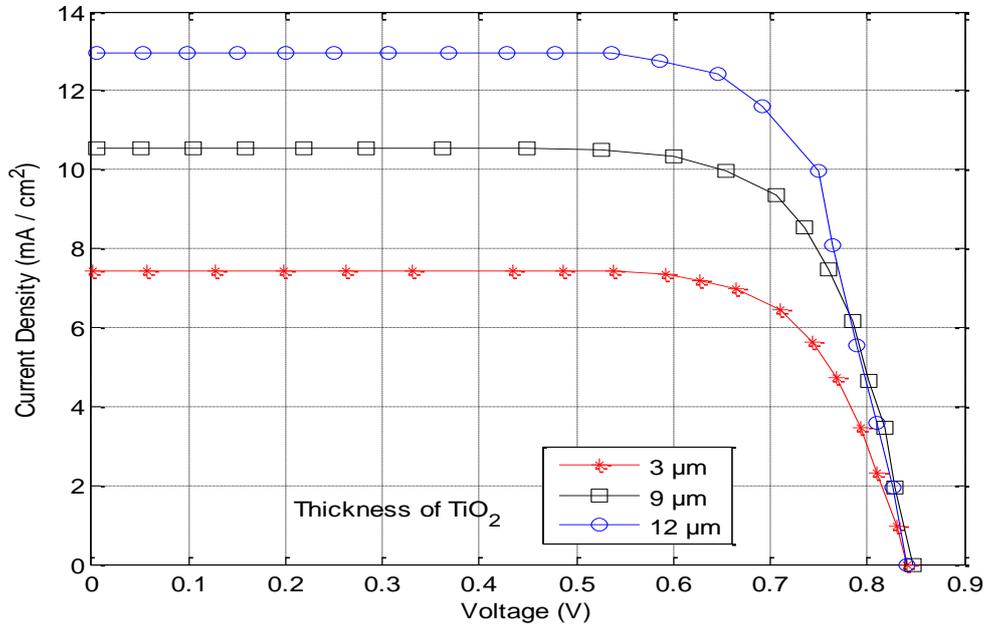


Figure IV.11 : L'effet de l'épaisseur du TiO_2 sur la caractéristique (J - V).

La figure (IV.11) représente la caractéristique de la CSSC avec différentes épaisseurs du TiO_2 . On constate que la tension en circuit-ouvert V_{co} diminue légèrement avec l'augmentation de l'épaisseur du TiO_2 . Ceci est principalement dû à la recombinaison facile des électrons avec les ions tri-iodure et l'électrolyte en raison du transport d'électrons prolongé par l'augmentation de l'épaisseur du TiO_2 . D'autre part, le courant de court-circuit J_{cc} augmente avec l'augmentation de l'épaisseur du TiO_2 . Toutefois, lorsque l'épaisseur du TiO_2 est supérieure à $25 \mu\text{m}$, [85] le J_{cc} diminue.

Chapitre IV : Modèle électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

IV-3-9 La variation de la conductivité des électrons en TiO_2 :

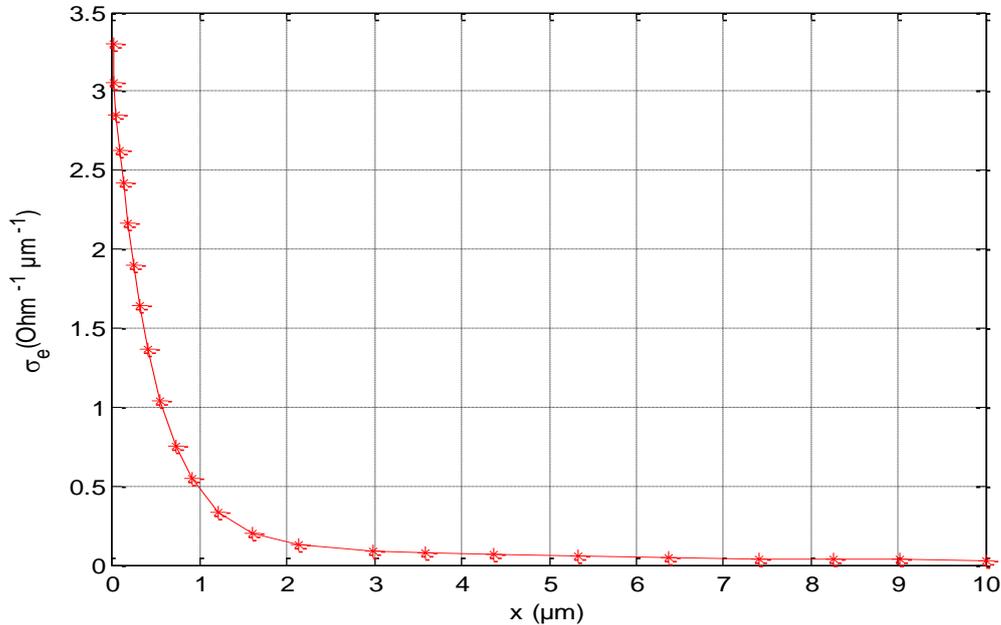


Figure IV.12 : Variation de la conductivité des électrons dans le TiO_2 en fonction de x (μm).

La figure (IV.12) montre l'évolution de la conductivité des électrons dans le TiO_2 . La conductivité du film semi-conducteur varie avec la position x dans la cellule (μm), jusqu'à atteindre une valeur maximale de 3.37 ($\Omega^{-1}\mu\text{m}^{-1}$), ceci est due à l'accumulation d'électrons. Une diminution de la conductivité est observée pour des valeurs de tensions supérieures à la tension en circuit-ouvert.

Chapitre IV : Modèle électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

IV-3-10 La variation du coefficient de diffusion effective et la durée de vie des électrons en fonction de l'épaisseur du TiO₂ :

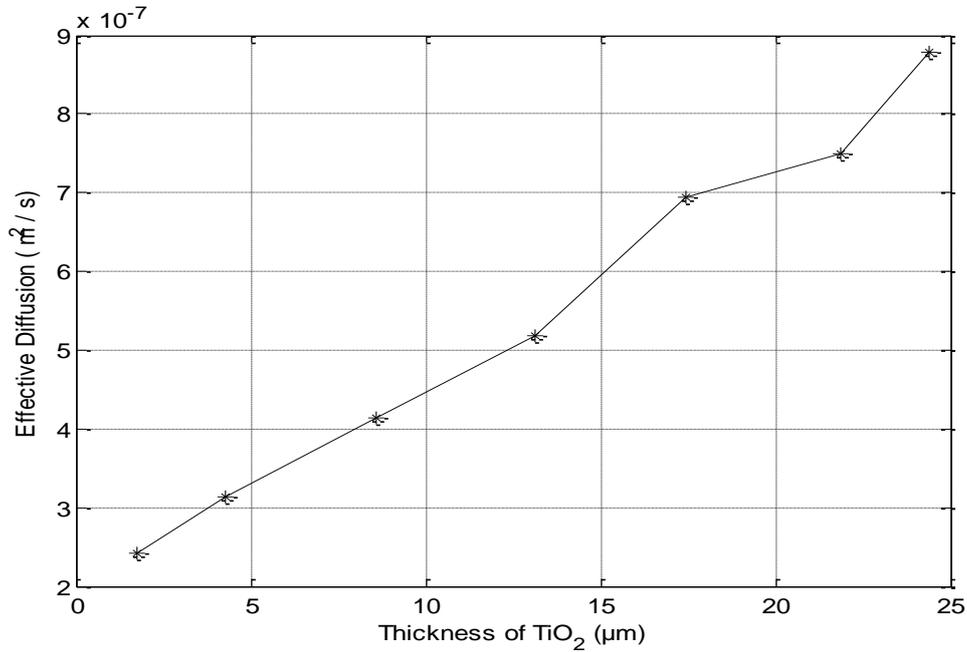


Figure IV.13-a : La variation du coefficient de diffusion effective en fonction de l'épaisseur du TiO₂.

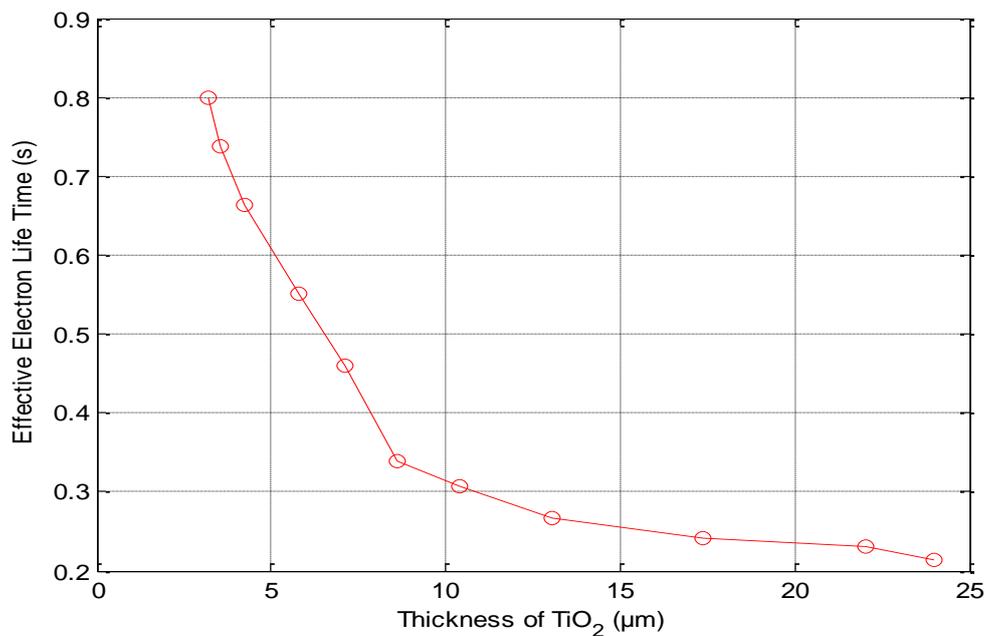


Figure IV.13-b : La variation de la durée de vie des électrons en fonction de l'épaisseur du TiO₂.

Chapitre IV : Modèle électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

La figure (IV.13-a), montre la dépendance du coefficient de diffusion effective en fonction de l'épaisseur du TiO_2 . Il est évident d'après la figure que le coefficient de diffusion effective augmente avec l'augmentation de l'épaisseur du TiO_2 [86]. D'autre part la figure (IV.13-b) représente la variation de la durée de vie des électrons en fonction de l'épaisseur du TiO_2 , on constate que la durée de vie des électrons diminue avec l'augmentation de l'épaisseur du TiO_2 . Pour la plus grande valeur de l'épaisseur t_{TiO_2} , la durée de vie des électrons est presque indépendante de l'épaisseur du film [87].

IV-3-11 La variation du Quasi-niveau de Fermi :

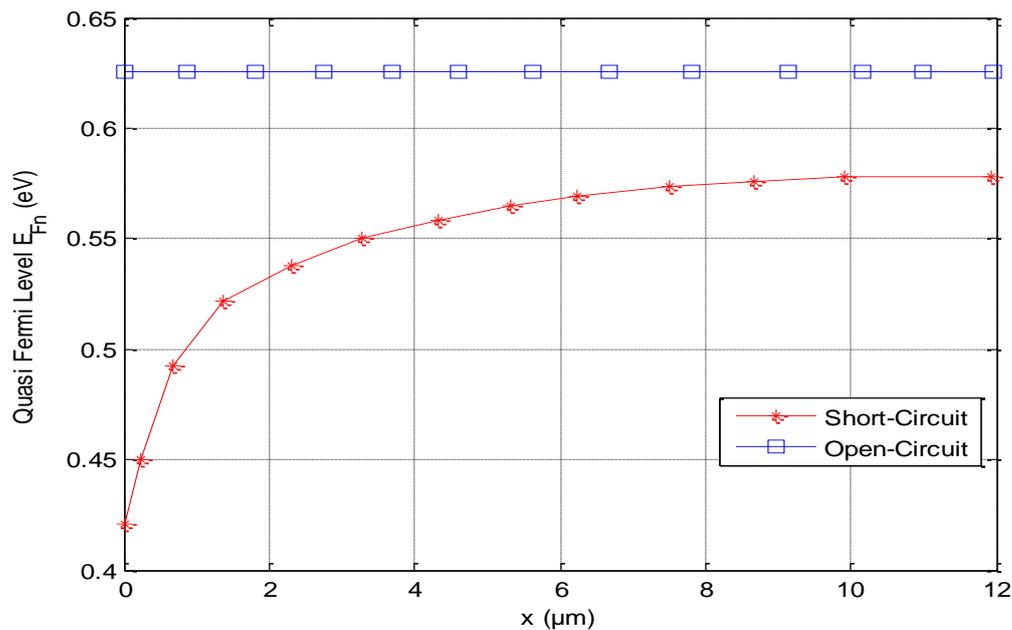


Figure IV.14-a : Quasi-niveau de Fermi en fonction de la position dans la cellule x (μm).

Chapitre IV : Modèle électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

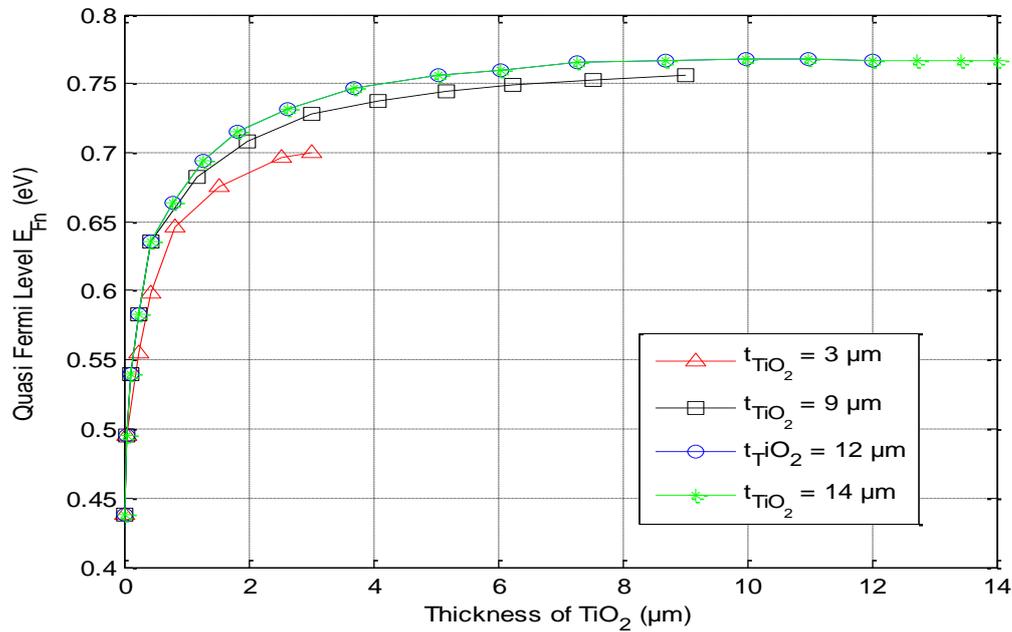


Figure IV.14-b : Quasi-niveau de Fermi en fonction de l'épaisseur du film de TiO₂ (μm).

La figure (IV.14-a), montre la variation du Quasi-niveau de Fermi en fonction de la position dans la cellule x . Il peut être détecté à partir de la figure que E_{Fn} en circuit-ouvert est supérieur à celui du court-circuit [88]. Dans les conditions de circuit-ouvert le Quasi-niveau de Fermi est indépendant de la position, en revanche en court-circuit, E_{Fn} varie avec la position dans la cellule x (μm). Dans le cas du court-circuit, le Quasi-niveau de Fermi est défini par l'équilibre entre l'injection et le transport des électrons au contact de l'anode.

Cependant, en circuit-ouvert le Quasi-niveau de Fermi est généré par l'équilibre entre l'injection des électrons dans le TiO₂ et le passage à I_3^- . Nous complétons cette constatation, en affichant dans la figure (IV.14-b) : Le Quasi-niveau de Fermi en fonction de l'épaisseur du TiO₂. Comme le montre la figure, la répartition du niveau de Fermi varie pour différentes valeurs d'épaisseurs t_{TiO_2} . Pour $t_{TiO_2} > 14 \mu m$, nos résultats démontrent que le Quasi-niveau de Fermi est le même. Pour une épaisseur $t_{TiO_2} \gg 14 \mu m$, il y a des effets sur le transport des électrons [89].

Chapitre IV : Modèle électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

IV-3-12 Les variations de la tension et du courant dans les conditions de court-circuit et circuit-ouvert :

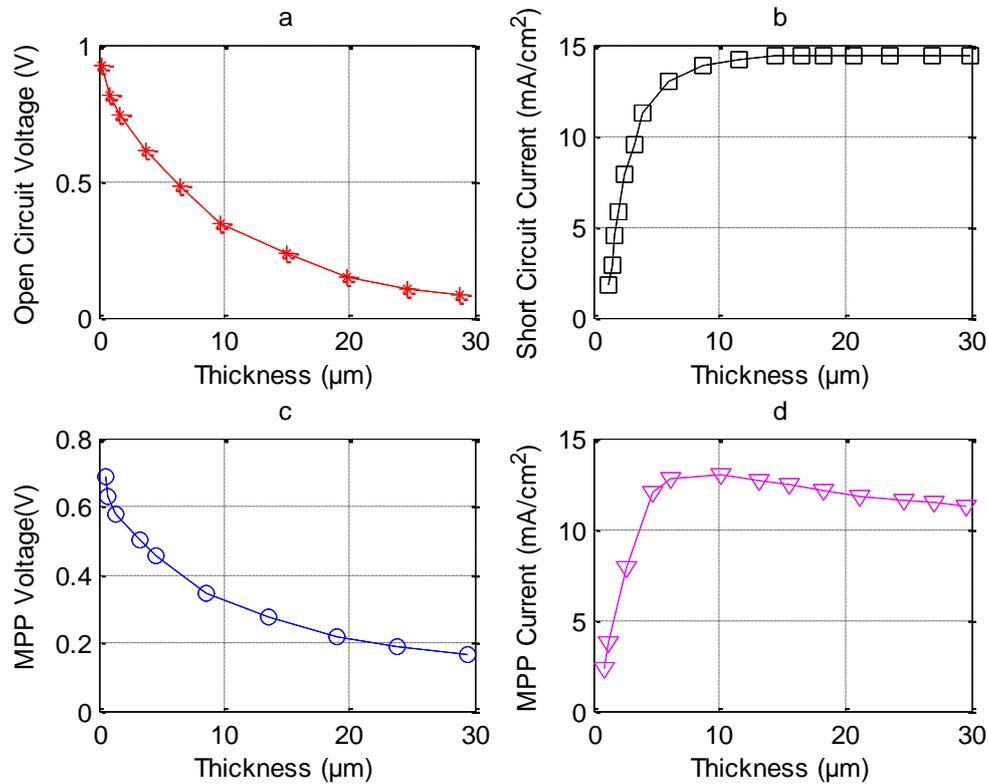


Figure IV.15-(a, b, c, d) : Les Variations de V_{co} , V_{mp} , J_{cc} et J_{mp} en fonction de l'épaisseur du TiO_2 .

