**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE** 

Université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou FACULTE DE GENIE ELECTRIQUE ET D'INFORMATIQUE DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE



# Thèse de Doctorat en Science

Spécialité : Electronique

Présentée par

# **OURAHMOUN Ourida**

# Thème :

# Elaboration, caractérisation et modélisation des paramètres électriques d'une cellule solaire organique

Thèse soutenue le 02/07/2018 de

devant le jury d'examen composé de :

M <sup>r</sup> BELKAID Mohammed Saïd	Professeur, UMMTO	Directeur de thèse
M <sup>r</sup> RATIER Bernard	Professeur, université de Limoges, Fra	nce Co-Directeur
M <sup>r</sup> ZIANI Rezki	Professeur, UMMTO	Président
M <sup>r</sup> MOUSSI Abderrahmane	Directeur de recherches, CRTSE	Examinateur
M <sup>me</sup> TALA-IGHIL Razika	MCA, UMB Boumerdes	Examinatrice
M <sup>elle</sup> HATEM Djedjiga	MCA, UMMTO	Examinatrice

# REMERCIEMENTS

Je remercie *M. BELKAID Mohammed Saïd* Professeur à l'université de Tizi-Ouzou et doyen de la faculté de génie électrique et d'informatique, d'avoir encadré ma thèse. Je le remercie pour ces conseils très précieux et son suivi et son aide pour bien réaliser cette thèse.

Mes travaux expérimentaux, élaboration et caractérisation des cellules photovoltaïques organiques, ont été effectués au sein du laboratoire *XLIM-MINACOM de l'université de Limoges, France.* Je remercie tout particulièrement le professeur *RATIER Bernard* responsable du laboratoire XLIM et *M. TRIGAUD Thierry*, pour avoir dirigé mes travaux de thèse de doctorat au sein de leur laboratoire. Je tiens aussi à remercier *M. AUDEBERT Pierre* Professeur et responsable du laboratoire de photophysique et photochimie supramoléculaires et macromoléculaires, Ecole Normale Supérieur de Cachan, France, pour ces molécules fluorescentes que nous avons utilisées dans la réalisation de nos cellules photovoltaïques.

J'exprime ma profonde reconnaissance à *M. ZIANI Rezki* professeur de l'université de Tizi-Ouzou et chef de département d'électronique, qui me fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Je remercie également, *M. MOUSSI Abderrahmane* directeur de recherche à CRTSE et *M<sup>me</sup> TALA-IGHIL Razika* maître de conférences à l'université de Boumerdes et *M<sup>elle</sup> HATEM Djedjiga* maître de conférences à l'université de Tizi-Ouzou d'avoir accepté de lire et de juger ce travail.

Je tiens également à remercier *M. Rémi ANTONY*, *M. Johann BOUCLEE et M. Sylvaine VEDRAINE*, permanents au laboratoire XLIM pour leur veille sur le bon fonctionnement des dispositifs et les appareils d'élaboration et de caractérisation des dispositifs optoélectroniques.

Je remercie aussi les doctorants de XLIM : S. FERHAT, A. GHENO, C. CRISTOFERI, J.C. OBSCUR, M. CHALLAH et B. M'SABAH MOULAHEM pour leur aide durant mon séjour à l'université de Limoges.

Un grand merci à mes collègues de la faculté de génie électrique et d'informatique, et mes collègues du laboratoire *LATAGE* de l'université de Tizi-Ouzou.

Pour finir, je tiens à remercier ma famille pour son soutien et son aide.

A la mémoire de ma sœur **MALHA**, qui nous a quitté que dieu l'accueille dans son vaste paradis.

