

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE MOULOD MAMMERI, TIZI-OUZOU



FACULTE DE GENIE ELECTRIQUE ET DE L'INFORMATIQUE

DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE

# Mémoire de fin d'études

Présenté en vue de l'obtention

du Diplôme d'Ingénieur d'Etat en Electronique

Option : Instrumentation

*Thème:*

## Contribution à l'étude de la dégradation des cellules solaires organiques

Proposé et dirigé par :

M<sup>me</sup> FARIDA NEMMAR

Présenté par :

M<sup>r</sup>. TALEB SOFIANE

Année universitaire 2008/2009

Soutenu le : 30 /06/2009

## REMERCIEMENTS

*Je commence par dire louange à celui qui a fixé un terme à toute chose .Je remercie le tout puissant pour m'avoir gratifié de santé et de moyens, sans l'usage desquels, il serait impossible de mener à terme mon travail.*

*Je tiens à remercier tout le corps professoral pour avoir ; contribué à notre formation ; et veillé sur mon orientation pour le meilleur essor de mes études.*

*Particulièrement, je remercie M<sup>me</sup> Nemmar Farida, ma promotrice, pour avoir accepté de m'encadrer, pour sa disponibilité qui m'a été précieuse et pour tout son suivi et ses conseils sous lesquels je n'aurais pas pu mener à bien mon travail.*

*Mes sincères remerciements, sont destinés à tous les membres du jury, pour avoir répondu à notre demande d'évaluer ce travail.*

*Enfin, je présente mes très vifs et chaleureux remerciements à tous les étudiants et camarades de classe, à tous ceux et celles, qui de près ou de loin, ont contribué et prié à la réussite de ce travail.*



# Dédicaces

*Impressionné, je dédie ce modeste travail:*

*A mon très cher père qui est toujours mon soutien et ma force.*

*A ma très chère mère, le joyau de ma vie, que Dieu me les garde.*

*A mes frères et mes chères soeurs, pour leurs aides et leurs précieux conseils. (Djamel, Djamila, Hakim, Malik, Sabrina et Nassim)*


*A mes ami(e)s, pour leurs amitiés sincères (Mounir, Yacine, Moh, Allaoua, maddjid, Djamila et Roza).*

*A tous mes collègues de la promotion 2009, particulièrement à Kamel et Arezki) qui ont partagé mes moments de bonheurs et de souffrances durant ce parcours.*

*A toute personne qui m'apprécie...*

*Sofiane*





# Sommaire

# **-Sommaire-**

## **Chapitre I : Généralités sur les semi-conducteurs**

Introduction générale .....	1
I- Les semi-conducteurs : .....	2
I.2- Electronique des Semi-conducteurs : .....	2
I.2.1-Structure des bandes d'énergie : .....	2
a)Semi-conducteur intrinsèque(SCI) : .....	3
b) Semi-conducteur extrinsèque (SCE) : .....	3
I.3-Le niveau de Fermi : .....	3
I.3.1-La fonction de Fermi :.....	3
I.3.2-Les niveaux de Fermi : .....	3
I.3.3-Semi-conducteur dégénérés : .....	4
I.4-Définition du gap direct et du gap indirect : .....	4
I.4.1- Semi-conducteur à gap direct : .....	5
I.4.1- Semi-conducteur à gap indirect : .....	5
II-La jonction PN : .....	5
II.1-Définition :.....	5
II.2-Description phénoménologique : .....	5
II.3-Diagramme énergétique : .....	6
II.4-Caractéristique courant-tension d'une jonction PN : .....	6
II-Polarisation de la jonction PN : .....	7
a)Polarisation directe : .....	7
b) Polarisation inverse : .....	8
III-Contacte métal-semi conducteur : .....	9
III-1-Structure des bandes d'énergie : .....	9
III-1-1-Contact ohmique : .....	9
III-1-2-Contact redresseur(Schottky) : .....	9
IV-Les cellules solaires : .....	11
IV.1-Le soleil : .....	11
IV.1.1- Caractéristiques générales : .....	11
IV.1.2 - Constantes d'illumination : .....	11
IV.1.3- Le spectre solaire : .....	12
IV.2-Cellule photovoltaïque : .....	13
IV.2.1-Effet photovoltaïque : .....	13
IV.2.2-La cellule photovoltaïque : .....	13
IV.2.3-Cellules photovoltaïques inorganiques : .....	14
IV.2.4-Fonctionnement d'une cellule PV inorganique : .....	14
IV.3-Schéma équivalent d'une cellule solaire : .....	15
IV.4-La caractéristique courant-tension : .....	17
IV.5-Paramètre de la cellule photovoltaïque : .....	17
IV.5.a-Le courant de court circuit : .....	18
IV.5.b-Tension de circuit ouvert : .....	18
IV.5.c-La puissance maximale : .....	19
IV.5.d-Le facteur de forme FF : .....	19
IV.5.e-Le rendement de conversion : .....	19

## ***Chapitre II : Les polymères organiques***



I-Introduction :	20
II- Les polymères :	20
III- Les polymères organiques :	20
III.1-Définition d'un polymère organique :	20
III.2-Types de polymères organiques :	20
III.2.a-Selon le type de monomère :	20
1. Les homopolymères :	20
2. Polymère ramifié :	21
III.2.b- Selon la structure physique :	21
1-Polymère linéaire :	21
2- Les copolymères :	21
3-Polymère tridimensionnel :	22
III.3-Comportement mécanique et thermique des polymères organiques :	23
III.4-Les étapes d'élaboration des polymères :	24
III.4.1-Le raffinage et le vapocraquage :	25
III.4.2-La réaction de polymérisation :	25
a-La polyaddition :	25
b-Polycondensation :	25
c- Degré de polymérisation :	26
III.4.3-Les adjuvants :	26
a-Les charges :	26
b-Les plastifiants :	27
c-Les stabilisants :	27
d-Les lubrifiants :	27
e-Les colorants et pigments :	27
f-Les retardateurs de flamme ou ignifugeants :	27
g-Les agents antistatiques :	27
III.4.4-Mise en forme :	27
IV-Les polymères conjugués :	27
IV.1-Introduction :	27
IV.2-Historique :	28
IV.3-Définition des polymères conjugués :	29
IV.4-Caractère semi-conducteur des polymères conjugués (structure des bandes d'énergie) :.....	29
IV.5-Dopage des polymères organiques :	30
IV.5.a- Le dopage chimique :	30
IV.5.b- Injection des charges via un champ électriques :	30
IV.6- Porteurs de charge dans les polymères organiques :	30
IV.7-Transport de charges dans les polymères organiques (Hopping entre états localisés) :.....	32
VI.8-Longueur de conjugaison d'un polymère :	33
IV.9-Différence entre semi-conducteurs inorganiques et organiques :	34
IV.9-Application des polymères conjugués :	35

## *Chapitre III : Les cellules solaires organique.*

I-Introduction :	36
II- Historique des cellules solaire organiques :	36
III-Définition des cellules solaires organiques :	36
IV- Effet photovoltaïque dans les cellules organiques :	37
IV.1- Principe de l'effet photovoltaïque dans les cellules organiques :	37
IV.1.a- Absorption des photons incidents et génération d'excitons :	37
IV.1.b- Diffusion et dissociation des excitons :	37
IV.1.c- Transport et collection de charge :	37
V-Structures des cellules photovoltaïques organiques :	38
V.1- Structure monocouche (Homojonction) :	38
V.2- Structure bicouche (hétérojonction) :	39
V.3- Structure à réseau interpénétré (hétérojonction en volume) :	40
VI-Etude de la cellule OPV à réseau interpénétré :	40
VI.1- Matériaux utilisés :	40
VI.2- Schéma de principe de la cellule solaire à réseau interpénétré :	41
VI.3-Principe de génération de photocourant dans la cellule OPV à réseau interpénétré :	42
VI.4- Elaboration d'une OPV à réseau interpénétré :	43
VI.4.1-Préparation du substrat :	43
a-Gravure de l'ITO :	43
b-Nettoyage du substrat :	43
VI.4.2-Dépôt de la couche tampon :	44
VI.5.3-Dépôt de la couche organique :	45
VI.5.3.1- Dépôt par Spin-coating (tournette) :	45
a-Dépôt du composite organique en solution :	45
b-La répartition uniforme du composite organique :	46
c-Evacuation du solvant :	46
d-Avantages et inconvénients de la Spin-coating :	46
➤ Avantage :	46
➤ Inconvénients :	46
VI.5.3.2-Dépôt de la couche active par CVD :	47
a- Systèmes de dépôt chimique en phase vapeur PCVD :	47
b-Etapes de dépôt par PCVD :	48
c- Avantages et inconvénients :	48
❖ Avantages :	48
❖ Inconvénients :	48
VI.5.d -Dépôt de la couche interfaciale :	48
VI.5.e-Fabrication de l'électrode d'aluminium :	48

## *Chapitre IV : Dégradation des cellules solaires organiques.*

I-Introduction :	50
II-Dégradation des OPVs :	50
II.1-Les facteurs influents sur la stabilité des OPVs :	50
II.1.1-Vieillessement des polymères constituant la couche active :	50
II.1.1.a-Effets des rayonnements ultraviolets :	50
1-En atmosphère inerte (photolyse) :	51
1. a-Coupage des chaînes :	51
1.b-Formation de doubles liaisons :	51
1.c- Réticulation :	52
2. En présence d'air (photooxydation) :	52
II.1.1.b-Effets de la température :	53
II.1.1.c-Effets de l'humidité :	53
II.1.2- Effet de l'interface cathode/couche active :	53
II.1.3- Effet de la température et l'intensité des radiations :	54
III-Solutions :	55
III.1- Couches d'encapsulation :	55
III.1.2-Effet de d'encapsulation :	55
III.1.2-Résultats :	55
III.1.2.c-Autre type d'encapsulation :	57
III.4 Conclusion :	58
III.5-Choix des du mélange donneur/accepteur :	58
IV-Conclusion :	59
Conclusion générale	60




# Liste des figures

## -Liste des figures-

Figure : I-1 : Structure électronique du Métal, Isolant et du Semi-conducteur :	2
Figure I-2 : Représentation de la fonction de Fermi-Dirac pour différentes températures : .....	3.
Figure : I-3 : représentation des niveaux de Fermi pour les trois types de S-C :	4
Figure I-4 : Représentation des deux types de gaps des S-C : .....	5
Figure I-5 : Diagramme énergétique d'une jonction PN ouverte : .....	6
Figure I-6 : Caractéristique courant tension d'une jonction PN : .....	7
Figure I-7: Jonction PN polarisée en directe : .....	8
Figure I-8: Diagramme énergétique d'une jonction PN polarisée en inverse :	8
Figure I-8 : Schéma énergétique d'un contact ohmique entre un métal et un S-C de type P, a-avant contact, b-après contact : .....	9
Figure 1-10 : schéma énergétique d'un contact redresseur entre un S-C type P et métala-avant contact, b-après contact : .....	10
Figure I.11 : description du nombre d'aire masse (AM) : .....	12
Figure I.12 : Référence ASTM 173-03 : Spectres extraterrestre (AM0), terrestre AM1 et AM1.5. : .....	12
Figure I.13 : Schéma d'une cellule solaire : .....	14
Figure I.14 : Structure (image gauche) et diagramme des bandes d'énergie (image droite) d'une cellule photovoltaïque inorganique : .....	15
Figure I.15 : Schéma électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque idéale sous éclairement : .....	16
Figure I.16: Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque réelle sous éclairement : .....	16
Figure I.17 : Caractéristique courant /tension I(V) d'une cellule PV : .....	17

Figure III.1 : Principe de l'effet photovoltaïque dans les cellules organiques :	38
Figure III.2: Structure d'une cellule photovoltaïque monocouche (à gauche) et représentation des niveaux d'énergie ITO/polymère/Al (à droite) :	39
Figure III.3: Configuration de la structure d'une cellule PV bicouche (à gauche) et représentation des niveaux d'énergie ITO/ donneur / accepteur/Al (à droite) :	39
Figure III.4 : Schéma d'une structure à hétérojonction à réseau interpénétré :	40
Figure III.5 : Exemple de donneurs et accepteurs utilisés dans la fabrication des OPV's à réseau interpénétré :	40
Figure III.6: Schéma d'un exemple de structure d'une cellule OPV à réseau interpénétré :	41
Figure III.7 : Mélange donneur (P3HT)/accepteur(PCBM) :	42
Figure III.8 : Schéma de principe d'une OPV à réseau interpénétré :	42
Figure III.9 : Géométries d'anode utilisées :	44
Figure III.11: Schéma moléculaire du poly (3,4-éthylène dioxythiophène) dopé au Polystyrène sulfonate (PEDOT-PSS). :	44
Figure IV.10 : La tournette (Spin-coating) :	45
Figure III.12 : Dépôt de la solution sur le substrat :	45
Figure III.13 : Etalage de la solution :	46
Figure III.14 : Evaporation des solvants :	46
Figure III.15.: Exemple de bâti LPCVD :	47
Figure III.16 : Masque circulaire de 0,5 cm <sup>2</sup> (à gauche) et la dernière génération de masque développé au laboratoire et exclusivement dédié aux cellules photovoltaïques de surface 0,5 cm <sup>2</sup> (à droite) :	49
Figure III-17 : Exemple de bâti pour PCVD :	49
Figure IV-1 : Coupure de chaînes :	51
Figure IV.2 : Formation de double liaison :	51
Figure IV.3 : Réticulation :	52
Schéma IV.4 : Mécanisme de photooxydation des polymères où PH représente la chaîne de polymère, P. et POO., des radicaux macromoléculaires. POOH, hydroperoxyde de chaîne :	53

Figure IV.5 : Valeurs normalisées de $V_{co}$ , $I_{cc}$ , FF et $\eta$ des trois cellules de cathode Al (cellule 1), LiF/Al(cellule 2) et Ca/Ag (cellule 3) en fonction du temps : .....	54
On remarque que les cellules à cathode en Ca /Ag présentent une meilleur stabilité	
Figure IV.6: Pourcentage de perte du rendement pour différentes encapsulations en monocouches de cellules solaires organiques sur substrats verre en fonction du temp .....	56
Figure IV.7: Pourcentage de perte du rendement pour différentes encapsulations en multicouches de cellules solaires organiques sur substrats en verre en fonction du temps : .....	57
Tableau IV.5 : valeurs normalisées de $V_{co}$ , $I_{cc}$ ,FF et $\eta$ de deux cellules encapsulées avec PET et l'autre avec PET/SiO <sub>x</sub> : .....	58
Figure IV.7 : les valeurs normalisées de :a) $V_{co}$ ;b)FF ;c) $I_{cc}$ et d) rendement de la cellule à base de P3HT :PCBM(carrés) et le cellule à base de MDMO-PPV : PCBM (cercles) en fonction du temps : .....	59



# Introduction générale

## Introduction générale

La récente prise de conscience relative aux effets de l'activité humaine sur le climat motive de plus en plus des recherches pour économiser l'énergie et la produire de façon plus écologique. Parallèlement, l'un des grands challenges de l'économie concerne l'énergie et la recherche d'alternatives pour réduire notre dépendance face aux industries pétrolières. Si le photovoltaïque constitue aujourd'hui une énergie renouvelable très prometteuse sur ces deux plans, de nombreux efforts de recherche sont encore à fournir, et ce afin d'augmenter l'efficacité, et de diminuer les coûts et le retour en énergie.

Pour convertir la lumière émise par le soleil en courant électrique, les cellules photovoltaïques les plus répandues à ce jour utilisent une jonction p-n réalisée à base de silicium. La consommation importante de silicium pur en fait une technique très fiable mais coûteuse. En parallèle de nouveaux concepts ont émergé et certains semblent prometteurs. Parmi ceux-ci les cellules dites à polymères organiques ou cellules de troisième génération.

Des travaux de recherche pour la réalisation de cellules photovoltaïques à base de matériaux organiques sont développés dont le but de réduire le coût du kilowattheure produit. Ceci est du fait que l'utilisation de matériaux organiques peut offrir une facilité de fabrication et de manipulation, la possibilité de réaliser ces cellules des substrats flexibles à grande surfaces sans pertes de rendement, un poids faible des composants et un bas coût de production.

L'inconvénient majeur des cellules solaires organiques est leurs faible rendement mais surtout la courte durée de vie qui ne leurs permet pas encor de s'imposer comme technologie viable.

Notre étude est structurée de la façon suivante :

Dans le premier chapitre, nous avons donné quelques notions et généralités sur les semi-conducteurs qui sont la base de la micro technologie, les jonctions PN et les cellules solaires photovoltaïques inorganiques.

Dans le deuxième chapitre, nous donnons un aperçu sur les polymères en général et plus particulièrement les polymères organiques conjugués qui sont la base des cellules organiques.

Le troisième chapitre, quand à lui, est consacré à l'étude des cellules à base de polymères organiques et les différentes techniques de leurs élaborations notamment la Spin Coating et la CVD.

Le dernier chapitre, traite le phénomène de dégradation des cellules organiques et le phénomène influant sur la durée de vie et la stabilité de ces dispositifs, des solutions sont présentés a la fin de ce chapitre.

En fin, nous clôturons notre travail par une conclusion générale.



**Chapitre I**  
**Généralités sur les semi-conducteurs**

La micro-électronique et la technologie photovoltaïque tout particulièrement est basée sur des matériaux dits Semi-conducteurs.

## I- Les semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont des matériaux où les électrons se répartissent à une température supérieure à zéro absolu entre deux bandes d'énergie séparées par un intervalle d'énergie de un à quelques eV. Ils peuvent être classés en trois grandes familles.

- Les éléments simples tels que le Silicium(Si) et le Germanium(Ge).
- Les composés minéraux binaires tels que (InSb, Ga As, CdTe, Cu<sub>2</sub>S ...).
- Les composés organiques très nombreux et qui sont en cours d'étude (objet de notre étude).

### I.2- Electronique des Semi-conducteurs

#### I.2.1-Structure des bandes d'énergie

En 1913 Niel Bohr a annoncé les règles de distribution des niveaux d'énergie ; en effet dans un cristal de semi-conducteur lorsque les atomes sont assemblés pour former un solide, les niveaux discrets de chaque atome se différencient pour former des bandes d'énergie continues[1]. C'est ce que l'on appelle structure des bandes des solides.

La figure:I-1 représente schématiquement cette structure électronique pour les trois grandes familles de solide à savoir : les métaux, les isolants et les semi-conducteurs.

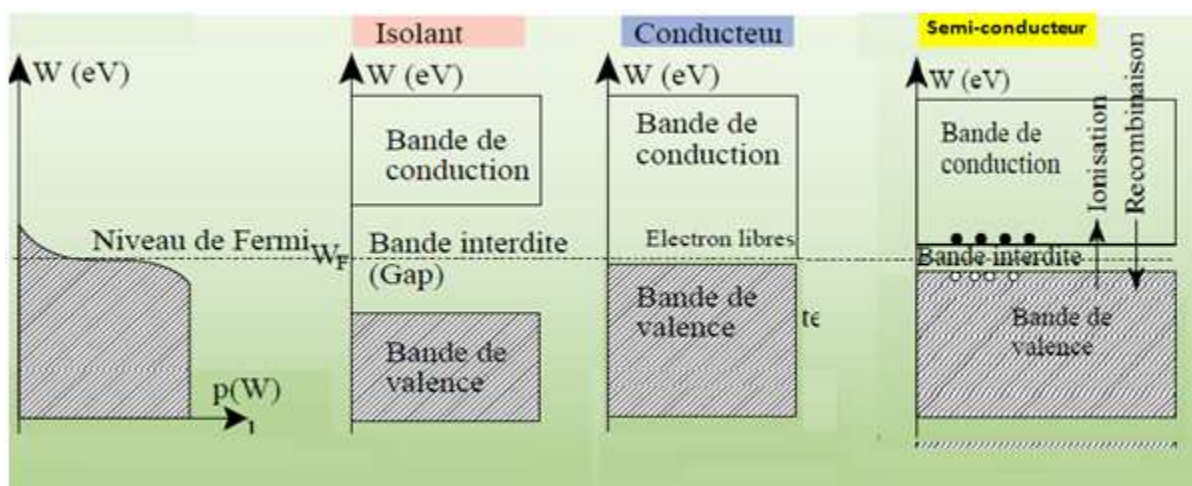


Figure : I-1 : Structure électronique du Métal, Isolant et du Semi-conducteur [2].

Selon le taux d'impuretés dans le S-C celui-ci peut être intrinsèque ou extrinsèque.

### a) Semi-conducteur intrinsèque (SCI)

Un semi-conducteur intrinsèque (SCI) est composé d'un seul corps chimique (pure sans impuretés).

### b) Semi-conducteur extrinsèque (SCE)

Au quel on a introduit des impuretés pour modifier ces propriétés électriques. En fonction de ces impuretés (atomes pentavalents ou trivalent), on obtiendra respectivement des S-C de type N et S-C de type P.

## I.3-Le niveau de Fermi

### I.3.1-La fonction de Fermi

La fonction de Fermi représente la probabilité d'occupation d'un niveau d'énergie E par un électron à la température T.

$$F(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{KT}\right)} \quad (I.1)$$

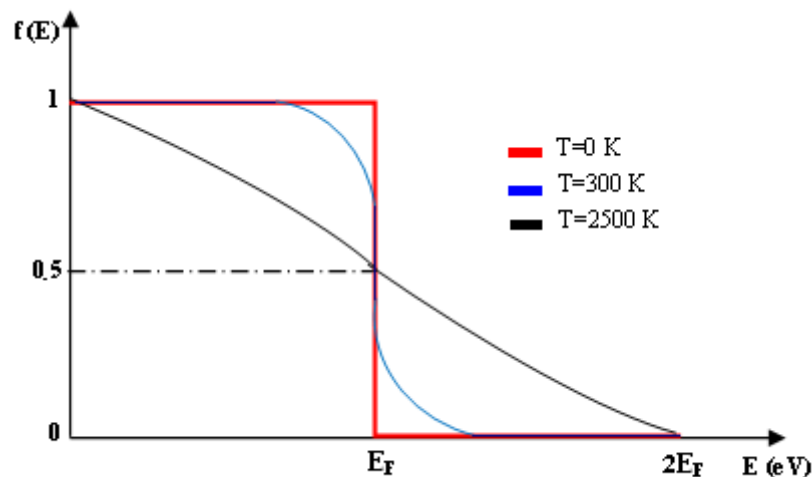


Figure I-2 : Représentation de la fonction de Fermi-Dirac pour différentes températures à l'équilibre thermodynamique [3].

Alors à T= 0 K, tous les états d'énergie au dessus de  $E_F$  sont vides et tout ceux qui se trouvent en dessous de  $E_F$  sont occupés.

### I.3.2-Les niveaux de Fermi

La position du niveau de Fermi dans un semi-conducteur diffère selon le type de ce dernier :

- Pour un S-C intrinsèque il est pratiquement au centre de la bande interdite.
- Pour un S-C extrinsèque type N, il est proche de la bande de conduction.
- Pour un S-C extrinsèque type P, il est proche de la bande de valence.

La présentation de ces trois cas est illustrée par la figure : I-3 :

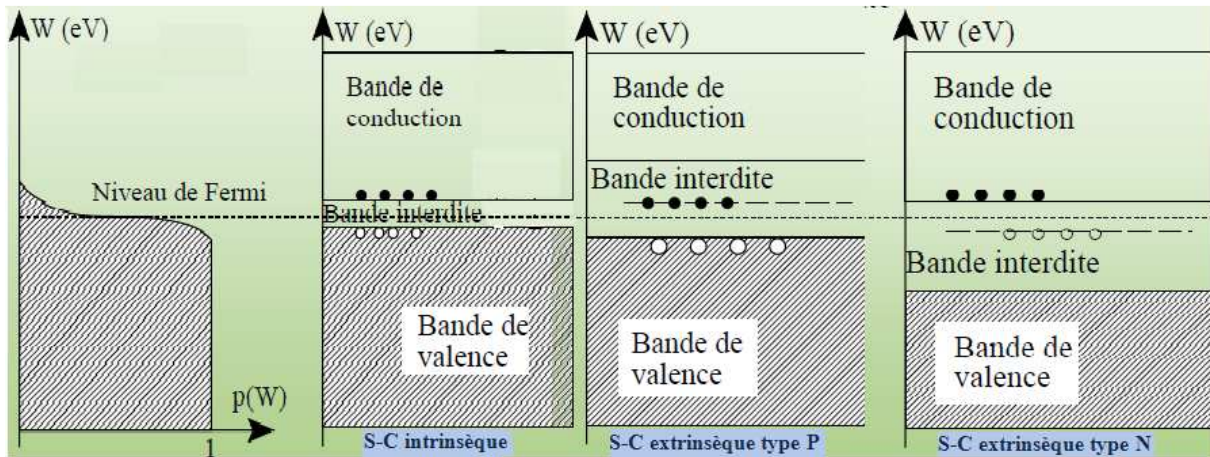


Figure : I-3 : représentation des niveaux de Fermi pour les trois types de S-C [2].

La densité des porteurs pour chaque type de S-C extrinsèque est représentée par les formules suivantes :

$$\text{Pour un S-C type N : } n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{KT}\right) \quad (\text{I.2})$$

$$\text{Pour un S-C type P : } p = N_v \exp\left(\frac{E_v - E_F}{KT}\right) \quad (\text{I.3})$$

Avec :

$p$  : concentration des trous.

$n$  : concentration des électrons.

$N_v$  : densité d'état dans la bande de valence.

$N_c$  : densité d'état dans la bande de conduction.

### I.3.3-Semi-conducteur dégénérés

Un S-C extrinsèque est dit dégénéré lorsque son niveau de Fermi se situe sur l'une des bandes permises :

- Si  $E_F = E_v$  alors  $p = N_v$
- Si  $E_F = E_c$  alors  $n = N_c$

### I.4-Définition du gap direct et du gap indirect

La nature du gap d'un matériau joue un rôle fondamental dans l'interaction de celui-ci avec le rayonnement électromagnétique.

### I.4.1- Semi-conducteur à gap direct

Un S-C à gap direct, est le S-C dans le quel le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au même point de l'espace.

### I.4.1- Semi-conducteur à gap indirect

C'est celui dans le quel le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de l'espace de K.

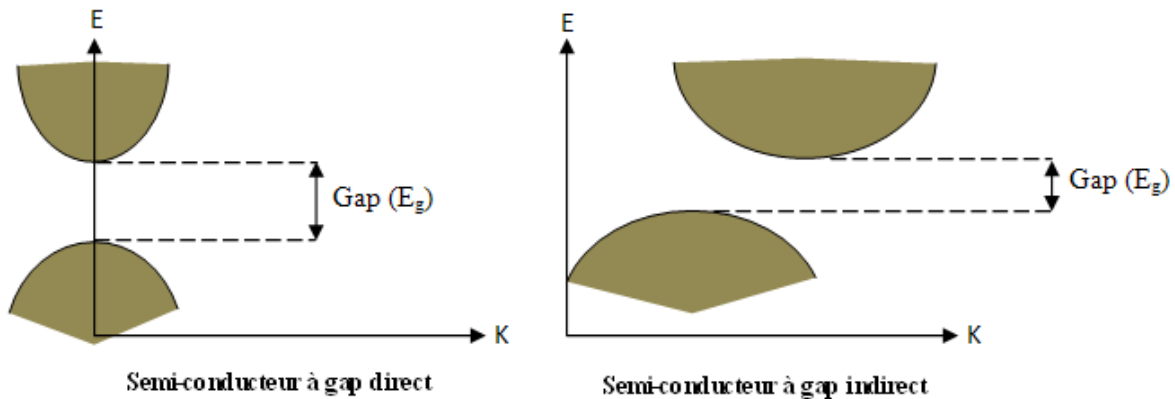


Figure I-4 : Représentation des deux types de gaps des S-C [1].

## II-La jonction PN

### II.1-Définition

La jonction PN est réalisée par la mise en contact de deux S-C l'un de type P et l'autre de type N ; Lorsque le S-C est constitué d'un même type de matériau la jonction est appelée *Homojonction* et *hétérojonction* dans le cas contraire. En fonction du dopage on distingue trois types de jonction.