La figure (IV.15) illustre les variations de V_{co} , V_{mp} , J_{cc} et J_{mp} avec l'épaisseur du TiO_2 . Les résultats montrent que V_{co} et V_{mp} baissent avec l'augmentation de l'épaisseur. En effet, lorsque la lumière est transmise par l'électrode de TiO_2 , l'intensité diminue progressivement [90]. D'autre part, lorsque l'épaisseur augmente, la densité des électrons devient plus faible, ce qui entraîne une diminution du V_{co} et V_{mp} . En revanche, l'augmentation de l'épaisseur, provoque une augmentation soudaine de J_{cc} et J_{mp} jusqu'à atteindre un pic, par la suite il y a une diminution progressive [91]. La variation de J_{cc} , J_{mp} peut être expliquée par le fait que toute augmentation de l'épaisseur de l'électrode

Chapitre IV : Modèle électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

provoque directement une augmentation de la surface interne du semi-conducteur. Ainsi, une électrode épaisse peut absorber plus de photons et conduit donc à des valeurs supérieures de J_{cc} et J_{mp} .

IV-3-13 Les variations du facteur de forme, rendement et puissance maximale :

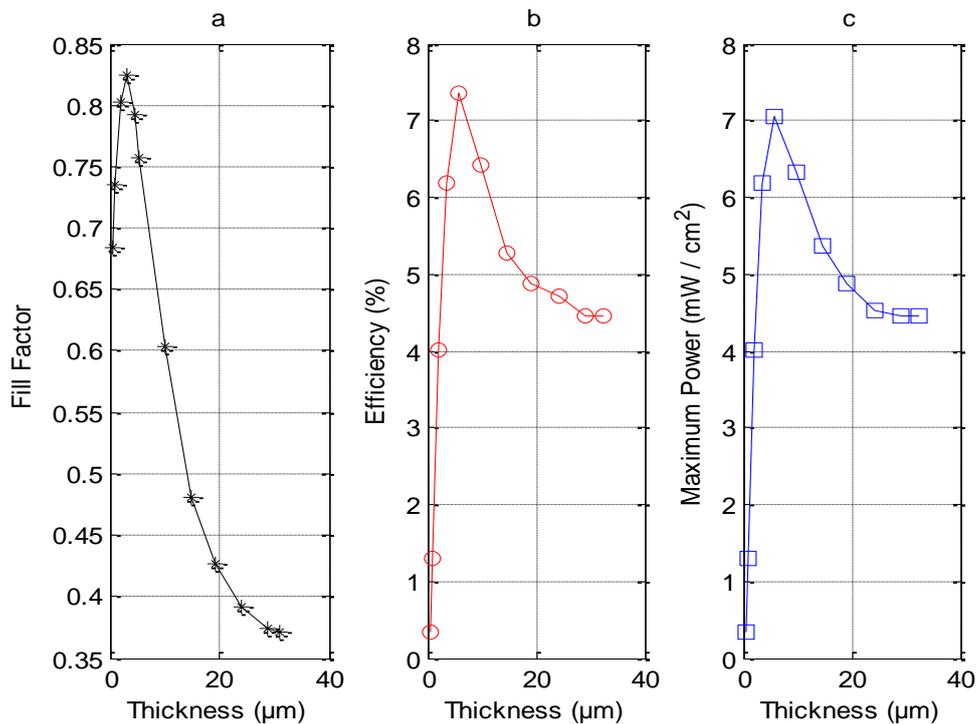


Figure IV.16-(a, b, c) : Les variations du facteur de forme, rendement et puissance maximale en fonction de l'épaisseur du TiO₂.

La Figure (IV.16) représente les variations du facteur de forme, le rendement et la puissance maximale en fonction de l'épaisseur du TiO₂. Le facteur de forme diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de l'électrode [92]. D'autre part le rendement et la puissance maximale suivent la même variation car la conversion de l'énergie d'une cellule solaire est le rapport entre la puissance de sortie maximale et la puissance incidente [93].

Chapitre IV : Modèle électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

IV-4 Conclusion :

Dans le présent travail, nous avons détaillé un modèle électrique qui permet de simuler les cellules solaires sensibilisées par colorant et de contrôler leurs paramètres via le calcul de la caractéristique courant-tension. Le modèle amélioré [94], nous a permis d'étudier l'effet des différents paramètres sur les performances de la cellule. Le modèle établi est très prometteur car il servira à l'avenir pour faire des prédictions sur les paramètres optimisés afin d'obtenir des CSSC hautement efficaces.

Nous concluons ce travail en donnant la caractéristique (I - V) d'une cellule solaire idéale. Dans la figure (IV.17), la caractéristique I - V est obtenue en utilisant les paramètres suivants : $k_e = 10^2 \text{ s}^{-1}$, $\mu_e = 6.25 \text{ (Cm}^2/\text{Vs)}$, $S = 1 \text{ cm}^2$, $\tau_{tr} = 0.0315 \text{ s}$, $\varphi = 890 \text{ W/m}^2$, $p = 0.2$, $d = 0.013 \text{ }\mu\text{m}$, $E_{Fn} = 0.76 \text{ eV}$, $t_{TiO_2} = 12 \text{ }\mu\text{m}$, $D_e = 5.2 \times 10^{-9} \text{ (m}^2/\text{s)}$. Sur toute la gamme de tension, il y a un seul endroit où la cellule fonctionne au plus haut rendement (le point qui est en noir) : Point de Puissance Maximale (MPP).

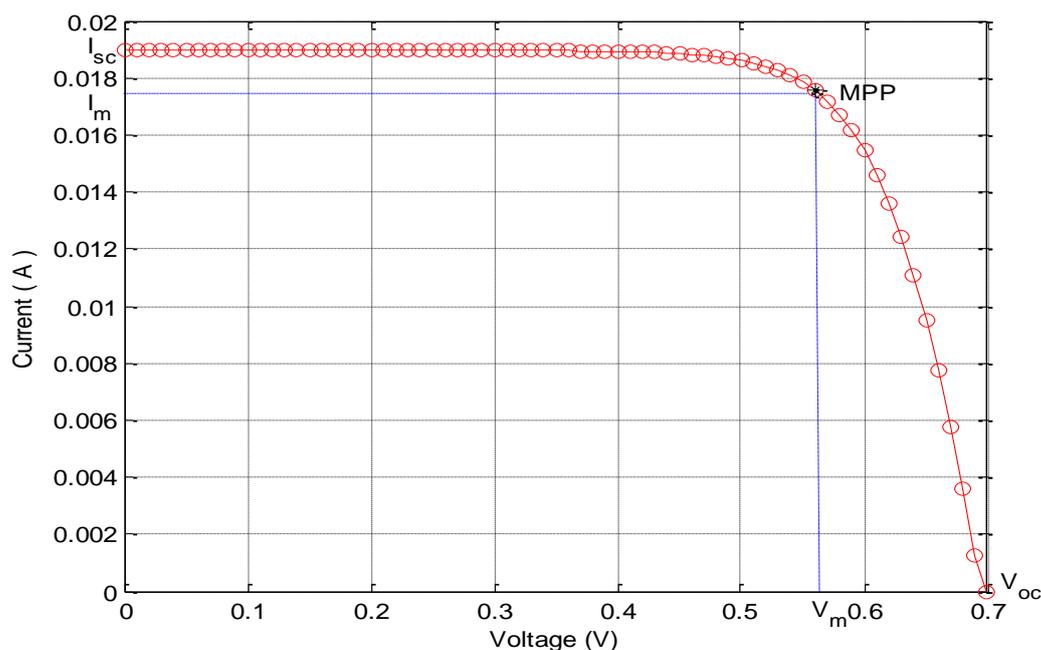


Figure IV.17 : Caractéristique courant-tension pour la cellule idéale.

Chapitre IV : Modèle électrique d'une cellule solaire sensibilisée par colorant

Cette cellule solaire idéale présente les caractéristiques suivantes :

- Courant de court-circuit : $I_{cc} = 19 \text{ mA}$.
- Tension en circuit-ouvert : $V_{co} = 0,7 \text{ V}$.
- Puissance maximale : $P_m = 0,0098 \text{ W}$.

Le rendement de la cellule est donné par la formule suivante :

$$\eta_{DSSC} = \frac{P_{max}}{P_i} = \frac{I_m V_m}{S \varphi} \quad (\text{IV.44})$$

$$\rightarrow \eta_{DSSC} = 11,01 \%$$

Le rendement obtenu à partir de la cellule idéale est en bon accord avec les données expérimentales rapportées dans la littérature [95]. Ce résultat très important confirme que le modèle mis en place a le potentiel pour être un outil important pour l'optimisation de la CSSC.

Enfin, le présent modèle offre la possibilité de corréler les résultats théoriques avec ceux des différentes mesures en vue d'établir les paramètres importants qui régissent le comportement de ce type de cellules solaires.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

L'objectif de cette thèse était d'établir un modèle électrique ayant le potentiel d'être un outil important pour l'optimisation de la cellule solaire sensibilisée par colorant (CSSC).

Dans la première partie nous avons tout d'abord présenté un aperçu général sur la conversion photovoltaïque, en retraçant en premier lieu son principe de fonctionnement ainsi que les différents types de cellules solaires. Aussi nous avons pu constater que la fabrication de ces cellules est onéreuse, ce qui limite leur emploi pour la production d'électricité à grande échelle et qu'il est utile de réfléchir à des procédés moins coûteux comme l'utilisation de nouveaux matériaux. De ce fait on a présenté un nouveau type de cellules solaires nommées les cellules solaires sensibilisées par colorant ou cellules de Grätzel. Une attention particulière a été donnée à chaque compartiment de la CSSC en définissant chaque matériau utilisé, puis le principe général de fonctionnement d'une CSSC a été donné en détaillant les réactions qui se déroulent dans chaque compartiment. Les différents transferts de charge ont été décrits. L'étude théorique montre clairement la complémentarité des étapes clés de la génération de photo-courant au sein de ce type de cellules.

La deuxième partie a été consacrée à l'étude du circuit équivalent d'une cellule solaire sensibilisée par colorant pour un modèle à une exponentielle, et en utilisant les résultats de quelques travaux on a fait une simulation par Matlab pour obtenir les caractéristiques ($I-V$), ensuite on a étudié l'influence de chaque paramètre sur la courbe ($I-V$), les remarques tirées de cette étude et que les performances d'une cellule photovoltaïque sont d'autant plus dégradées que R_s est grande ou que R_{sh} est faible.

La modélisation par schéma équivalent considère la cellule comme une boîte noire, ce qui aboutit à des résultats satisfaisants mais avec une incertitude sur les paramètres d'entrée assez conséquente, donc il y a une nécessité de

Conclusion Générale

construire un modèle qui permet de comprendre en détail le mécanisme interne de la CSSC.

Dans la troisième partie on a présenté de manière générale comment modéliser une cellule solaire sensibilisée par colorant et ceci par la description de toutes les équations qui régissent le comportement physique et chimique des porteurs de charges à l'intérieur de la cellule.

La quatrième partie a été consacrée à l'implantation du modèle électrique de la cellule solaire sensibilisée par colorant en Matlab et l'obtention de différents courbes qui représentent les propriétés internes de la cellule donc une meilleure compréhension du mécanisme de fonctionnement de la CSSC.

Le modèle nous a permis d'étudier l'influence de différents paramètres sur les performances de la cellule, tels que : la constante de recombinaison des électrons, la mobilité des électrons, la durée transitoire, la porosité du TiO_2 , le diamètre du TiO_2 , etc.

La constante de recombinaison des électrons k_e détermine le courant d'obscurité et influe donc sur la tension en circuit-ouvert, Ainsi des valeurs moins élevées, signifient moins de recombinaison donc des rendements plus élevés.

Des valeurs élevées de la mobilité des électrons signifient des délais transitoires plus courts, ceci implique une diminution de perte d'électrons dans l'électrode TiO_2 , donc un rendement plus élevé.

La porosité de la couche du semi-conducteur joue un rôle important sur la performance de la cellule solaire ,d'où la nécessité de la contrôler , en conséquence, l'augmentation de la porosité a un impact négatif sur la performance de la CSSC.

La porosité est également affectée par la taille et le nombre de particules du TiO_2 . En effet, plus le diamètre des particules augmente, plus la surface spécifique diminue, ce qui provoque une diminution de la densité des porteurs.

Conclusion Générale

Le modèle établi est très prometteur car il servira à l'avenir pour faire des prédictions sur les paramètres optimisés afin d'obtenir des CSSC hautement efficaces.

La modélisation d'une cellule solaire est l'outil performant qui nous permettra par simulation, de lier les caractéristiques photovoltaïques de cette cellule avec les propriétés internes du matériau et la technologie de fabrication en vue d'améliorer les performances de la cellule.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

[1] Edmond Becquerel, « Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires », C.R. Acad. Sci., 9 :561-567, 1839.

[2] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa and W. Warta, « Progress in Photovoltaic: Research and Applications », Applied Physics Letters, 16, 61, 2008.

[3] Schmidt-Mende L, Bach U, Humphry-Baker R, Horiuchi T, Miura H, Ito S, Uchida S and Grätzel M ,« Organic Dye for Highly Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells » Adv. Mater. 17, 813,2005.

[4] <http://www.hespul.org/pvtoitsol.html>

[5] http://www.ecosources.info/dossiers/Types_de_cellules_photovoltaiques

[6] A. Bouyefane, « Optimisation de la grille de collecte des cellules solaires conventionnelles à base de Silicium multi-cristallin », Thèse de magister, Physique Energétique et Matériaux, Université de Tlemcen, Algérie, (2009).

[7] Loïc BAILLY, « Cellules photovoltaïques organiques souple à grande surface », Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux, 2010.

[8] W. Hojeij, « Réalisations et caractérisations optoélectroniques de cellules photovoltaïques organiques », Thèse de doctorat, l'Université de Limoges, France, Electroniques des hautes fréquences et optoélectroniques, 44.

[9] [www.sensagent.com/cellule polymère photovoltaique](http://www.sensagent.com/cellule_polymère_photovoltaique)

[10] M. Gratzel, « Conversion of sun light to electric power by nanocrystalline dye-sensitised solar cells », J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2004, vol. 164, n° 1-3, p. 3-14.

[11] B. O Regan, and M. Gratzel, « A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitised solar colloidal TiO₂ films », Nature, 1991, vol. 353, n° 6346, p. 737-740.

[12] Naoki Koide, Ashraful Islam, Yasuo Chiba, Liyuan Han , « Improvement of efficiency of dye-sensitized solar cells based on analysis of equivalent circuit », Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 182, Issue 3, 10 September2006, Pages296-30.

- [13] Wang Y, « Recent research progress on polymer electrolytes for dye-sensitized Solar Cells », *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93 1167-1175, 2009.
- [14] Yum J H, Chen P, Grätzel M and Nazeeruddin M K , « Recent developments in solid-state dye-sensitized solar cells » , *Chem.Sus.Chem* 1 699-707,2008.
- [15] Zakeeruddin S M and Grätzel M, « Solvent-free ionic liquid electrolytes for mesoscopic dye-sensitized solar cells », *Adv. Func. Mater.* 19 2187-2202, 2009.
- [16] Janne Halme, « Dye-sensitized nanostructured and organic photovoltaic cells: technical review and preliminary tests », These University of Technology, Helsinki, 2002.
- [17] A.Benyoucef, « Développement de surfaces à base de dioxyde de titane par PVD pour une application aux cellules solaires », Thèse de Doctorat en cotutelle, Université de de technologie de Belfort Montbéliard, 2008.
- [18] Hore, S.; Vetter, C.; Kern, R.; Smit, H.; Hinsch, A. *Sol. Energy Mater. and Sol.Cells* 2006,90, 1176.
- [19] A. Barnard, P. Zapol, and L. A. Curtiss, « Anatase and rutile surfaces with adsorbates representative of acidic and basic conditions », *Surface Science* 582, 173 (2005).
- [20] Park, N.G; van de Lagemaat, J.; Frank, J. *Phys. Chem. B* 2000, 104, 8989.
- [21] Chen, X. B.; Mao, S. S. *Chem. Rev. solar cells* 2007, 107, 2891.
- [22] Christophe J. Barbé, Francine Arendse, Pascal Comte, Marie Jirousek, Frank Lenzmann, Valery Shklover and Michael Grätzel « Nanocrystalline Titanium Oxide Electrodes for Photovoltaic Applications » , *Journal of the American Ceramic Society* Volume 80, Issue 12, pages 3157–3171, December 1997
- [23] Liu, B.; Aydil, E. S. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 3985.
- [24] Feng, X. J.; Shankar, K.; Varghese, O. K.; Paulose, M.; Latempa, T. J.; Grimes, C. A. *Nano Lett.* 2008, 8, 3781.
- [25] Zhu, Neale, N. R., Miedaner, A. ; Frank, A. J. *Nano Lett.* 2007, 7, 69.
- [26] A. Billard, F. Perry « Pulvérisation cathodique magnétron », *Techniques de l'Ingénieur*, M 1 654 (2005).
- [27] P. Wang, et al., « A stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cell with an amphiphilic ruthenium sensitizer and polymer gel electrolyte », *Nat Mater*, vol. 2 (2003): 402-407.

- [28] W. Kubo, et al., « Quasi-Solid-State Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells: Effective Charge Transport in Mesoporous Space Filled with Gel Electrolytes Containing Iodide and Iodine », *J. Phys. Chem. B.*, vol. 105 (December 2001): 12809-12815.
- [29] Liyuan Han; Fukui, A.; Fuke, N.; Koide, N.; Yamanaka, R.; « High Efficiency of Dye Sensitized Solar Cell and Module », *Photovoltaic Energy Conversion, Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on Volume 1*, May 2006 Page(s):179 – 182 .
- [30] L. Yang, Z. Zhang, S. Fang, et al., « Influence of the preparation conditions of TiO₂ electrodes on the performance of solid-state dye- sensitized solar cells with CuI as hole conductor », *Solar Energy*, 2007, vol. 81, n° 6, p. 717-722
- [31] C. R. Rice, M. D. Ward, M. K. Nazeeruddin, et al., « Catechol as an efficient anchoring group for attachment of ruthenium-polypyridine photosensitizers to solar cells based on nanocrystalline TiO₂ films », *New J. Chem.*, 2000, vol. 24, n° 9, p. 651-652
- [32] E. Stathatos, P. Lianos, S. M. Zakeeruddin, et al., « A quasi-solid state dye-sensitized solar cell based on a sol-gel nanocomposite electrolyte containing ionic liquid », *Chem. Mater.*, 2003, vol. 15, n° 9, p. 1825-1829
- [33] P. Wang, S. M. Nazeeruddin, J.-E. Moser, et al., « A solvent-free SeCN based ionic liquid electrolyte for high-efficiency dye-sensitized nanocrystalline solar cells », *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, vol. 126, n° 23, p. 7164-7165.
- [34] L. Bay, K. West, B.W. Jensen, T. Jacobsen, « Electrochemical Reaction Rates in Dye-Sensitized Solar Cell—the Iodide/tri-iodide Redox System », submitted to *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*.
- [35] A. Zerga, B. Benyoucef and J.P. Charles, « Insufficiencies of the Single Exponential Model and Efficiency of the Double Exponential Model in the Optimization of Solar Cells Efficiency», *Active and Passive Electronic Components*, Vol. 21, pp. 265 - 278, 1998.
- [36] Naoki Koide, Ashraful Islam, Yasuo Chiba, Liyuan Han ; « Improvement of efficiency of dye-sensitized solar cells based on analysis of equivalent circuit », *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume 182, Issue 3, 10 September 2006, Pages 296-30.
- [37] O. Gergaud, B. Multon, H. Ben Ahmed « Analysis and Experimental Validation of Various Photovoltaic System Models », 7th International ELECTRIMACS Congress, Montréal, Août 2002.