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Chapitre I : Etat de l'art sur les cellules solaires organiques	3
I.1. Les semiconducteurs organiques	4
I.1.1. Définition	4
I.1.2. Structure de bande d'énergie d'un matériau organique	4
I.1.3. Modes de conduction dans les polymères :	5
I.1.4. Mobilité de porteurs de charges dans quelques semiconducteurs organiques	6
I.1.5. Matériaux organiques utilisés dans les OPVs	6
I.2. Etat de l'art sur les cellules photovoltaïques	7
I.2.1. Les différentes générations des cellules photovoltaïques	7
I.2.2. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque	9
I.2.3. Les cellules photovoltaïques organiques	10
I.2.3.1. Comparaison entre une homo-jonction p-n et une hétérojonction en volume	11
I.3. Les étapes de la conversion photovoltaïque	11
I.3.1. Étapes de collection et de transport de charges dans une cellule photovoltaïque	11
I.3.2. Principe de l'effet photovoltaïque dans les milieux organiques	12
I.3.3. Différentes structures d'une cellule photovoltaïque organique	14
a- Structure monocouche (structure Schottky) :	14
b-Hétérojonction planaire (structure bicouche)	15
c. Hétérojonction en volume (structure à réseau interpénétré)	16
d. Structure conventionnelle et structure inversée	17
e. StructureTandem	18
I.4. Paramètres physique d'une cellule photovoltaïque	19
1. Tension de circuit ouvert Vco	19
2. Densité de courant en court-circuit (Jcc)	20
3. Facteur de forme (FF)	20
4. Calcul du rendement de conversion externe de la cellule (η) rendement énergétique	20
5. Calcul du rendement quantique interne	21
I.5. Circuit équivalent d'une cellule solaire	22
I.6. Stabilités des cellules solaires organiques	24
I.6.1. Mécanismes de dégradation	24
I.6.2. Protection des cellules organiques par encapsulation	25
I.6.2.a. Down-conversion (DC)	26
I.6.2.b. Down-shifting (DS)	26
I.7. Amélioration des performances des cellules	27
Conclusion du chapitre I	27
Bibliographie du chapitre I	28

# Sommaire

Chapitre II: Elaboration et caractérisation d'une cellule solaire organique	
II.1. Introduction	
II.2. Techniques de dépôts et de caractérisation des matériaux utilisés pour la fabrication de photovoltaïques organiques.	s cellules <b>31</b>
II.2.1. Les techniques de dépôt	
a. Le spin-coater (tournette) :	
b. L'évaporation sous vide des électrodes métalliques	
c. La Boîte à gants	
II.2.2. Les techniques de caractérisation	
II.2.2.1. Caractérisation optique	
a- Spectroscopie d'absorption et de transmission	
b- Calcul du coefficient d'absorption	
c- Calcul du gap optique	
II.2.2.2. Mesure de la résistance carrée	
a- La résistance carrée	
b- La résistivité	
II.2.2.3. Caractérisation morphologique (mesure AFM)	
II.2.2.4. Mesure d'épaisseur	
II.2.2.5. Dispositif de caractérisation des cellules solaires	
a. Caractérisation courant-tension J(V)	
b. Rendement quantique externe	
II.3. Caractérisation des matériaux utilisés pour la réalisation des cellules organiques	
II.3.1.Caractérisation des couches organiques	
II.3.1.a. Mesure d'absorption de P3HT en fonction de l'épaisseur	
II.3.1.b. Absorption de P3HT:PCBM	
a- Influence de la durée du recuit sur l'absorption	
b- Influence de la température de recuit	40
c. Absorption en fonction de la concentration du mélange P3HT: PCBM	
II.3.1.c. Caractérisation des oxydes transparents (TCO)	
II.3.1.e. Etude des propriétés optiques et électriques du PEDOT:PSS	41
a- Propriétés électriques de PEDOT: PSS	
II.3.1.f. Etude des paramètres optiques des nanoparticules de ZnO	
II.4. Elaboration des cellules	43
II.4.1. Réalisation des cellules à structure inversée	
II.4.2. Etapes de réalisation	44
1. Préparation des substrats verre/ITO	44
a. Gravure des substrats verre/ITO	44
b. Nettoyage des substrats	