- Jonction abrupte
- Jonction graduelle
- Jonction réelle

### II.2-Description phénoménologique.

Lors de la mise en contact de deux types de S-C, chaque électron de la partie N diffuse vers la région P et laisse derrière lui une place vacante dite trou qui et pour des raisons de convention porte une charge positive. La même chose se passe dans la région P ou chaque trou qui traverse vers la région opposée laisse une charge négative fixe. Prés du plan de la jonction il y'a apparition d'une zone désertée en porteurs libres, chargée négativement du côté P et positivement du côté N, c'est la zone de charge d'espace (ZCE) .Il se créé alors un champ électrique interne  $\vec{E}_i$  dirigé de N vers P et une barrière de potentiel ( $V_d$ ) comme suit : [1.3]

$$V_d = V_T \ln \frac{(N_D N_A)}{n_i^2} \approx V_T \ln \frac{(p_p n_n)}{n_i^2} \quad (I.4)$$

Avec

$V_d$ : potentiel de contact, de l'ordre de quelques dixièmes de volts

$V_T$ : tension thermique ( $V_T = \frac{KT}{q} \approx 0,026V$ ) à la température ambiante.

$N_D$ : concentration en accepteurs.

$N_A$ : concentration en donneurs.

$p_p$ : concentration des trous dans la région P.

$n_n$ : concentration des électrons dans la région N.

$n_i$ : concentration intrinsèque.

### II.3-Diagramme énergétique

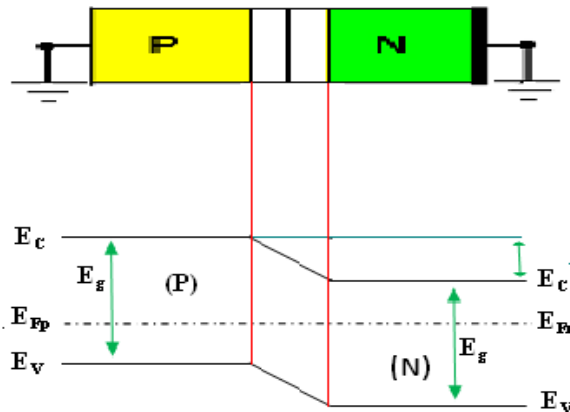


Figure-I-5 : Diagramme énergétique d'une jonction PN ouverte. [3]

La continuité du champ électrique à  $x=0$  est donnée par :

$$N_A X_p = N_D X_n \quad (I.5)$$

$X_p$  et  $X_n$  sont respectivement la largeur de la région P et N.

Ce qui fait que la charge d'espace se développe principalement dans la région la moins dopée.

### II.4- Caractéristique courant-tension d'une jonction PN

Si on polarise une jonction avec une tension  $V$  :

- la densité du courant des trous dans la région N s'écrit :

$$I_p = q \frac{D_p \cdot P_{n0}}{L_p} \left[ \exp\left(\frac{qV}{KT}\right) - 1 \right] \quad (I.6)$$

- la densité du courant des électrons dans la région P :

$$I_n = q \frac{D_n \cdot N_{p0}}{L_n} \left[ \exp\left(\frac{qV}{KT}\right) - 1 \right] \quad (I.7)$$

La densité totale dans la jonction

$$I = I_p + I_n \Rightarrow I = I_s \left[ \exp\left(\frac{qV}{KT}\right) - 1 \right] \quad (I.8)$$

$$I_s = q \frac{D_p \cdot P_{n_0}}{L_p} + q \frac{D_n \cdot N_{p_0}}{L_n} \quad (I.9)$$

$I_s$  : courant de saturation de la jonction.

$K$  : constante de Boltzman

$D_n$  : constante de diffusion des électrons minoritaires dans P.

$D_p$  : constante de diffusion des trous dans N.

$L_n$  : longueur de diffusion des électrons( $e^-$ ).

$L_p$  : longueur de diffusion des trous.

$N_{p_0}$  : concentration des électrons minoritaires dans P à l'équilibre.

$P_{n_0}$  : concentration des trous minoritaires dans N à l'équilibre.

L'allure de la caractéristique  $I(V)$  est représentée sur la figure I-6.

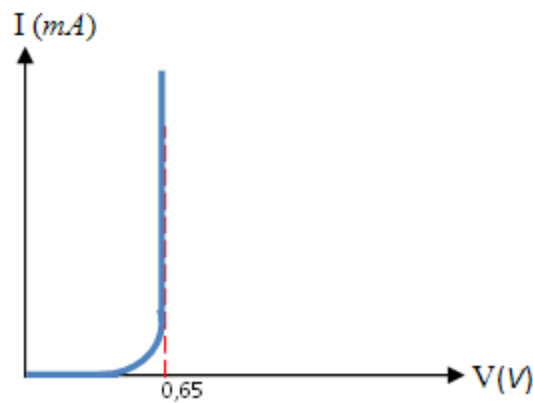


Figure I-6 : Caractéristique courant tension d'une jonction PN

## II-Polarisation de la jonction PN

### a)Polarisation directe

Une jonction PN est polarisée en direct quand la borne positive de la source de tension est reliée au côté P et la borne négative au coté N de la jonction. Le champ électrique dû à la polarisation s'oppose à celui de la diffusion. Le champ résultant de leur différence est inférieur à celui existant avant la polarisation. En conséquence la ZCE diminue ainsi que la barrière de potentiel ce qui représenté par la figure -II-4-

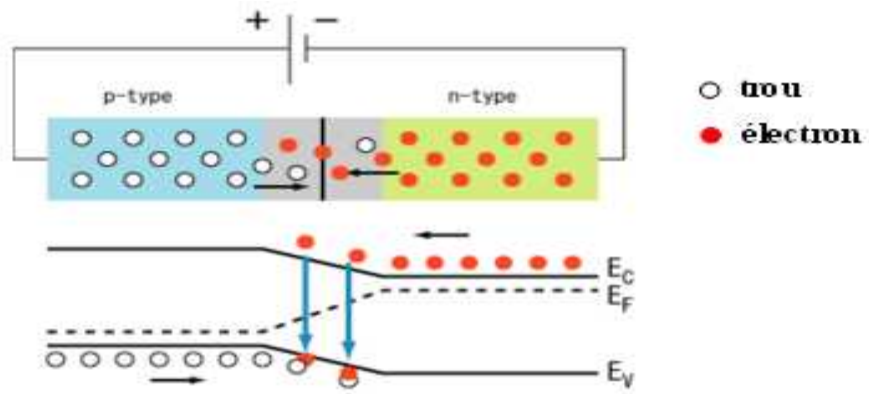


Figure I-7: Jonction PN polarisée en directe. [4]

### b) Polarisation inverse

La polarisation inverse consiste à relier la borne positive de la source au côté N et la borne négative au côté P. dans ce cas le champ électrique s'ajoute au champ électrique interne donc le champ résultant de leur somme est plus important, ce qui nécessite un grand nombre de charges ionisées pour son maintien. En conséquence la ZCE augmente ; en termes de bandes d'énergie, la polarisation inverse fait élever le diagramme énergétique du côté P et la baisse du côté N.

Le potentiel de polarisation s'ajoute à celui de diffusion, la barrière de potentiel est plus haute.

Les porteurs majoritaires de chaque côté rencontrent une plus grande opposition pour diffuser de l'autre côté de la jonction, tandis que les porteurs minoritaires sont mieux aidés à traverser la jonction. Le diagramme énergétique de la jonction dans ce cas est représenté sur la figure I-8.

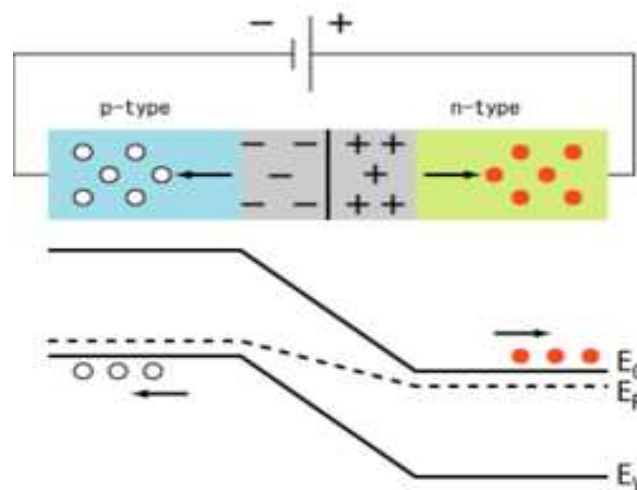


Figure I-8: Diagramme énergétique d'une jonction PN polarisée en inverse [4].

### III-Contacte métal-semi conducteur MIS

Le contacte métal semi-conducteur est typiquement la juxtaposition d'un semi-conducteur avec un métal.

#### III-1-Structure des bandes d'énergie

La mise en contact d'un métal et d'un S-C entraîne l'alignement des leurs niveaux de Fermi, autrement dit des valeurs de  $q\phi_m$  et  $q\phi_{sc}$  définis respectivement comme étant le travail de sortie du métal et travail de sortie du S-C.

Il existe deux types de contacts : contact ohmique et contact redresseur.

#### III-1-1-Contact ohmique

Dans le cas d'un semi-conducteur de type P, il apparait un contact ohmique lorsque le travail de sorite du semi-conducteur ( $q\phi_{sc}$ ) est inferieur à celui du métal ( $q\phi_m$ ). Après contact, les électrons de la bande de valence du semi-conducteur diffusent dans le métal jusqu'à alignement des niveaux de Fermi des deux matériaux. Il se forme alors une zone enrichie (zone d'accumulation) en porteurs majoritaires (trous) dans le semi-conducteur proche de l'interface. Le métal se charge négativement et le semi-conducteur positivement. Aucune barrière de potentiel se forme à l'interface métal /S-C et le courant peut passer dans un sens comme dans l'autre, le contacte est dit « Ohmique ».

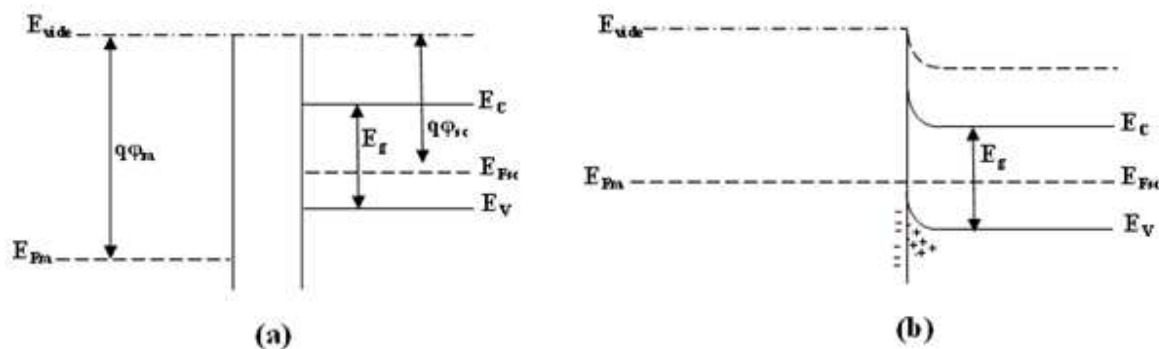


Figure-I-8 : Schéma énergétique d'un contact ohmique entre un métal et un S-C de type P, [1]

a-avant contact

b-après contact

NB : Inversement dans le cas d'un semi-conducteur type N, il apparait un contact ohmique lorsque le travail de sortie du semi-conducteur  $q\phi_{sc}$  est supérieur à celui du métal.

#### III-1-2-Contact redresseur(Schottky)

Pour un S-C de type P, le contact est redresseur si  $q\phi_{sc}$  est supérieur à  $q\phi_m$ .

Lorsque les deux matériaux se trouvent en contact, les électrons du métal diffusent dans la bande de valence du S-C. La migration des porteurs à travers l'interface se fait jusqu'à égalisation des niveaux de Fermi.

Il y'a alors création d'une zone de charge d'espace due à ce transfert de charge .Ceci est décrit par une courbure des bandes de valence et de conduction à partir de l'interface, l'énergie du gap étant conservée.

Le mouvement des charges s'interrompt lorsque le champ électrique créé par la zone de charge d'espace est suffisant pour compenser le courant de diffusion.

On est en présence d'un contact redresseur ou contact Schottky (figure I-10).

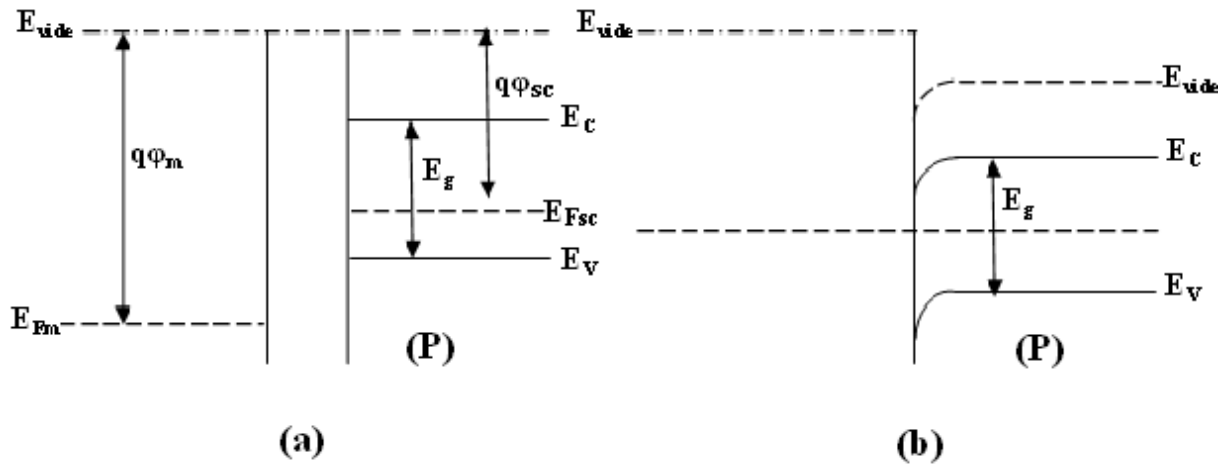


Figure 1-10 : schéma énergétique d'un contact redresseur entre un S-C type P et un métal[1]  
a-avant contact  
b-après contact.

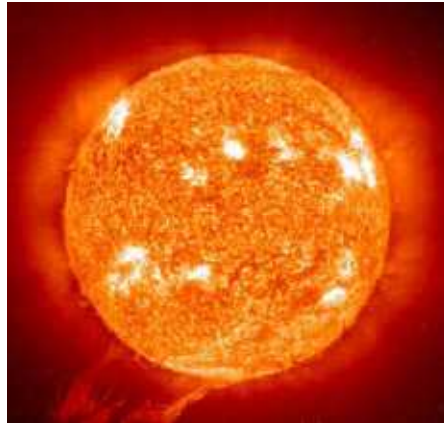
Pour un S-C de type N, le contact est redresseur lorsque le travail de sortie du S-C est inférieur à celui du métal.

## IV-Les cellules solaires

Le développement, l'optimisation et la caractérisation de cellules photovoltaïques implique une certaine connaissance de la source d'énergie utilisée : le soleil.

### IV.1-Le soleil

#### IV.1.1- Caractéristiques générales



Le Soleil est une « petite » étoile, une boule de gaz, composée de 70% d'hydrogène et de 28% d'hélium, les 2% restants représentent la plupart des autres atomes présents dans l'univers. Son diamètre est de 1 391 000 km, et qui est placée à 150 million de km de nous (Périhélie : 147,1 millions de km et Aphélie : 152,1 millions de km). Cette distance est si grande que sa lumière nous parvient 8 minutes après avoir été émise. Quant à son volume, il pourrait contenir 1300 milles Terre. Avec une densité de 1,41 (contre 5,5 pour la Terre), sa masse est de 330 milles fois celle de la Terre ( $1,99 \cdot 10^{30}$  kg ou 2 milliards de milliards de tonnes). Il représente 99,867 % de la masse totale de notre système solaire. La puissance émise sous forme de photons est de l'ordre de  $3,82 \cdot 10^{26}$  Watts mais il arrive sur terre que 5 milliardièmes de cette puissance, cette énergie est à l'origine de plus de 90% de l'énergie consommée. Bien que sa lumière soit 600 000 fois plus élevée que celle de la Lune (son miroir), il n'est visible qu'à une distance de 60 al (année-lumière) [5].

#### IV.1.2 - Constantes d'illumination

L'intensité lumineuse issue du soleil normalement incidente sur la surface de la Terre est appelée la constante solaire. Cette constante est approximativement d'une valeur de  $1,4 \text{ kW/m}^2$  au-dessus de la couche atmosphérique et est réduite sur Terre à  $1 \text{ kW/m}^2$  par réflexion et absorption des particules présentes dans la couche atmosphérique. Cette perte est appelée la « masse d'air » (AM) [5].

La désignation AM0 correspond à une masse d'air nulle pour la lumière arrivant au-dessus de notre atmosphère à incidence normale. Le titre AM1 correspond lui à une même lumière arrivant à la surface terrestre. L'appellation AM1.5 désigne la masse d'air rencontrée pour la lumière arrivant à  $48,2^\circ$  sur la surface de la Terre, soit une lumière plus faible du fait que l'épaisseur de la couche atmosphérique traversée est plus grande.

De manière générale, l'indice  $m$  associée à la masse d'air (AM  $m$ ) est calculé comme

$$\text{suit : } m \approx \frac{1}{\sin(A)} \quad (\text{I.10})$$

- $A$  : étant l'angle entre l'incidence des rayons lumineux et l'horizontale à la Terre.

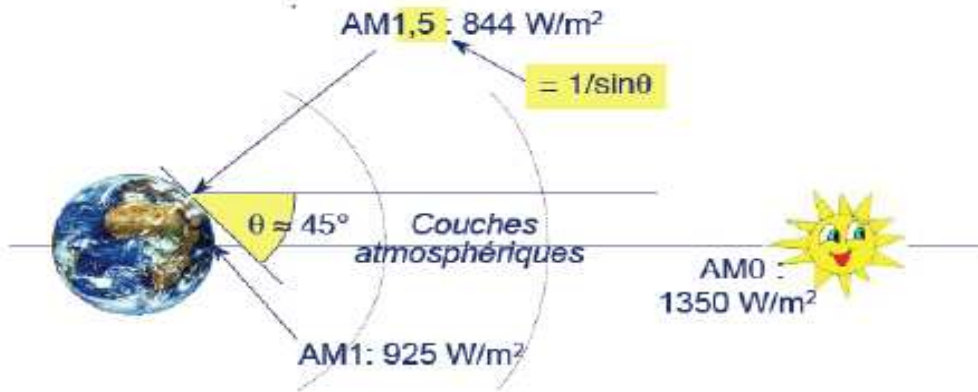


Figure I.11 : description du nombre d'aire masse (AM) [6].

#### IV.1.3- Le spectre solaire

Pour une uniformisation du précepte solaire et des résultats mondiaux, l'industrie PV couplée à l'American Society for Testing and Materials (ASTM), la recherche gouvernementale et les différents laboratoires, ont développé et défini deux uniques distributions d'irradiation du spectre solaire standard. Ces deux distributions définissent un spectre solaire normal direct et un spectre total (global, hémisphérique, dans un angle solide de  $2\pi$  stéradians de la surface illuminée). Le spectre normal direct est la composante directe contribuant au spectre global total (hémisphérique). Ces spectres de définition AM1.5 sont référencés dans un document ASTM G-173-03.

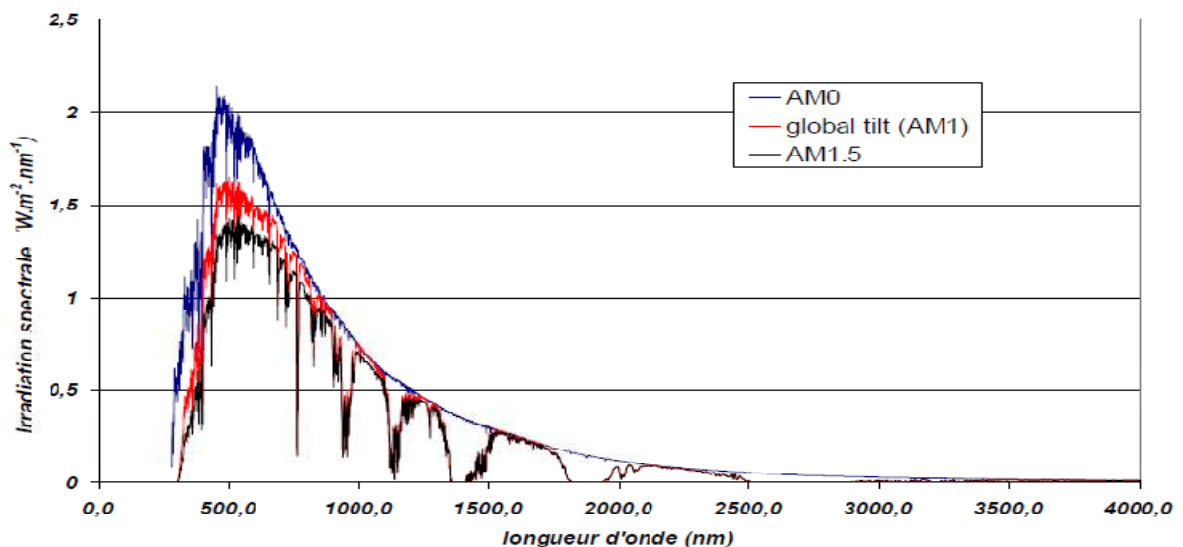


Figure I.12 : Référence ASTM 173-03 : Spectres extraterrestre (AM0), terrestre AM1 et AM1.5. [5]

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

Les spectres standards sont modélisés en utilisant SMART32 (version 2.9.2) Simple Model for Atmospheric Transmission of Sunshine de Gueymard.

L'AM0, ou spectre extraterrestre, utilisé pour générer le spectre de référence terrestre a été développé par Gueymard. En 2000, l'American Society for Testing and Materials développa un spectre de référence AM0 (ASTM E-490) pour l'usage de la communauté de l'aérospatial. Ce spectre ASTM E490 est basé sur les données recueillies par des satellites, des missions spatiales, des avions à haute altitude, des télescopes terrestres et des modélisations. L'intégrale du spectre est conforme à la valeur de la constante solaire acceptée par la communauté spatiale de  $1366,1 \text{ W/m}^2$ [5].

## **IV.2-Cellule photovoltaïque**

### **IV.2.1-Effet photovoltaïque**

L'effet photovoltaïque a été mis en évidence pour la première fois en 1839, par Antoine Becquerel et son fils. Leur expérience permet d'observer le comportement électrique d'électrodes en platine recouvertes avec du bromure d'Argent émergées dans un liquide, modifié par un éclairage. Il a été compris et présenté en 1887 par Heinrich Rudolf Hertz qui en publia les résultats dans la revue scientifique Annalen der Physik. [7]

Aujourd'hui on peut expliquer ce phénomène comme étant le phénomène qui permet la conversion directe de la lumière en énergie électrique grâce à des dispositifs électronique appelés cellules photovoltaïques ou cellules solaires.

### **IV.2.2-La cellule photovoltaïque**

La cellule photovoltaïque est un dispositif électronique à semi-conducteur qui permet la conversion de l'énergie solaire (rayonnement) en énergie électriques continue. Ce processus est basé sur :

- L'absorption des photons (dont l'énergie est supérieure au Gap).
- Conversion de l'énergie du photon en énergie électrique ce qui correspond à la création de paires électron /trou.
- Collecte des particules générées par le dispositif.

Le matériau constituant la cellule photovoltaïque doit donc posséder deux niveaux d'énergie et être assez bon conducteur pour permettre l'écoulement du courant, d'où l'intérêt des semi-conducteurs pour l'industrie photovoltaïque[8].

### IV.2.3-Cellules photovoltaïques inorganiques

Une cellule PV inorganiques est composée de plusieurs couches minces qui sont respectivement:

- 1-Une couche antireflet : son but est de faciliter au maximum la pénétration des photons et de réduire au maximum les pertes par réflexion.
- 2-Surface de contact de la face postérieure (électrode positive).
- 3-Grille de contact de la face antérieure (électrode négative).
- 4-Une couche dopée P.
- 5-Une couche dopée N.
- 6-Zone de charge.
- 7-Couche intermédiaire.

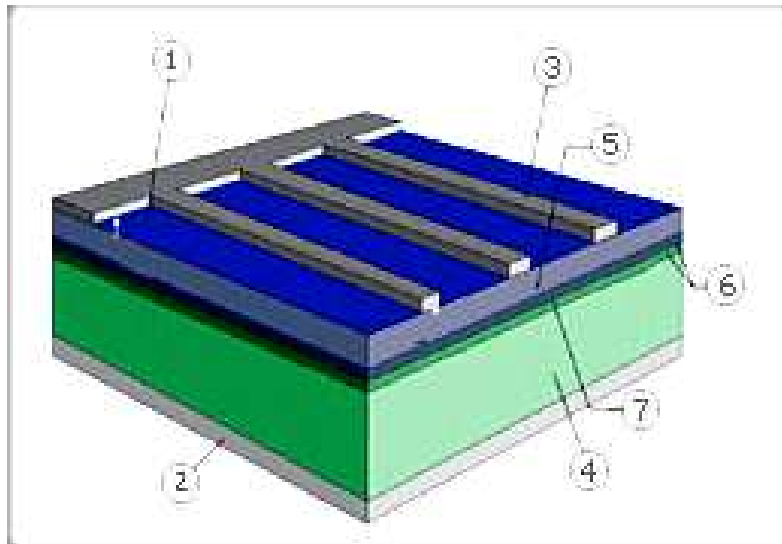


Figure I.13 : Schéma d'une cellule solaire. [10]

### IV.2.4-Fonctionnement d'une cellule PV inorganique

Un photon incident sur une surface d'une cellule solaire (la partie N), avec une énergie  $h\nu$ , supérieure ou égale au gap du matériau S-C peut éventuellement provoquer se que l'on appelle une paire électron /trou. Le comportement de ces charges varie selon la région où ils ont été créés.

- Dans la région P : les électrons ( $e^-$ ) qui sont des porteurs minoritaires traverseront la jonction pour rejoindre la région P.
- Dans la région N: les trous ( $t^+$ ) qui sont les porteurs minoritaires vont aller de l'autre côté c.-à-d. vers la partie P.
- Dans la ZCE : les électrons et trous qui seront créés vont être dissociés par l'influence du champ interne de la jonction.

Le fonctionnement des cellules photovoltaïques inorganiques est illustré sur la figure I-14 :

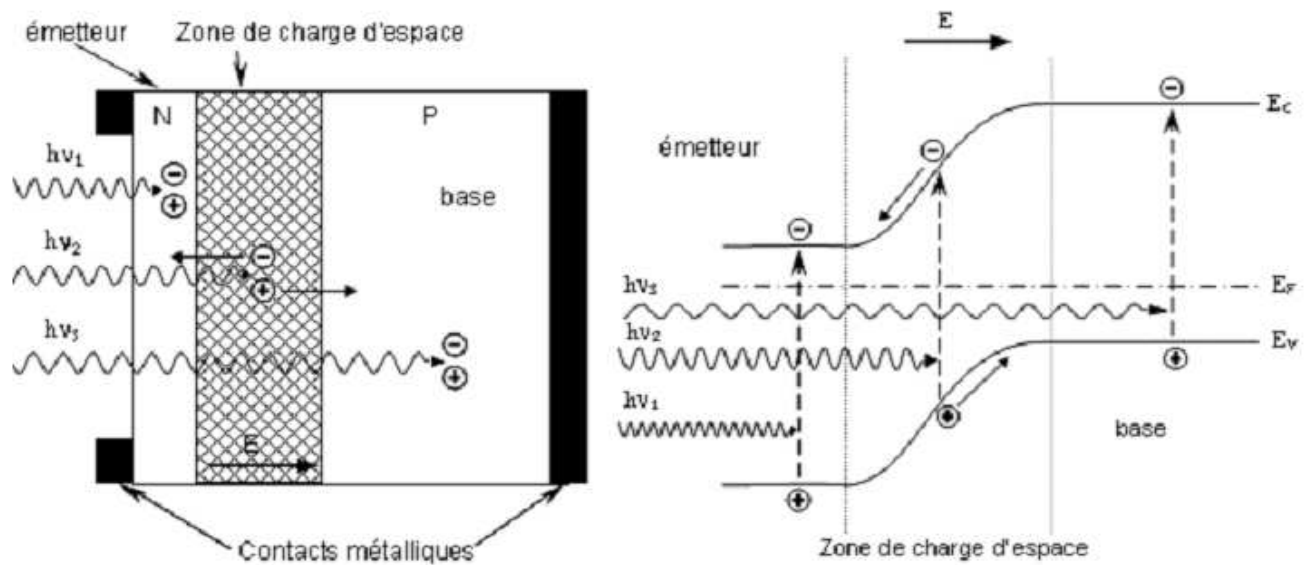


Figure I.14 : Structure (image gauche) et diagramme des bandes d'énergie (image droite) d'une cellule photovoltaïque inorganique. [9]

La diffusion des porteurs minoritaires créés dans la région N et P donne naissance au photocourant de diffusion ( $I_{ph\,diffusion}$ ). Les porteurs créés dans la ZCE donnent naissance à un photocourant de génération ( $I_{ph\,génération}$ ). Alors le photo courant total est donné par la relation suivante :

$$I_{ph} = I_{ph\,diffusion} + I_{ph\,génération} \quad (I.11)$$

### IV.3-Schéma équivalent d'une cellule solaire

Dans l'obscurité, une cellule solaire suit le comportement d'une diode classique. Selon que la tension appliquée est supérieure ou inférieure à une tension de seuil, la diode est respectivement passante ou bloquante. Le courant  $I_d$  dans la diode suit une équation de type Shockley[11].

$$I_d = I_s \left[ \exp\left(\frac{eV}{nKT}\right) - 1 \right] \quad I.12$$

où

- $I_s$  : le courant de saturation sous polarisation inverse,  $V = V_{appliquée} - V_{bi}$  ,
- $V_{bi}$  : la barrière de potentiel interne
- $n$  : facteur d'idéalité ( $0 < n \leq 1$ ).