[38] C. Zhang, J. Zhang, Y. Hao, Z. Lin, and C. Zhu, « A simple and efficient solar cell parameter extraction method from a single current–voltage curve », *J. Appl. Phys.*, vol. 110, pp. 064504-1–064504-7, 2011.

[39] D. C. Lugo-Munoz, J. Muci, A. Ortiz-Conde, F. J. Garcia-Sanchez, M. de Souza, and M. A. Pavanello, « An explicit multi-exponential model for semiconductor junctions with series and shunt resistances », *Microelectron. Reliabil.*, vol. 51, pp. 2044–2048, 2011.

[40] K. Ishaque, Z. Salam, and H. Taheri, « Simple, fast and accurate two-diode model for photovoltaic modules », *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, vol. 95, pp. 586–594, 2011.

[41] W. De Soto, S.A. Klein and W.A. Beckman, « Improvement and Validation of a Model for Photovoltaic Array Performance », *Solar Energy*, Vol. 80, N°1, pp.78 - 88, 2006.

[42] **M. Belarbi**, A. Benyoucef, B. Benyoucef, « Study of the equivalent circuit of a Dye-Sensitized Solar Cells », *Advanced Energy: An International Journal (AEIJ)*, Vol. 1, No. 2, April 2014.

[43] Naoki Koide, « Liyuan Han Measuring methods of cell performance of dye-sensitized solar cells », *Review of Scientific Instruments*, 75 (2004), pp. 2828–2831.

[44] L. Bay, K. West « An equivalent circuit approach to the modeling of the dynamics of dye sensitized solar cells », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 87 (2005), pp. 613–628.

[45] Tian Hanmin, Zhang Xiaobo, Yuan Shikui, Wang Xiangyan, Tian Zhipeng, Liu Bin, Wang Ying, Yu Tao, Zou Zhigang , « An improved method to estimate the equivalent circuit parameters in DSSCs », *Solar Energy*, Volume 83, Issue 5, May 2009, Pages 715-720.

[46] Masaki Murayama, Tatsuo Mori, « Evaluation of treatment effects for high-performance dye-sensitized solar cells using equivalent circuit analysis », *Thin Solid Films*, Volume 509, Issues 1–2, 19 June 2006, Pages 123-126.

[47] André Casadevall, « Introduction à MATLAB », Université Paris-Dauphine, 2013.

- [48] H. Patangia, S. G. Gourisetti, A. Siddiqui, and S. Sharma, « A simplified PV model for low power MPPT controller design », Proc. IEEE Asia-Pacific Conf. Circuits Syst., pp. 680–683, 2010.
- [49] Emery, K.; Burdick, J.; Caiyem, Y.; Dunlavy, D.; Field, H.; Kroposki, B.; Moriarty, T.; Ottoson, L.; Rummel, S.; Strand, T.; Wanlass, M.W., « Temperature dependence of photovoltaic cells, modules and systems Photovoltaï », Specialists Conference, 1996, Conference Record of the Twenty Fifth IEEE, 13-17 May 1996 Page(s):1275 – 1278
- [50] K. Bouzidi, M. Chegaar, and A. Bouhemadou, « Solar cells parameters evaluation considering the series and shunt resistance », Solar Energy Mat. Sol. Cells, vol. 91, pp. 1647–1651, 2007.
- [51] **Belarbi Moussaab**, « Modélisation des paramètres électriques d’une cellule solaire sensibilisée par colorant », Mémoire de master en Physique, Université Abou Bekr Belkaid -Tlemcen, Juillet 2013.
- [52] [http://www.optiqueingenieur.org/fr/cours/OPI fr M05 C02/co/Contenu 04.html](http://www.optiqueingenieur.org/fr/cours/OPI_fr_M05_C02/co/Contenu_04.html)
- [53] S.f.liotta, A. Majorana, « High field mobility and diffusivity of Electron », University of Catania.
- [54] Istophe DELERUE « Théorie des nanostructures de silicium » Mémoire présenté à l’université des Sciences et Technologies de Lille pour obtenir l’Habilitation à diriger des recherches.
- [55] A. Chovet, P. Masson, « Physique des Semi-Conducteurs », Ecole Polytechnique Universitaire de Marseille, Aout 20005.
- [56] Sodergren, S., A. Hagfeldt, J. Olsson and S. E. Lindquist, « Theoretical Models for the Action Spectrum and the Current Voltage Characteristics of Microporous Semiconductor-Films in Photoelectrochemical Cells », J. Phys. Chem. 98, 5552–5556, (1994)
- [57] G. Smestad, C. Bignozzi, R. Argazzi, Sol. Energy. Mat. And Sol. Cells 32 (1994) 259.
- [58] R. Stangl, J. Ferber, J. Luther, « On the modeling of the dye-sensitized solar cell », Solar Energy Materials and Solar Cells 54 (1998) 255-264.
- [59] M.A. Green, « Solar Cells, Operating Principles, Technology and System Applications », Prentice-Hall, Englewood Chiffs NJ 1982.

[60] R. Stangl, J. Ferber, J. Luther, « On the Electrical Modelling of the Dye Sensitized Solar Cell », proc. of the 14th European Photovoltaic Conf. and Exhibition, Barcelona, Spain July 1997.

[61] J. Ferber, R. Stangl, and J. Luther, « An Electrical model of the dye-sensitized solar cell », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 53, no. 1-2, pp. 29–54, 1998.

[62] Ishanie Rangeeka Perera, Akhil Gupta, Wanchun Xiang, Torben Daeneke, Udo Bach, Richard A. Evans, C. Andre Ohlin and Leone Spiccia, « Introducing manganese complexes as redox mediators for dye-sensitized solar cells », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, (2014), 12021--12028.

[63] L. Andrade, J. Sousa, H. Aguilar Ribeiro, and A. Mendes, « Phenomenological modeling of dye-sensitized solar cells under transient conditions », *Solar Energy*, vol. 85, no. 5, pp. 781–793, 2011.

[64] N. Papageorgiou, M. Grätzel, P.P. Infelta, « On the relevance of mass transport in thin layer nanocrystalline photoelectrochemical solar cells », *Solar Energy Materials and Solar Cells* 44, (1996), 405-438.

[65] S. Wenger, M. Schmid, G. Rothenberger, M. Grätzel, J. O. Schumacher, « Model-based optical and electrical characterization of dye-sensitized solar cells », 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Hamburg, Germany, 21-25 Sept 2009.

[66] M. Topič, A. Čampa, M. Filipič, M. Berginc, U. O. Krašovec, F. Smole., « Optical and electrical modeling and characterization of dye-sensitized solar cells », *Current Applied Physics*, vol. 10, no. 3, pp. S425–S430, 2010.

[67] Yahia Gacemi, Ali Cheknane and Hikmat S Hilal, « Simulation and modelling of charge transport in dye-sensitized solar cells based on carbon nano-tube electrodes », *Phys. Scr.* 87, (2013), 035703 (11pp).

[68] Karthik Nithyanandam and Ranga Pitchumani, « Analysis and design of dye sensitized solar cells », *Proceedings of the 14th International Transfer Conference, IHTC14*, August 8-13, (2010), Washington, DC, USA.

[69] Julio Villanueva, Juan A. Anta, Elena Guillén and Gerko Oskam, « Numerical Simulation of the Current-Voltage Curve in Dye-Sensitized Solar Cells », *J. Phys. Chem. C*, 113, (2009), 19722–19731.

[70] Cameron, P. J; Peter, L. M; Hore, S. J. *Phys. Chem. B* 109, (2005), 930–936.

[71] Jennings J.R., Ghicov A., Peter L.M., Schmuki P, and Walker A.B, « Dye-sensitized solar cells based on oriented TiO₂ nanotube arrays: Transport, trapping, and transfer of electrons », *Journal of the American Chemical Society*, (2008), 130:13364– 13372.

[72] Bisquert J and Vkhrenko V S, « Interpretation of the time constants measured by kinetic techniques in nanostructured semi-conductor electrodes and dye-sensitized solar cells », *J. Phys. Chem. B* 108, (2004), 2313–22.

[73] **M. Belarbi**, A. Benyoucef, B. Benyoucef, « Modélisation des paramètres électriques d'une cellule solaire sensibilisée par colorant », *Troisième Séminaire International sur les Energies Nouvelles et Renouvelables " SIENR 2014 "*, Ghardaïa, (13-14 Octobre 2014).

[74] Raphaèle Herbin, « Cours d'analyse numérique », Université Aix Marseille (Oct 2014).

[75] David Dureisseix. « Méthodes numériques appliquées », DEA. ENS cachan - Université de Montpellier 2, (2008), pp.98.

[76] Professor D. M. Causon, Professor C. G. Mingham, « Introductory finite difference methods », Ventus Publishing ApS, (2010), ISBN 978-87-7681-642-1.

[77] L. Nazareth, « A relationship between BFGS and conjugate gradient algorithms and its implications for new algorithms », *SIAM Journal on Numerical Analysis*,(1979) 16 :794–800.

[78] D. F. Shanno, « Conditioning of quasi-Newton methods for function minimization, *Math. Comp* », 24, (1970), pp. 647-650.

[79] Yu-Hong Dai, « A Perfect Example for the BFGS Method ».

[80] Wang, Q, Moser, J.-E. Grätzel, M, « Electrochemical impedance spectroscopic analysis of DSSC », *The journal of physical chemistry B*109, (2005b), 14945-14953.

[81] Filipi M, Berginc M, Smole F and Topi M, « Analysis of electron recombination in dye-sensitized solar cell », *Curr. Appl. Phys.* (2012), 12 238–46.

[82] Ni, M., Leung, M.K.H., Leung, D.Y.C, Sumathy, K., « An analytical study of the porosity effect on Dye-sensitized Solar Cell Performance », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 90 (9), (2006), pp. 1331–1344.

- [83] J. Bisquert and I. Mora-Seró, « Simulation of steady-state characteristics of dye-sensitized solar cells and the interpretation of the diffusion length », *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 1, no. 1, pp. 450–456, 2010.
- [84] J. Halme, P. Vahermaa, K. Miettunen, and P. Lund, « Device physics of dye solar cells », *Advanced Materials*, vol. 22, no. 35, pp. E210–E234, 2010.
- [85] Min-Kyu Son, Hyunwoong Seo, Kyoung-Jun Lee, Soo-Kyoung Kim, Byung-Man Kim, Songyi Park, Kandasamy Prabakar, Hee-Je Kim, « A simple method for modeling dye-sensitized solar cells », *Thin Solid Films* 554, (2014), 114–117.
- [86] Nakade S., Kubo W., Saito Y., Kanzaki T., Kitamura T., Wada Y., and Yanagida S., « Influence of measurement conditions on electron diffusion in nanoporous TiO₂ films: Effects of bias light and dye adsorption », *Journal of Physical Chemistry B*, (2003), 107(51):14244–14248.
- [87] Juan Bisquert, Francisco Fabregat-Santiago, Ivan Mora-Sero, Germa Garcia Belmonte, and Sixto Giménez, « Electron lifetime in Dye-Sensitized Solar Cells: theory and interpretation of measurements », *J. Phys. Chem. C*, 113, (2009), 17278–17290.
- [88] M. Onodera, K. Ogiya, A. Suzuki et al., « Modeling of dye-sensitized solar cells based on TiO₂ electrode structure model », *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 49, no. 4, Article ID 04DP10, 2010.
- [89] L. Peter, « Transport, trapping and interfacial transfer of electrons in dye-sensitized nanocrystalline solar cells », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 599, no. 2, pp. 233–240, 2007.
- [90] Ahmed. A. El Tayyan, « Dye-sensitized solar cell: parameters calculation and model integration », *Journal of Electron Devices*, Vol. 11, (2011), pp. 616-624.
- [91] L. Han, N. Koide, Y. Chiba and T. Mitate, *Appl. Phys. Lett.* 84 2433, 2004.
- [92] M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 123 1613, 2001.
- [93] N. Meng, M. K. H. Leung, and D. Y. C. Leung, « Theoretical Modelling of the Electrode Thickness on Maximum Power Point of Dye-sensitized solar cell », *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, (2008), 86, 3542.

[94] **Moussaab Belarbi** , Boumediéne Benyoucef, Abdellah Benyoucef, Tayeb Benouaz, Souraya Goumri-Said « Enhanced electrical model for dye-sensitized solar cell characterization », *Solar Energy* ,Volume 122, Pages 700–711, December 2015. ISSN 0038-092X, <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2015.08.037>.

[95] O'Regan, B., Grätzel, M., « A Low-Cost high efficiency solar cell based on dye- sensitized colloïdal TiO₂ films », *Nature*, 353(6346), (1991), pp. 737–740.

[96] Broyden, C. G., « The Convergence of a Class of Double-rank Minimization Algorithms », *Journal of the Institute of Mathematics and Its Applications* 1970, 6, 76-90.

[97] Fletcher, R., « A New Approach to Variable Metric Algorithms », *Computer Journal*, 13, 317-322, 1970.

[98] Goldfarb, D., « A Family of Variable Metric Updates Derived by Variational Means », *Mathematics of Computation* 1970, 24, 23-26.

[99] Shanno, D. F., « Conditioning of Quasi-Newton Methods for Function Minimization », *Mathematics of Computation* 1970, 24, 647-656.

[100] <http://curtis.ml.cmu.edu/w/courses/index.php/L-BFGS>

Annexes

Annexes

A- Scripts du programme de simulation en Matlab :

Groupe 1:

```
%Groupe 1
%*****
clear all,
%*****
Icc=0.0024;Vco=0.699;Rs=38.1;Rp=3683;
K=1.38e-23;T=298;q=1.6e-19;n=2.5;
W=q/(n*K*T);
Io=(Icc*(1+Rs/Rp)-Vco/Rp)/(exp(W*Vco));
Iph=Vco/Rp+Io*exp(W*Vco);
U=0; k=0; I=Icc;
while I>=0;
Id=Io*(exp(W*(U+Rs*I))-1); IRp=(U+Rs*I)/(Rp); I=Icc-Id-IRp;
if I>=0; k=k+1; II(k)=I; IIRp(k)=IRp; UU(k)=U;
IIph(k)=Icc; IIId(k)=Id; end;
U=U+0.01; end;
UU=[UU Vco]; II=[II 0];
plot(UU,II,'r'); hold on;grid on
xlabel(' Tension ( V ) ');
ylabel(' Courant ( A ) ');
PP=UU.*II;
[Pmax,j]=max(PP)
Imth=II(j)
Vmth=UU(j)
plot(UU(j),II(j),'*'); hold on;
text(0.478,0.00209,'P_{m}')
```

Groupe 2 / Groupe 1 :

```
%Groupe 1
%*****
clear all,
%*****
Icc=0.0024;Vco=0.699;Rs=38.1;Rp=3683;
K=1.38e-23;T=298;q=1.6e-19;n=2.5;
W=q/(n*K*T);
Io=(Icc*(1+Rs/Rp)-Vco/Rp)/(exp(W*Vco));
Iph=Vco/Rp+Io*exp(W*Vco);
U=0; k=0; I=Icc;
while I>=0;
Id=Io*(exp(W*(U+Rs*I))-1); IRp=(U+Rs*I)/(Rp); I=Icc-Id-IRp;
if I>=0; k=k+1; II(k)=I; IIRp(k)=IRp; UU(k)=U;
IIph(k)=Icc; IIId(k)=Id; end;
U=U+0.01; end;
UU=[UU Vco]; II=[II 0];
plot(UU,II,'r'); hold on;grid on
xlabel(' Tension ( V ) ');
ylabel(' Courant ( A ) ');
```

```

%Groupe 2 /1
%*****
Icc=0.00236819;Vco=0.69173;Rs =53.1;Rp=9959;
K=1.38e-23;T=298;q=1.6e-19;n=2.402;
W=q/(n*K*T);
Io=(Icc*(1+Rs/Rp)-Vco/Rp)/(exp(W*Vco));
Iph=Vco/Rp+Io*exp(W*Vco);
U=0; k=0; I=Icc;
while I>=0;
Id=Io*(exp(W*(U+Rs*I))-1); IRp=(U+Rs*I)/(Rp); I=Icc-Id-IRp;
if I>=0; k=k+1; II(k)=I; IIRp(k)=IRp; UU(k)=U;
IIph(k)=Icc; IId(k)=Id; end;
U=U+0.01; end;
UU=[UU Vco]; II=[II 0];
plot(UU,II,'b'); hold on;grid on
xlabel(' Tension ( V ) ');
ylabel(' Courant ( A ) ');
legend('Groupe 1','Groupe 2','Location','Best')

```

Groupe 3 / Groupe 1 :

```

%Groupe 1
%*****
clear all,
%*****
Icc=0.0024;Vco=0.699;Rs=38.1;Rp=3683;
K=1.38e-23;T=298;q=1.6e-19;n=2.5;
W=q/(n*K*T);
Io=(Icc*(1+Rs/Rp)-Vco/Rp)/(exp(W*Vco));
Iph=Vco/Rp+Io*exp(W*Vco);
U=0; k=0; I=Icc;
while I>=0;
Id=Io*(exp(W*(U+Rs*I))-1); IRp=(U+Rs*I)/(Rp); I=Icc-Id-IRp;
if I>=0; k=k+1; II(k)=I; IIRp(k)=IRp; UU(k)=U;
IIph(k)=Icc; IId(k)=Id; end;
U=U+0.01; end;
UU=[UU Vco]; II=[II 0];
plot(UU,II,'r'); hold on;grid on
xlabel(' Tension ( V ) ');

```

```

%Groupe 3 /1
%*****
hold on;
Icc=0.00236867;Vco=0.6907;Rs =54.1;Rp=9442;
K=1.38e-23;T=298;q=1.6e-19;n=2.348;
W=q/(n*K*T);
Io=(Icc*(1+Rs/Rp)-Vco/Rp)/(exp(W*Vco));
Iph=Vco/Rp+Io*exp(W*Vco);
U=0; k=0; I=Icc;
while I>=0;
Id=Io*(exp(W*(U+Rs*I))-1); IRp=(U+Rs*I)/(Rp); I=Icc-Id-IRp;
if I>=0; k=k+1; II(k)=I; IIRp(k)=IRp; UU(k)=U;
IIph(k)=Icc; IId(k)=Id; end;
U=U+0.01; end;
UU=[UU Vco]; II=[II 0];
plot(UU,II,'k'); hold on;grid on
xlabel(' Tension ( V ) ');
ylabel(' Courant ( A ) ');
legend('Groupe 1','Groupe 3','Location','Best')

```

B- Méthode BFGS [96-99]:

En mathématiques, la méthode BFGS (**Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno**) est une méthode permettant de résoudre un problème non linéaire sans contraintes. La méthode BFGS est une solution souvent utilisée pour un système non-linéaire complexe. L'idée principale est d'éviter de construire explicitement la matrice Hessienne (B_k) et de construire à la place une approximation de l'inverse de la dérivée seconde de la fonction à minimiser, en analysant les différents gradients successifs.