2. Dépôt des nanoparticules de ZnO à la tournette	45
3. Dépôt de la couche active P3HT : PCBM à la tournette	45
4. Dépôt du PEDOT (F010) à la tournette	46
5. Dépôt de l'anode en argent	46
6. Recuit thermique des cellules	46
II.5. Cellules réalisées et résultats obtenus :	46
a. Effet de la concentration du mélange P3HT:PCBM sur les performances électriques des cel inversées	lules 46
b. Etude en fonction de l'épaisseur de P3HT:PCBM	47
c. Influence du recuit sur les performances des cellules à structure inversées	48
e. Influence de l'intensité lumineuse sur les performances des cellules	50
<i>II.6. Etude expérimentale de la dégradation des cellules inversées</i>	51
a. Etude de la dégradation par mesure de l'absorption et les caractéristiques I (V) des cellules fonction de l'âge de la cellule	en 51
b. mesure d'IPCE 5 jours après la réalisation	52
II.7. Cellules solaires avec revêtement photoluminescent (down conversion)	52
II.7.1. Synthèse du revêtement photoluminescent	52
II.7.2. Etude des spectres d'émission et d'excitation des revêtements PMMA:NITZ en fonctio concentration de NITZ dans le polymère	n de la 53
a- Mesure de photoluminescence de S-tétrazine	53
b- Photoluminescence d'une couche de NITZ:PS de concentration 2% en fonction de la long d'excitation:	gueur 54
II.7.3. Application du revêtement photoluminescent (Ps :NITZ) aux cellules inversées de type verre/ITO/ZnO (np)/P3HT :PCBM/PEDOT(F010)/Ag	55
Etude des cellules en fonction de la concentration de NITZ	55
a. Caractéristiques densité de courant-tension	55
b. Mesure d'IPCE en fonction de la concentration de NITZ	56
c. Calcul de la différence d'IPCE entre la concentration 0% et les autres concentrations	57
Conclusion du chapitre II	58
Bibliographie du chapitre II	59
Chapitre III : Modélisation des paramètres électriques d'une cellule solaire organique	61
III.1. Modélisation par circuit équivalent électrique	62
III.1.1. Les solutions de l'équation non linéaire de la diode	62
III.1.2.L'équation de base de la diode	62
III.1.3. Effet des résistances série et shunt	62
III.2. Les différents schémas équivalents d'une cellule solaire organique	
WI 0.1 Med March allowing and internet	62
III.2.1. Modeles a plusieurs resistances	62 63
III.2.1. Modèles à plusieurs diodes	62 63 63

III.2.4.Modèle à deux diodes	64
III.2.5. Schéma équivalent de Gaur à plusieurs diodes	64
III.2.6.Schéma équivalent d'une cellule organique ternaire	64
III.4. Modélisation par la technique de spectroscopie d'impédance	65
II.4.1. Calcul de la constante diélectrique d'un matériau organique	65
III.4.2. Calcul d'impédance	66
III.5. Notion de base dans la conception d'un module photovoltaïque	66
III.6. Simulation par le logiciel QUCS en utilisant le schéma équivalent à une seule diode	67
III.6.1. Les caractéristiques I(V) et P(V) expérimentales de la cellule	67
(mW.cm <sup>-2</sup> )	68
III.6.2. Schéma équivalent utilisé pour la simulation de la cellule photovoltaïque organique de ty verre/ITO/ZnO(np)/P3HT:PCBM/PEDOT/Ag	ype 68
III.6.2.a. Paramètres fondamentaux du modèle	69
III.6.2.b. Fonctionnement du modèle :	69
a. Le courant de la diode	69
b. Le courant de court-circuit	69
c. Tension de circuit ouvert	69
d. Les constantes physiques	69
e. Calcul du courant de saturation de la diode	70
III.6.3. Simulation de l'influence de la température de la diode et de la résistance série sur la caractéristique I(V)	70
a- Influence de la variation de la résistance série	70
b- Influence de la variation de la température de la diode	71
III.6.4. Influence de la variation du facteur d'idéalité sur la caractéristique I(V)	71
III.7. Modélisation de la conduction dans les cellules photovoltaïques organiques	72
III.7.1. Transport de charge dans P3HT:PCBM	72
III.7.2. Influence du gap et de la température sur les performances des cellules organiques	73
III.7.3. Transport de charge et distribution Gaussienne de la densité d'états	74
III.7.4. Distribution des pièges dans P3HT:PCBM	74
III.7.5. Influence de l'intensité lumineuse sur V <sub>CO</sub>	75
III.7.6. Conductivité effective des porteurs de charges	75
III.7.7. Détermination de la tension interne V <sub>int</sub> d'une cellule organique	76
III.8. Modélisation optique	77
III.8.1. Modélisation du champ optique et des paramètres photovoltaïques (J <sub>CC</sub> , EQE)	77
III.8.2. Modélisation des cellules photovoltaïques à structure directe ou à structure inversée	80
A. Modélisation et simulation des concentrations de charges et du photocourant dans la cell photovoltaïque	ule 80
1. Génération des porteurs libres :	80