La figure I.15 représente le circuit électrique équivalent d'une cellule solaire photovoltaïque idéale sous éclaircissement.  $R_c$  désigne la résistance de charge du circuit

extérieur et  $I_{ph}$  le photocourant généré.  $I$  représente le courant dans le circuit extérieur.

$$I_d = I_s \left[ \exp\left(\frac{eV}{nKT}\right) - 1 \right] - I_{ph} \tag{I.12}$$

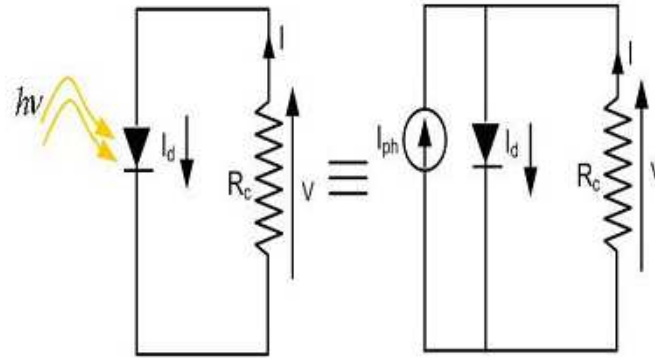


Figure I.15 : Schéma électrique équivalent d’une cellule photovoltaïque idéale sous éclairement [11]

La figure I.16 montre le circuit électrique équivalent d’une cellule solaire photovoltaïque réelle sous éclairement. L’équation déterminant le courant dans ce cas est alors:

$$I = \frac{R_{sh}}{R_{sh} + R_s} \left[ I_s \left( \exp\left(\frac{e(V + IR_s)}{nKT}\right) - 1 \right) - \frac{V}{R_{sh}} - I_{ph} \right] \tag{I.13}$$

La résistance série  $R_s$  dépend de la résistivité du matériau, de celle des électrodes et des contacts métal-semiconducteur. La résistance shunt  $R_{sh}$  correspond à la présence de courant de fuite dans la diode.

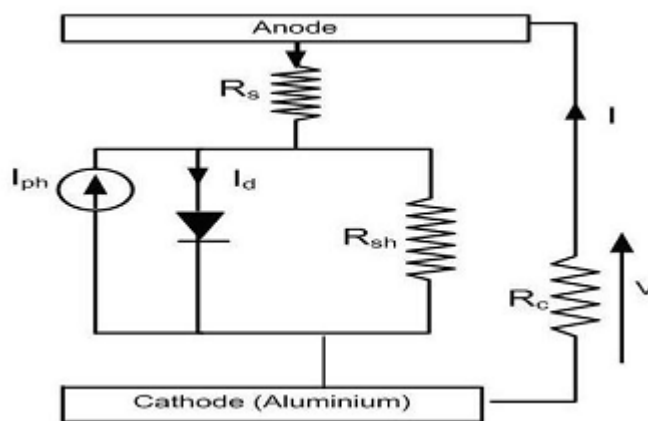


Figure I.16: Circuit équivalent d’une cellule photovoltaïque réelle sous éclairement. [11]

#### IV.4-La caractéristique courant-tension

Dans le premier cas c.-à-d à l'obscurité la caractéristique  $I(V)$  passe par l'origine le produit  $VI > 0$  donc la cellule absorbe tout le temps de l'énergie. Par contre celle de la cellule sous éclaircissement ne passe pas par l'origine le produit  $VI < 0$ , dans ce cas cellule produit de l'énergie.

La caractéristique courant /tension est donnée par la relation suivante :

$$I = I_s \left[ \exp \left( \frac{qV}{KT} \right) - 1 \right] - I_{ph} \quad (I.14)$$

Avec :

$I_s$  : courant de saturation

$I_{ph}$  : photocourant créé la cellule.

$T$  : température de la jonction.

$V$  : tension de polarisation.

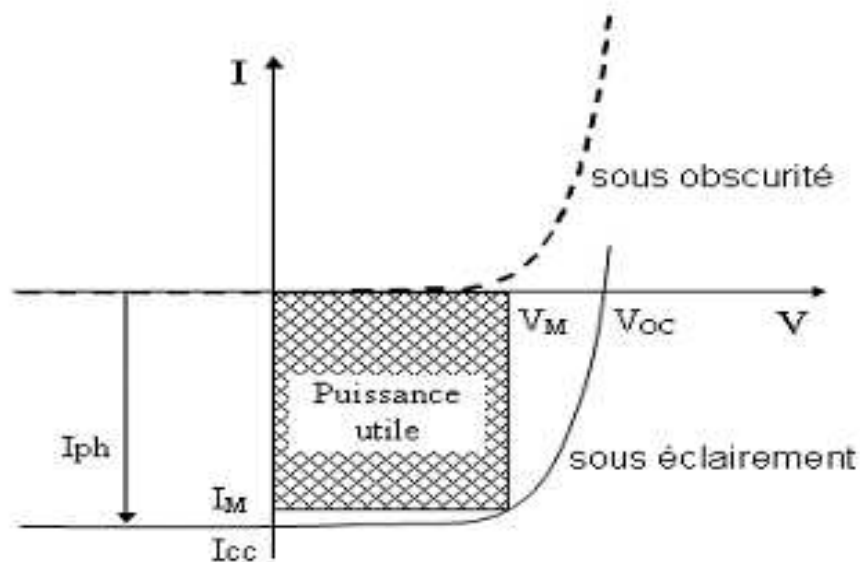


Figure I.17 : Caractéristique courant /tension  $I(V)$  d'une cellule PV. [9]

#### IV.5-Paramètre de la cellule photovoltaïque

Les performances d'une cellule photovoltaïque sont caractérisées par un certain nombre de paramètres extraits de la caractéristique  $I(V)$ .

- Le courant de court circuit  $I_{CC}$
- La tension de circuit ouvert  $V_{CO}$
- Le facteur de forme (FF).
- Le rendement de conversion ( $\eta$ ).

#### IV.5.a-Le courant de court circuit

C'est le courant qui circule dans une cellule soumise à un flux de photons  $F(\lambda)$  sans application de tension. il est proportionnel à l'éclairement. On le mesure en branchant les bornes de la cellule directement à un ampèremètre et il s'exprime par la relation suivante :

$$I_{cc} = q \int_0^{\infty} F(\lambda)[1 - R(\lambda)] r_s d\lambda \quad (\text{I.15})$$

La réponse spectrale  $r_s$  ou le rendement quantique de la cellule dépend de la longueur d'onde. Il exprime le nombre de porteurs créés par chaque photon incident, il est donné par la relation :

$$r_s = \frac{J_{ph}}{qF(\lambda)[1-R(\lambda)]} \quad (\text{I.16})$$

$J_{ph}$  : densité de photo courant Fournie par la cellule.

$F(\lambda)$  : le flux de photons reçu par la cellule.

$R(\lambda)$  : le coefficient de réflexion de la surface de la cellule.

$F(\lambda) [1-R(\lambda)]$  : le flux de photons qui participent à l'effet photovoltaïque.

#### IV.5.b-Tension de circuit ouvert

Si on place une photopile sous une source lumineuse constante, sans aucun récepteur, on obtient une tension continue dite tension à circuit ouvert. On la mesure à l'aide d'un voltmètre. Cette tension est de l'ordre de 0,5 à 0,7V pour les cellules élémentaires elle varie avec la technologie et l'éclairement).

On obtient cette tension en annulant le courant.

$$\begin{aligned} I = 0 &\Rightarrow I_s \left[ \exp\left(\frac{qV}{KT}\right) - 1 \right] - I_{ph} = 0 \\ &\Rightarrow V_{co} = \frac{KT}{q} L_n \left( \frac{I_{ph}}{I_s} + 1 \right) \end{aligned} \quad (\text{I.17})$$

Pou un fort éclairement

$$\frac{I_{ph}}{I_s} \gg 1 \Rightarrow V_{co} = \frac{KT}{q} \left( \frac{I_{ph}}{I_s} \right) \quad (\text{I.18})$$

### IV.5.c-La puissance maximale

Suivant la formule  $P=VI$ , pour que  $p$  soit maximale, il faut que le produit  $VI$  soit maximal, si le point de charge idéal de la photopile.

### IV.5.d-Le facteur de forme FF

Il caractérise la qualité de la cellule. Il est défini par le rapport de la puissance maximale générée à la puissance optimisée.

$$FF = \frac{P_m}{p_0} = \frac{I_m V_m}{I_{cc} V_{cc}} \quad (I.19)$$

On a  $I_c = I_{cc} - I_d$  avec:  $I_d = I_s \left[ \exp\left(\frac{qV}{KT}\right) - 1 \right]$  (I.20)

Ce qui permet d'écrire:

$$FF = \frac{V_m}{V_{co}} \frac{1}{I_{cc}} \left[ I_{cc} - I_s \left( \exp\left(\frac{qV}{KT}\right) - 1 \right) \right] \quad (I.21)$$

L'expression de  $V_{co}$  donne :

$$\frac{I_{cc}}{I_s} = \exp\left(\frac{qV_{co}}{KT}\right) - 1 \quad (I.22)$$

$$FF = \frac{V_m}{V_{co}} \left[ 1 - \frac{\exp\left(\frac{qV_m}{KT}\right) - 1}{\exp\left(\frac{qV_{co}}{KT}\right) - 1} \right] \quad (I.23)$$

### IV.5.e-Le rendement de conversion

Le rendement d'une cellule ( $\eta$ ) est défini comme le rapport de la puissance maximale fournie par la cellule à la puissance incidente sur sa surface.

$$\eta = \frac{P_m}{p_i} = \frac{I_m V_m}{p_i} FF \quad (I.24)$$

## I-Introduction

Il y a une quarantaine d'années, l'industrie des semi-conducteurs s'est développée autour de matériaux tels que le Silicium (Si) et l'Arsenic de Galium (GaAS). Cependant, depuis quelques années, cette même industrie s'intéresse à d'autres matériaux: "les polymères". En effet, à côté des isolants et des photorésines, il existe une catégorie de matériaux organiques moins connue : les polymères conducteurs. De nombreuses perspectives d'applications font de « *l'électronique organique* » un champ de recherche majeur[12,13]. Il est donc nécessaire de comprendre leurs caractéristiques afin d'assurer leurs performances adéquates dans des nouvelles applications c'est pour cela que nous avons consacré la première partie de ce chapitre à l'étude des polymères en général et la deuxième partie sera consacrée aux polymères conjugués qui sont la base des cellules photovoltaïques organiques que nous allons étudier dans le prochain chapitre.

## II- Les polymères

Un polymère est une macromolécule, organique ou inorganique, constituée de l'enchaînement répété d'un même motif, le monomère, reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes. Un corps formé de polymères peut se présenter sous forme liquide ou solide à la température ambiante.

Un polymère peut être naturel (ex.: Polysaccharides, ADN), obtenu par modification chimique d'un polymère naturel (ex.: Méthylcellulose), ou bien entièrement synthétisé par voie chimique (ex.: Polystyrène, Polyisoprène) par une réaction de polymérisation. [4,15]

## III- Les polymères organiques

### III.1-Définition d'un polymère organique

L'unité des polymères organiques (le monomère) est constituée d'atomes de carbone (de deux à dix atomes) sur les quelles sont fixés des éléments comme l'hydrogène ou l'oxygène. D'autres éléments tels que l'azote, le fluor, le chlore, le silicium ou le soufre, peuvent intervenir dans la composition de la chaîne. [1,14]

### III.2-Types de polymères organiques

On peut classer les polymères organiques soit selon le type de monomère le constituant, soit selon la structure physique.

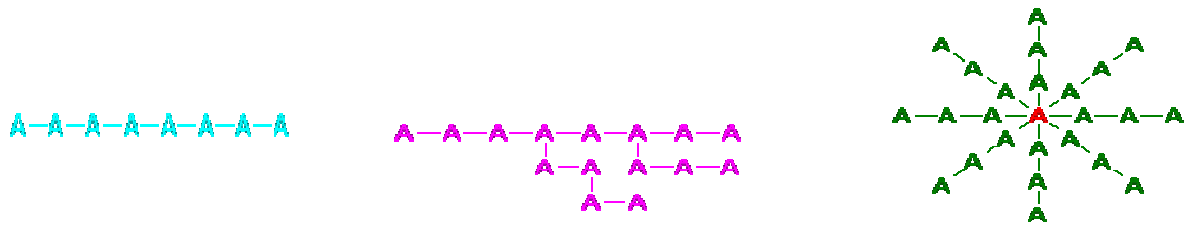
#### III.2.a-Selon le type de monomère

Selon le type de monomère on peut classer les polymères en deux grandes familles : Les homopolymères et les copolymères.

#### 1. Les homopolymères

L'homopolymère est constitué d'un seul type de monomères. L'enchaînement des monomères peut se faire de façon linéaire (homopolymères linéaires), présenter des ramifications aléatoires (homopolymères branchés) ou systématiques et régulières (dendrimères). [13,14]

- « A » est l'unité de l'homopolymère (monomère).



a) Homopolymère linéaire    b) Homopolymère branchés    d) Homopolymère étoilé

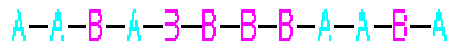
Figure II-1 : Types d'homopolymères [1,14]

## 2. Les copolymères

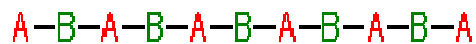
Contrairement aux homopolymères, les copolymères sont fabriqués à partir de plusieurs types de monomères et comme pour les homopolymères les copolymères peuvent se classés en différentes familles .On parle alors de modes de copolymères.

Si A et B deux unités différentes de copolymères on aura :

- Le mode statique :



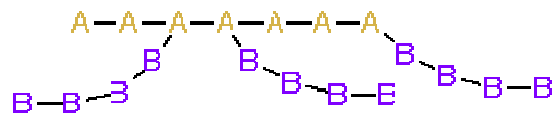
- Le mode alterné :



- Le mode séquencé :



- Le mode greffé :



### III.2.b- Selon la structure physique

Selon la structure physique, les polymères sont partagés en trois types :

#### 2.a-Polymère linéaire

Les molécules des polymères linéaires sont formées de longues chaînes de monomères reliés les uns à la suite des autres par des liaisons chimiques. Dans certains cas, les monomères sont en outre organisés régulièrement dans l'espace, et le composé obtenu est partiellement cristallisé : on dit qu'il est semi-cristallin.

Le polyéthylène (PE), de formule  $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_3$ , où  $n$  dépend des conditions de préparation ( $n$  peut atteindre plusieurs centaines de milliers), l'alcool polyvinylique et le chlorure de polyvinyle (PVC) sont des exemples types. [13]



Figure II-2 : Structures des polymères linéaires [13]

### 2.b-Polymère ramifié

Dans les polymères ramifiés, certaines chaînes latérales sont liées à la chaîne principale. Les ramifications peuvent être dues à des impuretés ou à la présence de monomères ayant plusieurs groupes réactifs. Les polymères formés de monomères présentant des ramifications, comme le polystyrène et le polypropylène, ne sont pas considérés comme des polymères ramifiés. [13]

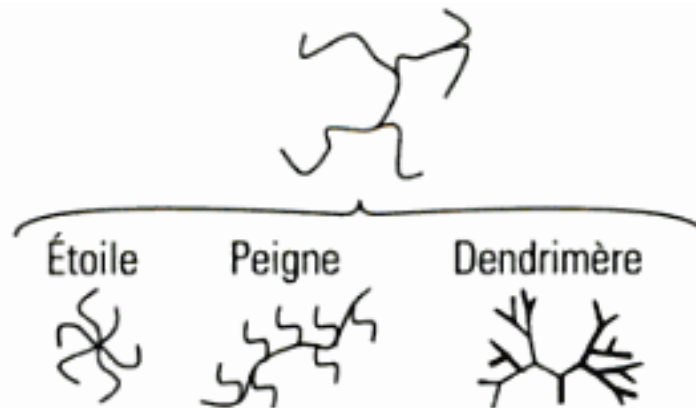


Figure II-3 : Structures des polymères ramifiés [13]

### 2.c-Polymère tridimensionnel

Dans les polymères tridimensionnels, plusieurs chaînes principales sont reliées à des chaînes latérales au niveau de « nœuds ». Avec un faible degré de coliaisons latérales, un réseau lâche est obtenu et le polymère reste essentiellement bidimensionnel. Dans les polymères tridimensionnels lamellaires, la cohésion reste faible dans certaines directions de l'espace. Certains de ces composés peuvent se trouver sous forme de cristaux liquides, de liants pour les colles, peintures ou vernis. Avec des degrés élevés de coliaisons latérales, on obtient une structure fortement tridimensionnelle. Parmi ces derniers composés, on peut citer les produits fibreux, les élastomères, les matières plastiques et les thermoplastiques, les résines, certains revêtements de surface. Par exemple, dans le caoutchouc vulcanisé, les liaisons

latérales sont formées par des atomes de soufre. Les plastiques thermostables (comme l'ébonite ou les résines thermodurcissables) sont des exemples de polymères tridimensionnels ; leur structure est tellement rigide que, par chauffage, ils se décomposent ou brûlent, mais ne ramollissent pas. [13]

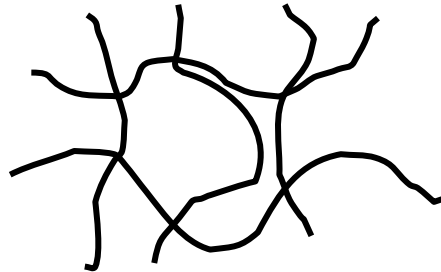


Figure II-4 : Structures des polymères tridimensionnels [13]

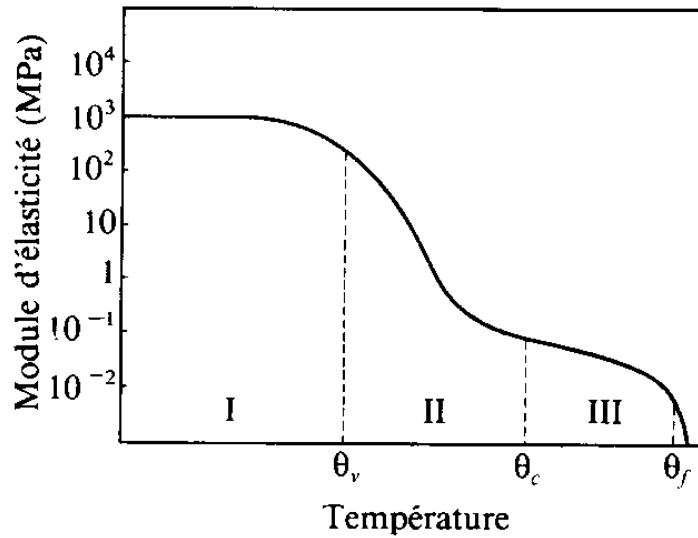
D'une façon générale, en jouant sur le degré de polymérisation, la composition chimique des monomères et les transformations thermiques, on peut obtenir toute une gamme de produits depuis l'état presque liquide à l'état de solide semi-cristallin.

### III.3-Comportement mécanique et thermique des polymères organiques

Les propriétés mécaniques des polymères dépendent fortement de la température. À basse température, la plupart des polymères présentent un état vitreux : ils sont rigides. Lorsque la température augmente, ils passent par un état de transition : pour une plage de températures spécifique du polymère, les chaînes macromoléculaires glissent les unes par rapport aux autres et le polymère se ramollit. Cette plage de températures est appelée température de transition vitreuse, notée  $T_g$ . À une température plus élevée, le polymère passe par un plateau caoutchoutique : son comportement est viscoélastique. À cet état, les forces de Van der Waals et la réticulation entre chaînes servent de force de rappel lorsque l'on déforme le matériau. Enfin, lorsque l'on élève la température de polymères peu réticulés, on peut assister à une phase d'écoulement visqueux, correspondant au désenchevêtrement des chaînes. Ce dernier comportement est utilisé pour mettre en forme les matières plastiques. Certains polymères présentent également un point de fusion, supérieur à  $T_g$ .

Les polymères étant utilisés la plupart du temps à température ambiante, on dit qu'ils sont élastomères si leur température de transition vitreuse est inférieure à la température ambiante (comportement caoutchoutique) et ils sont plastomères (comportement rigide) dans l'autre cas. [13]

La nature du polymère, sa masse moléculaire moyenne, son degré de polymérisation, sa structure influent énormément sur la largeur de ces différents domaines et sur leur seuil d'apparition en fonction du temps ou de la température.



$\theta_v$ : température de transition vitreuse

$\theta_c$ : début de comportement caoutchoutique

$\theta_f$ : température de fusion

Zone 1 : - état vitreux (polymère dans un état dur et fragile)

Zone 2 : - augmentation de la souplesse (comportement caoutchoutique)

Zone 3 : - effondrement de la rigidité (comportement de liquide visqueux)

Figure II.5 : modification des propriétés physiques des polymères avec la température [17]

### III.4-Les étapes d'élaboration des polymères

Tous les polymères ou presque sont élaborés à partir du pétrole brute selon les procédés représentés sur le schéma suivant :

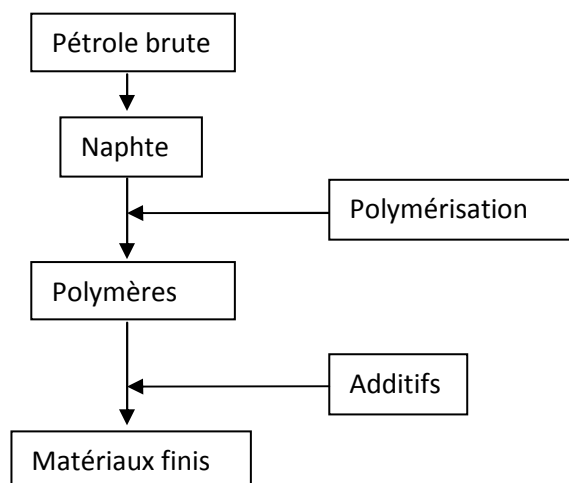


Figure II.6 : Etapes d'élaboration des polymères

### III.4.1-Le raffinage et le vapocraquage

Le pétrole brut est raffiné et donne des fractions après distillation. Les fractions d'essences légères, appelées naphte ou naphta[1], sont isolées pour être ensuite distillées et craquées à la vapeur (vapocraquage). Dans cette étape des molécules indispensables à la synthèse des polymères (les monomères) sont obtenues.

### III.4.2-La réaction de polymérisation

Chaque monomère est isolé, ensuite combiné avec d'autres monomères de même nature ou de nature différente lors d'une réaction de polymérisation.

Il existe deux types de réaction de polymérisation :

#### a-La polyaddition

Les monomères se soudent les uns aux autres par des réactions chimiques sans élimination de particules. Exemple le polyéthylène illustré sur la figure III

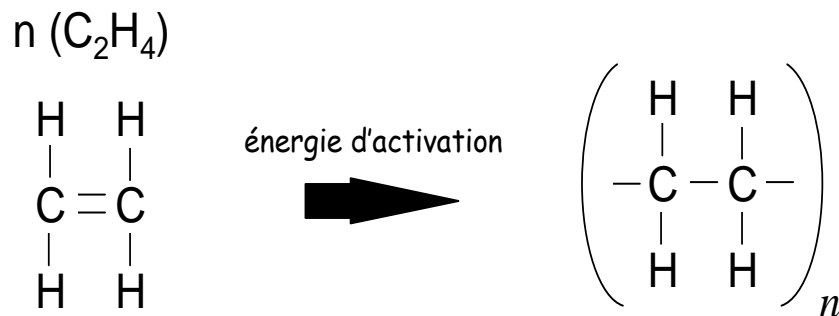


Figure II.7 : Polyaddition du l'éthylène [17]

Deux conditions sont nécessaires pour réaliser une polyaddition :

- 1-il faut ouvrir la double liaison C=C c à dire fournir une énergie d'activation.
- 2-démarrer et terminer la chaîne

Des initiateurs, réactifs chimiques ajoutés aux monomères, permettent d'ouvrir la double liaison et des radicaux qui se placent en tête ou en fin de chaîne.

On parle de copolymérisation, lorsque les monomères qui se lient entre eux ne sont pas de même nature

#### b-Polycondensation

La polycondensation (*Step Growth Polymerization*) est une réaction chimique entre molécules de base possédant des groupements fonctionnels différents. Cette réaction mène à l'élaboration de macromolécules nommées polycondensats. Il s'agit d'une réaction par étape dans laquelle la croissance des chaînes résulte de réactions de condensations entre molécules de tous degrés de polymérisation, avec élimination d'une petite molécule à chaque étape[17].

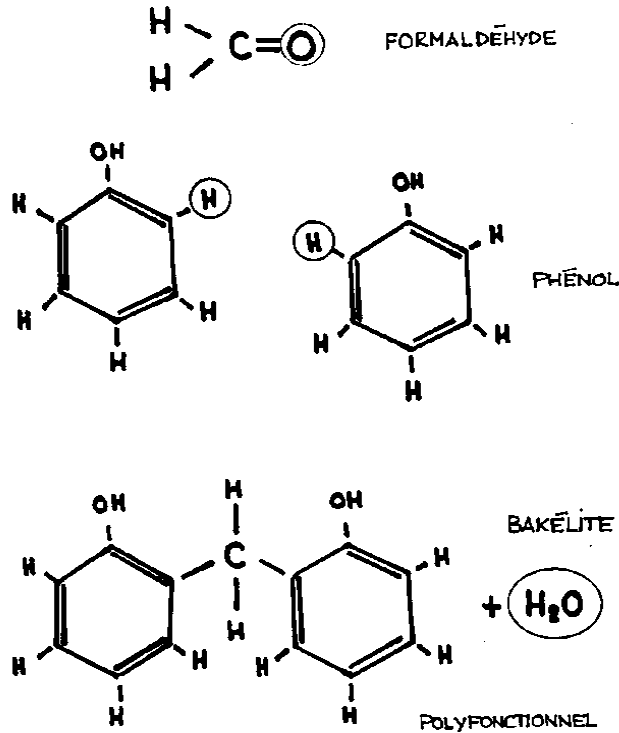


Figure II.8 : Polycondensation de la bakélite [17]

### c- Degré de polymérisation

Les propriétés des polymères dépendent de la masse moléculaire et du degré de polymérisation qui est défini comme le nombre moyen de monomères présents dans les macromolécules. [1.18]

$$\overline{DP}_n = \frac{\text{masse de polymère}}{\text{masse d'unité ou de motif}} = \frac{\overline{M}_n}{m} \quad (\text{III.1})$$

La masse moléculaire moyenne en nombre est donnée par :

$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad (\text{III.2})$$

où  $n_i$  est la fraction molaire de macromolécules ayant une masse moléculaire  $M_i$ .

### III.4.3-Les adjuvants

Pour avoir un produit fini près à l'emploi, des adjuvants (additifs) sont ajoutés aux polymères afin d'améliorer leurs propriétés physico-chimiques.

Les différents adjuvants qui peuvent faire partie de la constitution des polymères sont :

#### a-Les charges

Les charges peuvent être des minéraux (verre, carbone...), des métaux (aluminium ou organiques (farine, bois...)), elles permettent d'améliorer les propriétés électroniques et optiques des polymères.