Cette approximation des dérivées de la fonction permet l'application de la méthode de Quasi-Newton (une variante de la méthode de Newton) de manière à trouver le minimum dans l'espace des paramètres. La matrice Hessienne n'a pas besoin d'être recalculée à chaque itération de l'algorithme. Cependant, la méthode suppose que la fonction peut être approchée localement par un développement limité quadratique autour de l'optimum.



Figure B.1 : Photo des concepteurs de la méthode BFGS [100].

La recherche de la direction de descente P_k à l'étape k est donnée par la solution de l'équation suivante, équivalente à l'équation de Newton :

$$B_k P_k = -\nabla f(x_k) \quad (\mathbf{B.1})$$

Une recherche linéaire dans la direction P_k est alors utilisée pour trouver le prochain point x_{k+1} . La Hessienne approchée B_{k+1} est obtenue en ajoutant deux matrices, tel que : $B_{k+1} = B_k + U_k + V_k$ **(B.2)**

U_k et V_k sont des matrices symétriques de rang 1 mais ont des bases différentes. De manière équivalente, U_k et V_k produisent une matrice de rang 2 qui est robuste vis-à-vis les problèmes d'échelle qui pénalisent souvent les méthodes de gradient. Les conditions imposées sont :

$$B_{k+1}(x_{k+1} - x_k) = \nabla f(x_{k+1}) - \nabla f(x_k) \quad \text{(B.3)}$$

C- Scripts de la méthode BFGS sous Matlab :

```
% Méthode Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno
function [X,F,Iters] = bfgs(N, X, gradToler, fxToler, DxToler,
MaxIter, myFx)
F=u(f1,poisson,f2,f3,f4,f5,f6,f7,f8)
B = eye(N,N);
bGoOn = true;
Iters = 0;
grad1 = FirstDerivatives(X, N, myFx);
grad1 = grad1';
while bGoOn
Iters = Iters + 1;
    if Iters > MaxIter
        break;
    end
S = -1 * B * grad1;
S = S' / norm(S); % normalisation du vecteur
lambda = 1;
    lambda = linsearch(X, N, lambda, S, myFx);
    d = lambda * S;
    X = X + d;
    grad2 = FirstDerivatives(X, N, myFx);
grad2 = grad2';
    g = grad2 - grad1;
    grad1 = grad2;
    for i = 1:N
        if abs(d(i)) > DxToler(i)
            break
        end
    end
if norm(grad1) < gradToler
    break
end
d = d';
x1 = d * d';
x2 = d' * g;
x3 = d * g';
x4 = g * d';
x5 = g' * B * g;
x6 = d * g' * B;
```

```

    x7 = B * g * d';
    B = B + (1 + x5 / x2) * x1 / x2 - x6 / x2 - x7 / x2;
end
F = feval(myFx, X, N);
function y = myFxEx(N, X, DeltaX, lambda, myFx)
X = X + lambda * DeltaX;
y = feval(myFx, X, N);
function FirstDerivX = FirstDerivatives(X, N, myFx)
for iVar=1:N
    xt = X(iVar);
    h = 0.01 * (1 + abs(xt));
    X(iVar) = xt + h;
    fp = feval(myFx, X, N);
    X(iVar) = xt - h;
    fm = feval(myFx, X, N);
    X(iVar) = xt;
    FirstDerivX(iVar) = (fp - fm) / 2 / h;
end
function lambda = linsearch(X, N, lambda, D, myFx)
MaxIt = 100;
Toler = 0.000001;
iter = 0;
    bGoOn = true;
    while bGoOn
        iter = iter + 1;
        if iter > MaxIt
            lambda = 0;
            break
        end
    h = 0.01 * (1 + abs(lambda));
    f0 = myFxEx(N, X, D, lambda, myFx);
    fp = myFxEx(N, X, D, lambda+h, myFx);
    fm = myFxEx(N, X, D, lambda-h, myFx);
    deriv1 = (fp - fm) / 2 / h;
    deriv2 = (fp - 2 * f0 + fm) / h ^ 2;
    if deriv2 == 0
        break
    end
    diff = deriv1 / deriv2;
    lambda = lambda - diff;
    if abs(diff) < Toler
        bGoOn = false;
    end
end
end

```

Publications



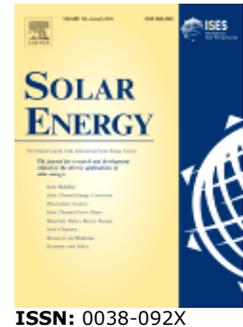
SOLAR ENERGY

The Official Journal of the [International Solar Energy Society®](#)

AUTHOR INFORMATION PACK

TABLE OF CONTENTS

●	Description	p.1
●	Audience	p.1
●	Impact Factor	p.1
●	Abstracting and Indexing	p.2
●	Editorial Board	p.2
●	Guide for Authors	p.5



DESCRIPTION

Solar Energy, the official journal of the [International Solar Energy Society®](#), is devoted exclusively to the science and technology of **solar energy applications**.

The Society was founded in 1954 and is now incorporated as a non-profit educational and scientific institution. With participation encompassing 100 countries, ISES® serves as a centre for information on research and development in **solar energy utilisation**. Through its publications and its sponsorship of technical conferences, the Society provides a world forum for the active consideration of **solar energy**.

Solar Energy welcomes manuscripts presenting information not previously published in journals on any aspect of solar energy **research, development, application, measurement or policy**. The term "solar energy" in this context includes the indirect uses such as wind energy and biomass. Because of the international character of *Solar Energy*, articles that deal solely with the solar radiation or wind data base of a specific country are not normally considered suitable for *Solar Energy*. Submitted manuscripts may take the form of reports of original studies or reviews of significant prior work in a given area. All manuscripts are subject to reviews to assure accuracy, clarity, and long-term value.

Manuscripts of general interest not being suitable for *Solar Energy* should be submitted to [Refocus](#), which publishes magazine-style feature articles concerning all aspects of renewable energy. Please e-mail David Hopwood, Editor for further details (d.hopwood@elsevier.co.uk) and visit <http://www.re-focus.net>.

AUDIENCE

Engineers, scientists, architects and economists active in the fields of systems, components, materials and services for the diverse applications of solar energy.

IMPACT FACTOR

2014: 3.469 © Thomson Reuters Journal Citation Reports 2015



Enhanced electrical model for dye-sensitized solar cell characterization

Moussaab Belarbi^a, Boumédiene Benyoucef^a, Abdellah Benyoucef^a, Tayeb Benouaz^a,
Souraya Goumri-Said^{b,*}

^a Research Unit Materials and Renewable Energy, Department of Physics, University of Tlemcen, BP: 119, Tlemcen 13000, Algeria

^b College of Science, Alfaisal University, P.O. Box 50927, Riyadh, 11533, Saudi Arabia

Received 10 March 2015; received in revised form 16 July 2015; accepted 31 August 2015

Available online 10 November 2015

Communicated by: Associate Editor H. Upadhyaya

Abstract

The dye-sensitized solar cells (DSSC) have aroused in recent decades a growing interest from researchers in photovoltaic area, and those for their low cost and their performance very respectable (~11.2%). The physical and chemical phenomena that take place inside DSSC cells are complex compared to the conventional one. They are related to disordered and tangled nature of materials that made the recipe of these DSSC, such as TiO₂, electrolyte, and dye. In the present paper, we deliver a detailed theoretical model based on electrical considerations to study the impact of physical parameter of DSSC cell on the J - V characteristic, performance and photovoltaic efficiency. The DSSC cell is modeled as a “pseudo-homogeneous effective medium” consisting of a TiO₂ semi-conductor, dye absorber of light and electrolyte in order to study the transport and electrochemical phenomena. The model is resolved numerically using the Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS) approach and allow access to several physical parameters and their impact on the performance of the cell. The main target is to control these parameters to get an optimized DSSC cell for a performing photovoltaic device. © 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Dye-sensitized solar cell (DSSC); TiO₂; Electrical model; Parameters impact; J - V characteristics

1. Introduction

Dye-sensitized solar cells (DSSC) are thin film solar cells based on semiconductor grown between a photo-sensitized anode, photo-electrochemical material and an electrolyte (Nazeeruddin et al., 1993, 2001). They are called also Grätzel cell due to the name of their co-inventor (with O'Regan) O'Regan and Grätzel (1991). They became attractive due to their low cost and simple to make compared to other solar cell devices although their conversion efficiency is less than

the best thin-film cells (Han et al., 2004). Most recently, due to their competitive price/performance ratio, DSSC have gained an important place among solar technologies. Their efficiency is more than 11.2% (Nazeeruddin et al., 1993, 2001; O'Regan and Grätzel, 1991; Han et al., 2004) with costs of production significantly lower compared to the conventional solar cells. However, not only technological problems (long-term stability) must be solved, but also physics of devices of this type of cells is not yet augur well in detail.

It is important to optimize the performance of DSSC and joint (theoretical and experimental) efforts were made and continue to progress nowadays. In theoretical side, quantitative modeling of the photovoltaic response of the DSSC is an important topic for improving the operation

* Corresponding author.

E-mail addresses: souraya.goumri-said@chemistry.gatech.edu, sosaid@alfaisal.edu (S. Goumri-Said).

mechanisms and predicting new device performance (Peter, 2007; Topič et al., 2010; Bisquert and Mora-Seró, 2010). One of the most robust models that were developed recently, an analytical electrical model has emerged to explore different mechanisms responsible on DSSC's mode of operation. In fact, this classical model is based on diagram conduction phenomena by the introduction of macroscopic parameters. It studies the variations of these parameters in order to obtain an overview of optimized parameters for the development of manufacturing techniques. However, modeling a cell by an electrical circuit remains a challenging task as we need to connect the parameters of the model to the microscopic phenomena. It is therefore necessary to establish a robust model that allows us to know the internal properties of the cell (Halme et al., 2010; Onodera et al., 2010; Andrade et al., 2011; Wenger et al., 2011; Gentilini et al., 2012). The main goal of this model was also to see the impact of physical parameters on the operation mode of DSSC cells (Gentilini et al., 2012; Nithyanandam and Pitchumani, 2012; Joshi et al., 2013; Mitroi and Fara, 2013). These physical parameters are the thickness and morphology of TiO_2 layer, the mobility of electron and recombination rate (electron lifetime), spectrum of absorption of the dye, materials quality making the transparent conductive oxide (TCO) layers and their thickness effect. The main target of the numerical simulations is to extract information about the open circuit voltage V_{oc} , the short-circuit current density J_{sc} , the fill factor (FF), and then deduce the power conversion efficiency η were deduced and analyzed to judge on the quality of DSSC cell. All these issues are showing the need to look for an appropriate modeling for more control, development and optimization of DSSC cells performance.

In the present work, an electrical model of the dye-sensitized solar cell (DSSC) is introduced. The present model is well known as it follows the description of transport and the electrochemical phenomena that was presented previously by Ferber et al. (1998). This model takes into account the properties of electrons in the semi-conductor and electrolyte (Ferber et al., 1998). Furthermore, the performance parameters of the cell are related directly to the material parameters. Our main contribution was to introduce the Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS) method in order to improve the model and investigate the influence of other parameters on the performance of the cell, such as: transient time, porosity of TiO_2 , diameter and thickness of TiO_2 , effective diffusion, and electron lifetime. The present model aims to be robust and complete to perform prediction of new DSS cells and their performance in the future.

2. Mathematical model of DSSC

The structure of a DSSC contains two conducting electrodes and an electrolyte, a redox couple I^-/I_3^- as shown in

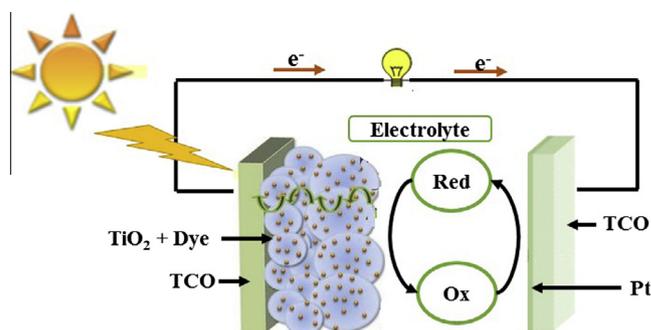


Fig. 1. Schematic diagram of the DSSC structure showing two conducting electrodes, an electrolyte and a redox couple I^-/I_3^- . The interconnected TiO_2 particles (blue gray) are covered with light-absorbing dye molecules (small brown dots). The free volume between two electrodes is filled with the electrolyte. TCO/ TiO_2 interface or the electrolyte/platinum interfaces are colored in green (light and dark) color. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Fig. 1. The electrodes are constructed on glass substrates and coated with a transparent conducting oxide (TCO) layer (Perera et al., 2014). The working electrode consists of titanium dioxide (TiO_2) that is sensitized with a dye. The counter electrode is made with a catalyst material such as Pt, in order to promote the reduction of the oxidized form of the redox couple in the electrolyte. Indeed, the two conducting glass substrates were connected via the external circuit.

We assume a simplified structure for the porous semi-conductor which is similar to that adopted by Ferber et al. (1998). The cell was modeled as an effective pseudo-homogeneous medium of thickness t_{TiO_2} . The pseudo-homogeneous medium consists of a nano-porous semi-conductor TiO_2 , a dye and redox electrolyte, which are intermingled. Electro-active particles (electrons e^- injected into the nano-porous TiO_2 layer after absorption of light by the dye, the reduction and oxidation of the redox electrolyte, and the positively charged cation cat^+) are involved in the process of moving according to different effective transport coefficients (Ferber et al., 1998). The continuity and transport equations are applied to all mobile charge carriers.

2.1. Chemical and electrochemical reactions

The dye (S) is grafted on the surface of a semi-conductor oxide in the form of a monolayer molecular (Fig. 2) (Andrade et al., 2011). It absorbs the solar rays that promote in a state electronically excited S^* , where it is able to inject an electron in the TiO_2 conduction band. Thus, the injected electrons pass through the layer then they are collected by a current collector, which allows directing them to an external circuit where their passage produces electrical energy. The return of the electron in the conduction band on the oxidized dye S^+ is much slower than the reduction of S^+ by the mediator in solution. The oxidized

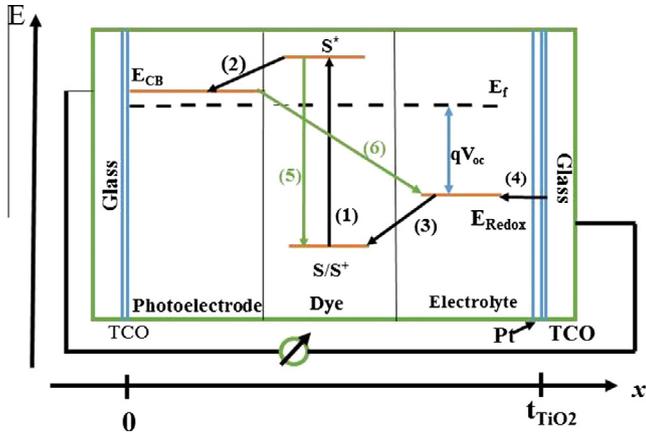
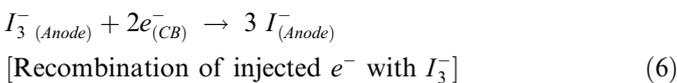
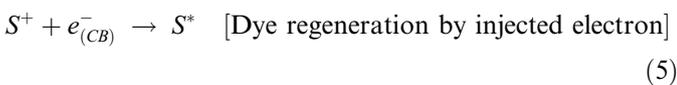
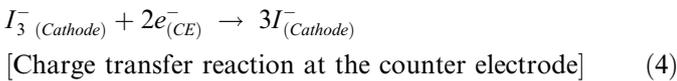
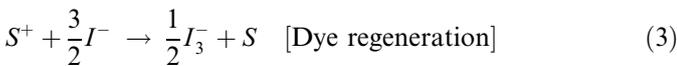
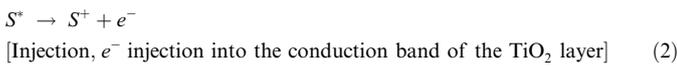
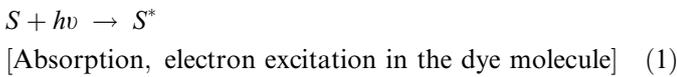


Fig. 2. The working principle of a DSSC. Band energy and Quasi-Fermi energy of the conduction band of the semiconductor SC as well as the redox potentials of the dye and of the electrolyte are indicated. Electron injection (reactions #1 and #2) combined with electrolyte oxidation (reaction #3) and electron loss (reactions #5 and #6) can take place within the whole cell.

mediator is reduced to the counter electrode (CE). The maximum voltage is the difference between the redox potential of the mediator and the Quasi-Fermi level of the semi-conductor. The positive charge is transferred from the dye (S^+) to a mediator (iodide I^-) present in the solution. This mediator, then oxidized in tri-iodide (I_3^-), diffuses through the solution. Thus, the cycle of redox reactions is looped by transformation of solar energy which is absorbed by an electric current. We introduce the nomenclature related to different mathematical symbols used in the following mathematical modeling in Table 1.

The operating cycle can be summarized by the following chemical reactions (Papageorgiou et al., 1996):



2.2. Equations of continuity

The electrical model of the DSSC is based on the continuity equation of the electron number density $n(x)$ in the

Table 1

Nomenclature used to characterize the analytical model for modelling the DSSC cell.

Symbols	Nomenclature with unit
$C_{I^-}^0$	Initial concentration of iodide (M)
$C_{I_3^-}^0$	Initial concentration of tri-iodide (M)
t_{TiO_2}	Thickness of TiO_2 (μm)
G	Generation constant ($m^{-3} s^{-1}$)
ψ	Recombination rate ($m^{-3} s^{-1}$)
N_{CB}	Effective density of states in the TiO_2 conduction band (m^{-3})
E_{CB}	Conduction band energy (J)
E_{Redox}	Redox energy (J)
K_B	Boltzmann constant ($J K^{-1}$)
T	Temperature (K)
j	Current density ($A m^{-2}$)
n_{inj}	Electron injection efficiency
D	Diffusion coefficient ($m^2 s^{-1}$)
E	Electric field (V/m)
q	Elementary charge (C)
p	Porosity
n_{stref}	Standard reference concentration (m^{-3})
S	Cell Surface (m^2)
V_{ext}	External voltage of the cell (V)
α	Absorptivity of the molecules dye (m^{-1})
ϕ	AM 1.5 global solar spectrum ($m^{-3} s^{-1}$)
τ_{e^-}	Electron lifetime (s)
k_{e^-}	Electron recombination constant (s^{-1})
μ	Coefficient of mobility ($m^2/V s$)
ξ	Symmetry parameter ($A s/V m$)
ε	Dielectric constant

conduction band of the TiO_2 layer (Wenger et al., 2009). So, the equations of continuity have the form:

$$-\frac{1}{q} \frac{dj_{e^-}(x)}{dx} = G(x) - \psi(x) \quad (7)$$

where $G(x)$ is the generation term, j_e is the electrical current density, and $\psi(x)$ is the recombination rate.