2. Calcul du photocourant	80
3. Expression de la relation entre mobilité et le coefficient de diffusion	80
4. Photocourant en régime continu	81
- L'équation de continuité	81
- Le taux de recombinaison	81
- Les conditions aux limites	81
5. Densité de courant dans le volume	81
6. Recombinaison de charges	81
Rendement des excitons	82
A. Discussion sur les paramètres de modélisation dans ce type de cellules	82
III.8.3. Application de la modélisation optique à une cellule à structure inversée de type verre/ITO/ZnO/ P3HT:PCBM/PEDOT/Ag	82
Conclusion du chapitre III	85
Bibliographie du chapitre III	••••
Conclusion générale	90

Abréviations

# Abréviations

OPV : photovoltaïque organique (Organic photovoltaïc)

ITO : Oxyde d'indium dopé à l'étain

HOMO : Orbitale moléculaire occupée la plus élevée

LUMO : orbitale moléculaire inoccupée la plus basse

# **Symboles**

PI : Potentiel d'ionisation

- χ: Affinité électronique
- BC : bande de conduction
- BV: bande de valence
- E<sub>F</sub> : niveau de Fermi
- NV : Niveau du vide
- Eex : énergie d'excitation
- E<sub>TC</sub> : énergie de transfert de charge
- SC : semiconducteur
- $\lambda$  : longueur d'onde (nm)
- $\mu$  : mobilité (m<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.S<sup>-1</sup>)
- $\rho$  : résistivité ( $\Omega$ .cm)
- $\sigma$  : conductivité ( $\Omega^{-1}$ .cm<sup>-1</sup>)
- $\tau$  : durée de vie des excitons (s), temps moyen de transit des charges (s)
- D : coefficient de diffusion
- C : capacité (F)
- $\boldsymbol{\epsilon}$  : constante diélectrique
- $\eta$  : rendement de conversion photovoltaïque (%)
- $\eta_A$ : rendement d'absorption (%)
- β : coefficient de recombinaison bimoléculaire
- $\gamma$  : énergie d'activation (eV)
- $\alpha$  : coefficient d'absorption
- K<sub>B</sub>: constante de Boltzmann
- T : température ( $K^{\circ}$ )
- FF : facteur de forme (%)
- $J_{CC}$ : densité de courant de court-circuit (mA/cm<sup>2</sup>)

I<sub>CC</sub> : courant de court-circuit (mA) Jph : photocourant (mA/cm<sup>2</sup>) J<sub>SCLC</sub> : courant limité par la charge d'espace Is : courant de saturation (mA) V: tension (V) V<sub>CO</sub> : Tension en circuit ouvert (V)  $R_S$  : résistance série ( $\Omega$ )  $R_P$  ou  $R_{sh}$  : résistance parallèle ( $\Omega$ )  $R\square$  : résistance carée ( $\Omega/\square$ ) Rtr : résistance de transport ( $\Omega$ ) Vtr : tension de transport de charges (V) n(x): concentration en électrons (m<sup>-3</sup>)  $n_i$ : concentration intrinsèque (cm<sup>-3</sup>) p(x): concentration en trous (cm<sup>-3</sup>) IPCE ou EQE : rendement quantique (%) e : charge élémentaire de l'électron (C) E : champ électrique (V/m) h : constante de Planck e<sup>-</sup> : électron t<sup>+</sup> : trou c : célérité de la lumière S : surface de la cellule (cm<sup>2</sup>) t: temps(s) Ee : éclairement (W/cm<sup>2</sup>)  $\phi_e$ : flux énergétique incident (W)  $P_i$ : puissance incidente (W/m<sup>2</sup>) P<sub>max</sub> : puissance maximale  $\phi_{\text{ITO}}$ : travail de sortie de l'ITO (eV)  $\phi_{Ag}$ : travail de sortie de l'argent (eV)

# Nomenclature des matériaux

ETL : electron transport layer (couche de transport pour les électrons)

HTL : hole transport layer (couche de transport pour les trous)

# a- Les oxydes transparents

SnO<sub>2</sub> : Oxyde d'étain

 $V_2O_5$ : oxyde de vanadium

 $TiO_2$ : dioxyde de titane

MoO<sub>3</sub> : oxyde de molybdène

ZnO : oxyde de Zinc

WO<sub>3</sub> : trioxyde de tungstène

# b- Les matériaux organiques

P3HT: poly(3-hexylthiophène (formule brute :  $C_{10}H_{14}S$ )

PCBM: Phenyl-C61-butyric acid methyl ester (formule brute:  $C_{72}H_{14}O_2$ )

ICBA :indene-C<sub>60</sub> bisadduct (formule chimique: C<sub>78</sub>H<sub>16</sub>) PEDOT:PSS: est composé de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) et le poly(styrène sulfonate) de sodium (PSS).