## **b-Les plastifiants**

Les plastifiants sont utilisés pour abaisser la rigidité des polymères leur présence peut être permanente ou temporaire (introduit lors de la synthèse des polymères, ils sont ensuite éliminés).

## **c-Les stabilisants**

Les stabilisants sont ajoutés aux composés polymères avec des proportions allant de 0,1 à 1%, ils sont généralement des antioxydants qui empêchent la dégradation des polymères par les ultra- violés (UV) et les effets de l'oxygène.

## **d-Les lubrifiants**

Les lubrifiants comme la cire et la paraffine, facilitent la mise en œuvre des polymères et réduisent leur adhésion aux parois des machines. Des lubrifiants solides peuvent aussi être ajoutés pour améliorer les propriétés de glissement et d'usure des matières plastiques.

## **e-Les colorants et pigments**

Les colorants permettent de donner une couleur particulière aux matières plastiques qui sont en générale incolores à l'origine.

## **f-Les retardateurs de flamme ou ignifugeants :**

Les ignifugeants sont utilisés pour rendre les matériaux plastiques qui sont inflammables, ininflammables.

## **g-Les agents antistatiques :**

Les agents antistatiques permettent de réduire le dépôt des poussières sur les produits finis.

## **III.4.4-Mise en forme**

Après les étapes précédentes, les polymères se présenteront sous forme amorphe (poudre), c'est la matière qui une fois ajoutée à des solvants pour pouvoir être déposés sous forme de couches minces pour être ensuite utilisés dans la fabrication de cellules solaires organiques.

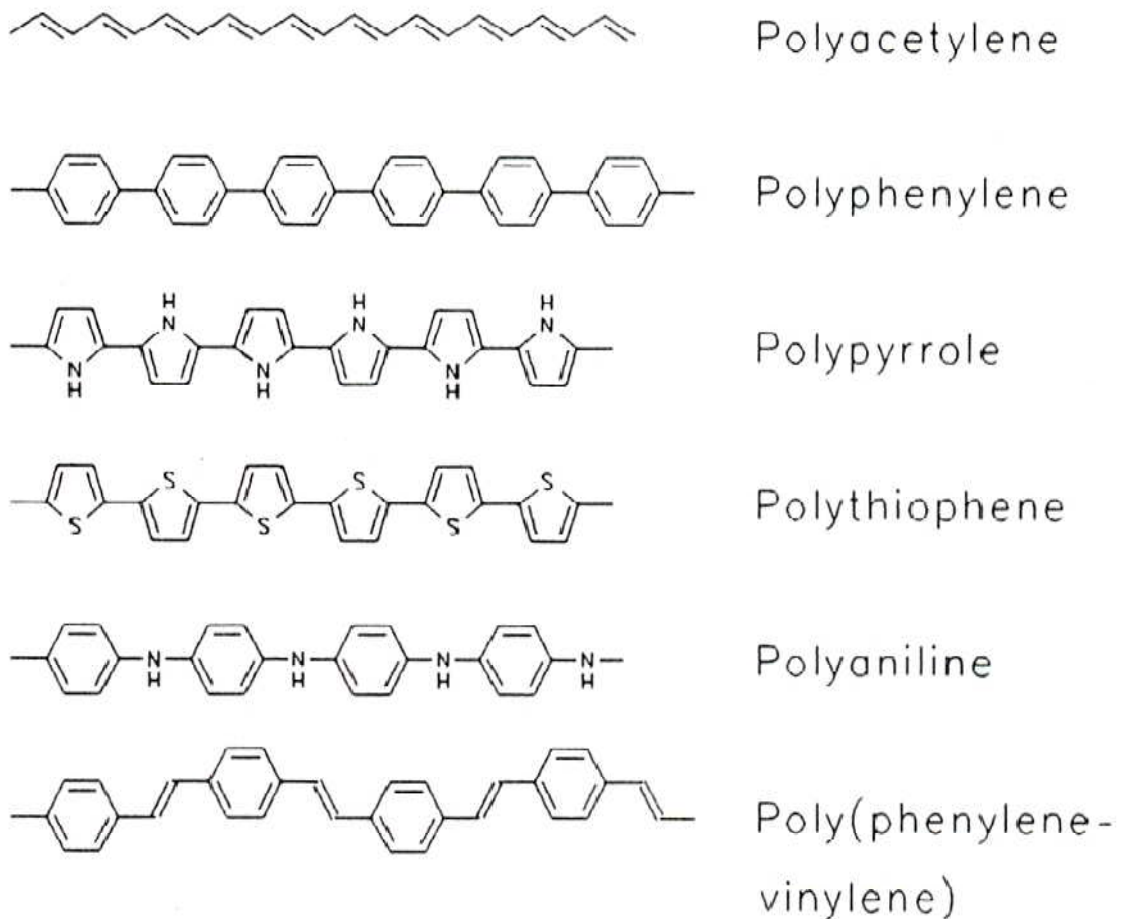
## **IV-Les polymères conjugués**

### **IV.1-Introduction**

Dans les polymères 'traditionnels', qui constituent les matières plastiques que nous utilisons couramment, les électrons servent exclusivement à assurer les liaisons entre les atomes ; ils sont dès lors confinés et ne peuvent se déplacer (par exemple sous l'effet d'un champ électrique). Ces matériaux sont des isolants électriques. Par contre, dans les polymères dits conjugués, un certain type d'électrons (les électrons  $\pi$ ) ont la possibilité de se déplacer le long des molécules et même de passer d'une molécule à l'autre. Ces propriétés confèrent à ces matières plastiques un caractère semi-conducteur (et même dans certains cas, conducteur) de l'électricité.

## IV.2-Historique

Longtemps, les polymères ont été considérés comme des plastiques isolants. Jusqu'à la fin des années 1970, ou trois grands scientifiques (Heeger, Mac Diarmid et Shirakawa (Prix Nobel de chimie en 2000) [19] ont découvert qu'un polymère, le polyacétylène, pouvait être rendu conducteur presque comme un métal : les films de polyacétylène devenaient  $10^9$  fois plus conducteurs après une exposition à des vapeurs d'iode, de chlore ou de brome qu'ils ne l'étaient à l'origine. Cette découverte a attiré l'attention de nombreux autres scientifiques sur d'autres polymères tels que le Polyacétylène, la Polyaniline, le Polypyrrole et les Polythiophènes, qui présentent l'avantage d'être chimiquement plus stables que le polyacétylène au contact de l'air. Puis au début des années 90, des propriétés électroluminescentes d'un polymère conjugué, le PPV (poly-para-phénylène-vinylène) fut le coup d'envoi d'une activité de recherche très importante dans le domaine des semi-conducteurs organiques.



II.9 : Structure chimique de quelques polymères conjugué [20]

## IV.3-Définition des polymères conjugués

Les polymères conjugués sont considérés comme des semi-conducteurs à gap directe. La conjugaison provient de l'alternance de simples et de doubles liaisons carbone-carbone. Dans l'atome de carbone, les quatre électrons de valence se répartissent entre l'orbitale 2s et les trois orbitales 2p ( $p_x$ ,  $p_y$  et  $p_z$ ). Une liaison  $\sigma$  carbone-carbone naît de la superposition d'une des trois orbitales atomiques hybrides  $sp^2$  de chaque carbone. Quant aux orbitales  $p_z$  des deux carbones, qui sont perpendiculaires aux autres orbitales hybrides  $sp^2$ , elles se chevauchent pour former une liaison  $\pi$ . [21] Figure II.10.

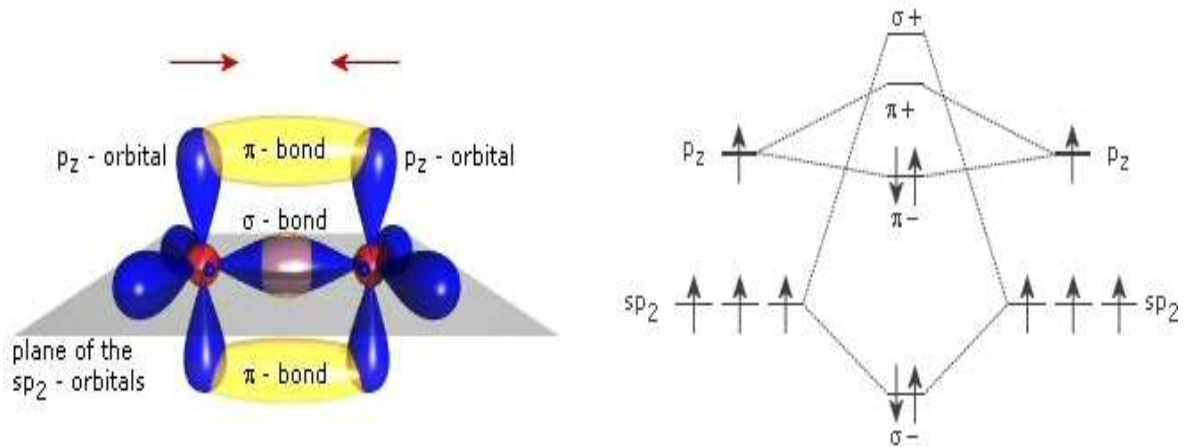


Figure II.10 : Association de deux atomes de carbone 'le recouvrement des orbitales' [22]

#### IV.4-Caractère semi-conducteur des polymères conjugués (structure des bandes d'énergie)

Lorsque deux orbitales atomiques s'associent, elles donnent naissance à une orbitale moléculaire. Celle-ci peut avoir deux niveaux d'énergie. Dans le cas de la liaison  $\pi$ , l'orbitale de plus basse énergie est dite *liante*, et forme la HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital). Celle de plus haute énergie est dite anti-liante et est appelée la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) [21]. Ces orbitales HOMO et LUMO sont assimilés à la bande de valence et la bande de conduction respectivement et la différence d'énergie entre ces deux orbitales confère le caractère semi-conducteur à la molécule conjuguée.



Figure II.11 : Structure de bande d'un polymère conjugué [21]

**Remarque :**

1-Dans un polymère conjugué :

- La liaison  $\sigma$  est très forte afin de maintenir la molécule intacte même en cas de présence d'un électron ou d'un trou dans la liaison  $\pi$  (état excité). En effet, un état excité affaiblit le lien  $\pi$  et la molécule se scinderait sans la présence de la liaison  $\sigma$ [21].
- Les orbitales  $\pi$  de molécules voisines doivent se chevaucher afin de permettre le déplacement des électrons et des trous entre les molécules.

2- Le gap d'un polymère conjugué est typiquement compris entre 1, 5 et 3 eV.

Ceci implique qu'un polymère conjugué absorbe (ou émet) la lumière dans le domaine du visible[21].

#### **IV.5-Dopage des polymères organiques**

La bande interdite des polymères conjugués est généralement assez large : de l'ordre de 2,7 eV, par exemple, pour le PPV. Ces matériaux ont donc une faible conduction (isolants) naturellement. Cependant, un polymère peut devenir conducteur grâce à l'introduction de charges sur leurs chaînes c'est à dire en modifiant le système d'électrons  $\pi$ , de même, la modification des propriétés électroniques (la conductivité) et optiques (la couleur) des polymères. Ce processus est appelé dopage.

Le dopage se fait de deux méthodes distinctes : le dopage chimique et l'injection des porteurs via un champ électrique.

##### **IV.5.a- Le dopage chimique**

Le dopage chimique se produit grâce à une réaction d'oxydation (p-type) ou (plus rare) de réduction (n-type). Prenons le cas du dopage de type p (plus courant), l'oxygène vient pomper un électron sur la chaîne ; ce qui donne naissance à une charge positive couplée à un électron non-pairé[21].

##### **IV.5.b- Injection des charges via un champ électriques**

Le dopage par injection de charges se fait par injection via un champ électrique entre deux électrodes lorsque la bande de conduction du métal est suffisamment proche de celle du polymère pour permettre le passage des électrons (des trous dans le cas de la bande de valence).

#### **IV.6- Porteurs de charge dans les polymères organiques**

Des défauts peuvent apparaître dans la structure conjuguée des polymères conducteurs, laissant un électron ou un trou non apparié, qui devient un porteur de charge potentiel [21]. La nature de ces défauts varie d'un polymère à l'autre. Certains polymères conjugués ont un état fondamental dégénéré et d'autres ont un état fondamental non dégénéré.

Pour un polymère dont l'état fondamental est dégénéré, les défauts dans la structure conjuguée donnent naissance à des solitons, illustrés par la figure II.12.

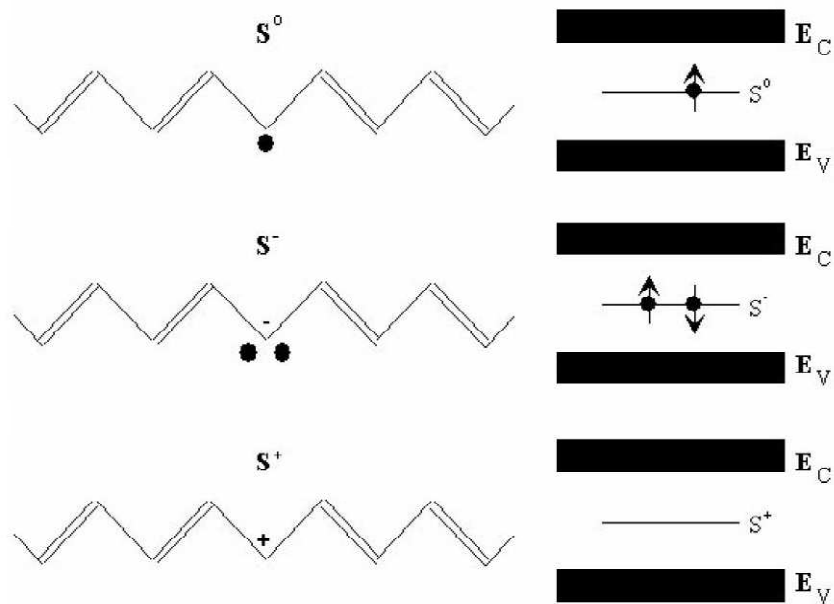


Figure II.12 : Porteurs de charge dans du Polyacétylène : solitons neutres, négatifs ou positifs [21]

Comme l'énergie est la même des deux côtés du défaut, un **soliton** peut se propager librement le long de la chaîne du polymère. Cependant, la plupart des polymères conjugués (autres que le polyacétylène) ont un état fondamental non dégénéré. Dans ce cas, un défaut dans l'alternance des liaisons modifie l'énergie de la chaîne de polymère. Dès lors, un tel défaut est accompagné d'un autre défaut permettant de garder une énergie minimale de part et d'autre du "couple" de défauts, sur la chaîne. Ces défauts sont donc localisés et peuvent être décrits comme une paire de solitons en interaction. Dans la structure de bandes, ils correspondent à des états localisés qui apparaissent à l'intérieur du gap. On les appelle polarons. Si d'avantage de charges sont introduites sur la chaîne conjuguée, elles peuvent donner naissance à d'autres polarons sur d'autres segments, ou se placer sur les défauts déjà existants et former ainsi des bipolarons.

Ces deux types de quasi-particules, en l'occurrence les solitons et les polarons, peuvent être créés de façon permanente par dopage chimique dans les polymères conjugués.

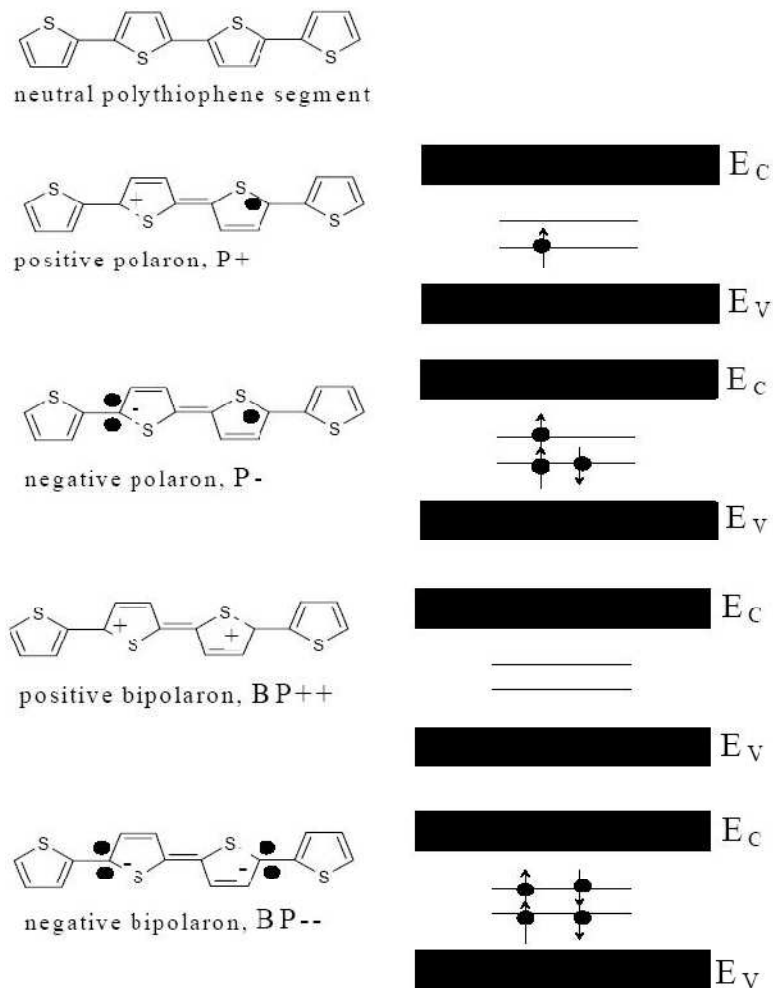


Figure II.13 :Porteurs de charge(s) dans du polythiophène : polaron positif, bipolaron positif, polaron négatif ou bipolaron négatif. [21]

#### IV.7-Transport de charges dans les polymères organiques (Hopping entre états localisés)

Pour rappel, les électrons de la bande de conduction des métaux et des semi-conducteurs inorganiques bougent comme des électrons libres à travers des états délocalisés. Le transport de charges y est limité par les vibrations du réseau qui augmentent avec la température et qui provoquent la diffusion des porteurs.

Ce modèle ne peut être appliqué au cas des semi-conducteurs organiques pour lesquels les polarons sont localisés. Le transport de charges d'un site à l'autre s'effectue en fait par effet tunnel : il y a saut (hopping) entre états localisés [1.21]. Entre ces états localisés, l'effet tunnel est accentué par la présence de vibrations de réseau : les phonons (quanta d'énergie thermique).

La quantité de ces vibrations de réseau augmente avec la température. Le hopping, contrairement au transport par bandes, est donc favorisé par la présence de phonons.

Le hopping peut être limité par deux facteurs :

- la distance séparant les deux sites
- l'écart d'énergie entre les deux sites

Dans les polymères conjugués, on rencontre principalement trois types de transport :

- Le transport intramoléculaire (intrachaîne) c'est-à-dire le long d'une même chaîne polymère.
- Le transport intermoléculaire (interchaîne) : la proximité des chaînes de polymère peut également entraîner le chevauchement d'orbitales  $2P_x$  appartenant à deux chaînes de polymères différentes, ce qui permet à l'électron de changer de chaîne.
- Et en fin le transport entre cristaux.

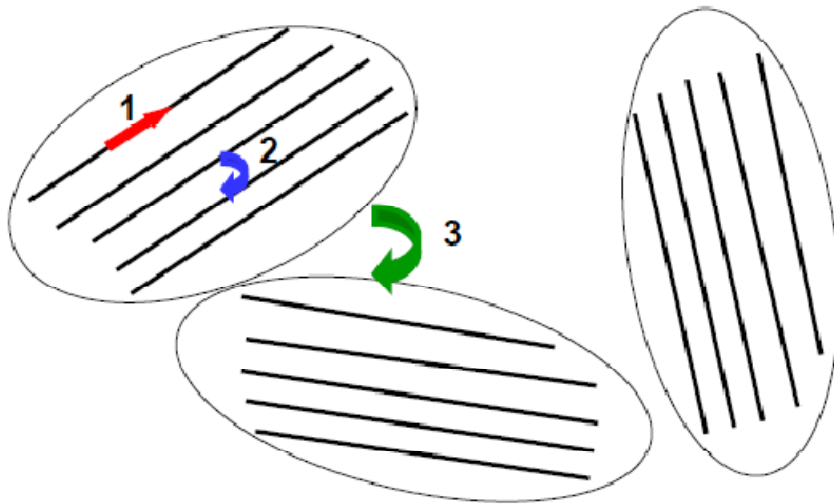


Figure II.14 : Transport de charges dans les polymères conjugués[21]

1: le long de la chaîne de polymère (transport intra-chaîne)

2: saut inter-chaînes (transport inter-chaînes)

3: saut entre cristallites

## VI.8-Longueur de conjugaison d'un polymère

La délocalisation des électrons  $\pi$  dans les chaînes de polymères organiques induit une rigidité de la molécule ou d'une partie de la molécule et, inversement, une distorsion de la planéité des systèmes entraîne une diminution de la longueur de conjugaison. La taille effective du système délocalisé amène donc la notion de longueur de conjugaison effective. Cette longueur est naturellement différente de la longueur réelle de la chaîne polymère.

Les propriétés électroniques et optiques des polymères conjugués dépendent fortement de la longueur de conjugaison.

Prenons l'exemple du l'éthylène, la longueur de conjugaison est minimale avec un écart important entre les niveaux  $\pi$  et  $\pi^*$  (l'éthylène n'absorbe pas dans le domaine du visible) [1]. Lorsqu'on augmente la longueur de conjugaison, l'écart entre niveaux diminue.

A la limite de la chaîne conjuguée infinie, les orbitales moléculaires sont si proches les unes des autres qu'elles deviennent est constituent des bandes d'énergie permises (figure III.15).

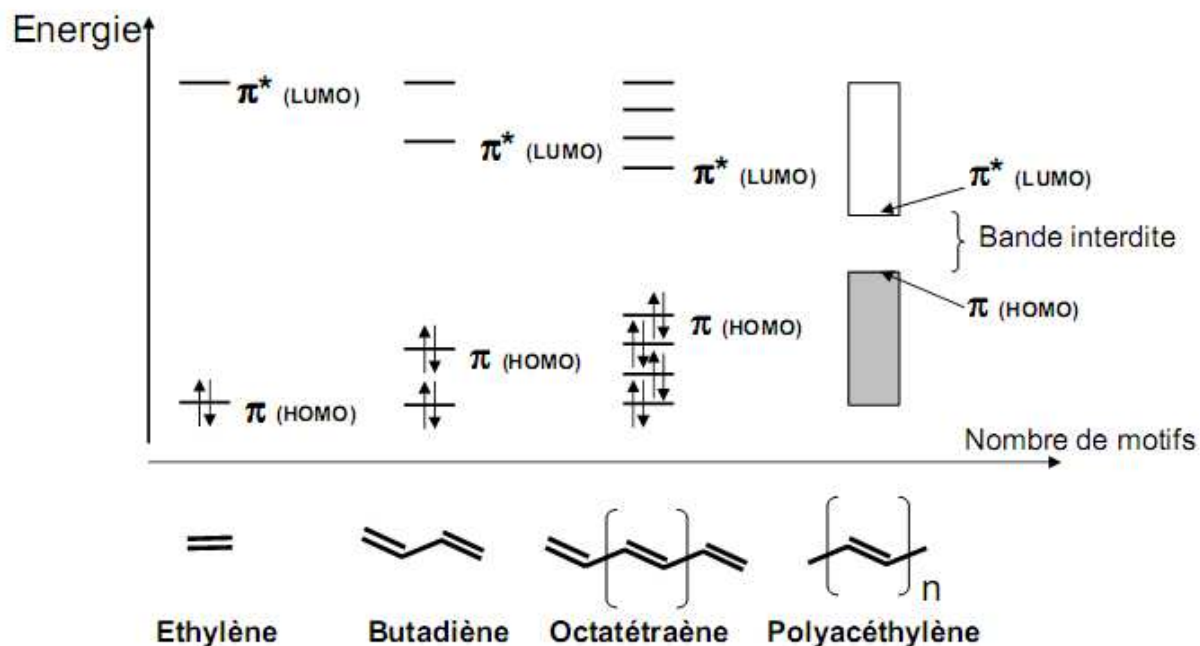


Figure II.15 : Diagramme schématisque de l'évolution des orbitales moléculaires  $\pi$  avec l'accroissement de la taille de polyéthylène. [1.21]

#### IV.9-Différence entre semi-conducteurs inorganiques et organiques

Semi-conducteur inorganiques	Semi-conducteurs organique
Excitation $\longrightarrow$ $e^-/h^+$ libres	Excitation $\longrightarrow$ excitons liés
Dopage par impuretés	Dopage par réaction d'oxydoréduction ou injection des via un champ électrique
Grande mobilité des charges	Faible mobilité des charges
Gap entre (0,3 à 5eV )	Gap entre 1,5 et 3 eV [21]
Dépôt sur substrat rigide (ex : le verre)	Dépôt sur substrat souple (ex : tissu, polymère flexible).

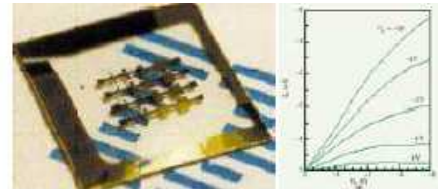
Tableau II.1 : Différences entre S-C inorganiques et S-C organique.

#### IV.9-Application des polymères conjugués

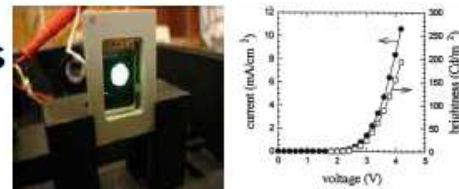
Les semi-conducteurs organiques sont en passe de s'imposer comme les matériaux clef de l'électronique à faible coût. Ils trouvent leurs applications dans des composants tels que les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs), déjà disponibles sur le marché, les cellules photovoltaïques (PV) organiques qui seront étudiées en détail dans le prochain chapitre, les transistors FET organiques (OFETs), les lasers, les mémoires et les capteurs [12]. La commercialisation d'écrans à base de diodes électroluminescentes organiques a démontré l'intérêt de la filière organique.

Les cellules photovoltaïques organiques sont quant à elles prometteuses pour la production d'énergie à bas coût. Contrairement aux cellules à base de silicium, elles peuvent être aisément fabriquées sur substrat souple, ce qui leur permettra de s'intégrer facilement dans les objets courants.

### Les transistors organiques (OTFTs)



### Les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs/PLEDs)



### Les cellules solaires organiques (OPVs)

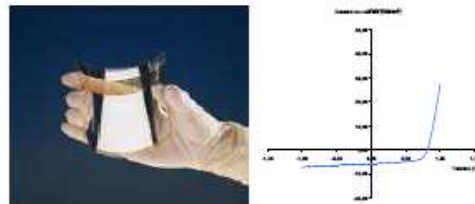


Figure III.14 : Exemples d'application des polymères organiques [21]

## **I-Introduction**

Si le marché des cellules photovoltaïques est aujourd'hui dominé à plus de 90 % par le silicium, les composites organiques, encore au stade de l'étude de la faisabilité d'introduction sur le marché en termes de rendement et de fiabilité, sont appelés à s'imposer là où les technologies du silicium et, plus largement, de l'inorganique sont ou seront mal positionnées[11.23]. L'organique, autrement dit les plastiques, moins onéreux, apparaît en effet de plus en plus comme une voie d'avenir complémentaire, séduisante et crédible.

## **II- Historique des cellules solaire organiques**

L'utilisation des matériaux organiques pour des applications photovoltaïques a été étudiée de manière intensive durant les vingt dernières années. Faute d'une approche innovante, ces premières études ont buté sur de faibles rendements de conversion des matériaux. La recherche redémarre très fortement depuis six ou sept ans en Europe, aux États-Unis et au Japon avec un effort motivé d'une part par les progrès récents réalisés en particulier dans le domaine des afficheurs électroluminescents et, d'autre part, par la découverte de matériaux innovants ainsi que par la mise en œuvre de nouveaux types de jonctions[24].

Aujourd'hui de nombreux verrous technologiques restent à lever, notamment sur les matériaux, l'architecture des composants et les techniques de fabrication.

## **III-Définition des cellules solaires organiques**

Les cellules photovoltaïques organiques (ou OPV's pour Organic Photovoltaic Cells) sont, comme leur nom l'indique, à base non pas de semi-conducteur inorganique dopé tel que le Silicium dans les cellules classiques mais de semi-conducteurs organiques.