The electrons generation term is given by the Beer–Lambert law, such as:

$$G_{e^-}(x) = n_{inj} \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \alpha(\lambda) \phi(\lambda) e^{-\alpha(\lambda)x} d\lambda \quad (8)$$

The Generation rates are integrated in the wavelength range from ($\lambda_{min} = 300$ nm) to ($\lambda_{max} = 800$ nm), where the DSSC is active (Topić et al., 2010; Gacemi et al., 2013). n_{inj} is the electron injection efficiency, $\alpha(\lambda)$ is the absorptivity of the molecules dye (Ferber et al., 1998), $\phi(\lambda)$ is the AM 1.5 global solar spectrum, which is reduced by the reflectance and the absorption of the front TCO glass.

x denotes the location within cell, where $x = 0$ indicates TCO/ TiO_2 interface at the front electrode (Fig. 2), $x = t_{TiO_2}$ indicates the interface between electrolyte and Pt–TCO.

We assume that only electron from the conduction band recombines with tri-iodide in the electrolyte and that the recombination rate is linear in $(n_{e^-} - n_{eq})$, from where:

$$\psi = \frac{n_{e^-} - n_{eq}}{\tau_{e^-}} \quad (9)$$

with:

n_{e^-} is the electron density, τ_{e^-} is the electron lifetime,

$$\text{such as } \tau_{e^-} = \frac{1}{k_{e^-}}$$

k_{e^-} denotes electron recombination rate constant,

$$n_{eq} \text{ is the dark equilibrium density.} \quad (10)$$

Taking into account the stoichiometry of reaction (3) and (4), the terms of generation and recombination of tri-iodide and iodide species must be affected by the corresponding coefficient ($\frac{1}{2}$) and ($\frac{-3}{2}$). In the other hand, the cations are neither generated nor lost.

Following reference Topić et al. (2010), the continuity equations of all the three species (iodide, tri-iodide and cation) could be linked with continuity equations for the electrons and they can be written as:

$$\frac{1}{q} \frac{dj_{I^-}(x)}{dx} = -\frac{3}{2q} \frac{dj_{e^-}(x)}{dx} \quad (11)$$

$$\frac{1}{q} \frac{dj_{I_3^-}(x)}{dx} = \frac{1}{2q} \frac{dj_{e^-}(x)}{dx} \quad (12)$$

$$\frac{1}{q} \frac{dj_c(x)}{dx} = 0 \quad (13)$$

where j_{I^-} , $j_{I_3^-}$, j_c indicates iodide, tri-iodide and cation current densities.

2.3. Transport equations

The movement of all four charged species [electron, iodide, tri-iodide and cation] could be described by transport equations:

$$\frac{1}{q} j_{e^-}(x) = \mu_{e^-} n_{e^-}(x) E(x) + D_{e^-} \frac{dn_{e^-}(x)}{dx} \quad (14)$$

$$\frac{1}{q} j_{I^-}(x) = \mu_{I^-} n_{I^-}(x) E(x) + D_{I^-} \frac{dn_{I^-}(x)}{dx} \quad (15)$$

$$\frac{1}{q} j_{I_3^-}(x) = \mu_{I_3^-} n_{I_3^-}(x) E(x) + D_{I_3^-} \frac{dn_{I_3^-}(x)}{dx} \quad (16)$$

$$\frac{1}{q} j_c(x) = \mu_c n_c(x) E(x) - D_c \frac{dn_c(x)}{dx} \quad (17)$$

where D_{e^-} , D_{I^-} , $D_{I_3^-}$, D_c represent the diffusion coefficient of electron, iodide, tri-iodide and cation respectively, μ denotes the coefficient of mobility, $E(x)$ is the electric field in the x direction, it is related to carrier densities by Poisson's equation (Ferber et al., 1998), such as:

$$\frac{dE(x)}{dx} = \frac{q}{\varepsilon \varepsilon_0} [n_c(x) - n_{e^-}(x) - n_{I^-}(x) - n_{I_3^-}(x)] \quad (18)$$

with n_c , n_{e^-} , n_{I^-} , $n_{I_3^-}$ represent the carrier densities of cation, iodide, tri-iodide and electron respectively, ε is the dielectric constant and ε_0 denotes the permittivity of the free space.

2.4. Boundary conditions

To solve all differential equations, boundary conditions are necessary (Nithyanandam and Pitchumani, 2010):

- At $x = 0$, only the electron contributes to the net current:

$$j_{e^-}(0) = j_{ext} = j_{cell}, \quad j_c(0) = j_{I^-}(0) = j_{I_3^-}(0) \quad (19)$$

- At $x = t_{TiO_2}$ (TiO₂-Pt interface), the contribution from electron current density is zero and the charge carriers are only the ionic species

$$j_e(t_{TiO_2}) = 0 \quad (20)$$

- Assuming that all the electrons are collected at $x = t_{TiO_2}$, the boundary condition at

$$x = t_{TiO_2} \text{ is } \frac{dn(x)}{dx} = 0 \quad (21)$$

- The metal semi-conductor contact is assumed to be Ohmic, for which:

$$E = 0 \quad (22)$$

- At $x = 0$, the net current is carried by the electron which is governed by Nernst potential coupled with the Butler-Volmer equation (Villanueva et al., 2009; Cameron et al., 2005) expressed as:

$$j_{cell} = j_{Pt} \left[\sqrt{\frac{n_{I_3^-}(t_{TiO_2}) \cdot n_{I^-}^{OC}(t_{TiO_2})}{n_{I_3^-}^{OC}(t_{TiO_2}) \cdot n_{I^-}(t_{TiO_2})}} \exp \left[(1 - \xi) \frac{q}{K_b T} \left(\frac{1}{q} E_F^n(0) - E_{Redox}^{OC} \right) - V_{int} \right] - \frac{n_{I^-}(t_{TiO_2})}{n_{I_3^-}^{OC}(t_{TiO_2})} \exp \left[-\xi \frac{q}{K_b T} \left(\frac{1}{q} (E_F^n(0) - E_{Redox}^{OC}) - V_{int} \right) \right] \right] \quad (23)$$

where j_{Pt} is the exchange current density at Pt electrode, ξ is the symmetry parameter, $n_{I^-}^{OC}$ is the concentrations of iodide in open-circuit, $n_{I_3^-}^{OC}$ is the concentrations of tri-iodide in open-circuit, and V_{int} is the internal voltage of the cell.

- The Quasi-Fermi level of electron at $x = 0$ is expressed by:

$$E_F^n(0) = E_{CB} + K_b T \cdot \ln \frac{n_e(0)}{N_{CB}} \quad (24)$$

with $n_e(0)$ is the density at $x = 0$, N_{CB} effective density of states in the TiO₂ conduction band given by

$$N_{CB} = 2 \left(\frac{m_e^* K_b T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (25)$$

where m_e^* is the effective masse, \hbar is the Planck constant, and K_b is the Boltzmann constant.

- The redox energy at the open-circuit can be expressed as:

$$E_{Redox}^{OC} = E_{Redox}^0 - \frac{K_b T}{2} \cdot \ln \left[\frac{n_{I_3^-}^{OC}(t_{TiO_2})}{(n_{I^-}^{OC}(t_{TiO_2}))^3 n_{stref}^2} \right] \quad (26)$$

where E_{Redox}^0 stands for the standard potential of the I^-/I_3^- redox couple and n_{stref} is the standard reference concentration = 1 mol/l.

2.5. Improvement of the model

- Due to the conservation of particle numbers, the integral of the concentration of the charge carriers is always equal to the equilibrium concentration of the species, such as:

$$\int_0^{t_{\text{TiO}_2}} n_c(x) dx = \bar{n}_c \cdot p \cdot t_{\text{TiO}_2} \quad (27)$$

with p is the porosity, t_{TiO_2} is the thickness of TiO_2 , n_c is the density of cations and \bar{n}_c denotes the dark equilibrium density of cation.

- From the stoichiometry of reaction (3) and (4), it follows that:

$$\int_0^{t_{\text{TiO}_2}} \left[n_{I_3^-}(x) + \frac{1}{3} n_{I^-}(x) \right] dx = \left[\bar{n}_{I_3^-} + \frac{1}{3} \bar{n}_{I^-} \right] \cdot p \cdot t_{\text{TiO}_2} \quad (28)$$

$$\int_0^{t_{\text{TiO}_2}} \left[\frac{1}{2} n_{e^-}(x) + \frac{1}{3} n_{I^-}(x) \right] dx = \left[\frac{1}{2} \bar{n}_{e^-} + \frac{1}{3} \bar{n}_{I^-} \right] \cdot p \cdot t_{\text{TiO}_2} \quad (29)$$

- The equilibrium concentrations of the species appearing in Eqs. (28) and (29) which are given by: $\bar{n}_{I^-} = C_{I^-}^0$, $\bar{n}_{I_3^-} = C_{I_3^-}^0$, where $C_{I^-}^0$, $C_{I_3^-}^0$ are the initial concentration of iodide and tri-iodide respectively. In the other hand, the equilibrium concentration of cations is given by: $\bar{n}_c = \bar{n}_{e^-} + \bar{n}_{I^-} + \bar{n}_{I_3^-}$, the equilibrium concentration of electrons, can be found by solving Eq. (14) with the condition: $j_{e^-}(0) = 0$
- The Quasi Fermi level E_{F_n} is defined through the electron density in the conduction band as:

$$n_{CB} = N_{CB} \exp \left[\frac{-(E_{CB} - E_{F_n})}{K_B T} \right] \quad (30)$$

- In the dark, the electron density in the conduction band is determined by the dark Fermi level $E_{F_{\text{neq}}}$ and is given by:

$$n_{\text{eq}} = N_{CB} \exp \left[\frac{-(E_{CB} - E_{F_{\text{neq}}})}{K_B T} \right] \quad (31)$$

- The open-circuit voltage V_{oc} is defined as the difference between the Quasi-Fermi level E_{F_n} and the dark Fermi level $E_{F_{\text{neq}}}$:

$$qV_{oc} = E_{F_n} - E_{F_{\text{neq}}} \quad (32)$$

such as:

$$V_{oc} = \frac{K_B T i_f}{q} \ln \left(\frac{L_e J_{sc}}{q D_e n_{\text{eq}} \tanh \left(\frac{t_{\text{TiO}_2}}{L_e} \right)} + 1 \right) \quad (33)$$

where i_f is the ideality factor, D_e is the diffusion coefficient of electron, t_{TiO_2} is the thickness of TiO_2 , and L_e is the electron diffusion length given by:

$$L_e = \sqrt{D_e \tau_e} \quad (34)$$

τ_e is the electron lifetime.

- The short-circuit current is given by:

$$J_{sc} = \frac{q \phi L_e \alpha}{1 - L_e^2 \alpha^2} \left(-L_e \alpha + \tanh \left(\frac{t_{\text{TiO}_2}}{L_e} \right) + \frac{L_e \alpha \exp(-t_{\text{TiO}_2} \alpha)}{\cosh \left(\frac{t_{\text{TiO}_2}}{L_e} \right)} \right) \quad (35)$$

- The voltage at the maximum power point is given by:

$$V_{mp} = \frac{K_B T i_f}{q} \ln \left(\frac{L_e (J_{sc} - J_{mp})}{q D_e n_{\text{eq}} \tanh \left(\frac{t_{\text{TiO}_2}}{L_e} \right)} + 1 \right) \quad (36)$$

- Using Eqs. (15) and (16), a new boundary condition is obtained:

$$\left(\frac{dP}{dV} \right)_{J=J_{mp}} = J + \frac{dJ}{dV} V = 0 \quad (37)$$

$$\left(\frac{dP}{dV} \right)_{V=V_{mp}} = V + \frac{dV}{dJ} J = 0 \quad (38)$$

- The transient time τ_{tr} is related to the film thickness t_{TiO_2} and the diffusion coefficient of electron by:

$$\tau_{tr} = \frac{t_{\text{TiO}_2}^2}{\varrho D_e} \quad (39)$$

where ϱ is a numerical factor, which depends on the layer thickness and the illumination (Jennings et al., 2008).

- The electron conductivity of the electron, can be obtained from the generalized Einstein relation, such as:

$$\sigma_e = q^2 \frac{\partial n_{CB}}{\partial P_e} D_e = q^2 \frac{n_{CB}}{K_B T} D_e = C_{ch}^{(cb)} D_e \quad (40)$$

with $C_{ch}^{(cb)}$ is the chemical capacitance in the conduction band, n_{CB} is the electron density in the conduction band, P_e is the chemical potential of electrons (Bisquert and Vikhrenko, 2004), and D_e is the diffusion coefficient of electron.

2.6. Equivalent circuit

Fig. 3 shows the equivalent circuit of a DSSC (Belarbi et al., 2014), Kirchoff's law shows that:

$$I_{\text{int}} = S j_{e^-}(0) \text{ and } I_{\text{ext}} = \left(\frac{R_{sh}}{R_{\text{ext}} + R_{sh} + R_s} \right) I_{\text{int}} \quad (41)$$

where S is the cell surface, I_{int} denotes the internal current, R_{sh} is the shunt resistance, R_s represents series resistance due to TCO layers, and R_{ext} is the external load.

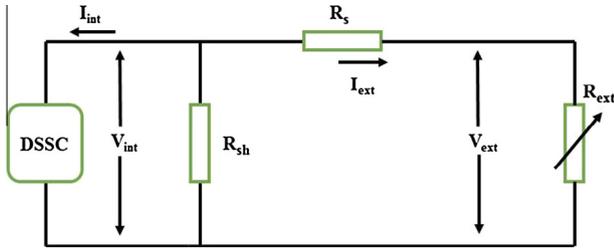


Fig. 3. Equivalent circuit used for modeling DSSC. R_{sh} is the shunt resistance due to internal leakages in the cell, R_s represents series resistance due to TCO layers, and R_{ext} is the external load.

The internal voltage of the cell is calculated as follow:

$$V_{int} = I_{ext}(R_{ext} + R_s) \tag{42}$$

The external voltage of the cell is calculated as follow:

$$V_{ext} = I_{ext}R_{ext} = R_{ext} \left(\frac{R_{sh}}{R_{ext} + R_{sh} + R_s} \right) S j_{cell} \tag{43}$$

By varying R_{ext} , the characteristic $J-V$ can be obtained.

3. Method of resolution

Using the Eqs. (7), (11)–(18), (33), (35), (36), (39) and the boundary conditions (19)–(23), (27)–(29), (37), (38) we will have a system of non-linear equations. The resolution of this system is done by the discretization using the finite differences method (Herbin, 2014; Dureisseix, 2008; Causon and Mingham, 2010) on an appropriate mesh of points which extends over an interval $[0, t_{TiO_2}]$ (the finite element methods approximates the solution within each element by using some elementary shape function that can be constant, linear or higher order). The set of equations are solved using the Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS) method (Nazareth, 1979; Shanno, 1970; Dai, 2013), the function BFGS has the following parameters: N : number of variables, X : array of initial guesses, $fxToler$: tolerance for function, I ters: number of iterations, $DxToler$: array of delta X tolerances, $MaxIter$: maximum number of iterations. The function employs a maximum of 150 iterations, a function tolerance of 10^{-11} and a gradient tolerance of 10^{-11} . This method is known to be one of the most robust (Nazareth, 1979; Wang et al., 2005b). For the calculation of $J-V$ curves, the program is started in the open-circuit condition. The equations were solved for steady-state conditions; the parameters used for the simulation are summarized in Table 2.

4. Results and discussion

As first step, we proceed with the validation of the improvements amended in the model. For the physical parameters, we used various data extracted from literature as reported in Table 2. We report the characteristic ($J-V$) in Fig. 4. It shows that the solar cell is a constant current source for low values of voltage with a current

Table 2
Parameters used for modelling the dye-sensitized solar cell.

Parameter	Value	Reference
S	1 cm^2	Ferber et al. (1998)
t_{TiO_2}	$10 \text{ }\mu\text{m}$	Wang et al. (2005b)
ζ	0.78	Ferber et al. (1998)
τ_{e^-}	23.6 ms	Gacemi et al. (2013)
N_{CB}	$1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$	Bisquert and Mora-Seró (2010)
m_e^*	$5.6 \times m_e$	Filipi et al. (2012)
ρ	0.41	Ni et al. (2006)
$\alpha(\lambda)$	1000 cm^{-1}	Andrade et al. (2011)
T	298 K	/
D_{e^-}	$1.10 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	Wang et al. (2005b)
D_{I^-}	$4.91 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	Andrade et al. (2011)
$D_{I_3^-}$	$4.91 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	Andrade et al. (2011)
$C_{I^-}^0$	1.1 M	Andrade et al. (2011)
$C_{I_3^-}^0$	0.1 M	Andrade et al. (2011)
$E_{CB} - E_{Redox}$	0.93 eV	Andrade et al. (2011)
$\varphi(\lambda)$	AM 1.5 Global	Ferber et al. (1998)
μ_{e^-}	$0.3 \text{ cm}^2/\text{V s}$	Ferber et al. (1998)
R_s	$8.4 \text{ }\Omega$	Andrade et al. (2011)
R_{sh}	$10 \text{ k }\Omega$	Ferber et al. (1998)
k_{e^-}	10^4	Ferber et al. (1998)
ε	0.63	Wang et al. (2005b)
j_{Pt}	6.81×10^{-2}	Andrade et al. (2011)
n_{inj}	0.90	Andrade et al. (2011)

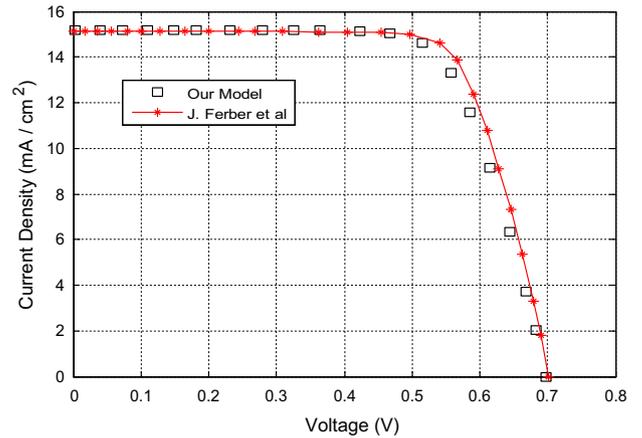


Fig. 4. $J-V$ characteristics curve of the modeled DSSC calculated with parameters from literature (Table 2) and cell area 1 cm^2 together with results of Ferber et al. model for comparison.

approximately equal to short-circuit current J_{sc} . When the voltage increases, the current begins to decrease exponentially reaching the zero value when the voltage is equal to the open circuit voltage. In addition, in Fig. 4, we compare the $J-V$ curves obtained by our model and using recent simulation reported by Ferber et al. (1998). These plots show a very good agreement with the numerical results obtained from Ferber et al. (which presents the foundations of the present model).

In the following, we will discuss the effect of parameters on the performance of the cell using our validated model. Under open circuit condition, the distribution of the

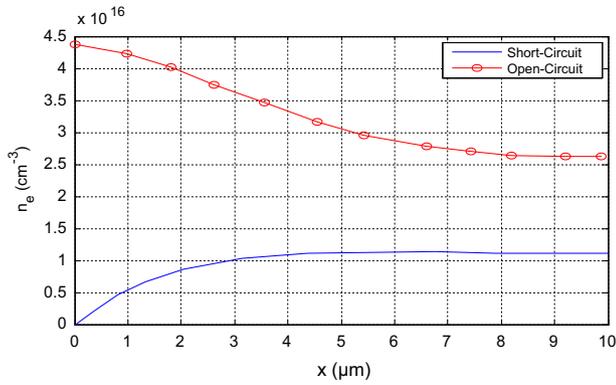


Fig. 5. Electron particle density as function of the location within cell (x).

electron particle density as displayed in Fig. 5 decreases with increasing x . When photons are generated, they diffuse toward counter electrode and after that they recombine with iodide ions. At short-circuit condition, the first few micrometers of TiO_2 layer contributes mostly to the external circuit. The concentration of electrons practically equals to zero at the front contact and increases on function with position x (μm) in the cell.