C60 :Buckminster fullerene

**INTRODUCTION GENERALE** 

#### **Introduction générale**

Le monde du photovoltaïque est vaste et compte plusieurs technologies. Parmi les technologies qui exploitent l'énergie solaire, le photovoltaïque organique est celui dont le procédé de fabrication produit moins de CO<sub>2</sub>. Les basses températures de travail, le dépôt par voie liquide et la possibilité d'atteindre des surfaces très larges font de cette branche du photovoltaïque un candidat intéressant pour l'industrie du secteur.

L'insertion des dispositifs optoélectroniques organiques sur le marché est limitée par leur courte durée de vie en présence d'oxygène, d'eau, et sous illumination. Pour que la durée de vie des cellules photovoltaïques organiques devienne rationnelle pour une utilisation concurrentielle avec les dispositifs inorganiques il faut dépasser le cap des 10000 heures de fonctionnement sans détérioration.

La solution la plus envisagée est la protection des dispositifs par encapsulation avec des couches imperméables à l'oxygène et à l'eau. Dans ce cadre nous nous intéressons à l'étude de couches plastiques fluorescentes dans le but d'améliorer le rendement et de protéger les cellules.

Un autre objectif visé dans le cadre de cette thèse est l'étude et la compréhension des phénomènes de conduction et de transport de charges ainsi les facteurs limitant les performances des cellules photovoltaïques organiques.

Cette thèse est ainsi divisée en trois chapitres :

Dans le premier chapitre intitulé *Etat de l'art sur les cellules solaires organiques*, nous allons exposer quelques rappels sur les semiconducteurs organiques utilisés dans la réalisation des cellules photovoltaïques organiques. Nous étudions l'effet photovoltaïque et le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique et les différentes structures de ce type de cellules. Nous présentons les progrès récents dans le domaine du photovoltaïque organique ainsi que les phénomènes de conduction dans les cellules solaires organiques et les causes de leur dégradation.

Le deuxième chapitre porte sur l'*Elaboration et la caractérisation des cellules photovoltaïques organiques.* Nous y décrivons dans un premier temps les techniques d'élaboration et de caractérisation des matériaux utilisés pour la fabrication de ce type de cellules. Nous présentons les propriétés optiques (absorption et transmission) et électriques (conductivité) des différents matériaux. Ensuite nous présentons les étapes d'élaboration et de caractérisation des cellules nous présentons les résultats expérimentaux des cellules réalisées au *laboratoire XLIM de l'université de Limoges*.

Nous consacrons également une partie de ce chapitre à l'étude d'un matériau fluorescent. Ce dernier est utilisé pour la réalisation des cellules organiques avec le principe de « down shifting ». La principale limitation au développement des cellules photovoltaïques organiques réside dans leur courte durée de vie et la dégradation de leurs performances. L'effet de l'insertion d'une couche photoluminescente sur la face avant de la cellule sur l'amélioration du rendement sera exposé. Notons que cette molécule fluorescente est utilisée en la mélangeant dans une matrice polymère tel que le PMMA ou le polystyrène. L'objectif de l'utilisation de cette couche est double : augmenter la durée de vie des cellules en évitant que celles-ci soient en interaction directe avec les UV solaires, et améliorer leur efficacité de conversion photovoltaïque en transformant ces UV solaires en lumière visible. Les propriétés de tels systèmes multifonctionnels sont par nature étroitement liées aux caractéristiques de la

#### INTRODUCTION GENERALE

couche active considérée. Notre choix s'est porté ici sur la couche P3HT:PC<sub>60</sub>BM, dont le comportement photochimique en présence d'oxygène est aujourd'hui bien connu.