Bien que leurs performances soient encore très inférieures à celles des cellules à base de Silicium cristallin (environ 5 % de rendement contre 15 % pour les cellules en silicium) [25] et leur courte durée de vie, elles offrent de multiples avantages parmi eux :

- Leur fabrication implique un faible coût énergétique et un faible impact environnemental, arguments non négligeables quand on parle d'énergie renouvelable.
- Leur mise en forme, à l'aide de procédés en solution permet tout d'abord de couvrir de grandes surfaces, mais aussi d'utiliser des substrats flexibles, comme les textiles par exemple.
- Le caractère modulaire des panneaux photovoltaïques permet un montage simple et adaptable à des besoins énergétiques divers. Les systèmes peuvent être dimensionnés pour des applications de puissances allant du milliwatt au Mégawatt.

Ces propriétés ouvrent un nouveau champ d'applications pour l'électricité solaire.

## **IV- Effet photovoltaïque dans les cellules organiques**

L'effet photovoltaïque est basé sur la conversion directe du rayonnement solaire en énergie électrique, cette conversion dans les polymères organiques implique un ensemble de processus physiques qui se produisent de manière sensiblement différente de celle des matériaux inorganiques. Cette différence est due à l'absence d'un réseau cristallin à trois dimensions, aux différentes interactions inter et intramoléculaire, aux structures désordonnées et aux impuretés chimiques.

#### **IV.1- Principe de l'effet photovoltaïque dans les cellules organiques**

L'effet photovoltaïque dans les cellules organiques met en jeu des phénomènes physiques, liés et simultanés et qui sont les suivants :

##### **IV.1.a- Absorption des photons incidents et génération d'excitons**

Les photons absorbés dans les semi-conducteurs inorganiques, seuls utiles à la génération de l'effet photovoltaïque, sont ceux dont l'énergie  $h\nu$  est supérieure ou égale au gap du matériau. L'énergie absorbée crée alors des paires électron-trou (génération directe des porteurs libres) qui se séparent en présence d'une barrière de potentiel (barrière Schottky ou jonction PN). Ce processus est différent dans les matériaux organiques à cause de leurs structures désordonnées. Dans ces matériaux, l'absorption des photons crée des excitons (au lieu des porteurs libres) qui se dissocient en présence d'un champ électrique[1.12]. Il est donc difficile d'appliquer la théorie développée dans le cas des matériaux inorganiques aux organiques.

Cependant, l'application du modèle du diagramme énergétique permet de comprendre qualitativement les phénomènes physiques mis en œuvre dans ces matériaux. La bande de valence correspond à ce qu'on appelle l'orbitale moléculaire non occupée la plus basse (LUMO) et la bande de conduction correspond à l'orbitale moléculaire occupée la plus haute (HOMO).

Un exciton est une paire électron-trou liée par attraction électrostatique. On peut distinguer deux types d'excitons :

- Exciton fortement lié (approximation de Frenkel).
- Exciton faiblement lié avec une distance électron-trou importante (approximation de Mott et Wannier).

##### **IV.1.b- Diffusion et dissociation des excitons**

Le mouvement des excitons dans les matériaux organiques s'effectue par saut (Hopping) d'une molécule à l'autre (transfert de Dexter ou Foster), jusqu'à ce qu'il atteigne un site de dissociation qui permet de séparer les porteurs de charge. Ce site est une zone créée par un contact métal/isolant (MIS) dans la cellule monocouche ou une interface entre un polymère de type donneur et accepteur dans la cellule à hétérojonction .

##### **IV.1.c- Transport et collection de charge**

Une fois atteint des sites de dissociation, les excitons se divisent en trous et électrons libres qui vont migrer grâce au champ électrique, lié à la structure de la cellule, vers leurs électrodes respectives.

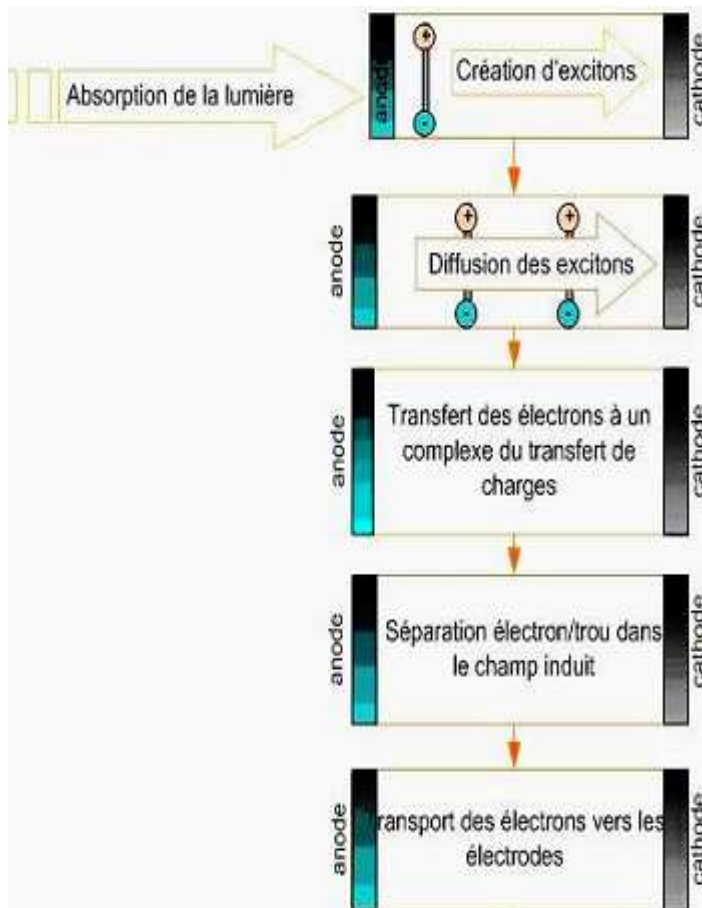


Figure III.1 : Principe de l'effet photovoltaïque dans les cellules organiques [11]

## V-Structures des cellules photovoltaïques organiques

Au cours des deux dernières décennies, deux types de cellules photovoltaïques organiques ont été intensivement étudiés: celles qui utilisent le contact Métal/organique (monocouche ou homojonction) et celles construites avec un empilement de deux couches organiques (bicouche) ou hétérojonction[12]. Quelque soit le type de cellule étudié, les positions respectives des travaux de sortie des électrodes et les niveaux énergétiques HOMO et LUMO des matériaux organiques, apparaissent déjà comme des paramètres importants qui conditionnent le rendement quantique.

### V.1- Structure monocouche (Homojonction)

Ce type de cellules a été décrit comme étant de type Schottky, car une couche de matériau organique est prise en sandwich entre deux électrodes métalliques. L'oxyde d'étain dopé en indium (noté ITO pour Indium tin Oxyde) est souvent utilisé pour l'anode et un métal avec un travail de sortie plus faible que l'ITO tel que l'Aluminium(Al), le Calcium(Ca) ou le Magnésium (MG) pour la cathode. Cependant, comme une fine couche d'oxyde se forme entre l'aluminium et la couche organique, on obtient en réalité une structure MIS. En 1978, A. K. Ghosh et T. Feng ont démontré que le photo-courant généré dans cette structure est gouverné par la diffusion des excitons vers l'interface organique/ aluminium où ils se dissocient en

électron et trou. L'électron est transporté par l'aluminium et le trou par la couche organique[1.11.12].

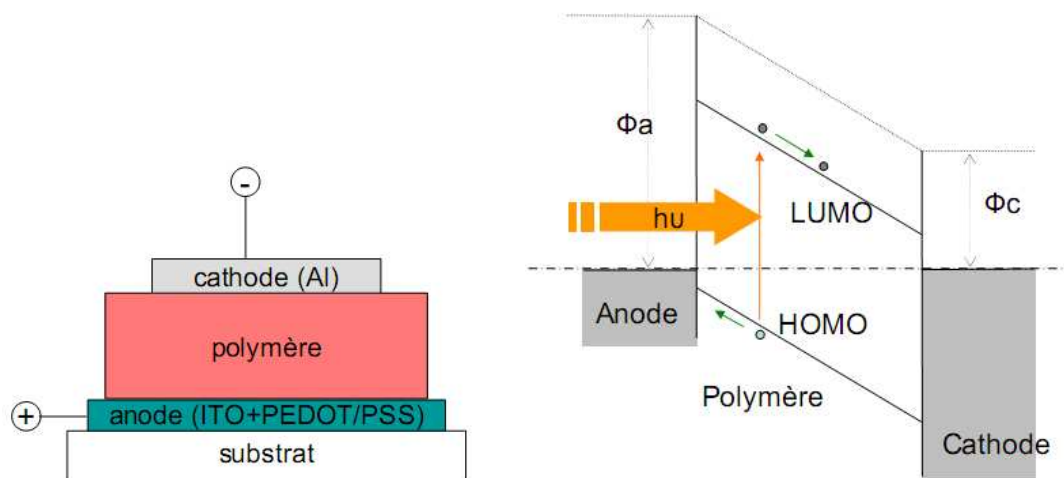


Figure III.2: Structure d'une cellule photovoltaïque monocouche (à gauche) et représentation des niveaux d'énergie ITO/polymère/Al (à droite).[20]

Les structures monocouches présentant un rendement de conversion en puissance de 8% sous illumination avec une lumière monochromatique de faible énergie. Cependant ces cellules étaient instables et le rendement chutait à 0,02% dès qu'on augmentait l'intensité lumineuse. Les rendements publiés pour ces structures sont faibles (inférieurs à 0,1%)[11.12] à cause d'une hauteur de barrière d'énergie insuffisante pour dissocier efficacement les excitons, mais aussi à cause la longueur de diffusion excitonique qui est faible devant l'épaisseur de la couche active que doit traverser les excitons pour atteindre le site de dissociation.

### V.2- Structure bicouche (hétérojonction)

La structure d'une cellule bicouche est représentée sur la figure IV.3. Les électrodes sont choisies de telle sorte que l'on obtienne des contacts ohmiques avec les films organiques. L'ITO est souvent utilisé comme électrode semi-transparente car, d'une part il présente une transmittance de plus de 85% dans le visible et d'autre part il présente un contact ohmique avec certains matériaux transporteurs de trous (MPc, PTCDA...) [11.12]. L'électrode arrière est constituée de métaux comme Al, Ag ou d'alliage MgAg... qui permettent d'obtenir un contact ohmique avec les matériaux de type N.

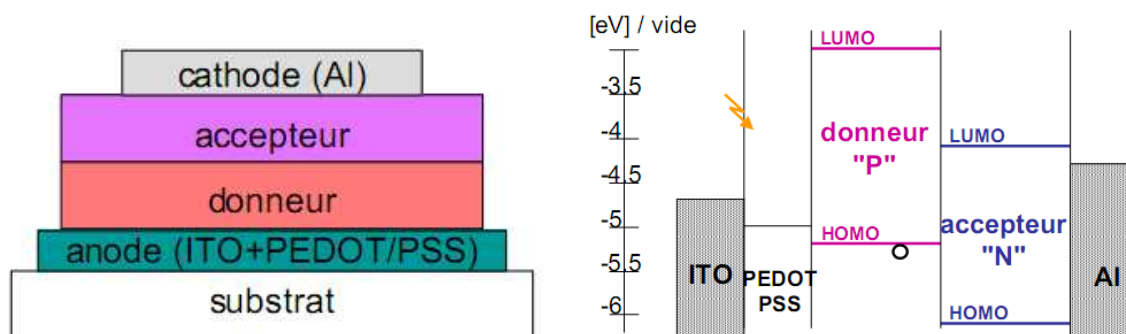


Figure III.3: Configuration de la structure d'une cellule PV bicouche (à gauche) et représentation des niveaux d'énergie ITO/ donneur / accepteur/Al (à droite). [20]

### V.3- Structure à réseau interpénétré (hétérojonction en volume)

Ce type de structure est réalisée par mélange entre un des donneur et des accepteur (interpénétration) ce qui permet d'augmenter les zones de dissociation des excitons et réduit ainsi les pertes dues aux recombinaisons des excitons photo générés loin des sites de dissociation.

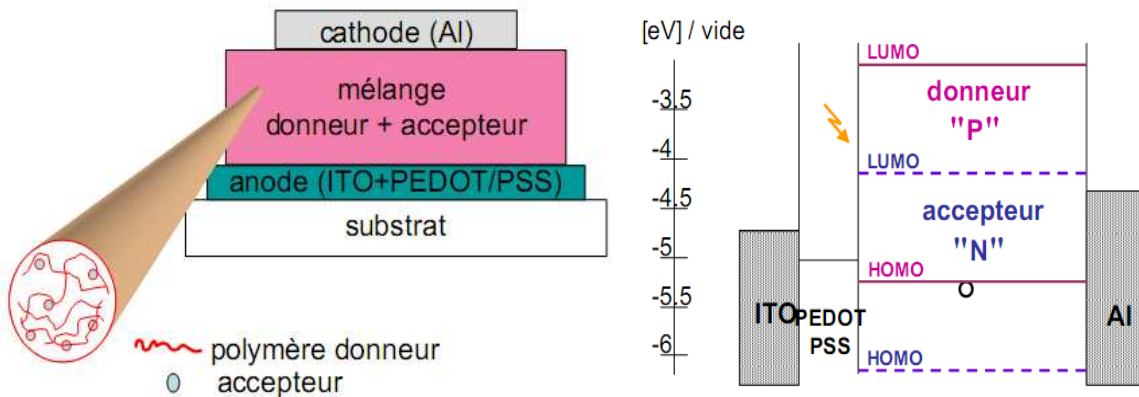


Figure III.4 : Schéma d'une structure à hétérojonction à réseau interpénétré. [20]

## VI-Etude de la cellule OPV à réseau interpénétré

Le manque d'efficacité de la séparation des charges photo-induit (excitons) et les problèmes de transport des charges dans les cellules photovoltaïques bicouche (deux couches superposées) a poussé au développement de nouvelles structures et parmi elles, la structure à réseau interpénétré (hétérojonction en volume).

### VI.1- Matériaux utilisés

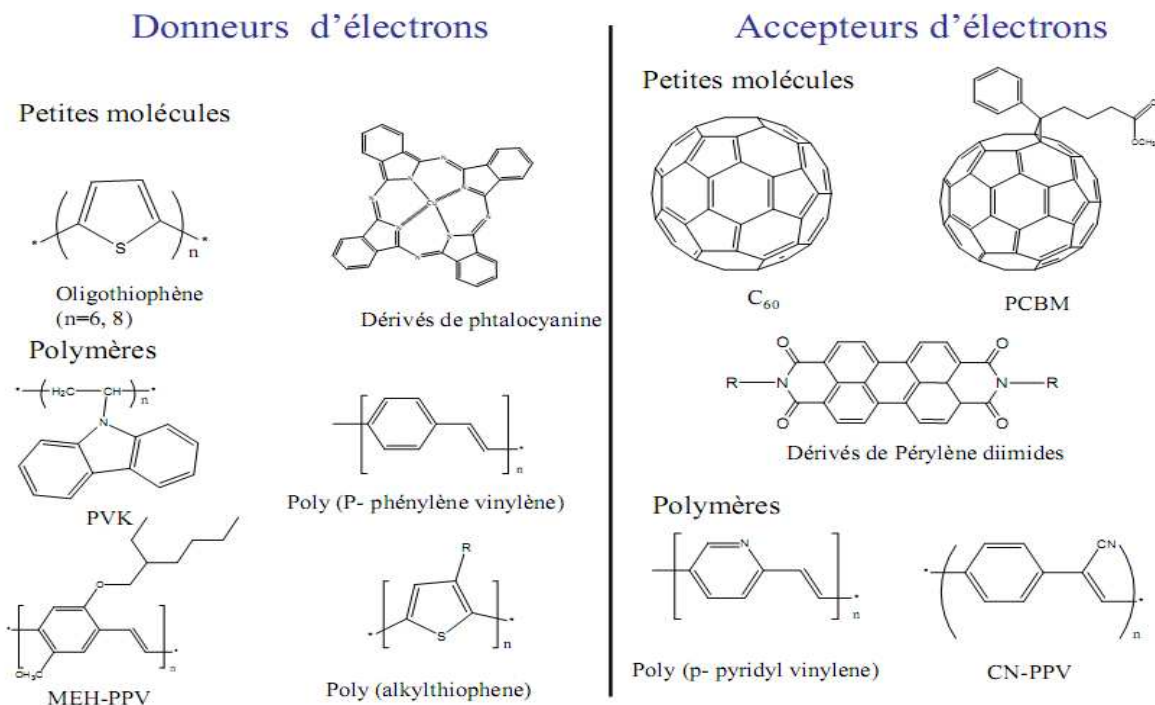


Figure III.5 : Exemple de donneurs et accepteurs utilisés dans la fabrication des OPV's à réseau interpénétré. [20]

Actuellement les polymères organiques donneurs d'électrons les plus utilisés sont le Polythiophène et ses dérivés, le poly (p-phénylène-vinylène) (PPV), le Polyfluorène (PF) qui sont des semi-conducteurs à gap direct et de type P. Dans notre travail, on s'intéressera plus à un copolymères à base de poly(3-hexylthiophène) (P3HT) dérivé du Polythiophène. Ce choix est motivé par le fait que les cellules organiques les plus performantes (Rendement de conversion énergétique maximum publiée dans la littérature scientifique: 5% meilleure cellule élaborée à Strasbourg : 4,5%)[11.26] ont été obtenues en utilisant un mélange de P3HT avec un dérivé de C60. Ce résultat remarquable est attribué en partie au fort couplage intermoléculaire du P3HT à l'état solide et le décalage du spectre d'absorption vers le rouge qui en découle.

Quant à l'accepteur ( de type N) d'électrons on utilise généralement le Fullerène (C60) et ces dérivés (PCBM) dont la structure chimique est représentée sur la figure III.5.

## VI.2- Schéma de principe de la cellule solaire à réseau interpénétré

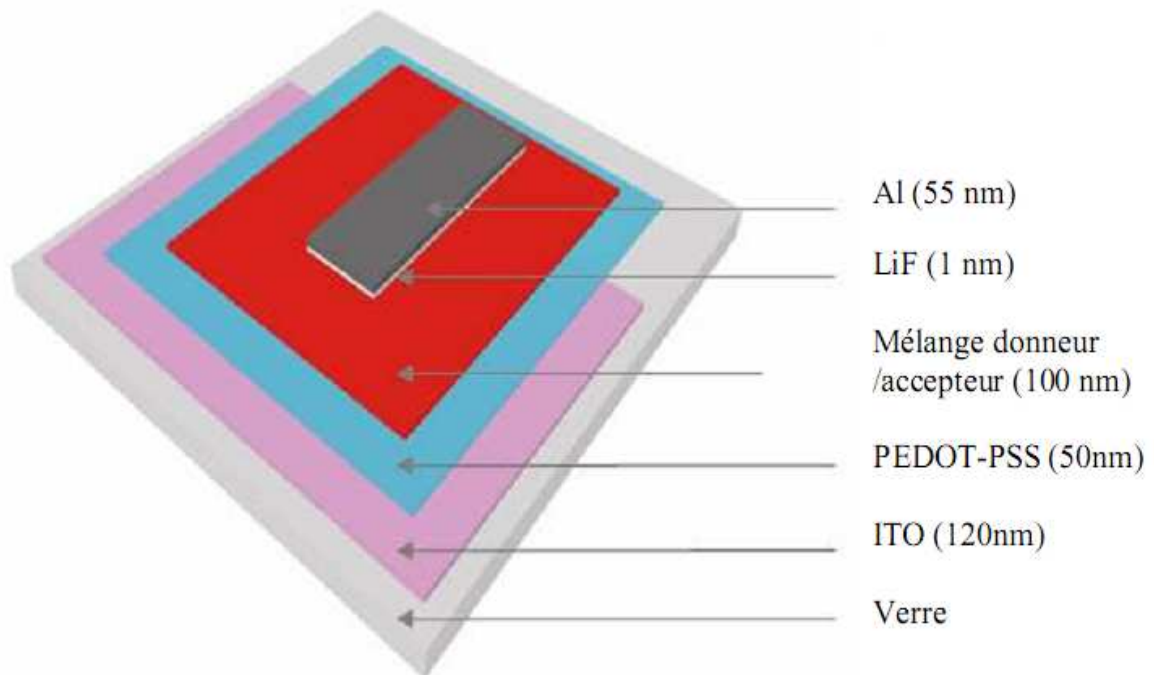


Figure III.6: Schéma d'un exemple de structure d'une cellule OPV à réseau interpénétré. [26]

La cellule OPV est constituée de six couches qui sont de bas en haut :

- 1-Substrat en verre
- 2-Electrode transparente en (ITO ou SnO<sub>2</sub>).
- 3-Couche interfaciale de PEDO-PSS (PEDOT,PEDOT:PSS).
- 4-Couche active
- 5-Couche en LiF

### VI.3-Principe de génération de photocourant dans la cellule OPV à réseau interpénétré

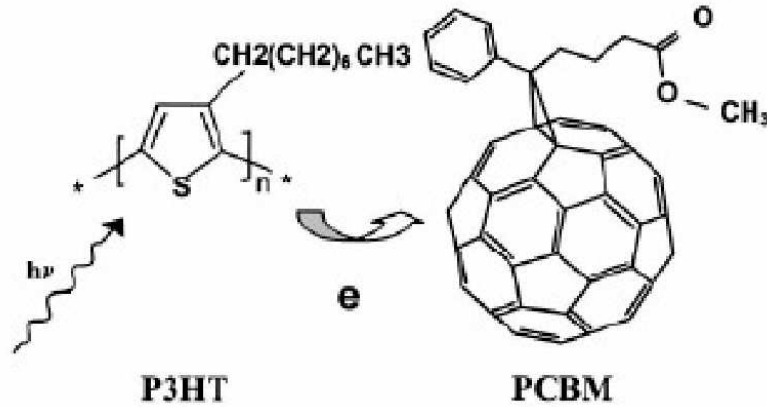


Figure III.7 : Mélange donneur (P3HT)/accepteur(PCBM) [26]

Après absorption des photons par le polymère (P3HT), des excitons sont générées, puis dissociées. Pour améliorer la dissociation des excitons les sites de photogénération sont distribués en volume. Cette démarche est basée sur l'augmentation de la surface de la jonction, grâce à la mise en œuvre d'un réseau interpénétré de type donneur/accepteur (D/A) assurant le transport des trous ( $\text{P}^+$ ) vers l'anode (ITO) et le transport des électrons ( $e^-$ ) vers la cathode métallique (en aluminium Al, par exemple). Si le rendement quantique de séparation des charges photo-induites des systèmes associant un polymère semi-conducteur (de type PPV ou polythiophène) à un dérivé du fullerène (PCBM) est ainsi proche de l'unité, l'enjeu est désormais de limiter les phénomènes de recombinaison et de piégeage qui limitent le transport et la collection des charges aux électrodes, afin d'augmenter l'efficacité globale des dispositifs qui demeure encore aujourd'hui faible (inférieure à 5%).

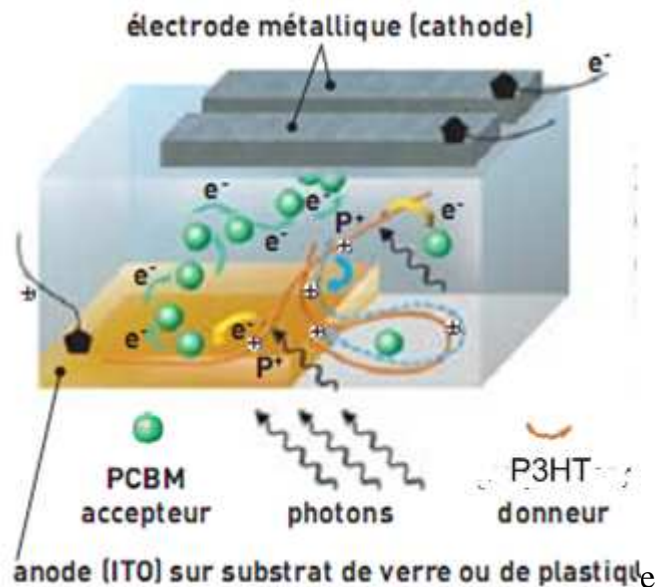


Figure III.8 : Schéma de principe d'une OPV à réseau interpénétré [26]

#### VI.4- Elaboration d'une OPV à réseau interpénétré

La préparation du substrat et les techniques de dépôt des matériaux organiques, sont des facteurs cruciaux qui peuvent influencer sur les performances des cellules photovoltaïques.

Les différentes étapes d'élaboration de la cellule organique sont :

##### VI.4.1-Préparation du substrat

Le substrat le plus utilisé pour les OPV's est l'ITO qui est un alliage d'oxyde d'Indium et d'Etain. Cet alliage possède une transmittance élevée entre 70% et 90% sur toute la gamme du visible (380-780 nm) [5] ce qui permet à la lumière de traverser l'anode et d'être absorbée par la couche active sans trop de perte.

Actuellement l'ITO se commercialise sous forme d'un film sur substrat de verre de quelque nanomètre d'épaisseur.

##### a-Gravure de l'ITO

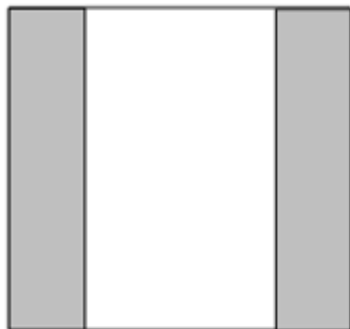
Les plaques de l'ITO sont découpées avec une très grande précision sur une bande de 2 à 3 mm selon les étapes suivantes[5] :

- Protection de la surface, exceptée, celle à graver, par un ruban adhésif ou du vernis.
- Mise de l'échantillon dans l'acide chlorhydrique.
- Rinçage à l'eau déionisée.
- On retire le ruban adhésif et on procède à la suppression des traces de colle à l'aide d'un papier trempé dans l'Acétone.

##### b-Nettoyage du substrat

Après la gravure de l'ITO il sera nettoyé selon les étapes suivantes [12]:

- Dégraissage dans un bac à ultra sons pendant 5 mn dans un détergent dilué.
- Rinçage à l'eau déionisée sous ultra-sons.
- Trempage dans l'Acétone pendant quelques minutes.
- Etuvage à 100°C pendant quelques minutes.



a)



b)

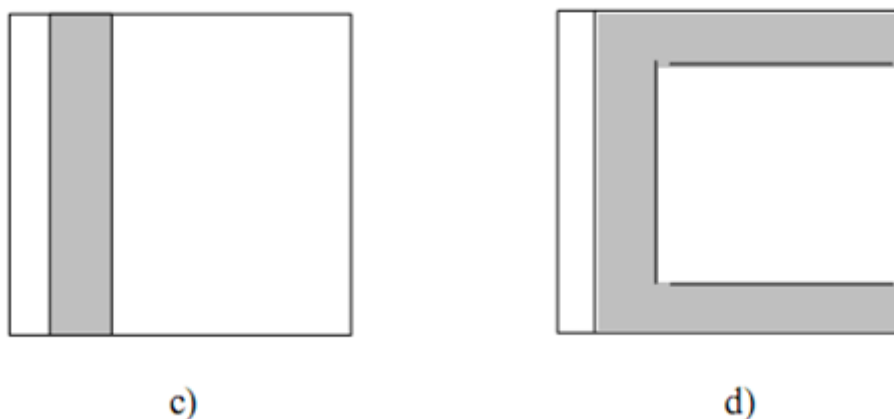


Figure III.9 : Géométries d'anode utilisées [12]

#### VI.4.2-Dépôt de la couche tampon

Le substrat est ensuite recouvert d'une couche de PEDOT-PSS (poly-éthylène-dioxy-thiophène (PE-DOT) dopé avec de l'acide poly-styrène-sulfonique (PSSA)) d'une centaine de nanomètres. L'insertion d'une couche de PEDOT-PSS entre l'anode d'ITO et la couche active joue un rôle de couche tampon tout en favorisant une meilleure collecte des charges (trous). Cette couche diminuerait la diffusion d'oxygène et d'indium vers la couche active organique et limite les porosités d'interface dues à l'état de surface chaotique de l'ITO. L'insertion de la couche de PEDOT-PSS a déjà démontré ses preuves dans les structures d'OLEDs et dans notre cas pour les cellules photovoltaïques. Sa structure chimique est présentée sur la figure III.11 et son travail de sortie est de 5,2 eV.