Fig. 6a and b shows the concentration of I^- ions increases with increasing of position x (μm), in the cell. However, the I_3^- ions decrease with decreasing x (μm). At short-circuit condition, the concentration of iodide ions is the smallest near the front electrode. Furthermore, under

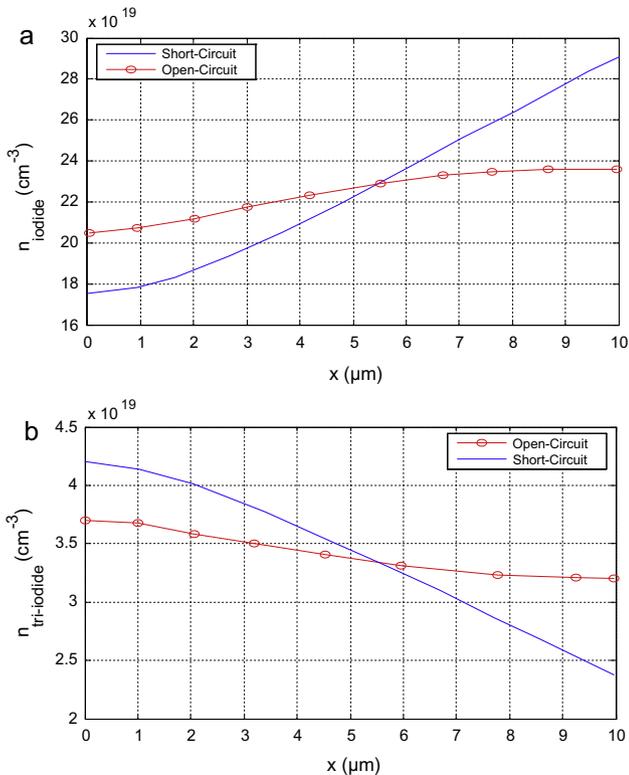


Fig. 6. (a, b) Concentration of I^- ions increases with increasing of position x (μm), in the cell.

open-circuit conditions, the concentration of I^- ions increases near the front electrode. The iodide ions are formed by the recombination process, while tri-iodide ions are formed in active electrode and afterwards, they diffuse toward the counter electrode.

In DSSC technology, it is important to control different process such as the charge injection from the dye to the semiconductor (TiO_2), losses induced by the charge transport and recombination. In our calculations, the electron recombination constant impact on the characteristic ($J-V$) is displayed in Fig. 7. The electron recombination constant k_e determines the dark current and therefore influences the behavior of the open-circuit voltage (Filipi et al., 2012). The more constant relaxation of electrons is larger, the more concentration of electrons in the band of conduction of TiO_2 is higher (Ferber et al., 1998). A higher concentration of electrons means a high level of Quasi-Fermi, which gives us a higher voltage. In addition, lower values of k_e means less recombination and therefore higher yields.

We display the influence of electron mobility μ_e on the characteristic ($J-V$) in Fig. 8a. It is obvious to see that higher values of μ_e lead to a shorter transit times τ_{tr} . Consequently, less electron loss in the TiO_2 electrode inducing higher efficiencies. For low values of the electron mobility, it results in higher open-circuit voltages. In practice, it is often observed that cells with higher open-circuit voltage have smaller short-circuited currents, that will limit the conversion efficiency. In the other hand, the in Fig. 8b we illustrate the dependence of the transient time τ_{tr} on the electron recombination constant. As it can be observed from the curve, the transit time, τ_{tr} , is decreasing when k_e increases. For a higher value of k_e , the transient time is nearly independent from the recombination constant.

The porosity of the semiconductor layer play an important role on the DSSC cell's performance and it is important to control it (Ni et al., 2006). In Fig. 9, we show that the current density of short-circuit decreases as the porosity increases. Consequently, the increase of porosity has a negative impact on the performance of DSSC. This

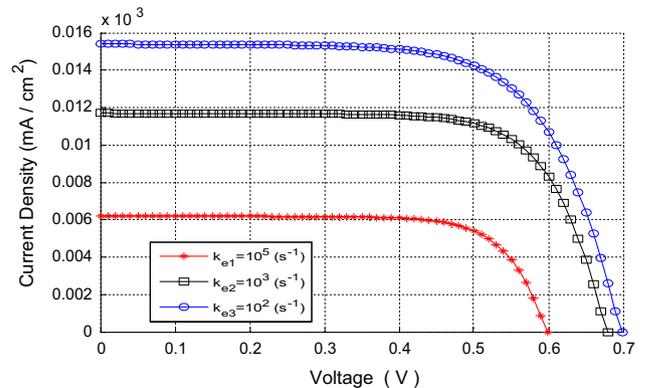


Fig. 7. The impact of the electron recombination constant k_e on $J-V$ characterization.

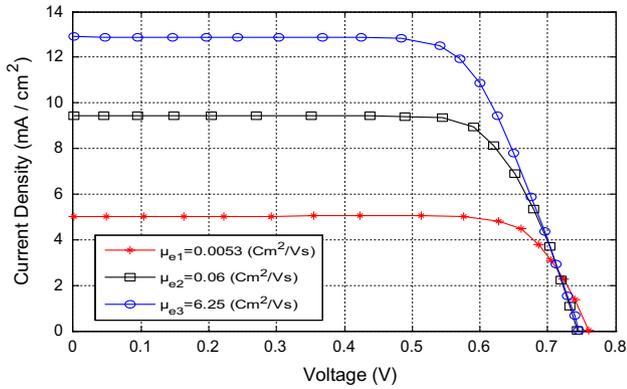


Fig. 8a. The influence of electron mobility μ_e on the characteristic ($J-V$).

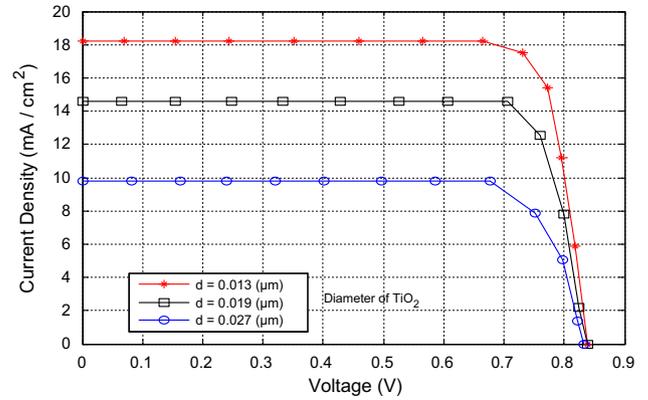


Fig. 10. Impact of TiO_2 nanoparticles diameter on $J-V$ characterization.

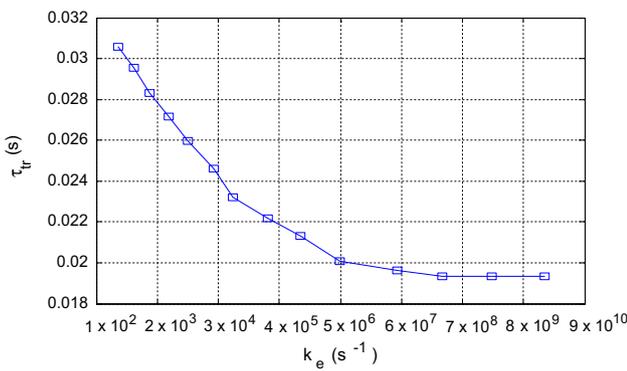


Fig. 8b. The dependence of the transient time τ_{tr} on the electron recombination constant.

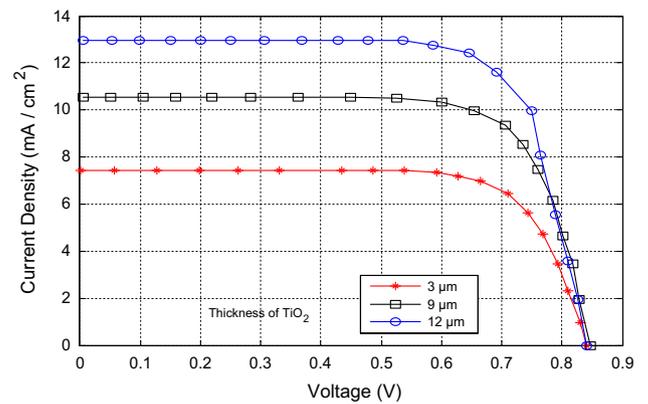


Fig. 11. Impact of TiO_2 nanoparticle thickness on $J-V$ characterization.

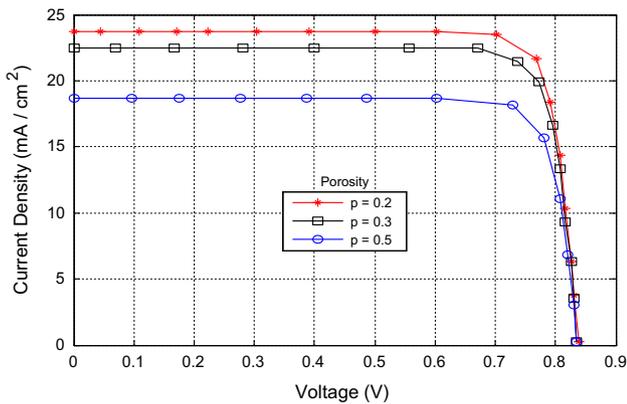


Fig. 9. The impact of porosity (p) on $J-V$ characterization.

is a result of a decrease in the effective diffusion coefficient that causes a decrease in the diffusion length, leading to fewer electrons extracted. Hence, as the porosity decreases, the current density increases. Furthermore, the porosity is also affected by the size and number of TiO_2 particles. In Fig. 10, we found that J_{sc} decreases as the diameter of TiO_2 particles increases for a porosity $p = 0.5$. In fact, more the particle diameter is increased, more the specific surface area decreased, leading to a decrease in carrier

density. The porosity can also be controlled from the TiO_2 thickness; this is why we report in Fig. 11 the ($J-V$) characteristic of the DSSC cell with various TiO_2 thicknesses. Obviously, V_{oc} is decreasing slightly with TiO_2 thickness increase. These mainly due to the electrons are recombined easily with tri-iodide ions and the electrolyte due to the prolonged electron transport pathway by the increase of TiO_2 thickness. On the other hand, the J_{sc} increases with the increase of TiO_2 thickness. However, when the TiO_2 thickness is larger than $25 \mu\text{m}$, (Son et al., 2014) the J_{sc} decreases, as many electrons are lost by the strengthened electron recombination.

It is important to know the effect of the electron conductivity of the active layer. Fig. 12 shows the evolution of electron conductivity in the TiO_2 electrode. The conductivity of the semi-conductor film varies with the position in the cell x (μm), up to a maximum of $3.37 (\Omega^{-1} \mu\text{m}^{-1})$ owing to the electron accumulation. A decrease in conductivity is observed for values of voltages higher than the open-circuit voltage. The importance to control TiO_2 film characteristics leads us also to consider the effect of diffusion coefficient and electron lifetime. In Fig. 13a, we display the dependence of the effective diffusion coefficient on the TiO_2 film thickness. It is obvious from the figure that the effective diffusion coefficient increases with the increasing

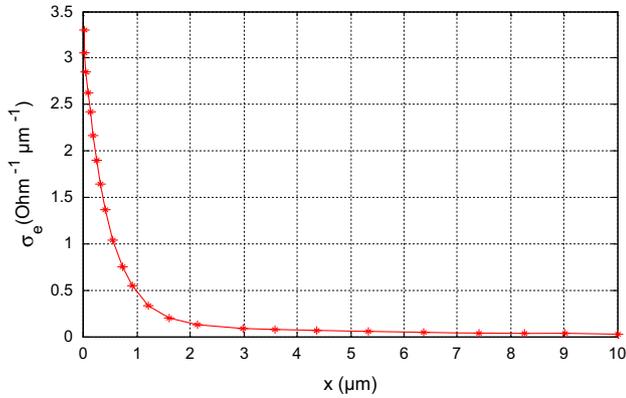


Fig. 12. The evolution of electron conductivity in TiO_2 electrode with the position in the cell x (μm).

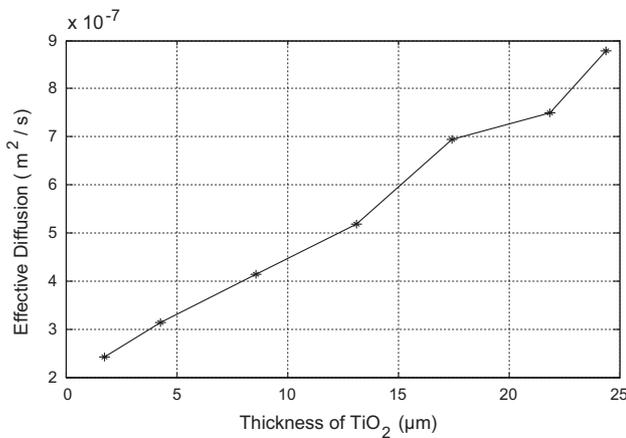


Fig. 13a. The dependence of the effective diffusion coefficient on the TiO_2 film thickness.

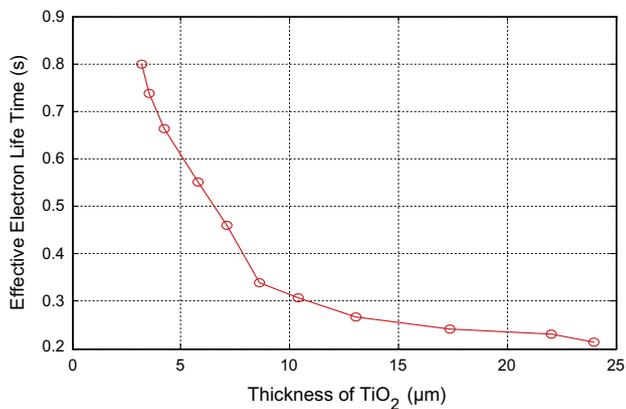


Fig. 13b. The dependence of the electron lifetime on the TiO_2 film thickness.

of TiO_2 film thickness (Nakade et al., 2003). As it is shown in Fig. 13b, the electron lifetime is decreasing with the increase of TiO_2 film thickness. In the higher value of t_{TiO_2} , the electron lifetime is almost independent from the film thickness (Bisquert et al., 2009).

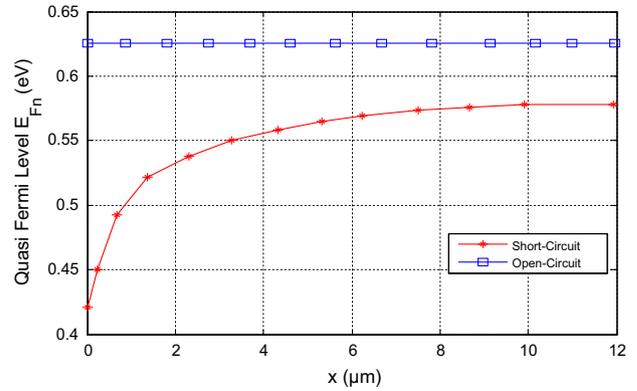


Fig. 14a. Short-circuit and open-circuit Quasi-Fermi levels behaviors in the cell.

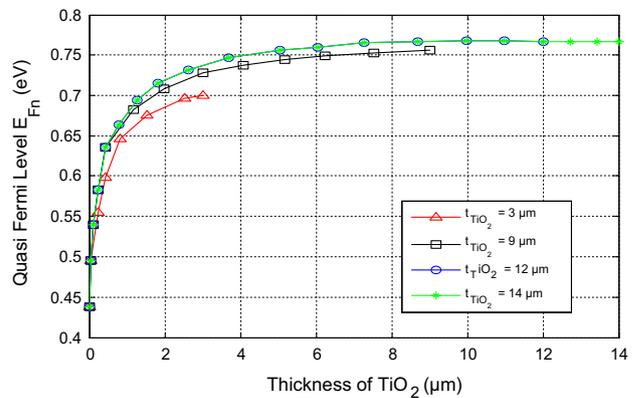


Fig. 14b. The changes in electron Quasi-Fermi level as function of the TiO_2 film thickness.

Fig. 14a shows the simulated short-circuit and open-circuit Quasi-Fermi levels. It may be detected in the figure that the open-circuit E_F is higher than short-circuit. While the open circuit Quasi-Fermi level is independent of position, the short-circuit Quasi-Fermi level varies with position in the cell x (μm). In the short-circuit case, the electron Quasi-Fermi level is defined by the equilibrium between the electron injection and transport to the anode contact. So the electrons transfer to I_3^- is omitted. However, at open-circuit the Quasi-Fermi level is generated by the equilibrium between electron injection to the TiO_2 and switch to I_3^- . We complete this finding, by displaying in Fig. 14b the electron Quasi-Fermi level with function of the TiO_2 film thickness. As it is shown in these curves, the distribution of the Fermi level varies for different t_{TiO_2} . For thickness $t_{\text{TiO}_2} > 14 \mu\text{m}$, our results demonstrate that the Quasi Fermi level is the same. For thickness $t_{\text{TiO}_2} \gg 14 \mu\text{m}$, there are effects on the electron transport (Peter, 2007).

Fig. 15 illustrates the variations of V_{oc} , V_{mp} , J_{sc} and J_{mp} with TiO_2 film thickness. The results show that V_{oc} and V_{mp} decrease in a monotonous way with the increasing of film

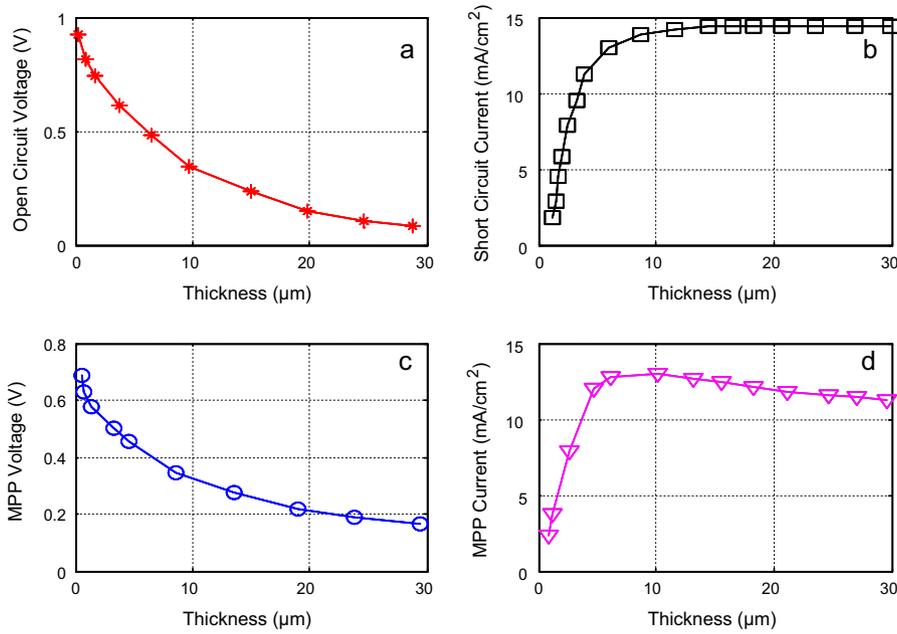


Fig. 15. (a, b, c and d) Variations of V_{oc} , V_{mp} , J_{sc} and J_{mp} respectively as function of TiO_2 film thickness.