Dans le troisième chapitre nous exposerons les divers circuits équivalents électriques des cellules solaires organiques ainsi que les outils de modélisation que nous avons utilisés. Nous présentons les résultats expérimentaux de la caractéristique J(V) d'une cellule photovoltaïque organique comparés aux résultats de simulation par schéma équivalent en utilisant l'équation de Schokley. Nous étudions l'effet de la température, de la résistance série, du facteur d'idéalité sur les performances de la cellule organique afin d'approximer la caractéristique réelle de la caractéristique simulée. Nous comparons les résultats expérimentaux avec les résultats de simulation en utilisant le logiciel QUCS (Quit Universal Simulator Circuit).

Dans la deuxième partie de ce chapitre nous exposons la modélisation optique par matrice de transfert basée sur un système d'équations utilisées en optoélectronique et sur la connaissance de l'indice de réfraction de chaque matériau utilisé dans la structure à réaliser. Cette modélisation montre que le comportement photovoltaïque dépend fortement des structures électroniques : nature et nombre des couches organiques, mais aussi de leurs épaisseurs.

Cette méthode permet de calculer le champ électrique optique dans une cellule photovoltaïque organique ainsi que le courant de court-circuit et la concentration des porteurs de charges dans les dispositifs photovoltaïques organiques en fonction de l'épaisseur des couches de la structure, du type de la couche active et des couches tampon (ETL et HTL) ainsi que le type des électrodes.

S'ensuit enfin une conclusion générale sur le travail et les résultats obtenus et quelques perspectives dans le domaine du photovoltaïque organique.

Chapitre I : Etat de l'art sur les cellules solaires organiques

# I.1. Les semiconducteurs organiques

# I.1.1. Définition

Les polymères conjugués sont des composés organiques (à base de carbone et d'hydrogène) dont les liaisons carbone-carbone simples et doubles sont alternées de façon périodique sur toute la chaine moléculaire.

Un semiconducteur organique est caractérisé par une bande interdite entre deux orbitales moléculaires HOMO et LUMO. L'orbitale HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), l'homologue de la bande de valence pour les semiconducteurs inorganiques, est l'orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée des électrons, et l'orbitale LUMO (Lowest Unocupied Molecular Orbital), l'homologue de la bande de conduction des semiconducteurs inorganiques, est l'orbitale vide la plus basse en énergie. Un semiconducteur organique de type p est un donneur d'électrons (exemple : P3HT) et un semiconducteur organique de type n est un accepteur d'électrons (exemple : PCBM). Le tableau I.1 présente les correspondances entre un semiconducteur organique et un semiconducteur inorganique.

**Tableau I.1.** Comparaison entre un semiconducteur organique et un semiconducteur inorganique.

Semiconducteur inorganique	Bande (BV)	de	valence	Bande (BC)	de	conduction	Bande interdite (Eg)
Semiconducteur organique	НОМО			LUMO			Bande interdite (Eg)

# I.1.2. Structure de bande d'énergie d'un matériau organique

Comme tous les semiconducteurs, un polymère sera caractérisé par un potentiel d'ionisation PI (différence énergétique entre le haut de la bande de valence et le niveau du vide) et/ou une affinité électronique  $\chi$  (énergie nécessaire pour faire passer un électron du niveau de conduction au niveau du vide). La bande de conduction est constituée d'orbitales anti-liantes ( $\pi^*$ ) et la bande de valence est constituée d'orbitales liantes ( $\pi$ ). La figure I.1 représente la structure de bande d'énergie d'un semiconducteur organique.



*Figure.I.1.* Structure de bande d'énergie d'un semiconducteur organique.  $\pi^*$  (orbitales antiliantes),  $\pi$  (orbitales liantes),  $\chi$ : affinité électronique, PI potentiel d'ionisation.

L'étude des matériaux organiques par le modèle de bandes permet de les classer parmi les métaux, les semiconducteurs ou les isolants. La figure I.2 montre une représentation par le modèle de bandes de trois catégories des matériaux :

- Les métaux avec une bande de conduction remplie jusqu'au niveau de Fermi,
- Les semiconducteurs intrinsèques avec une bande de conduction et une bande de valence séparée par une bande interdite de largeur (Eg < 2 eV),
- Les semiconducteurs de type N et de type P
- Les isolants possédant une structure de bandes similaires à celles des semiconducteurs mais de largeur de bande interdite élevée (Eg >3 eV).