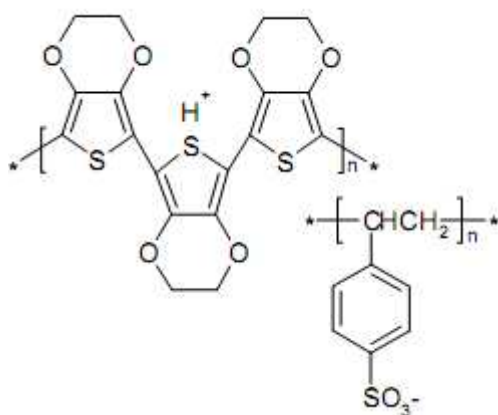


Figure III.11: Schéma moléculaire du poly (3,4-éthylène dioxythiophène) dopé au Polystyrène sulfonate (PEDOT-PSS). [20]

### VI.5.3-Dépôt de la couche organique

Le dépôt de la couche active se fait de plusieurs procédés, parmi eux, la technique du Spin-Coating (tournette) et la CVD (Chemical Vapor Déposition).

#### VI.5.3.1- Dépôt par Spin-coating (tournette)

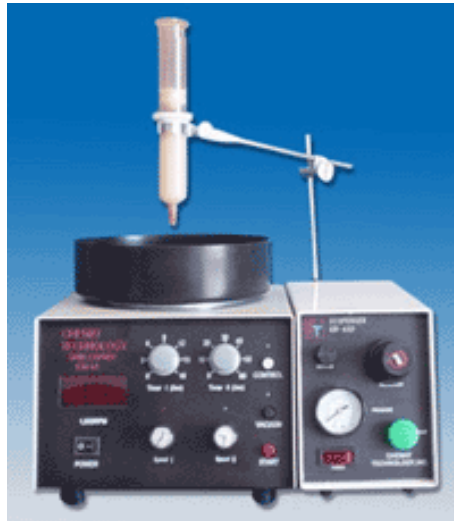


Figure IV.10 : La tournette (Spin-coating). [28]

La tournette ou Spin-coating est la technique la plus utilisée au laboratoire, elle permet le dépôt de solutions de polymère et des dérivées du fullerène, du fait que ces derniers se présentent sous forme de poudre diluée dans l'Ortho-dichlorobenzène, le Chlorobenzène ou le Chloroforme.

Elle consiste en trois phases successives qui sont :

#### a-Dépôt du composite organique en solution

Cette phase consiste à déposer le matériau organique en solution sur le substrat à l'aide d'une pipette (figure. ;) à une vitesse de la tournette de 500 tpm.

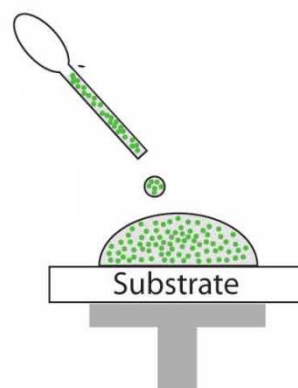


Figure III.12 : Dépôt de la solution sur le substrat [28]

### **b-La répartition uniforme du composite organique**

Dans cette étape la solution déposée sur le substrat est mise en rotation et accélérée jusqu'à atteindre la vitesse de rotation désirée (2000-4000 tpm).

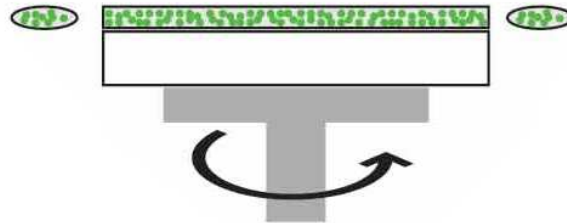


Figure III.13 : Etalage de la solution [28]

Cette étape permet à la solution de se répartir uniformément sur toute la surface du substrat grâce à la force centrifuge ; cela est obtenu par le mouvement de rotation et d'accélération du système.

### **c-Evacuation du solvant**

Cette phase est nécessaire pour évacuer les solvants, elle s'effectue à une vitesse constante sous une étuve à 150°C pendant quelques minutes.

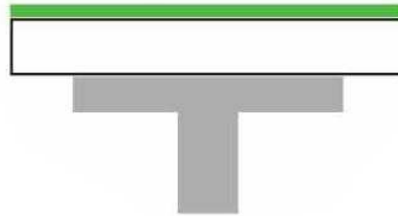


Figure III.14 : Evaporation des solvants [28]

### **d-Avantages et inconvénients de la Spin-coating**

#### ➤ **Avantage :**

- procédé simple et peu coûteux
- rapidité du dépôt.
- pureté des couches déposées car la Spin-coating s'effectue sous vide.

#### ➤ **Inconvénients**

- faible précision
- difficulté de dépôt sur de grandes surfaces
- ne permet pas le dépôt sur des substrats de surfaces poreuses

## 2-Dépôt de la couche active par CVD

La CVD est un procédé utilisé pour produire des matériaux solides de haute performance, et de grande pureté. Ce procédé est souvent utilisé dans l'industrie des [semi-conducteurs](#) pour produire des couches minces. Dans un procédé CVD typique, le substrat est exposé à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, qui réagissent et/ou se décomposent à la surface du substrat pour générer le dépôt désiré. Fréquemment, des sous-produits de réactions, eux-mêmes en phase gazeuse, sont produits et évacués par le flux gazeux qui traverse en continu la chambre de réaction.

Pour le dépôt des polymères on utilise généralement la LPCVD (low pression CVD) ou dépôt en phase vapeur à basse pression.

### a- Systèmes de dépôt LPCVD

Tout système de CVD, quelque soit sa sophistication, comporte toujours trois parties:

- Un système d'alimentation en vapeur(s) de précurseur(s)
- Un réacteur CVD (four ou tout autre système de chauffage du substrat)
- Un système de traitement des effluents gazeux.

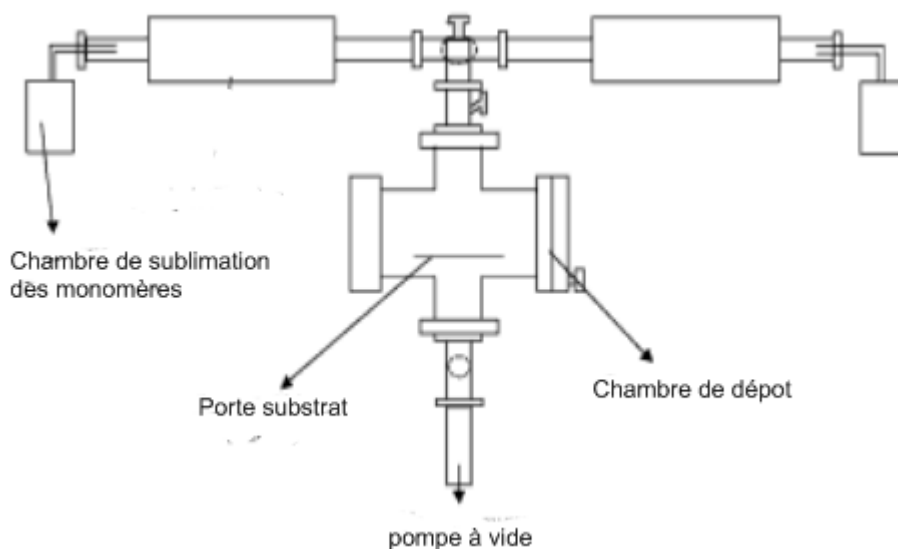


Figure III.15.: Exemple de bâti pour LPCVD

### b-Etapes de dépôt par LPCVD

Comme tout processus CVD, la PCVD est composée de 5 étapes fondamentales :

1- Transport des réactants chimiques gazeux à la surface :

Dans cette étape, les précurseurs, évaporés dans la chambre séparée, sont injectés à la surface du substrat placé dans la chambre de dépôt.

2-réaction des précurseurs et des monomères pour former des couches minces, mélanges donneurs \accepteurs.

3-Désorption des sous produit de la réaction de polymérisation indésirables.

4-Décontamination de la surface des couches minces par des gaz inertes

5-Condensation des ma couches active par attraction moléculaire.

## c- Avantages et inconvénients

### ❖ Avantages

- Grande vitesse de dépôt: peut atteindre 1000 à 10 000 angströms par minute.
- Contrôle de la stœchiométrie, de la morphologie, de la structure cristalline et de l'orientation -de croissance qui peuvent être ajustés par contrôle des paramètres de dépôt.
- Recouvrement uniforme de formes complexes et creuses.
- Permet des dépôts de haute pureté moyennant une purification poussée des précurseurs.
- possibilité de dépôt de multicouches.
- dépôt sur de large surface de substrat.
- utilisation de substrat qui ne peuvent pas résister aux différents éléments chimiques utilisés comme solvant dans les procédés en solution (plastique, papier, textile).

### ❖ Inconvénients

- Le substrat doit être chauffé, même si la température est généralement modérée (800 à 1000 °C), elle peut excéder les tolérances du substrat (déformation, transition de phase, décarburation des aciers). Une voie de recherche active consiste à rechercher des précurseurs qui réagissent à plus basse température..
- porosité, mauvaise adhérence et contamination du dépôt.

## VI.5.d -Dépôt de la couche interfaciale

L'insertion d'une couche diélectrique, ayant un indice de réfraction élevé, entre la couche active et la cathode permet d'éviter les pertes dues à la diffusion dans le matériau absorbant en piégeant la lumière diffusée.

C'est le Fluorure de Lithium (LiF) qui est utilisé comme couche diélectrique et il est déposé par évaporation sous vide[5].

## VI.5.e-Fabrication de l'électrode d'aluminium

Le dépôt de l'électrode supérieure, généralement en l'aluminium, s'effectue par évaporation sous vide (PCVD : Physical CVD) à travers un masque lui correspondant (figure VI.16) [5].

Cette technique permet d'évaporer presque tous les métaux pourvu que leur point de fusion ne soit pas trop élevé. Le métal contenu dans un filament ou un creuset est chauffé par effet Joule sous vide secondaire (environ  $10^{-6}$ - $10^{-7}$  mbar). Après fusion du métal celui-ci vient se déposer sur le substrat. L'épaisseur de métal déposé est contrôlée par un quartz piézoélectrique qui a la particularité d'abaisser sa fréquence de résonance proportionnellement à la masse de matériau déposé.

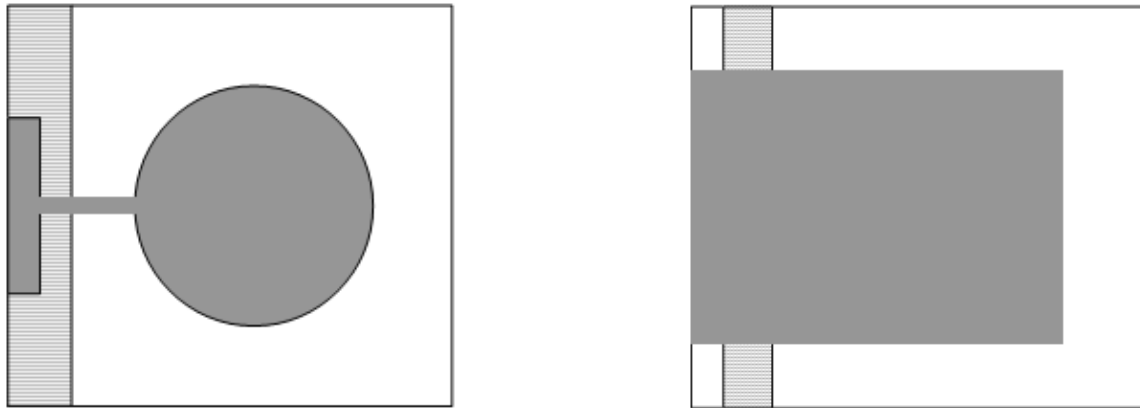


Figure III.16 : Masque circulaire de 0,5 cm<sup>2</sup> (à gauche) et la dernière génération de masque développé au laboratoire et exclusivement dédié aux cellules photovoltaïques de surface 0,5 cm<sup>2</sup> (à droite).[5]

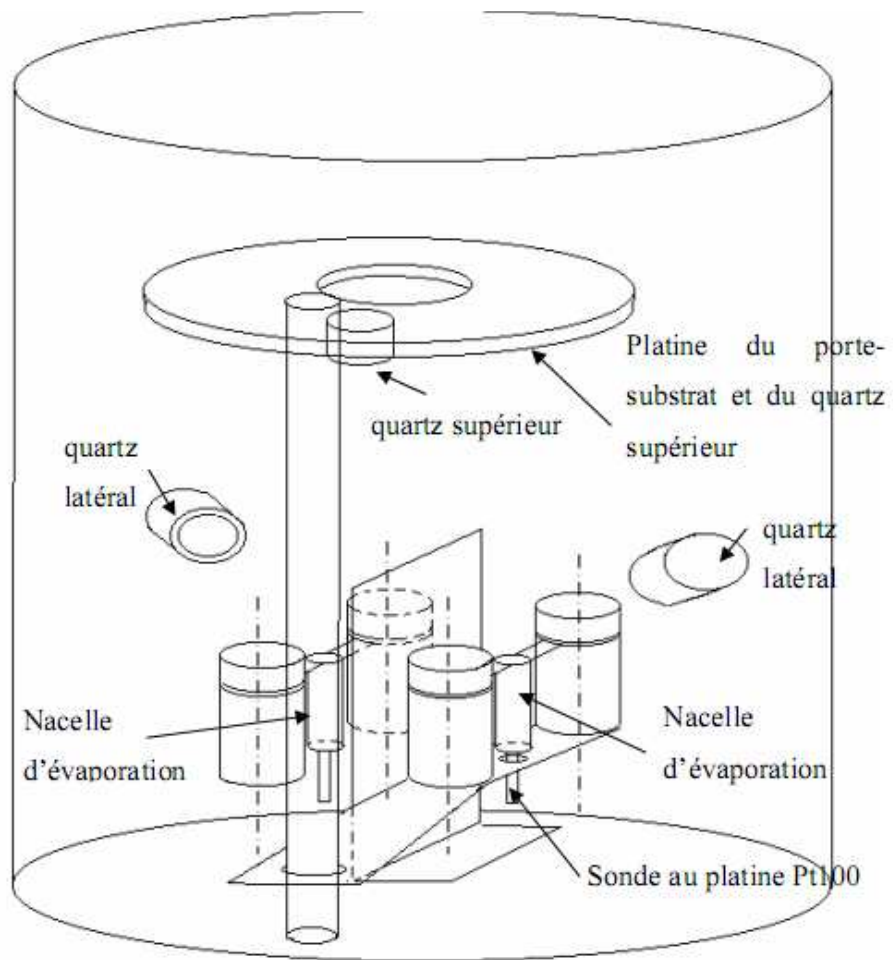


Figure III.17.: Exemple de bâti pour PCVD [29]

## **I-Introduction**

Les cellules photovoltaïques organiques sont aujourd'hui très proches de leur industrialisation avec des rendements de conversion dépassant les 5% (6,7%) et des durées de vie de l'ordre de 5000 heures avec une encapsulation en verre. Afin d'obtenir des cellules solaires organiques sur substrats flexibles possédant une durée de vie équivalente, il est indispensable de développer des matériaux hautement barrières à l'eau et l'oxygène, transparents dans le visible, flexibles, bas coût et présentant un bon comportement dans les conditions de fonctionnement, c'est à dire sous exposition au rayonnement solaire ( $1000\text{W}/\text{M}^2$ ) [30]. L'objectif est de garantir une longue vie pour les OPV et le maintien des propriétés fonctionnelles requises pendant toute cette durée de vie.

## **II-Dégradation des OPVs**

### **II.1-Les facteurs influents sur la stabilité des OPVs**

Le vieillissement des OPV est dû à la dégradation des différentes couches minces et des contacts ainsi que le vieillissement naturelle des polymères organiques la constituant. Ceci est remarquable par la dégradation des différents paramètres de la cellule.

#### **II.1.1-Vieillessement des polymères constituant la couche active**

L'inconvénient majeur des polymères organiques composant la couche active des OPV est leur forte sensibilité au vieillissement naturel lors de leur utilisation dans les conditions atmosphériques. Cela est dû à la dégradation des chaînes macromoléculaires sous l'action des ultraviolets UVB (annexe B), de la chaleur, de l'humidité, de l'oxygène et des polluants atmosphériques[31].

L'initiation de cette dégradation est provoquée essentiellement par les résidus métalliques de catalyseurs et par la présence des chromophores capables d'absorber l'énergie radiative du soleil, conduisant à des réactions photochimiques spécifiques, telles que, la rupture des chaînes, la peroxydation, l'élimination de petites molécules et la réticulation. Cela conduit à des changements indésirables dans les propriétés telles que : la coloration, la déformation et les fissures de la surface, le changement dans la résistance à la rupture et à l'allongement des chaînes de polymère. Ceci conduit ultimement à la détérioration des propriétés physiques, mécaniques et esthétiques des matériaux polymères qui réduit fortement la durée de vie de ces matériaux.

##### **II.1.1.a-Effets des rayonnements ultraviolets**

Le principal effet des UV est l'amorçage de la dégradation qui est produite par la présence de chromophores dans le polymère susceptible d'absorber l'énergie des radiations ultraviolettes tels que : les groupements carbonyles, les résidus de catalyseurs et les traces métalliques puis la formation de radicaux libres qui réagissent ensuite avec la matrice organique provoquant des réactions de dégradation en chaîne. Ces dernières incluent l'oxydation radicalaire, le dégagement de produits volatils, le jaunissement, la réticulation, etc

## 1-En atmosphère inerte (photolyse)

La photolyse ou la dégradation en atmosphère inerte (absence d'oxygène) est une réaction purement photochimique. Elle est amorcée par une absorption d'énergie photonique. L'évolution de cette absorption conduit aux processus suivants :

### 1. a-Coupure des chaînes

La coupure d'une liaison dans une chaîne est due à la vibration des atomes après une absorption d'une énergie photonique suffisante. Le processus de coupure de chaîne peut être représenté schématiquement comme suit :

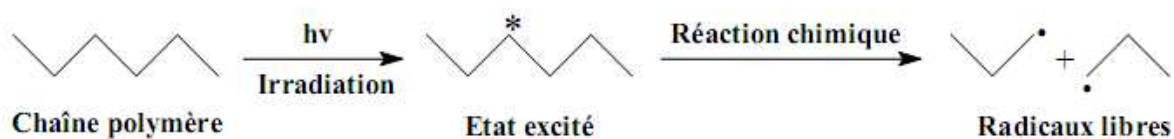


Figure IV-1 : Coupure de chaînes [31]

### 1. b-Formation de doubles liaisons

La formation d'insaturations peut se faire soit par un dégagement de petites molécules ou par une coupure des macroradicaux ou par une terminaison de dismutation. La formation de ces doubles liaisons dépend fortement de l'énergie de liaison entre les unités monomères.

Lorsque cette énergie est faible, la chaîne macromoléculaire se stabilise par coupure en position  $\beta$  par rapport au radical libre. Lorsqu'elle est forte, la double liaison peut apparaître par le déplacement d'un hydrogène dans le macroradical comme dans le cas de la terminaison par dismutation (Figure IV-2) [31].

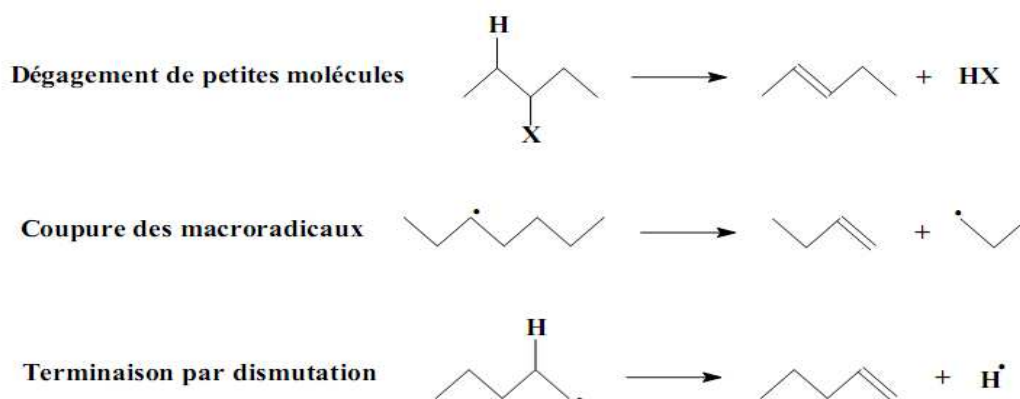


Figure IV.2 : Formation de double liaison [31]

Si le nombre de doubles liaisons formées dans le squelette de polymère devient important et si ces doubles liaisons sont régulières et conjuguées, le polymère change de coloration et devient jaune (jaunissement).

### 1.c- Réticulation

Comme il a été dit précédemment, lorsque l'énergie de liaison entre les unités monomères est forte, on peut avoir une recombinaison entre les radicaux libres. Ce couplage conduit à un pontage entre les chaînes qui provoque la diminution de la cristallinité et rend le polymère plus fragile (Figure IV-3) [31].

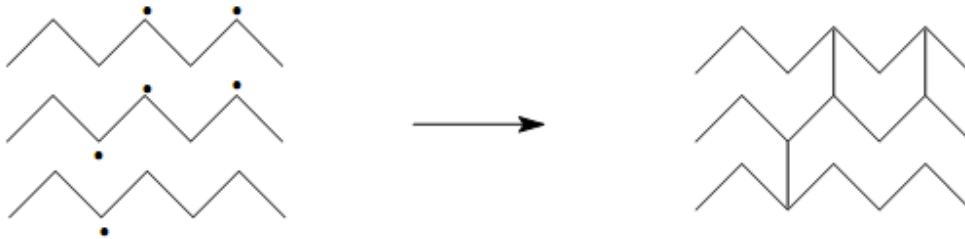
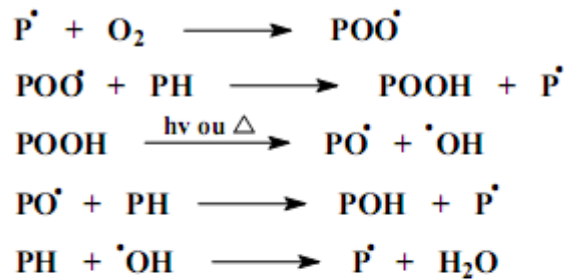


Figure IV.3 : Réticulation [31]

### 2. En présence d'air (photooxydation)

Il est bien établi que la photooxydation a un rôle majeur dans la dégradation des polymères exposés à la lumière UV et à l'air atmosphérique. La plupart des polymères n'absorbent pas directement ces radiations et l'on doit envisager l'existence de groupements chromophores qui sont à l'origine du phénomène de photooxydation. Ceux-ci donnent naissance à des radicaux libres qui amorcent la photooxydation des matériaux polymères. Les radicaux primaires formés dans le polymère s'additionnent rapidement à l'oxygène moléculaire en raison de sa réactivité élevée envers ces radicaux en donnant des hydroperoxydes, produits primaires d'oxydation thermique et photochimique. La décomposition des hydroperoxydes sous l'action de la chaleur ou de la lumière ultraviolette conduit à la formation de produits secondaires d'oxydation des chaînes principales de polymères, provenant des coupures de chaînes et conduit également à des processus de réticulation des chaînes [31]. Ainsi, la dégradation des matériaux polymères est beaucoup plus rapide en présence d'oxygène tout en réduisant sensiblement les propriétés physiques et mécaniques des matériaux polymères. La photooxydation ne touche que la couche superficielle dans les matériaux polymères en raison de la faible pénétration du rayonnement ultraviolet. Cette réaction est contrôlée par la diffusion de l'oxygène dans les polymères. Les mécanismes chimiques d'oxydation des polymères peuvent être représentés de la façon suivante (schéma IV.4) :

**Propagation:**



**terminaison:**

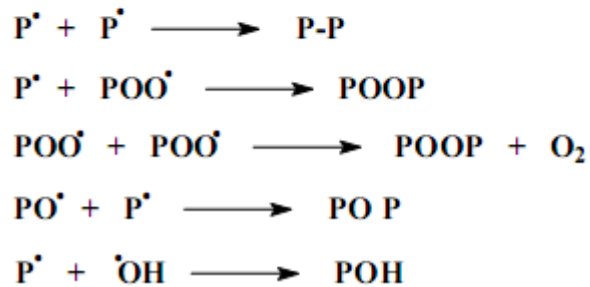


Schéma IV.4 : Mécanisme de photooxydation des polymères Où PH représente la chaîne de polymère, P. et POO., des radicaux macromoléculaires. POOH, hydroperoxyde de chaîne. [31]

### II.1.1.b-Effets de la température

La température peut effectivement influencer sur les propriétés physicochimiques comme on l'a déjà vue dans le deuxième chapitre, ce qui diminue la stabilité de ces matériaux.

### II.1.1.c-Effets de l'humidité

En fait l'humidité peut affecter l'interface entre le contact métallique et le semi-conducteur organique par un processus électrochimique et provoquer la délamination des électrodes.

### II.1.2- Effet de l'interface cathode/couche active

Pour augmenter la tension de circuit ouvert  $V_{co}$  de la cellule, les matériaux des électrodes sont choisis parmi les métaux tel que l'aluminium Al, le calcium Ca ou bien l'argent Ag. Ces matériaux sont très oxydables lorsqu'ils sont en contact avec l'air, ce qui conduit à la formation des zones isolantes lors de leur dépôt. Ces zones ont pour effet la diminution la conductivité des porteurs de charge avec le temps.

Le rôle de la cathode dans le vieillissement et la stabilité d'une cellule photovoltaïque organique est très important. Rémi de Bettignies a remarqué que le spectre d'absorption de P3HT : PCBM ne varie pas en fonction du temps et il a supposé que l'origine de dégradation de la cellule est liée à la nature de la cathode. A ce sens, une étude est effectuée sur trois cellules de couches actives constituées d'un mélange de P3HT:PCBM en réseau interpénétré, sandwichées entre une anode l'oxyde d'indium ITO et une cathode Al, LiF/Al et Ca/Ag respectivement[30]. L'étude a été effectuée sous une atmosphère inerte à 70°C imposée par l'illumination

(AM 1.5, 100 mW/cm<sup>2</sup>). L'évolution des valeurs de  $V_{oc}$ , FF,  $I_{cc}$  et le rendement  $\eta$  des cellules par en fonction du temps sont regroupés dans la figure IV.5.

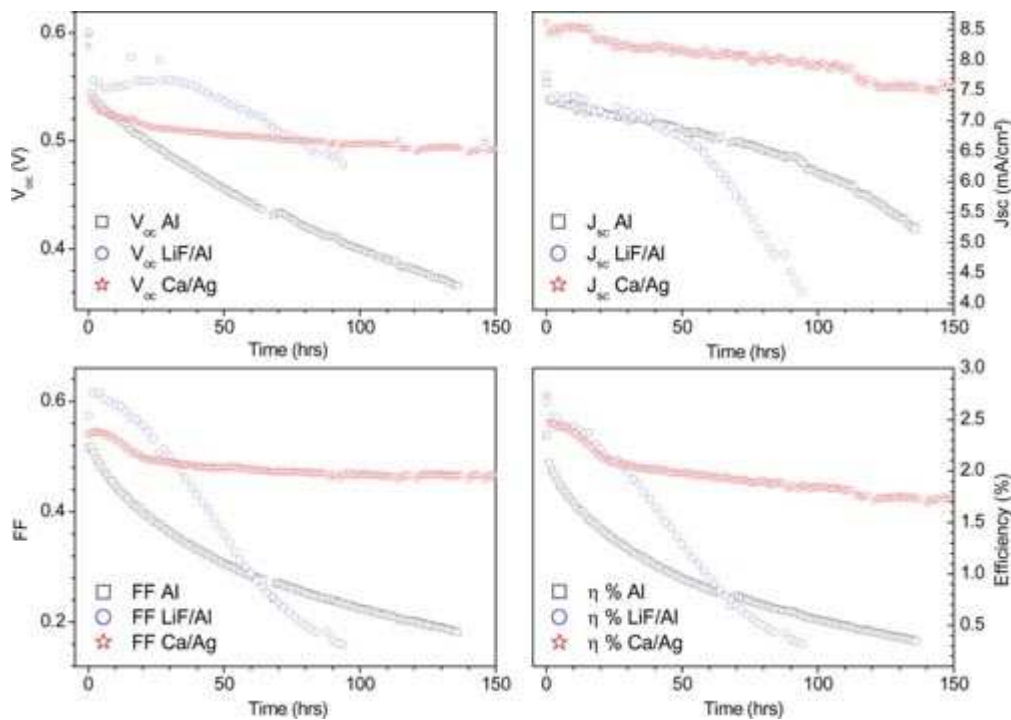


Figure IV.5 : Valeurs normalisées de  $V_{oc}$ ,  $I_{cc}$ , FF et  $\eta$  des trois cellules de cathode Al (cellule 1), LiF/Al (cellule 2) et Ca/Ag (cellule 3) en fonction du temps. [32]

On remarque que les cellules à cathode en Ca /Ag présentent une meilleure stabilité

### II.1.3- Effet de la température et l'intensité des radiations

L'effet de la température et l'éclairement sur la stabilité de la cellule de structure ITO/PEOT/MDMO-PPV :C60/LiF/Al est étudié par J.M.Kroon et al. Ils ont constaté qu'après 640 heures d'utilisation, le facteur de forme FF de la cellule testée dans le noir à température ambiante présente une légère dégradation de l'ordre de 10% de sa valeur initiale, tandis que la tension du circuit ouvert  $V_{oc}$  et le courant de court circuit  $I_{cc}$  restent constants. A 40°C, une décroissance substantielle du FF et  $I_{cc}$  est observée, ce qui conduit à une décroissance du rendement entre 30% et 50% de sa valeur initiale. Cette dégradation est associée à la formation de zones isolantes entre le polymère et le C60[12].