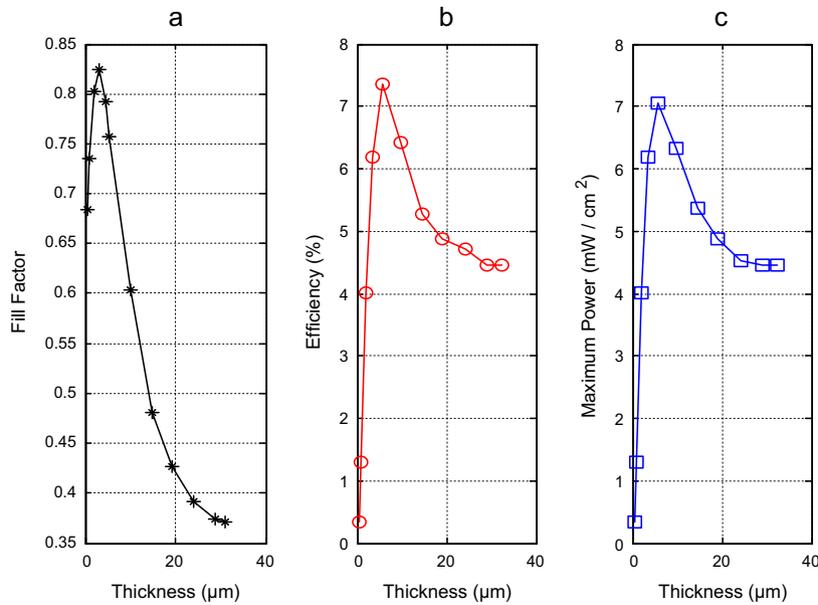


Fig. 16. (a, b, and c) The variations of fill factor, efficiency and maximum power respectively as function of TiO_2 film thickness.

thickness. In fact, when the light is transmitted by the TiO_2 electrode, the intensity decreases gradually (El Tayyan, 2011). Consequently, when the thickness increases, the density of excessive electrons becomes lower, resulting in a decrease in V_{oc} and V_{mp} . On the other hand, the J_{sc} , J_{mp} increase suddenly with increasing thickness, then reach a peak and decrease gradually after that. The electron photo-generation can easily explain the variation of J_{sc} , J_{mp} with thickness. Any increase of the thickness of electrode directly increases the internal surface area of the semi-conductor, ending in a higher load of dye. Thus,

a thicker electrode can absorb more photons and leading to higher J_{sc} , and J_{mp} .

More importantly for DSSC cell characterization. Fig. 16 represents the variations of fill factor, efficiency and maximum power with TiO_2 film thickness. The fill factor decreases with the increasing of electrode thickness. As the figure show, it is clearly that the efficiency and the maximum power follow the same variation since the energy conversion of DSSC is the ratio between the maximum output power and the incident illumination power (Meng et al., 2008).

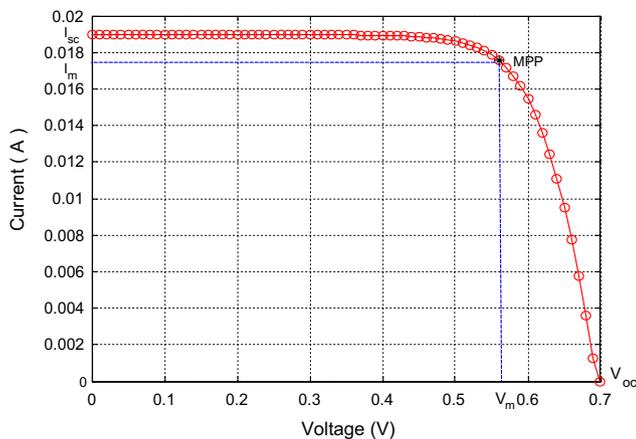


Fig. 17. I – V characteristic obtained from optimized following parameters: $k_e = 10^2 \text{ s}^{-1}$, $\mu_e = 6.25 \text{ cm}^2/\text{V s}$, $S = 1 \text{ cm}^2$, $\tau_{tr} = 0.0315 \text{ s}$, $\varphi = 890 \text{ W/m}^2$, $p = 0.2$, $d = 0.013 \text{ }\mu\text{m}$, $E_{Fn} = 0.76 \text{ eV}$, $t_{\text{TiO}_2} = 12 \text{ }\mu\text{m}$, $D_e = 5.2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

5. Conclusions

In the present work, we detailed an implementation of an electrical model to simulate the dye-sensitized solar cells and control their parameters via the calculation of the current–voltage characteristic. The enhanced model has enabled us to investigate the effect of various parameters on the performance of the DSS cell. The present model is promising as it will serve in future to perform prediction of optimized parameters for highly efficient DSS cells. We conclude this work by giving to the reader the (I – V) characteristic for an ideal solar cell. In Fig. 17, the I – V characteristic is obtained from using the following parameters: $k_e = 10^2 \text{ s}^{-1}$, $\mu_e = 6.25 \text{ cm}^2/\text{V s}$, $S = 1 \text{ cm}^2$, $\tau_{tr} = 0.0315 \text{ s}$, $\varphi = 890 \text{ W/m}^2$, $p = 0.2$, $d = 0.013 \text{ }\mu\text{m}$, $E_{Fn} = 0.76 \text{ eV}$, $t_{\text{TiO}_2} = 12 \text{ }\mu\text{m}$, $D_e = 5.2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. On the entire range of voltage, there is only one point where the cell operates at the highest yield (the point which is in black); this is the maximum power point (MPP). In the present case, an ideal solar cell should present the following characteristics: a short circuit current $I_{sc} = 19 \text{ mA}$, an open-circuit voltage $V_{oc} = 0.7 \text{ V}$ and maximum power $P_m = 0.0098 \text{ W}$. The efficiency of the cell is given by the following formula: $\eta_{DSSC} = \frac{P_{max}}{P_i} = \frac{I_m V_m}{S \varphi}$, leading to $\eta_{DSSC} = 11.01\%$. The efficiency obtained from the ideal cell is in good agreement with the experimental finding reported in O'Regan and Grätzel (1991). This important result confirms that the established model has the potential to be an important tool for the optimization of the DSSC. Finally, the present model offers the opportunity to correlate the theoretical results with different measurements in order to establish a clear scheme of the important parameters that govern the solar cell behavior.

References

Andrade, L., Sousa, J., Aguilar Ribeiro, H., Mendes, A., 2011. Phenomenological modeling of dye-sensitized solar cells under transient conditions. *Solar Energy* 85 (5), 781–793.

Belarbi, M., Benyoucef, A., Benyoucef, B., 2014. Study of the equivalent circuit of a dye-sensitized solar cells. *Adv. Energy: Int. J. (AEIJ)* 1 (2).

Bisquert, J., Mora-Seró, I., 2010. Simulation of steady-state characteristics of dye-sensitized solar cells and the interpretation of the diffusion length. *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (1), 450–456.

Bisquert, J., Vikhrenko, V.S., 2004. Interpretation of the time constants measured by kinetic techniques in nanostructured semi-conductor electrodes and dye-sensitized solar cells. *J. Phys. Chem. B* 108, 2313–2322.

Bisquert, Juan, Fabregat-Santiago, Francisco, Mora-Sero, Ivan, Belmonte, Germa Garcia, Giménez, Sixto, 2009. Electron lifetime in dye-sensitized solar cells: theory and interpretation of measurements. *J. Phys. Chem. C* 113, 17278–17290.

Cameron, P.J., Peter, L.M., Hore, S.J., 2005. *Phys. Chem. B* 109, 930–936.

Causon, Professor D.M., Mingham, Professor C.G., 2010. *Introductory Finite Difference Methods*. Ventus Publishing ApS (ISBN 978-87-7681-642-1).

Dai, Yu-Hong, 2013. A perfect example for the BFGS method. *Math. Program., Ser. A* 138, 501–530.

Dureisseix, David, 2008. In: *Méthodes numériques appliquées DEA*, vol. 2. ENS Cachan – Université de Montpellier, pp. 98.

El Tayyan, Ahmed A., 2011. Dye-sensitized solar cell: parameters calculation and model integration. *J. Electr. Dev.* 11, 616–624.

Ferber, J., Stangl, R., Luther, J., 1998. An electrical model of the dye-sensitized solar cell. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 53 (1–2), 29–54.

Filipi, M., Berginc, M., Smole, F., Topi, M., 2012. Analysis of electron recombination in dye-sensitized solar cell. *Curr. Appl. Phys.* 12, 238–246.

Gacemi, Yahia, Cheknane, Ali, Hilal, Hikmat S., 2013. Simulation and modelling of charge transport in dye-sensitized solar cells based on carbon nano-tube electrodes. *Phys. Scripta* 87, 035703 (11pp).

Gentilini, D., Gagliardi, A., Carlo, A.D., 2012. Dye solar cells efficiency maps: a parametric study. *Opt. Quant. Electron.* 44 (3–5), 155–160.

Halme, J., Vahermaa, P., Miettunen, K., Lund, P., 2010. Device physics of dye solar cells. *Adv. Mater.* 22 (35), E210–E234.

Han, L., Koide, N., Chiba, Y., Mitate, T., 2004. *Appl. Phys. Lett.* 84, 2433.

Herbin, Raphaële, 2014. *Cours d'analyse numérique*. Université Aix Marseille.

Jennings, J.R., Ghicov, A., Peter, L.M., Schmuki, P., Walker, A.B., 2008. Dye-sensitized solar cells based on oriented TiO₂ nanotube arrays: transport, trapping, and transfer of electrons. *J. Am. Chem. Soc.* 130, 13364–13372.

Joshi, P.H., Korfiatis, D.P., Potamianou, S.F., Thoma, K.A.Th., 2013. Optimum oxide thickness for dye-sensitized solar cells-effect of porosity and porous size: a numerical approach. *Ionics* 19 (3), 571–576.

Meng, N., Leung, M.K.H., Leung, D.Y.C., 2008. Theoretical modelling of the electrode thickness on maximum power point of dye-sensitized solar cell. *Can. J. Chem. Eng.* 86, 3542.

Mitroi, M.R., Fara, L., 2013. Organic solar cells modeling and simulation. In: Fara, L., Yamaguchi, M. (Eds.), *Advanced Solar Cell Materials: Technology, Modeling and Simulation*. IGI Global, pp. 120–137.

Nakade, S., Kubo, W., Saito, Y., Kanzaki, T., Kitamura, T., Wada, Y., Yanagida, S., 2003. Influence of measurement conditions on electron diffusion in nanoporous TiO₂ films: effects of bias light and dye adsorption. *J. Phys. Chem. B* 107 (51), 14244–14248.

Nazareth, L., 1979. A relationship between BFGS and conjugate gradient algorithms and its implications for new algorithms. *SIAM J. Numer. Anal.* 16, 794–800.

Nazeeruddin, M.K., Kay, A., Rodicio, I., Humphry-Baker, R., Müller, E., Liska, P., Vlachopoulos, N., Grätzel, M., 1993. *J. Am. Chem. Soc.* 115, 6382.

Nazeeruddin, M.K., Péchy, P., Renouard, T., Zakeeruddin, S.M., Humphry-Baker, R., Comte, P., Liska, P., Cevey, L., Costa, E., Shklover, V., Spiccia, L., Deacon, G.B., Bignozzi, C.A., Grätzel, M., 2001. *J. Am. Chem. Soc.* 123, 1613.

Ni, M., Leung, M.K.H., Leung, D.Y.C., Sumathy, K., 2006. An analytical study of the porosity effect on dye-sensitized solar cell performance. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90 (9), 1331–1344.

Nithyanandam Karthik, Pitchumani Ranga, 2010. Analysis and design of dye sensitized solar cells. In: *Proceedings of the 14th International*

- Transfer Conference, IHTC14, August 8–13, 2010, Washington, DC, USA.
- Nithyanandam, K., Pitchumani, R., 2012. Analysis and design of dye-sensitized solar cell. *Sol. Energy* 86 (1), 351–368.
- Onodera, M., Ogiya, K., Suzuki, A., et al., 2010. Modeling of dye-sensitized solar cells based on TiO₂ electrode structure model. *Jpn. J. Appl. Phys.* 49 (4). Article ID: 04DP10.
- O'Regan, B., Grätzel, M., 1991. A low-cost high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* 353 (6346), 737–740.
- Papageorgiou, N., Grätzel, M., Infelta, P.P., 1996. On the relevance of mass transport in thin layer nanocrystalline photoelectrochemical solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 44, 405–438.
- Perera, Ishanie Rangeeka, Gupta, Akhil, Xiang, Wanchun, Daeneke, Torben, Bach, Udo, Evans, Richard A., Andre Ohlin, C., Spiccia, Leone, 2014. Introducing manganese complexes as redox mediators for dye-sensitized solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 12021–12028.
- Peter, L., 2007. Transport, trapping and interfacial transfer of electrons in dye-sensitized nanocrystalline solar cells. *J. Electroanal. Chem.* 599 (2), 233–240.
- Shanno, D.F., 1970. Conditioning of quasi-Newton methods for function minimization. *Math. Comp.* 24, 647–650.
- Son, Min-Kyu, Seo, Hyunwoong, Lee, Kyoung-Jun, Kim, Soo-Kyoung, Kim, Byung-Man, Park, Songyi, Prabakar, Kandasamy, Kim, Hee-Je, 2014. A simple method for modeling dye-sensitized solar cells. *Thin Solid Films* 554, 114–117.
- Topič, M., Čampa, A., Filipič, M., Berginc, M., Krašovec, U.O., Smole, F., 2010. Optical and electrical modeling and characterization of dye-sensitized solar cells. *Curr. Appl. Phys.* 10 (3), S425–S430.
- Villanueva, Julio, Anta, Juan A., Guillén, Elena, Oskam, Gerko, 2009. Numerical simulation of the current–voltage curve in dye-sensitized solar cells. *J. Phys. Chem. C* 113, 19722–19731.
- Wang, Q., Moser, J.-E., Grätzel, M., 2005b. Electrochemical impedance spectroscopic analysis of DSSC. *J. Phys. Chem. B* 109, 14945–14953.
- Wenger, S., Schmid, M., Rothenberger, G., Grätzel, M., Schumacher, J. O., 2009. Model-based optical and electrical characterization of dye-sensitized solar cells. In: 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Hamburg, Germany, 21–25 September 2009.
- Wenger, S., Schmid, M., Rothenberger, G., Gentsch, A., Grätzel, M., Schumacher, J.O., 2011. Coupled optical and electronic modeling of dye-sensitized solar cells for steady-state parameter extraction. *J. Phys. Chem. C* 115 (20), 10218–10229.



Advanced Energy: An International Journal (AEIJ)

ISSN 2349 - 6231

[Home](#)

[Editorial](#)

[Current Issue](#)

[Submission](#)

[Indexing](#)

[Special Issue](#)

[Contacts](#)

[AIRCC](#)

Indexing

Abstracting & Indexing Services:



[Scope & Topics](#)

[Ethics](#)

[Current Issue](#)

[Archives](#)

[Paper Submission](#)

[Most Cited Articles](#)

[Special Issue](#)

[Download Leaflet](#)

[FAQ](#)

STUDY OF THE EQUIVALENT CIRCUIT OF A DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS

M. Belarbi , A. Benyoucef, B. Benyoucef

Research Unit Materials and Renewable Energy, Department of Physics
University of Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, BP: 119 Tlemcen 13000, Algeria.

ABSTRACT

The dye-sensitized solar cells (DSSC) have gained the last decades an important place among photovoltaic technologies due to their low-cost of implementation and their performance, which becomes more efficient. The experimental data for this type of cells are enriched and accumulated quickly, given the enthusiasm for this new technology. The present work treats the equivalent circuit of a dye-sensitized solar cell (DSSC) for a model in an exponential, and by using the results of some works, we shall make a simulation by the software Scilab to obtain the characteristics (I-V), then we will study the influence of every parameter on the curve.

Keywords

DSSC, Model, Characteristic I-V, Equivalent circuit

1. INTRODUCTION

Mathematical modelling of solar cells is essential for any operation yield optimization. In general, the photovoltaic module is represented by an equivalent circuit in which the parameters are calculated using the experimental current-voltage characteristic. These parameters are generally quantities neither measurable nor included in the data of the manufacturing. As a consequence, they must be determined from the systems of the equations $I-V$ (Courant-tension) to diverse points of functioning given by the manufacturer or stemming from the direct measure on the module.

Modelling of the latter has emerged as a crucial step and has led to a diversification in the proposed models by different researchers. Their differences are situated mainly in the number of diodes, the resistance shunt finite or infinite, the factor of ideality ,constant or not, as well as the numerical methods used for the determination of the various unknown parameters.

2. ELECTRIC MODELS OF SOLAR CELLS

The modelling of the photovoltaic cells passes necessarily by a sensible choice of the equivalent electric circuits. To develop a precise equivalent circuit for a photovoltaic cell (PV), it is necessary to understand the physical configuration of the elements of the cell as well as the electric characteristics of each element, by taking more or less of details.

According to this philosophy, several mathematical models are developed [1]. These models differ between them by the mathematical procedures and the number of parameters involved in the calculation of the voltage and current of the photovoltaic module.

2.1. Model with a diode

The functioning of a photovoltaic module is described by the standard model for a diode. It is generalized to a PV module by considering it as a set of identical cells branched in series or in parallel. This model includes a diode. ("Fig. 1,")

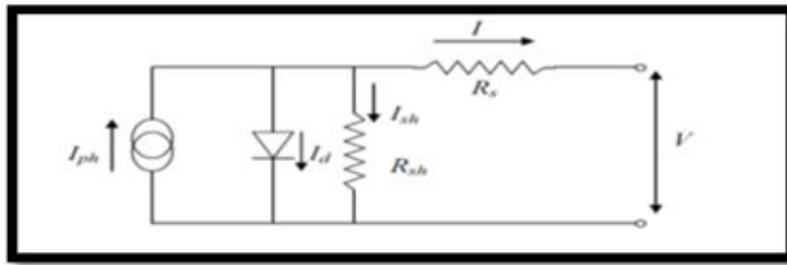


Figure 1. Equivalent circuit of a PV cell. Model for a diode.

The current supplied by the cell is given by the following relation:

$$I = -I_{ph} + \frac{V - R_s I}{R_{sh}} + I_s \left[\exp\left(\frac{q(V - R_s I)}{A k T}\right) - 1 \right] \quad (1)$$

With:

- $I \rightarrow$ Current supplied by the cell [A].
- $V \rightarrow$ The terminal voltage of the cell [V].
- $I_{ph} \rightarrow$ The photo-current [A], which is proportional to the irradiance.
- $I_s \rightarrow$ Saturation current of diode [A], the temperature dependent.
- $R_s \rightarrow$ Series resistance [Ohm].
- $R_{sh} \rightarrow$ Shunt resistance (or parallel) [Ohm].
- $q \rightarrow$ Electron charge = $1,602 \cdot 10^{-19}$ Coulomb.
- $k \rightarrow$ Boltzmann constant = $1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K
- $A \rightarrow$ Ideality factor of the diode.
- $T \rightarrow$ Effective temperature of the cell [Kelvin].

2.2. Model with two diodes

We have, this time, two diodes, these diodes symbolize the recombination of the minority carriers, on one hand on surface of the material and on the other hand in the volume of the material [2]. The diagram of the equivalent circuit ("Fig. 2,") for a model in two diodes becomes:

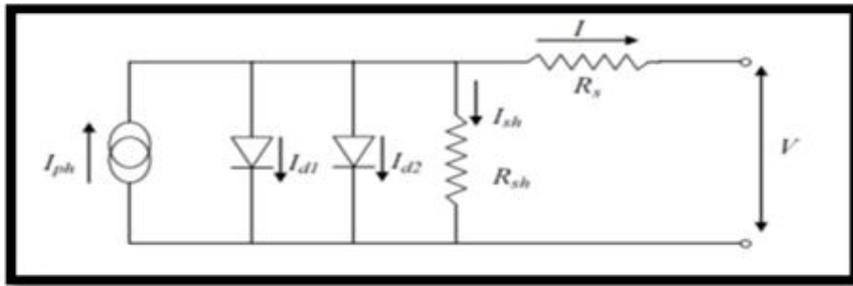


Figure 2. Equivalent circuit of a PV cell. A model with two diodes

The current supplied by the cell is given by the following relation :

$$I = -I_{ph} + \frac{V - R_s I}{R_{sh}} + I_{s1} \left[\exp\left(\frac{q(V - R_s I)}{AkT}\right) - 1 \right] + Rec \quad (2)$$

With:

$$Rec = I_{s2} \left[\exp\left(\frac{q(V - R_s I)}{2AkT}\right) - 1 \right] \quad (3)$$

The occurrence of the current of saturation results phenomena of recombination.

3. EQUIVALENT CIRCUIT OF A DYE-SENSITIZED SOLAR CELL

3.1. Equivalent Circuit

The model of an equivalent circuit of DSSC allows not only to obtain the network of cells and simulation of the system, but also it contributes to the analysis of the implied electric processes. Generally, a traditional model of equivalent circuit for the DSSC contains a single diode, a constant source of photo-generated current, series resistance (R_s) and a parallel resistance (R_{sh}). The diagram of the equivalent circuit is indicated on following figure:

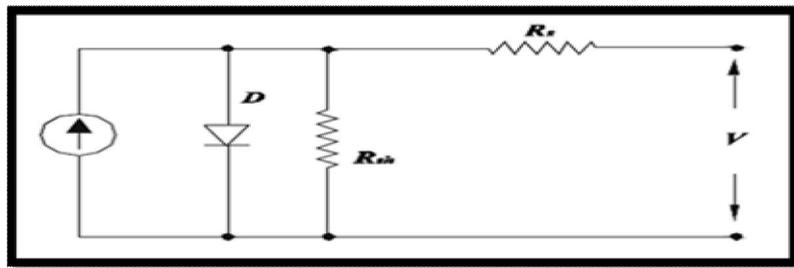


Figure 3. Equivalent circuit of a dye-sensitized solar cell

3.2. Parameters used

Several works were made concerning the estimation of the parameters of the cell from the equivalent circuit [3-4]. The experimental work of Masaki and Tatsuo [5] their allowed to deduct from the curve ($I-V$), the various parameters of simulations, which are summarized in table

Table 1. Various parameters of simulation calculated by Masaki and Tatsuo.

Parameters	I_{cc}	V_{co}	n	R_s	R_{sh}
Group 1	0.0024	0.699	2.5	38.1	3683
Group 2	0.00236819	0.69173	2.402	53.1	9959

4. RESULTS AND DISCUSSIONS

4.1. Method of resolution

The simulation is done through the Scilab software; it is free software for numerical computation providing a computing environment for scientific applications. Scilab possesses numerous pre-programmed functions and extended possibilities of graphic visualization. It can be used for signal processing, the statistical analysis, the image processing, the simulations of fluid dynamics, the numerical optimization, and the simulation and the modelling of explicit and implicit dynamic systems. Scilab can execute online instructions of command, as well as files of command line (scripts) containers of the instructions (text format). It can equally execute programs, Fortran or C from Scilab.

We divided our simulation program into 5 subprograms, each will depend on the values of the groups in the table 1. To get the characteristic I - V , the program is set up in the open-circuit condition with the equilibrium values, then the external resistance is varied.

4.2. Results

4.2.1. Characteristic I - V

With the equivalent circuit ("Fig. 3,") and using Kirchhoff's law, we obtain the following equations:

$$I_{ph} - I_{sh} - I_d = 0 \quad (4)$$

$$V_d = V_{sh} = V_s + V + I_s R_s + V \quad (5)$$

The current of the diode is given by the following formula:

$$I_d = I_0 \left(\exp\left(\frac{qV_d}{kTn}\right) - 1 \right) \quad (6)$$

The expression of the current is given by the following equation:

$$I = I_{ph} - \frac{V + R_s I}{R_{sh}} - I_0 \left[\exp\left(\frac{q(V + R_s I)}{kT}\right) - 1 \right] \quad (7)$$

With:

I_0 → The initial current [A].

R_s → The serie resistance [Ohm].

R_{sh} → The shunt resistance [Ohm]

T → The temperature [K].

$K \rightarrow$ Boltzmann's constant [J/K]
 $q \rightarrow$ The elementary charge [Coulomb].
 $n \rightarrow$ The ideality factor.
 $I_{ph} \rightarrow$ Photocurrent [A] ; $I_d \rightarrow$ Diode current [A]

By programming with Scilab, we obtained the following graphs:

Group 1:

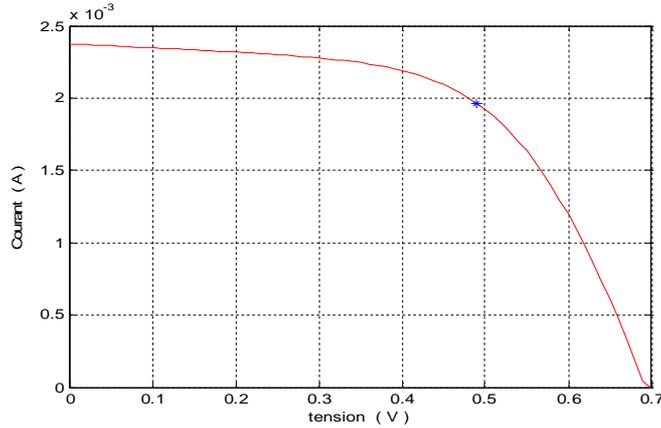


Figure 4. *I-V* characteristic of group 1.

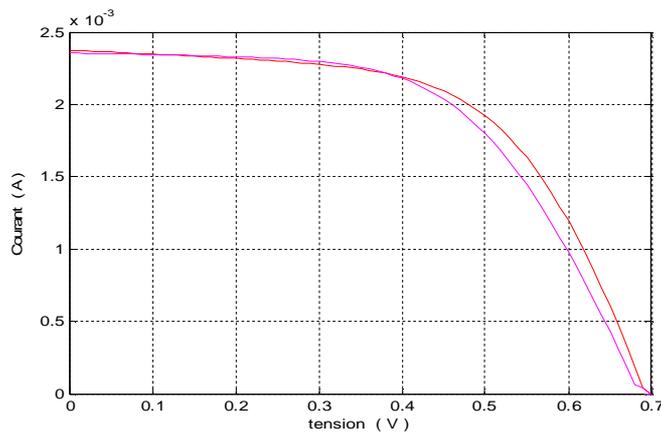


Figure 5. *I-V* characteristic of the group 2 compared to group 1.

Characteristic (*I-V*) shows us that the solar cell is a constant current source for low voltage values with a current approximately equal to current of short-circuit I_{cc} . With the increase of the tension, the current begins to decrease exponentially to zero value where is equal to the tension of open-circuit V_{co} circuit. On the entire range of tension, there is one single point where the cell operates at the highest yield (the blue point “Fig. 4,”); which is the maximal point of power.

4.2.2. Influence of temperature on the *I-V* characteristic

To study the influence of the temperature we use the characteristic (*I-V*) of the group 1 and by simulating on Scilab we obtain the following figure:

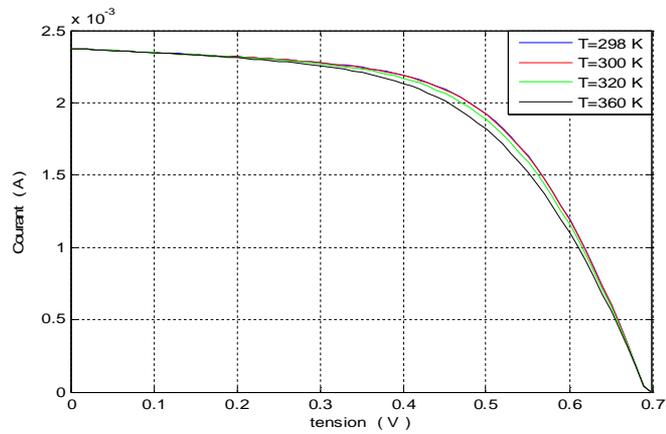


Figure 6. Influence of temperature on the I - V characteristic.

The temperature is an important parameter in the behaviour of cells. The increase of the temperature with a fixed illumination entails a net decrease of the tension of open-circuit (V_{co}) and an increase of the current short-circuit (I_{cc}), as well as a decrease of the maximal power (P_{max}). For a temperature, which changes from 25 to 87 °C, we can see that the variation of the tension changes much more than the current. The current of short-circuit, as for him, increases with an increase in the temperature.

4.2.3. Influence of the parallel resistance

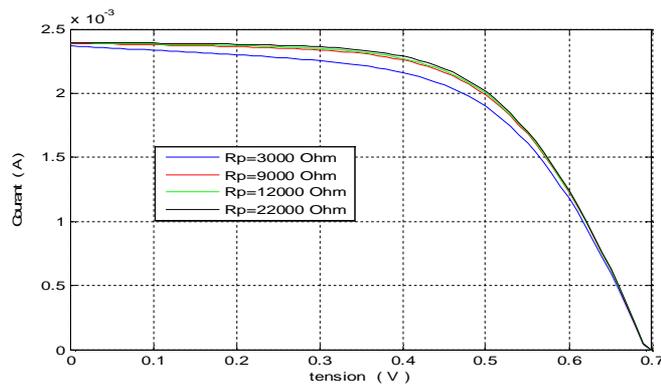


Figure 7. Influence of the parallel resistance on the I - V characteristic.

The influence of the parallel resistance (shunt) on the characteristic current-tension is translated by a light decrease of the tension of open circuit, and an increase of the slope of the curve I - V of the cell in the zone corresponding to a functioning as a source of current.

4.2.4. Influence of the series resistance

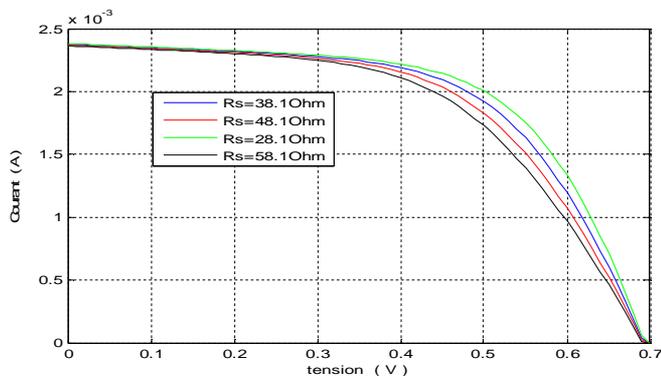


Figure 8. Influence of the series resistance on the characteristic I - V .

The series resistance acts on the slope of the characteristic in the zone where the photodiode behaves as a generator of tension, and when it is high, it decreases the value of current of short-circuit (I_{cc}), what is going to limit the yield of conversion.

5. CONCLUSION

The modelling of a solar cell is the performing tool, which will allow us by simulation, to link the photovoltaic characteristics of this cell with the internal properties of the material and the manufacturing technology to improve the performances of the cell.

In the present work, we have presented different models of electric characterizing photovoltaic cells, we became interested in a diode model for dye-sensitized solar cell.

The performances of a photovoltaic cell are degraded when, as R_s is big or as R_{sh} is low. The information obtained from the equivalent circuit model of DSSC includes not only the cell network and system simulation, but also contributes to the analysis of electrical processes involved.

REFERENCES

- [1] O. Gergaud, B. Multon, H. Ben Ahmed « Analysis and Experimental Validation of Various Photovoltaic System Models » 7th International ELECTRIMACS Congress, Montréal, Août 2002.
- [2] Olivier GERGAUD, Modélisation énergétique et optimisation économique d'un système de production éolien et photovoltaïque couplé au réseau et associé à un accumulateur, Thèse de Doctorat de l'école Normale Supérieure de Cachan 9 décembre 2002
- [3] Naoki Koide, Liyuan Han Measuring methods of cell performance of dye-sensitized solar cells Review of Scientific Instruments, 75 (2004), pp. 2828–2831
- [4] L. Bay, K. West An equivalent circuit approach to the modelling of the dynamics of dye sensitized solar cells, Solar Energy Materials and Solar Cells, 87 (2005), pp. 613–628
- [5] Murayama, Masaki, Mori, Tatsuo, 2006. Evaluation of treatment effects for high-performance dye-sensitized solar cells using equivalent circuit analysis. Thin Solid Films 509, 123–126.
- [6] P. Wang, et al., “A stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cell with an amphiphilic ruthenium sensitizer and polymer gel electrolyte” Nat Mater, vol. 2 (2003): 402-407.
- [7] S. M. Zakeeruddin, et al., “Solvent-Free Ionic Liquid Electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cells” Adv. Funct. Mater. Vol. 19 (2009): 2187-2202.

- [8] B. Li, et al., "Review of recent progress in solid-state dye-sensitized solar cells" *Solar. Energy. Mater. and Solar. Cell.* Vol. 2007 (March 2006): 549-573.
- [9] I. Shin, H. Seo, M.K. Son, J.K. Kim, K. Prabakar, H.J. Kim, *Curr. Appl. Phys.* 10 (2010) S422.
- [10] W. Kubo, et al., "Quasi-Solid-State Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells: Effective Charge Transport in Mesoporous Space Filled with Gel Electrolytes Containing Iodide and Iodine" *J. Phys. Chem. B.*, Vol. 105 (December 2001): 12809-12815.
- [11] M.K. Son, H. Seo, S.K. Kim, N.Y. Hong, B.M. Kim, S. Park, K. Prabakar, H.J. Kim, *Int. J. Photoenergy* 2012 (2012) 480929.
- [12] L. Andrade, J. Sousa, H.A. Ribeiro, A. Mendes, *Sol. Energy* 85 (2011) 781.
- [13] H. Seo, M. Son, J. Hong, D.Y. Lee, T.P. An, H. Kim, H.J. Kim, *Sol. Energy* 83 (2009) 2217.
- [14] Labat, T.L. Bahers, I. Ciofini, C. Adamo, *Acc. Chem. Res.* 45 (2012) 1268.
- [15] J. Villanueva-Cab, G. Oskam, J.A. Anta, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 94 (2010) 45.

Résumé

Les cellules solaires sensibilisées par colorant ont gagné ces dernières décennies une place importante parmi les technologies photovoltaïques grâce à leur faible coût de mise en œuvre et leur rendement qui devient de plus en plus performant (~11.2 %). Les phénomènes physiques et chimiques qui se déroulent à l'intérieur de cette cellule s'avèrent être d'une grande complexité par rapport aux cellules classiques, ceci à cause de la nature désordonnée et enchevêtrée des matériaux qui la composent, mais aussi pour leur multitude (TiO₂, électrolyte, colorant,...). Dans le présent travail nous présenterons un modèle théorique détaillé basé sur des considérations électriques pour étudier l'impact des paramètres physiques de la cellule sur la caractéristique ($J-V$), la performance et le rendement photovoltaïque. La cellule sera modélisée comme un « milieu effectif pseudo-homogène » se composant d'un semi-conducteur de TiO₂ nano-poreux, de colorant absorbant de lumière et d'électrolyte. Le modèle sera résolu numériquement en utilisant la méthode BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno), cette dernière nous permettra d'accéder à plusieurs paramètres physiques et d'obtenir une CSSC optimisée. Le modèle établi est très prometteur car il servira à l'avenir pour faire une prédiction sur les paramètres optimisés afin d'avoir des cellules solaires hautement efficaces.

Mots Clés : Cellule Solaire Sensibilisée par colorant, TiO₂, Modèle électrique, Impact des paramètres, Caractéristique ($J-V$).

Abstract

The dye-sensitized solar cells (DSSC) have aroused in recent decades a growing interest on the part of researchers in photovoltaic, and those for their low cost and their performance very respectable (~11.2 %). The physical and chemical phenomena that take place inside DSSC cells are complex compared to the conventional one. They are related to disordered and tangled nature of materials that are made of, such as TiO₂, electrolyte, dye....). In the present work, we present a detailed theoretical model based on electrical considerations to study the impact of physical parameter of DSSC cell on the $J-V$ characteristic, performance and photovoltaic efficiency. The DSSC cell is modeled as a "pseudo-homogeneous effective medium" consisting of a TiO₂ semi-conductor, dye absorber of light and electrolyte in order to study the transport and electrochemical phenomena. The model is resolved numerically using the Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) approach and allow us to access to several physical parameters on the performance of the cell. The present model is promising as it will serve in future to perform prediction of optimized parameters for highly efficient DSS cells.

Keywords: Dye-Sensitized-Solar-Cell, TiO₂, Electrical model, Parameters Impact, $J-V$ characteristics.

ملخص

إن الخلايا الشمسية الحساسة بواسطة ملون كيميائي (CSSC)، قد أثرت في العقود الأخيرة مكانا مرموقا في الأوساط العلمية من جانب الباحثين في الخلايا الكهروضوئية، وهذا يعود لسبب انخفاض تكلفتها وأدائها المحترم (~11.2%) الظواهر الفيزيائية والكيميائية التي تحدث داخل الخلايا معقدة بالمقارنة مع الخلايا التقليدية وهذا راجع إلى طبيعة المواد الموجودة بداخلها مثل: الملون، TiO₂.

في هذه المقدمة نَقِّم نموذج نظري مُفصَّل على أساس اعتبارات كهربائية لدراسة آثار العوامل الفيزيائية للخلايا على المنحنى ($J-V$)، الأداء والكفاءة الكهروضوئية. الخلية ستكون مُنمَّجة كوسط «متجانس-زائف» مكونة من شبه ناقل TiO₂، ملون كيميائي وإلكتروليت. حلَّ النموذج يُكون باستعمال طريقة BFGS، هذه الطريقة تسمح لنا بالوصول إلى عدة عوامل فيزيائية. النموذج المُقَدَّم يُعتبر جدُّ واعد، لأنه يُمكننا من الوصول إلى خلية فعَّالة.

الكلمات الأساسية: الخلية الشمسية الحساسة بواسطة ملون كيميائي، TiO₂، تأثير المعاملات، المنحنى ($J-V$)، النموذج الكهربائي