### **III-Solutions**

Pour empêcher la dégradation des OPV l'une des solutions est d'utiliser une couche d'encapsulation qui diminue l'effet des différentes agressions extérieures et de bien choisir les matériaux polymères constituant la couche active des cellules solaires.

#### **III.1- Couches d'encapsulation**

L'encapsulation des dispositifs à base de cellules solaires organiques (OPVs) nécessite l'utilisation de matériaux diélectriques présentant de bonne capacité de barrière à l'humidité et à l'oxygène. Les matériaux organiques constituant les OPVs sont fragiles, le dépôt des matériaux encapsulant doit donc être réalisé à basse température et en évitant la présence d'un solvant. Le parylène est aujourd'hui le seul revêtement polymère disponible sur le marché qui ne soit pas déposé sous forme liquide mais par une méthode CVD sous vide [33].

#### **II.1.2-Effet de d'encapsulation**

Le dispositif n'est pas encapsulable tel que, il faut d'abord déposer une couche de passivation permettant de ne pas abîmer la couche active de la cellule par les espèces actives du plasma par exemple le Parylène .

Une couche conductrice doit ensuite être déposée sur la couche de Parylène pour le dépôt du matériau SiOx afin d'assurer l'évacuation des charges, dues au dépôt sur substrat isolant. Dans un premier temps, il s'agit de la couche de titane utilisée pour le dépôt sur PET. Différents essais d'encapsulation ont été faits sur ces dispositifs, à savoir des dépôts de monocouches SiOx et SiNx, ainsi que des dépôts multicouches SiOx avec un traitement argon. Entre deux tests, les cellules sont placées en condition de stockage, c'est-à-dire dans un endroit à l'abri de la lumière dans une pièce à 25°C et 60%RH [33].

#### **II.1.2-Résultats**

. Dans un premier temps, des essais en monocouche ont été effectués sur des cellules solaires organiques sans encapsulation. La figure IV.6 présente les pertes de rendement ,en fonction du temps, observées pour deux monocouches SiNx et SiOx d'1 µm, comparées à la perte de rendement d'une couche de titane seule (de 50 nm) et à celle de la cellule de référence (non encapsulée).

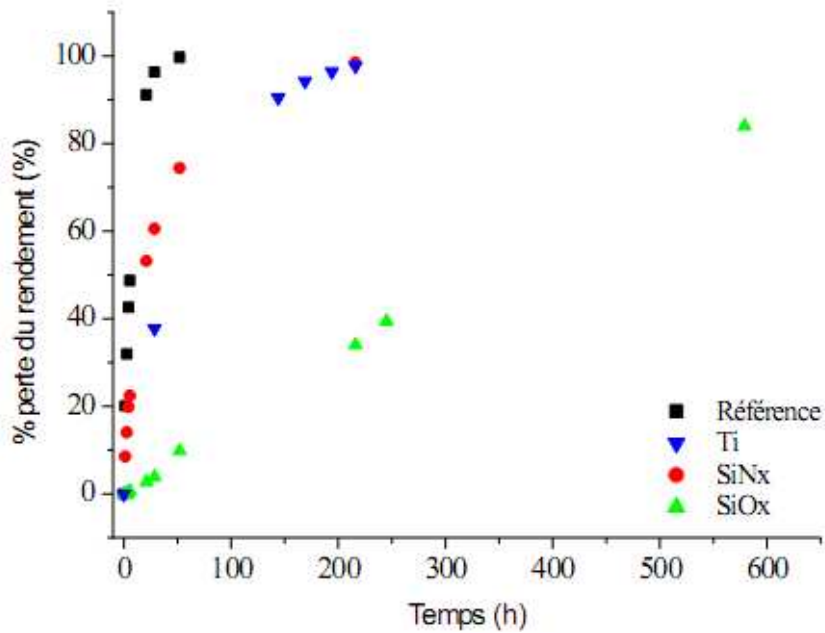


Figure IV.6: Pourcentage de perte du rendement pour différentes encapsulations en monocouches de cellules solaires organiques sur substrats verre en fonction du temps.

[33]

La cellule de référence a une durée de vie d'environ 5 h. Le matériau SiNx a une durée de vie plus importante, la perte de 50% de son rendement est obtenue pour 20 h de vieillissement. La durée de vie obtenue pour une couche de titane seule est d'environ 55 h. En revanche, l'encapsulation intégrant une fine couche Ti et une couche SiOx permet une nette amélioration de la durée de vie. Le rendement a perdu 50% de sa valeur au bout de 327 h.

Des essais en multicouche ont également été effectués. Les pertes de rendement en fonction du temps sont présentées sur la figure IV.7.

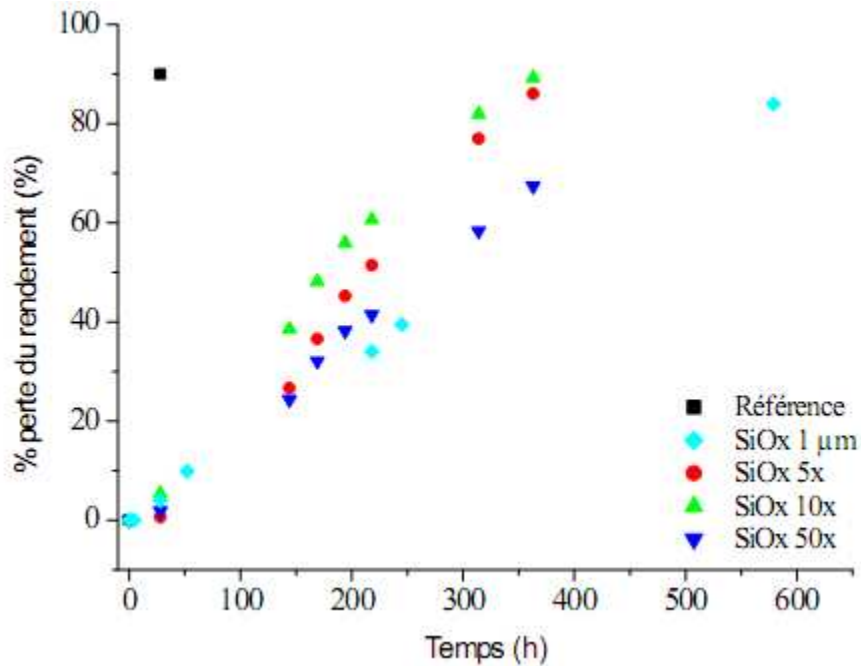


Figure IV.7: Pourcentage de perte du rendement pour différentes encapsulations en multicouches de cellules solaires organiques sur substrats en verre en fonction du temps. [33]

Il n'y a pas d'amélioration des performances notables entre les multicouches et la monocouche ayant la même épaisseur totale d'1 µm. Plusieurs hypothèses peuvent être formulées :

□ d'une part, il peut s'agir d'un problème d'échauffement engendré par la multiplication des traitements argon qui abîme la cellule au fur et à mesure de l'encapsulation. Le polymère actif peut être abîmé ou sa structure a pu être modifiée, le rendant ainsi plus sensible à l'atmosphère. La perte de rendement n'étant pas trop éloignée de celle du monocouche, ceci semble indiquer que le phénomène de dégradation est contrebalancé par l'effet des interfaces.

□ d'autre part, comme il n'y a pas d'amélioration entre multicouche et monocouche (facteur d'amélioration = 1), on peut penser que la couche barrière d'un micron d'épaisseur est trop contrainte pour le dispositif organique. Dans ce cas, des fissures peuvent apparaître qui détériore l'effet barrière et masque le bénéfice des interfaces.

### II.1.2.c-Autre type d'encapsulation

. Dennler et al étudie l'effet d'une couche SiOx sur la durée de vie d'une cellule photovoltaïque de structure PET :SiOx/PEDOT:PSS/MDMO-PPV :PCBM/Al /PET:SiOx en fonction du temps [30]. Les résultats sont représentés dans le tableau IV .5:

Couche d'encapsulation	PET	PET/SiOx
FF	50%(200heures)	90%(3000heures)
Vco	50%(200heures)	90%(3000heures)
Icc	50%(10heures)	67%(3000heures)
rendement	50%(6heures)	54%(3000 heures)

Tableau IV.5 : valeurs normalisées de Vco, Icc,FF et  $\eta$  de deux cellules encapsulées avec PET et l'autre avec PET/SiO<sub>x</sub> [30]

La dégradation rapide du rendement de la cellule encapsulée avec la couche de PET est le résultat d'accumulation de la dégradation du facteur de forme FF, la tension de circuit ouvert Vco et le courant de court circuit Icc ; étant donné que le rendement est défini par :

$$\eta = \frac{V_{co} I_{sc} FF}{P_{in}} \quad IV.1$$

La protection avec une couche de PET/SiO<sub>x</sub> donne pratiquement les mêmes résultats que les cellules enfermées entre deux plaquettes de verre, ce qui prouve que la dégradation de la cellule n'est pas seulement due à la pénétration de l'oxygène et l'humidité à travers les électrodes mais aussi à la stabilité photochimique de la couche active de la cellule.

## II.4 Conclusion

Les cellules solaires organiques et plus généralement tous les dispositifs sensibles à l'atmosphère ont besoin d'être recouverts par un système barrière, qui les protègent de la vapeur d'eau et de l'oxygène afin d'éviter un vieillissement prématuré. Afin de répondre aux contraintes imposées par les dispositifs à encapsuler, de nombreuses solutions ont été envisagées. Différents matériaux et de nombreuses méthodes de dépôt ont été testés. Le système barrière peut être constitué d'une ou plusieurs couches de matériaux, toutefois afin de conserver le caractère micro-source, toutes les solutions doivent être constituées de matériaux en couche mince afin de garder une épaisseur maximale inférieure à quelques dizaines de micromètres.

## III.5-Choix des du mélange donneur/accepteur

Une étude comparative sur la stabilité de deux cellules solaires, dont la couche active de la première est composée de MDMO-PPV : PCBM et la deuxième de P3HT:PCBM montre que la cellule à base de P3HT:PCBM est plus stable[30].

Les figures IV.7.a, IV.7.b, IV.7c et IV.7.d représentent l'évolution du facteur de forme FF, la tension de circuit ouvert  $V_{co}$ , le courant de court circuit  $I_{cc}$  et le rendement  $\eta$  des deux cellules en fonction du temps.

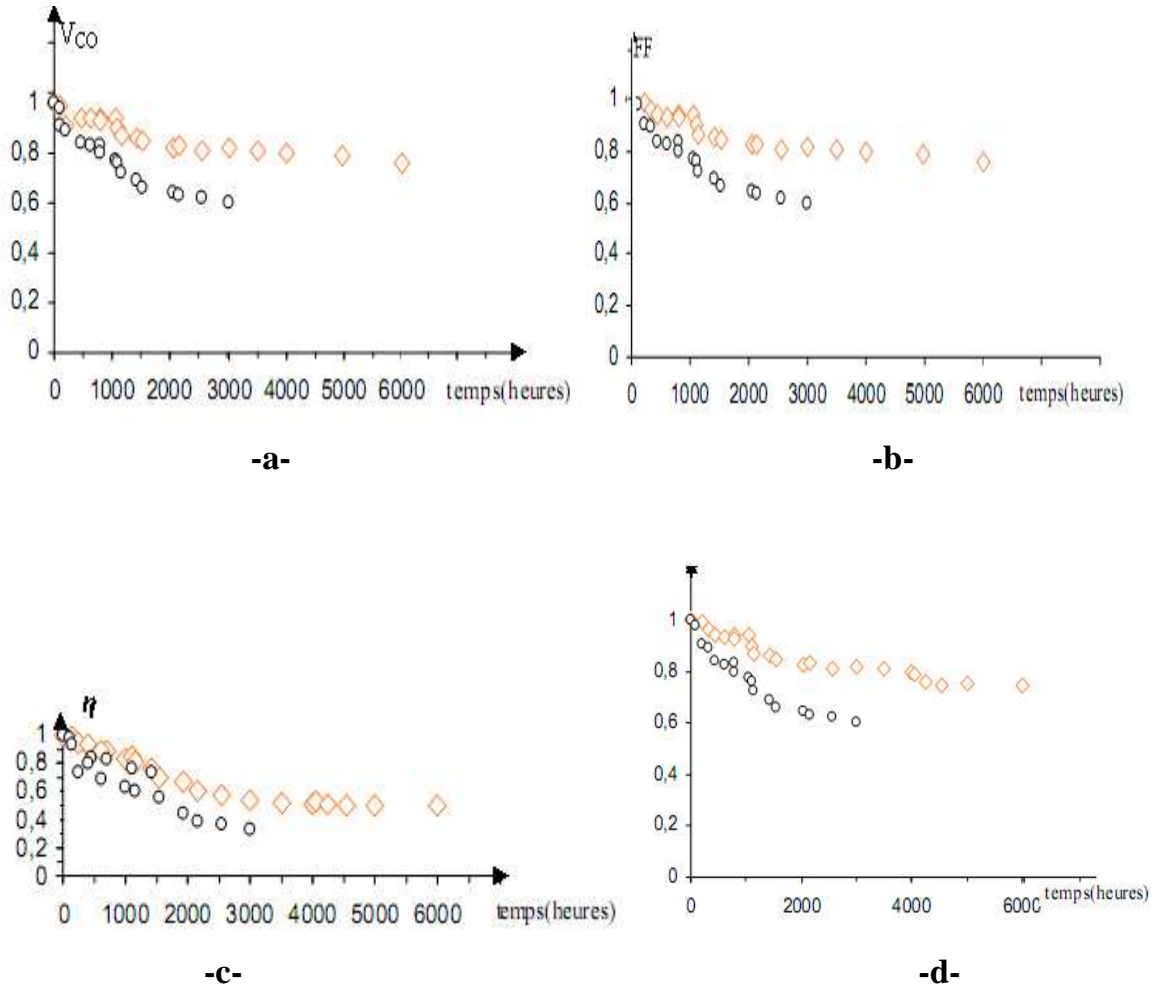


Figure IV.7 : les valeurs normalisées de :a) $V_{co}$  ;b)FF ;c) $I_{cc}$  et d) rendement de la cellule à base de P3HT :PCBM(carrés) et le cellule à base de MDMO-PPV : PCBM (cercles) en fonction du temps. [30]

#### IV-Conclusion

La stabilité des cellules solaires organique demeure un problème urgent qui doit être résolu dans le proche avenir, avant d'envisager la possibilité de les commercialiser.

Pour la résolution du problème quelques solutions sont proposées[30] :

1. Utilisation des matériaux stables dans l'air (polymères ayant HOMO proche ou inférieur à 5,2ev ( le Polythiophènes et ses dérivées).
2. Stabilisation de la morphologie de la couche active vis- à-vis de la température en utilisant des matériaux à température de transition vitreuse élevée.
3. Utilisation des bloques de copolymères dans lesquels les zones de séparation sont assurées par des liaisons covalentes.
4. Utilisation de cathodes moins sensibles à l'oxydation (LiF/Al, Ca/Ag).
5. Encapsuler la cellule avec des membranes de faible OTR et WVTR (PET, PEN).

## **I-Introduction**

Les cellules photovoltaïques organiques sont aujourd'hui très proches de leur industrialisation avec des rendements de conversion dépassant les 5% (6,7%) et des durées de vie de l'ordre de 5000 heures avec une encapsulation en verre. Afin d'obtenir des cellules solaires organiques sur substrats flexibles possédant une durée de vie équivalente, il est indispensable de développer des matériaux hautement barrières à l'eau et l'oxygène, transparents dans le visible, flexibles, bas coût et présentant un bon comportement dans les conditions de fonctionnement, c'est à dire sous exposition au rayonnement solaire ( $1000\text{W}/\text{M}^2$ ) [30]. L'objectif est de garantir une longue vie pour les OPV et le maintien des propriétés fonctionnelles requises pendant toute cette durée de vie.

## **II-Dégradation des OPVs**

### **II.1-Les facteurs influents sur la stabilité des OPVs**

Le vieillissement des OPV est dû à la dégradation des différentes couches minces et des contacts ainsi que le vieillissement naturelle des polymères organiques la constituant. Ceci est remarquable par la dégradation des différents paramètres de la cellule.

#### **II.1.1-Vieillessement des polymères constituant la couche active**

L'inconvénient majeur des polymères organiques composant la couche active des OPV est leur forte sensibilité au vieillissement naturel lors de leur utilisation dans les conditions atmosphériques. Cela est dû à la dégradation des chaînes macromoléculaires sous l'action des ultraviolets UVB (annexe B), de la chaleur, de l'humidité, de l'oxygène et des polluants atmosphériques[31].

L'initiation de cette dégradation est provoquée essentiellement par les résidus métalliques de catalyseurs et par la présence des chromophores capables d'absorber l'énergie radiative du soleil, conduisant à des réactions photochimiques spécifiques, telles que, la rupture des chaînes, la peroxydation, l'élimination de petites molécules et la réticulation. Cela conduit à des changements indésirables dans les propriétés telles que : la coloration, la déformation et les fissures de la surface, le changement dans la résistance à la rupture et à l'allongement des chaînes de polymère. Ceci conduit ultimement à la détérioration des propriétés physiques, mécaniques et esthétiques des matériaux polymères qui réduit fortement la durée de vie de ces matériaux.

##### **II.1.1.a-Effets des rayonnements ultraviolets**

Le principal effet des UV est l'amorçage de la dégradation qui est produite par la présence de chromophores dans le polymère susceptible d'absorber l'énergie des radiations ultraviolettes tels que : les groupements carbonyles, les résidus de catalyseurs et les traces métalliques puis la formation de radicaux libres qui réagissent ensuite avec la matrice organique provoquant des réactions de dégradation en chaîne. Ces dernières incluent l'oxydation radicalaire, le dégagement de produits volatils, le jaunissement, la réticulation, etc

## 1-En atmosphère inerte (photolyse)

La photolyse ou la dégradation en atmosphère inerte (absence d'oxygène) est une réaction purement photochimique. Elle est amorcée par une absorption d'énergie photonique. L'évolution de cette absorption conduit aux processus suivants :

### 1. a-Coupure des chaînes

La coupure d'une liaison dans une chaîne est due à la vibration des atomes après une absorption d'une énergie photonique suffisante. Le processus de coupure de chaîne peut être représenté schématiquement comme suit :

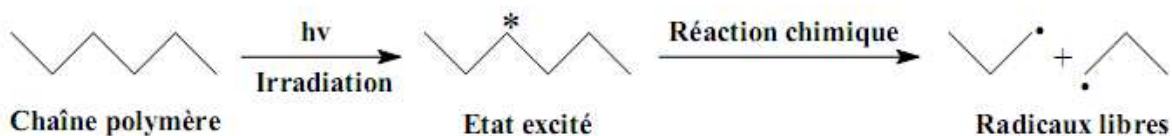


Figure IV-1 : Coupure de chaînes [31]

### 1. b-Formation de doubles liaisons

La formation d'insaturations peut se faire soit par un dégagement de petites molécules ou par une coupure des macroradicaux ou par une terminaison de dismutation. La formation de ces doubles liaisons dépend fortement de l'énergie de liaison entre les unités monomères.

Lorsque cette énergie est faible, la chaîne macromoléculaire se stabilise par coupure en position  $\beta$  par rapport au radical libre. Lorsqu'elle est forte, la double liaison peut apparaître par le déplacement d'un hydrogène dans le macroradical comme dans le cas de la terminaison par dismutation (Figure IV-2) [31].

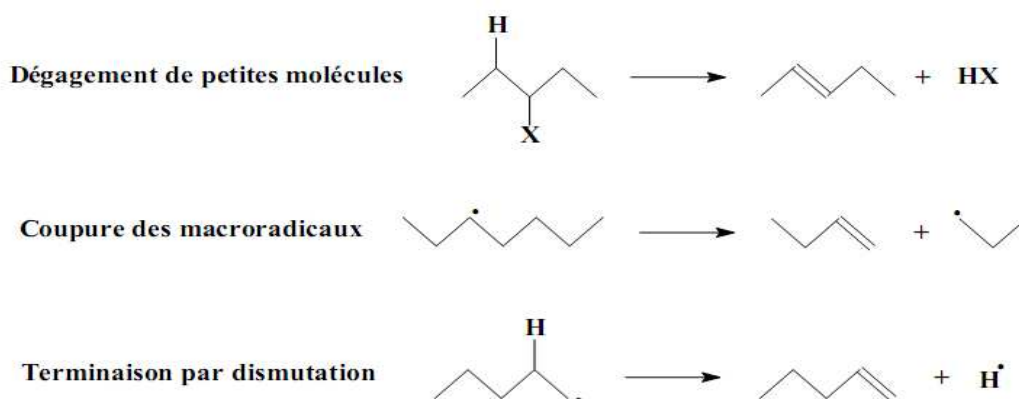


Figure IV.2 : Formation de double liaison [31]

Si le nombre de doubles liaisons formées dans le squelette de polymère devient important et si ces doubles liaisons sont régulières et conjuguées, le polymère change de coloration et devient jaune (jaunissement).

### 1.c- Réticulation

Comme il a été dit précédemment, lorsque l'énergie de liaison entre les unités monomères est forte, on peut avoir une recombinaison entre les radicaux libres. Ce couplage conduit à un pontage entre les chaînes qui provoque la diminution de la cristallinité et rend le polymère plus fragile (Figure IV-3) [31].

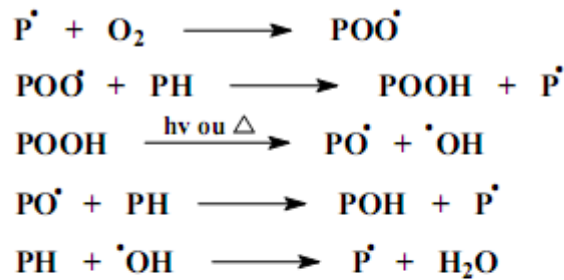


Figure IV.3 : Réticulation [31]

## 2. En présence d'air (photooxydation)

Il est bien établi que la photooxydation a un rôle majeur dans la dégradation des polymères exposés à la lumière UV et à l'air atmosphérique. La plupart des polymères n'absorbent pas directement ces radiations et l'on doit envisager l'existence de groupements chromophores qui sont à l'origine du phénomène de photooxydation. Ceux-ci donnent naissance à des radicaux libres qui amorcent la photooxydation des matériaux polymères. Les radicaux primaires formés dans le polymère s'additionnent rapidement à l'oxygène moléculaire en raison de sa réactivité élevée envers ces radicaux en donnant des hydroperoxydes, produits primaires d'oxydation thermique et photochimique. La décomposition des hydroperoxydes sous l'action de la chaleur ou de la lumière ultraviolette conduit à la formation de produits secondaires d'oxydation des chaînes principales de polymères, provenant des coupures de chaînes et conduit également à des processus de réticulation des chaînes[31]. Ainsi, la dégradation des matériaux polymères est beaucoup plus rapide en présence d'oxygène tout en réduisant sensiblement les propriétés physiques et mécaniques des matériaux polymères. La photooxydation ne touche que la couche superficielle dans les matériaux polymères en raison de la faible pénétration du rayonnement ultraviolet. Cette réaction est contrôlée par la diffusion de l'oxygène dans les polymères. Les mécanismes chimiques d'oxydation des polymères peuvent être représentés de la façon suivante (schéma IV.4) :

**Propagation:**



**terminaison:**

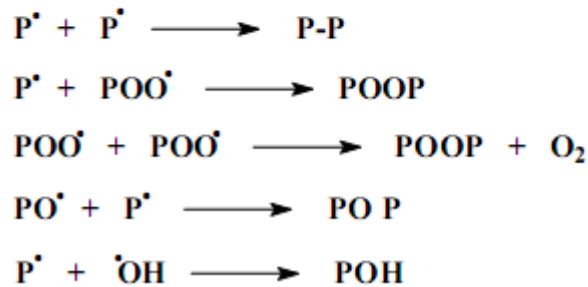


Schéma IV.4 : Mécanisme de photooxydation des polymères Où PH représente la chaîne de polymère, P. et POO., des radicaux macromoléculaires. POOH, hydroperoxyde de chaîne. [31]

### II.1.1.b-Effets de la température

La température peut effectivement influencer sur les propriétés physicochimiques comme on l'a déjà vue dans le deuxième chapitre, ce qui diminue la stabilité de ces matériaux.

### II.1.1.c-Effets de l'humidité

En fait l'humidité peut affecter l'interface entre le contact métallique et le semi-conducteur organique par un processus électrochimique et provoquer la délamination des électrodes.

### II.1.2- Effet de l'interface cathode/couche active

Pour augmenter la tension de circuit ouvert  $V_{co}$  de la cellule, les matériaux des électrodes sont choisis parmi les métaux tel que l'aluminium Al, le calcium Ca ou bien l'argent Ag. Ces matériaux sont très oxydables lorsqu'ils sont en contact avec l'air, ce qui conduit à la formation des zones isolantes lors de leur dépôt. Ces zones ont pour effet la diminution la conductivité des porteurs de charge avec le temps.

Le rôle de la cathode dans le vieillissement et la stabilité d'une cellule photovoltaïque organique est très important. Rémi de Bettignies a remarqué que le spectre d'absorption de P3HT : PCBM ne varie pas en fonction du temps et il a supposé que l'origine de dégradation de la cellule est liée à la nature de la cathode. A ce sens, une étude est effectuée sur trois cellules de couches actives constituées d'un mélange de P3HT:PCBM en réseau interpénétré, sandwichées entre une anode l'oxyde d'indium ITO et une cathode Al, LiF/Al et Ca/Ag respectivement[30]. L'étude a été effectuée sous une atmosphère inerte à 70°C imposée par l'illumination

(AM 1.5, 100 mW/cm<sup>2</sup>). L'évolution des valeurs de  $V_{oc}$ , FF,  $I_{cc}$  et le rendement  $\eta$  des cellules par en fonction du temps sont regroupés dans la figure IV.5.

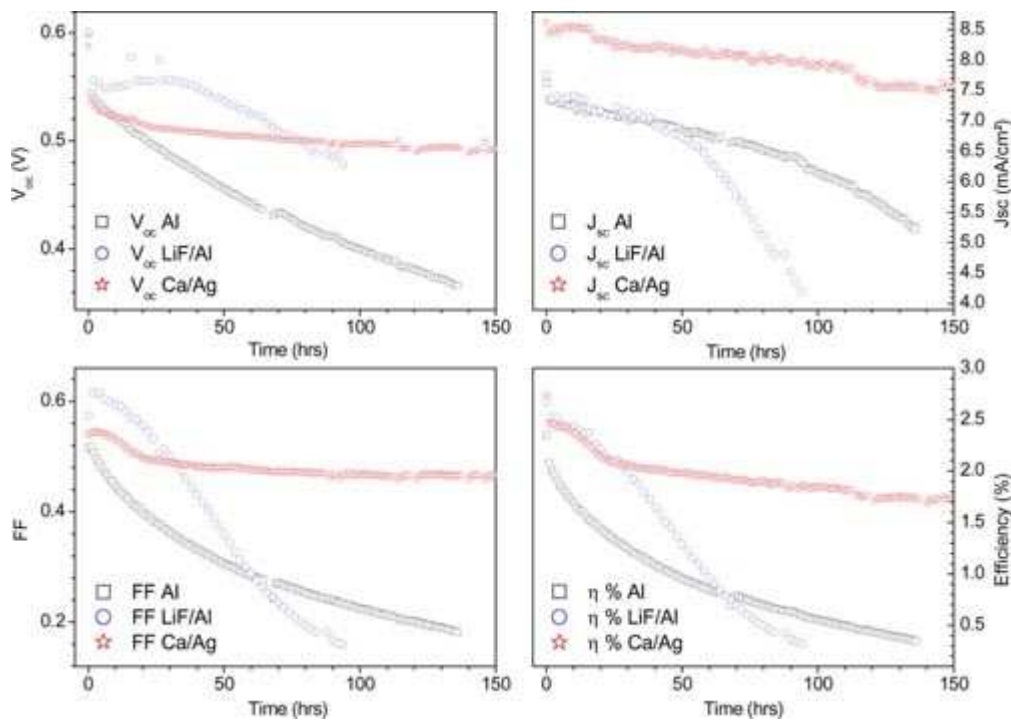


Figure IV.5 : Valeurs normalisées de  $V_{oc}$ ,  $I_{cc}$ , FF et  $\eta$  des trois cellules de cathode Al (cellule 1), LiF/Al (cellule 2) et Ca/Ag (cellule 3) en fonction du temps. [32]

On remarque que les cellules à cathode en Ca /Ag présentent une meilleure stabilité

### II.1.3- Effet de la température et l'intensité des radiations

L'effet de la température et l'éclairement sur la stabilité de la cellule de structure ITO/PEOT/MDMO-PPV :C60/LiF/Al est étudié par J.M.Kroon et al. Ils ont constaté qu'après 640 heures d'utilisation, le facteur de forme FF de la cellule testée dans le noir à température ambiante présente une légère dégradation de l'ordre de 10% de sa valeur initiale, tandis que la tension du circuit ouvert  $V_{oc}$  et le courant de court circuit  $I_{cc}$  restent constants. A 40°C, une décroissance substantielle du FF et  $I_{cc}$  est observée, ce qui conduit à une décroissance du rendement entre 30% et 50% de sa valeur initiale. Cette dégradation est associée à la formation de zones isolantes entre le polymère et le C60[12].

### **III-Solutions**

Pour empêcher la dégradation des OPV l'une des solutions est d'utiliser une couche d'encapsulation qui diminue l'effet des différentes agressions extérieures et de bien choisir les matériaux polymères constituant la couche active des cellules solaires.

#### **III.1- Couches d'encapsulation**

L'encapsulation des dispositifs à base de cellules solaires organiques (OPVs) nécessite l'utilisation de matériaux diélectriques présentant de bonne capacité de barrière à l'humidité et à l'oxygène. Les matériaux organiques constituant les OPVs sont fragiles, le dépôt des matériaux encapsulant doit donc être réalisé à basse température et en évitant la présence d'un solvant. Le parylène est aujourd'hui le seul revêtement polymère disponible sur le marché qui ne soit pas déposé sous forme liquide mais par une méthode CVD sous vide [33].

#### **II.1.2-Effet de d'encapsulation**

Le dispositif n'est pas encapsulable tel que, il faut d'abord déposer une couche de passivation permettant de ne pas abîmer la couche active de la cellule par les espèces actives du plasma par exemple le Parylène .

Une couche conductrice doit ensuite être déposée sur la couche de Parylène pour le dépôt du matériau SiOx afin d'assurer l'évacuation des charges, dues au dépôt sur substrat isolant. Dans un premier temps, il s'agit de la couche de titane utilisée pour le dépôt sur PET. Différents essais d'encapsulation ont été faits sur ces dispositifs, à savoir des dépôts de monocouches SiOx et SiNx, ainsi que des dépôts multicouches SiOx avec un traitement argon. Entre deux tests, les cellules sont placées en condition de stockage, c'est-à-dire dans un endroit à l'abri de la lumière dans une pièce à 25°C et 60%RH [33].

#### **II.1.2-Résultats**

. Dans un premier temps, des essais en monocouche ont été effectués sur des cellules solaires organiques sans encapsulation. La figure IV.6 présente les pertes de rendement ,en fonction du temps, observées pour deux monocouches SiNx et SiOx d'1 µm, comparées à la perte de rendement d'une couche de titane seule (de 50 nm) et à celle de la cellule de référence (non encapsulée).

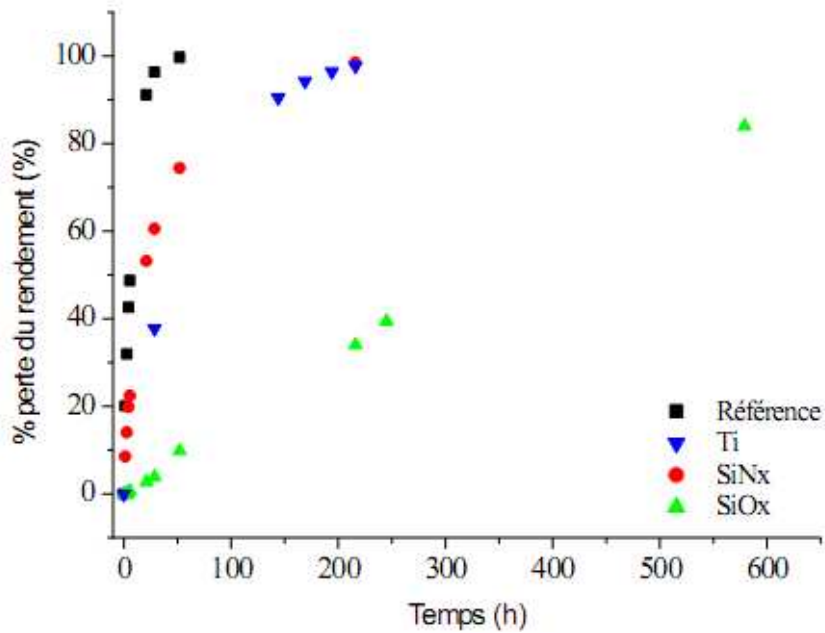


Figure IV.6: Pourcentage de perte du rendement pour différentes encapsulations en monocouches de cellules solaires organiques sur substrats verre en fonction du temps.

[33]

La cellule de référence a une durée de vie d'environ 5 h. Le matériau SiNx a une durée de vie plus importante, la perte de 50% de son rendement est obtenue pour 20 h de vieillissement. La durée de vie obtenue pour une couche de titane seule est d'environ 55 h. En revanche, l'encapsulation intégrant une fine couche Ti et une couche SiOx permet une nette amélioration de la durée de vie. Le rendement a perdu 50% de sa valeur au bout de 327 h.

Des essais en multicouche ont également été effectués. Les pertes de rendement en fonction du temps sont présentées sur la figure IV.7.

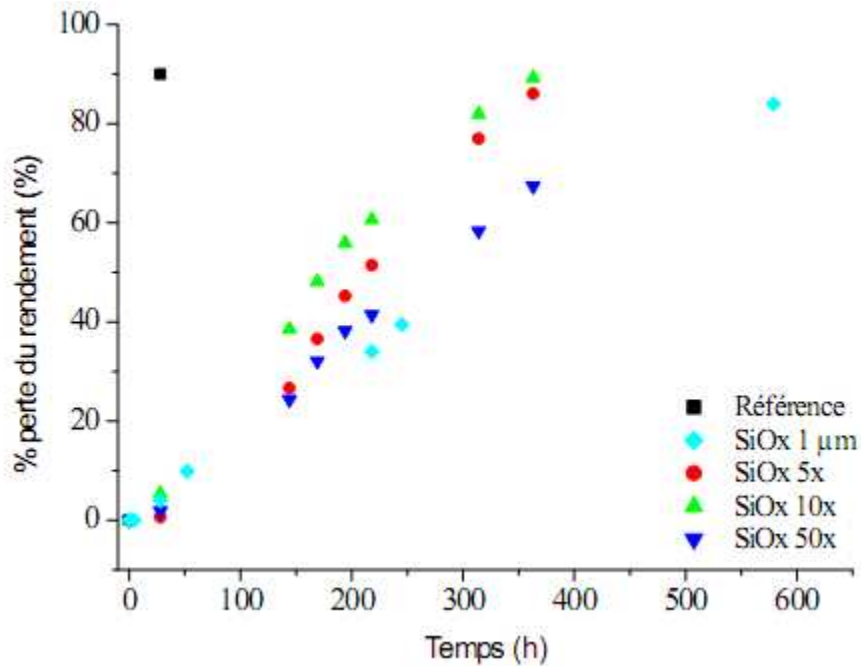


Figure IV.7: Pourcentage de perte du rendement pour différentes encapsulations en multicouches de cellules solaires organiques sur substrats en verre en fonction du temps. [33]

Il n'y a pas d'amélioration des performances notables entre les multicouches et la monocouche ayant la même épaisseur totale d'1 µm. Plusieurs hypothèses peuvent être formulées :

□ d'une part, il peut s'agir d'un problème d'échauffement engendré par la multiplication des traitements argon qui abîme la cellule au fur et à mesure de l'encapsulation. Le polymère actif peut être abîmé ou sa structure a pu être modifiée, le rendant ainsi plus sensible à l'atmosphère. La perte de rendement n'étant pas trop éloignée de celle du monocouche, ceci semble indiquer que le phénomène de dégradation est contrebalancé par l'effet des interfaces.

□ d'autre part, comme il n'y a pas d'amélioration entre multicouche et monocouche (facteur d'amélioration = 1), on peut penser que la couche barrière d'un micron d'épaisseur est trop contrainte pour le dispositif organique. Dans ce cas, des fissures peuvent apparaître qui détériore l'effet barrière et masque le bénéfice des interfaces.

### II.1.2.c-Autre type d'encapsulation

. Dennler et al étudie l'effet d'une couche SiOx sur la durée de vie d'une cellule photovoltaïque de structure PET :SiOx/PEDOT:PSS/MDMO-PPV :PCBM/Al /PET:SiOx en fonction du temps [30]. Les résultats sont représentés dans le tableau IV .5:

Couche d'encapsulation	PET	PET/SiOx
FF	50%(200heures)	90%(3000heures)
Vco	50%(200heures)	90%(3000heures)
Icc	50%(10heures)	67%(3000heures)
rendement	50%(6heures)	54%(3000 heures)

Tableau IV.5 : valeurs normalisées de Vco, Icc,FF et  $\eta$  de deux cellules encapsulées avec PET et l'autre avec PET/SiO<sub>x</sub> [30]

La dégradation rapide du rendement de la cellule encapsulée avec la couche de PET est le résultat d'accumulation de la dégradation du facteur de forme FF, la tension de circuit ouvert Vco et le courant de court circuit Isc ; étant donné que le rendement est défini par :

$$\eta = \frac{V_{co} I_{sc} FF}{P_{in}} \quad \text{IV.1}$$

La protection avec une couche de PET/SiO<sub>x</sub> donne pratiquement les mêmes résultats que les cellules enfermées entre deux plaquettes de verre, ce qui prouve que la dégradation de la cellule n'est pas seulement due à la pénétration de l'oxygène et l'humidité à travers les électrodes mais aussi à la stabilité photochimique de la couche active de la cellule.

## II.4 Conclusion

Les cellules solaires organiques et plus généralement tous les dispositifs sensibles à l'atmosphère ont besoin d'être recouverts par un système barrière, qui les protègent de la vapeur d'eau et de l'oxygène afin d'éviter un vieillissement prématuré. Afin de répondre aux contraintes imposées par les dispositifs à encapsuler, de nombreuses solutions ont été envisagées. Différents matériaux et de nombreuses méthodes de dépôt ont été testés. Le système barrière peut être constitué d'une ou plusieurs couches de matériaux, toutefois afin de conserver le caractère micro-source, toutes les solutions doivent être constituées de matériaux en couche mince afin de garder une épaisseur maximale inférieure à quelques dizaines de micromètres.

## III.5-Choix des du mélange donneur/accepteur

Une étude comparative sur la stabilité de deux cellules solaires, dont la couche active de la première est composée de MDMO-PPV : PCBM et la deuxième de P3HT:PCBM montre que la cellule à base de P3HT:PCBM est plus stable[30].

Les figures IV.7.a, IV.7.b, IV.7c et IV.7.d représentent l'évolution du facteur de forme FF, la tension de circuit ouvert  $V_{co}$ , le courant de court circuit  $I_{cc}$  et le rendement  $\eta$  des deux cellules en fonction du temps.

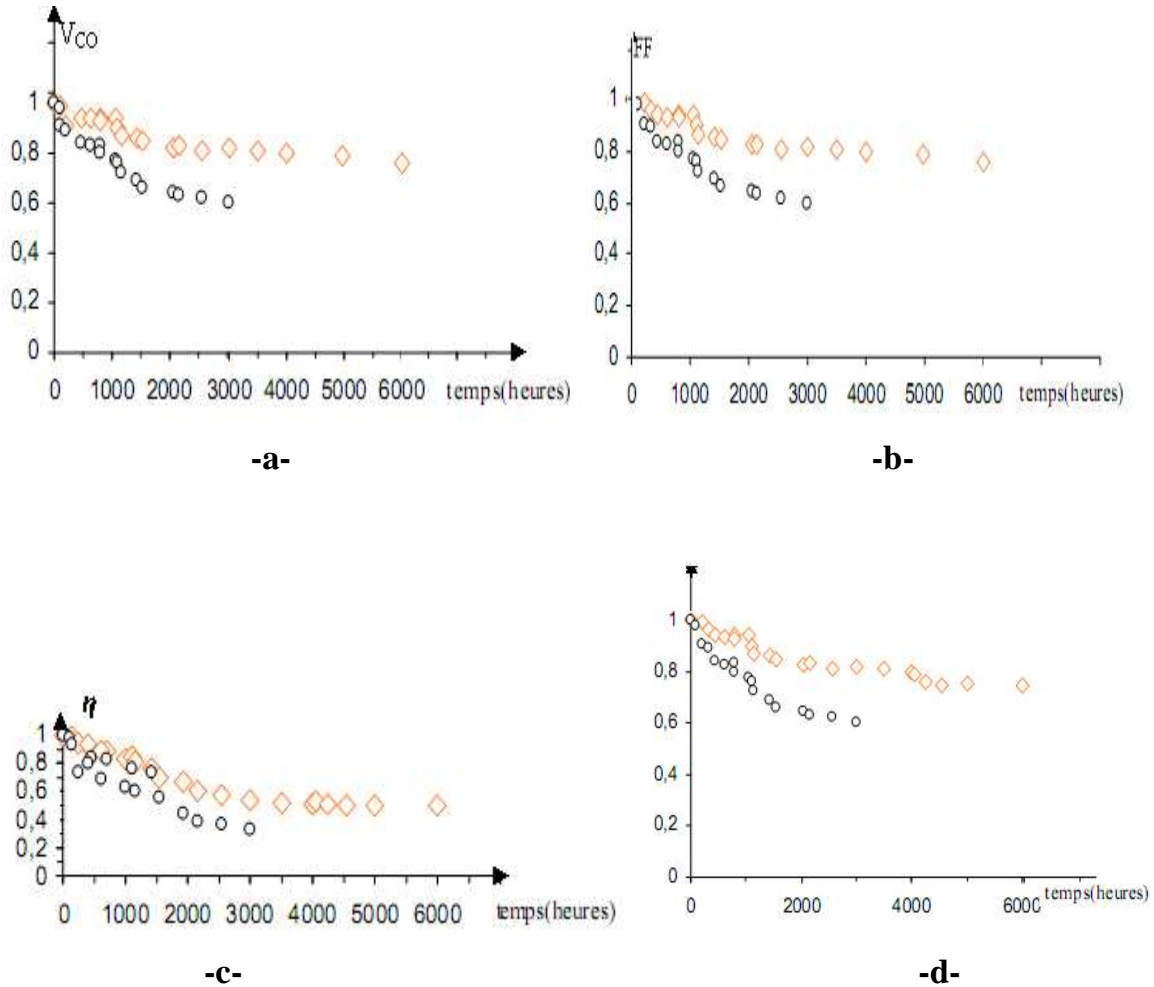


Figure IV.7 : les valeurs normalisées de :a) $V_{co}$  ;b)FF ;c) $I_{cc}$  et d) rendement de la cellule à base de P3HT :PCBM(carrés) et le cellule à base de MDMO-PPV : PCBM (cercles) en fonction du temps. [30]

#### IV-Conclusion

La stabilité des cellules solaires organique demeure un problème urgent qui doit être résolu dans le proche avenir, avant d'envisager la possibilité de les commercialiser.

Pour la résolution du problème quelques solutions sont proposées[30] :

1. Utilisation des matériaux stables dans l'air (polymères ayant HOMO proche ou inférieur à 5,2ev ( le Polythiophènes et ses dérivées).
2. Stabilisation de la morphologie de la couche active vis- à-vis de la température en utilisant des matériaux à température de transition vitreuse élevée.
3. Utilisation des bloques de copolymères dans lesquels les zones de séparation sont assurées par des liaisons covalentes.
4. Utilisation de cathodes moins sensibles à l'oxydation (LiF/Al, Ca/Ag).
5. Encapsuler la cellule avec des membranes de faible OTR et WVTR (PET, PEN).



**Conclusion générale**

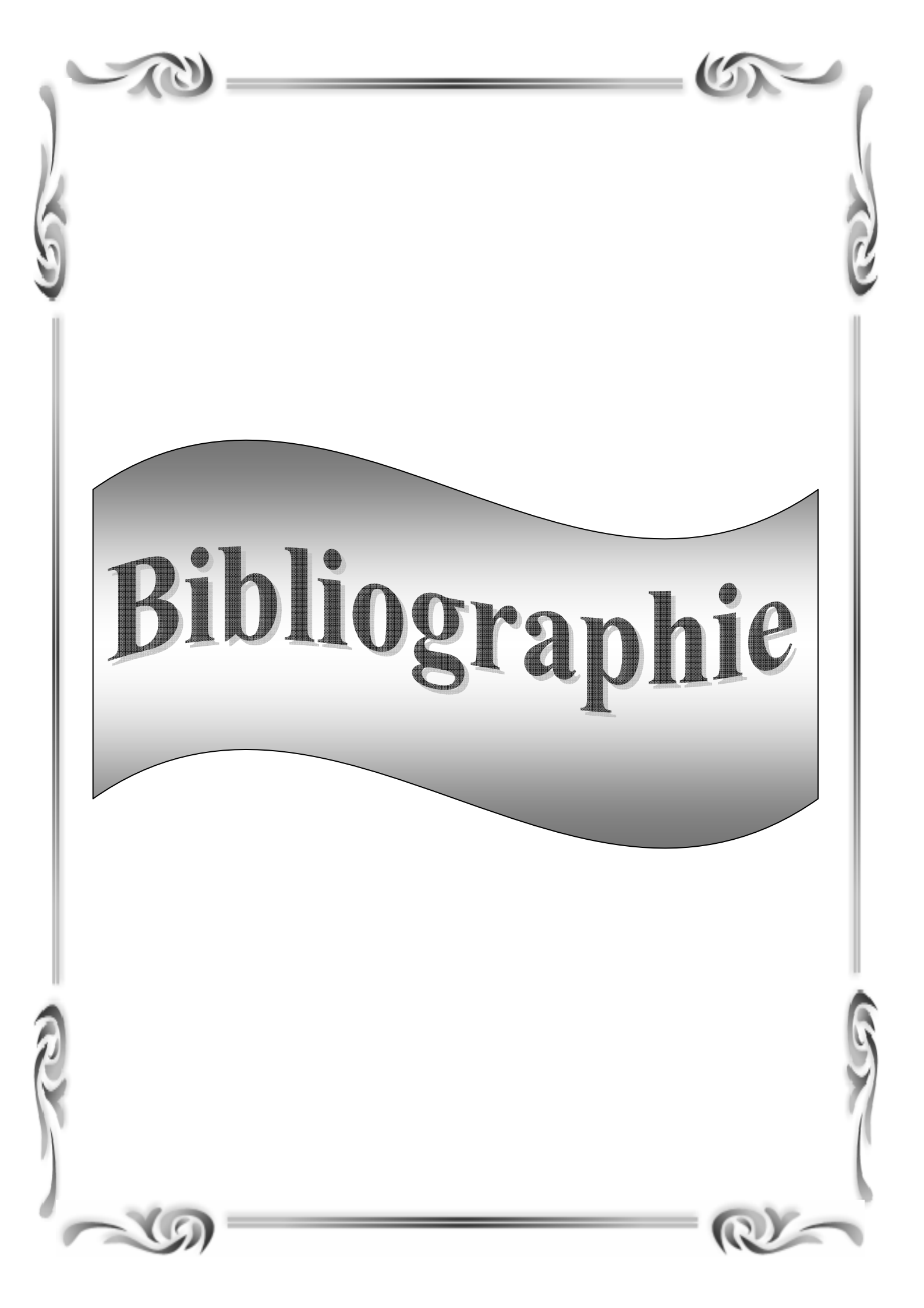
## **-Conclusion générale-**

Les cellules solaires à base de polymères organiques représentent une grande perspective d'avenir pour le domaine de la conversion photovoltaïque. En effet cette technologie semble être tout à fait prometteuse grâce aux propriétés spécifiques (bas cout, flexibilité et simplicité réalisation et sur de grande surface) et leurs applications très variées, leurs rendement qui est de plus en plus amélioré (record 6,7 % au centre de recherche de Santa Barbara en Californie pour une cellule à réseau interpénétré) et surtout les efforts de la communauté scientifique pour révolutionner cette technologie.

Le rendement et la stabilité (la durée de vie) des cellules photovoltaïques organiques sont les deux facteurs à améliorer pour ce type de cellules. La durée de vie et la stabilité de ces cellules dépend de plusieurs facteurs : de l'atmosphère, de la température, des électrodes, la nature des matériaux de la couche active ainsi de l'encapsulation. Le bon choix d'une cathode moins sensible à l'oxydation (Ca/Ag), une couche active stable à 80°C et sous des radiation de 1000W/m<sup>2</sup> (poly(3-hexylthiophène : 1-(3-methoxycarbonyl) propyl-1-phenyl[6,6]C<sub>61</sub> (PCBM : P3HT), une couche d'encapsulation de faible perméabilité d'oxygène et de l'eau (poly(éthylène naphthalate) PET) a permet de pousser la durée de vie de ces type de cellules à plus de 10 000 heures (plus de 13 mois). La technique de dépôt LPCVD est une autre perspective d'avenir pour améliorer la stabilité de ces dispositifs car elle permet des dépôts de haute pureté et toutes les couches constituant des cellules peuvent être déposées avec la même technologie.

Le travail que nous avons effectué nous a permet d'avoir des notions dans le vaste domaine des énergies renouvelables et tout particulièrement des cellules solaires à base de polymères organiques.

En fin nous espérons que ce modeste travail servira de référence pour les promotions futures au sein de notre bibliothèque.



# Bibliographie

## **-Bibliographie-**

- [1] Chibane Loundja et Boussoum Ouiza. Thèse d'ingénieur, « Etude des cellules solaires à base matériaux organiques ». UMMTO (2006).
- [2] document internet : [www.google.com\search\Cours de première année IUT de l'université de CAEN pdf](http://www.google.com/search/Cours de première année IUT de l'université de CAEN pdf)
- [3] V-Ramirez, « Les diodes modernes, de la théorie à l'utilisation ».Ouvrage de bibliothèque de FGEI (ELT 09-32).
- [4] Document internet : [www.courslectronique.com/jonctionpn.html](http://www.courslectronique.com/jonctionpn.html)
- [5] Benoit brousse. « Réalisation et caractérisation de cellules photovoltaïques organiques obtenues par dépôt physique ».
- [7] Didier Michoud,Thèse de doctorat, « Les porteurs de charge dans des oligomeres de poly-para-phénylène-vinylène et leur transport » ,THÈSE No 21 90 (2000)  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE
- [6] Les cellules photovoltaïques organiques Laurence VIGNAU, Maître de Conférences ENSCPB Laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système (IMS) Département MCM – site ENSCPB .E-mail : [www.laurence.vignau@ims-bordeaux.fr](mailto:www.laurence.vignau@ims-bordeaux.fr)
- [9] Nichiporuk Oleksiy, Thèse de doctorat, « Simulation, fabrication et analyse de cellules photovoltaïques à contacts arrières interdigités ». L'institut national des sciences appliquées de Lyon. Soutenue le 03 mai 2005.
- [10] Document internet : [http://www.suntechnics.de/fr/photovoltaik\\_2gc.htm](http://www.suntechnics.de/fr/photovoltaik_2gc.htm)
- [11] Article de D. Hatem , F. Nemmar et M.S. Belkaid: « Cellules solaires organiques : choix des matériaux, structures des dispositifs , amélioration du rendement et de la stabilité », Laboratoire des Technologies Avancées du Génie Electrique, Département d'Electronique, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO). Revue des Energies Renouvelables Vol. 12 N°1 (2009) 77 – 86.
- [12] Abdelhouad DOUHA, Thèse d'ingénieur, « Etude de l'effet de la température sur les paramètres d'une cellule solaire organique ». Centre Universitaire De Béchar - science des matériaux, Soutenue en 2007.
- [13] Document internet: [http:// www.chimie-sup.fr](http://www.chimie-sup.fr)
- [14] Document internet: <http://wikipedia.org/wiki/Polymère>

[15] Document internet : <http://fr.ca.encarta.msn.com/encnet/refpages/search.polymèr>

[16] Document internet: [www.google.scholar.com](http://www.google.scholar.com)

[17] Document internet : [www.google/search/polymère](http://www.google/search/polymère) ppt

[18] Document internet : [http://nte.enstimac.fr/SciMat/co/SM\\_uc1-1.html](http://nte.enstimac.fr/SciMat/co/SM_uc1-1.html)

[20] Article de Bernard Geffroy, « Cellules de 3<sup>ième</sup> génération », Equipe de recherche commune 'Electronique Organique' CEA / Ecole polytechnique, Email:bernard.Geffroy @ polytechnique .edu

[21] Marie-Elise Ernould, Projet de physique appliquée, « Les polymères semi-conducteurs », Année académique 2005-2006.

[22] Document internet : [www.orgeworld.de](http://www.orgeworld.de)

[23] « La filière photovoltaïque-Les cellules photovoltaïques organiques: vers le tout polymère... ». (CLEFS CEA - N°50/51 - HIVER 2004-2005 p.123).

[24]

[25] Document internet :

[http://www.techniques-ingenieur.fr/thematic/thematique\\_191/environnement ---securite---energie.html](http://www.techniques-ingenieur.fr/thematic/thematique_191/environnement---securite---energie.html)

[26] Steve Van De Capell, Thèse d'ingénieur, « Etude des diodes électroluminescentes et des cellules photovoltaïques organiques par courant stimulé thermique », Département industrielle Wetenschappen en technologie, Laboratoire PIOM-IXL, 2006

[27] La filière photovoltaïque, Les cellules photovoltaïques organiques : vers le tout polymère... CLEFS CEA - N°50/51 - HIVER 2004-2005, p.122.

[28] Document internet:

[http://materials.web.psi.ch/Research/Thin\\_Films/Methods/Spin.html](http://materials.web.psi.ch/Research/Thin_Films/Methods/Spin.html)

[29] Document internet:

[http://pagesperso-orange.fr/olivier.albenge/page\\_site/Site\\_mat/cm/cm\\_cvd\\_2.htm](http://pagesperso-orange.fr/olivier.albenge/page_site/Site_mat/cm/cm_cvd_2.htm)

[30] F.Belhocine-Nemmar ; MS.Belkaid ; D.Hatem; « Dégradation des cellules photovoltaïques organiques », Laboratoire des Techniques Avancées de Génie Electrique Faculté de Génie Electrique et Informatique, Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, E-mail :faridanemmar @yahoo.fr .

[31] Boutamdja Mabrouka, Thèse magister en chimie, « Synthèse et caractérisation d'un absorbeur UV : le 2-hydroxy-4' vinyl benzophénone ».université Hadj Lakhder de Batna, Faculté des sciences.

[32] Document internet : <http://newsroom.spie.org/x560.xml>

[33] Jennifer UBRIG ,Thèse de doctorat, « Encapsulation de dispositifs sensibles à l'atmosphère par des dépôts couches minces élaborés par PECVD » l'Ecole Polytechnique. Soutenue le 28 novembre 2007.