Figure.I.2. Diagramme de bandes d'énergie des métaux, semiconducteurs et isolants.

# I.1.3. Modes de conduction dans les polymères :

Dans les métaux et les semiconducteurs conventionnels, les électrons se déplacent comme étant libres. Ce modèle ne peut être appliqué au cas des semiconducteurs organiques pour lesquels les polarons sont localisés. La conduction de charge se fait par effet tunnel et par sauts (hopping) des polarons entre états localisés. Le polaron se déplace en bloc sur une longueur finie de la chaîne en effectuant des sauts de barrière de potentiel pour réapparaître sur un autre morceau de la chaîne. L'effet tunnel est accentué par les phonons (vibration de réseau), donc par la température contrairement au transport par bandes. La figure I.3 représente deux types de conduction:

**Conduction intra-chaîne :** cette conduction se fait le long de la chaîne conjuguée. Si la conjugaison des électrons  $\pi$  est suffisamment étendue, alors la mobilité des porteurs est grande. Cependant, l'existence quasi systématique de défauts structuraux entraîne une rupture de la conjugaison et la mobilité peut être considérablement réduite. La longueur de conjugaison le long d'une chaîne de polymère n'est pas suffisante pour assurer à elle seule le transport des charges le long d'une chaîne dans un film de polymère.

*Conduction inter-chaîne* : la conductivité électrique se produit entre les chaînes de polymère. Le transport inter-chaîne est issu du chevauchement des orbitales pz de deux chaines voisines, offrant la possibilité aux charges de passer d'une chaine à une autre. Ce type de sauts (hopping) demande une énergie d'activation plus importante.

Le transport intra-chaîne s'effectue à l'intérieur de la chaîne.

Dans les polymères conjugués c'est le saut entre les chaînes qui est en majorité responsable des faibles mobilités observées.



Figure. I.3. Mécanismes de transport dans les polymères (effet hopping).

### I.1.4. Mobilité de porteurs de charges dans quelques semiconducteurs organiques

Tableau I.2 : la mobilité de quelques matériaux organiques type N ou type P utilisés dans la réalisation des transistors à effet de champ.

Matérian (truna N)	Mobilité	Matérian (type n)	Mobilité	
Materiau (type N)	[cm <sup>2</sup> /Vs]	Materiau (type p)	[cm <sup>2</sup> /Vs]	
Pc2Lu	2.10-4	Merocyanine	1.5.10-5	
Pc2Tm	1.4.10-3	Polythiophene	10 <sup>-5</sup>	
C60(0.9)/C70(0.1)	10-4	Polyacetylene	10-4	
TCNQ	3.10 <sup>-5</sup>	phtalocyanine	2.10-2	
C60	$8.10^{-2} - 3.10^{-1}$	Poly(3-hexylthiophene)	10-1	
PTCDI-Ph	1.5.10-5	Poly(3-alkylthiophene)	10-3	
TCNNQ	3.10-3	α-sexithiophene	3.10-2	
NTCDI	10-4	Pentacene	1.5	
NTCDA	3.10-3	$\alpha$ - $\omega$ -dehexyl-sexithiophene	1.3.10-1	
PTCDA	$10^{-4} - 10^{-5}$	Bis(dithienothiophene)	5.10-2	
F16CuPc	3.10-2	$\alpha$ - $\omega$ -dehyxil-quaterthiophene	2.3.10-1	
NTCDI-C8F	$6.10^{-2} - 10^{-1}$	Dihexyl-anthradithiophene	1.5.10-1	
DHF-6T	2.10-2	PTQBT	2.10-1	
MePTCDI	$5.10^{-4} - 6.10^{-5}$			
Cl4MePTCDI	$2.10^{-6} - 7.10^{-6}$			

Les matériaux semiconducteurs dont la largeur de bande interdite est inférieure à 3 eV absorbent dans le domaine du visible ( $\lambda$ =400-800 nm) tandis que ceux dont la largeur de la bande interdite est supérieure à 3 eV absorbent dans le domaine de l'ultra-violet(UV) ( $\lambda$ <400nm). Par conséquent chaque semiconducteur absorbe sur une gamme spectrale particulière du rayonnement solaire selon la largeur de la bande interdite.

### I.1.5. Matériaux organiques utilisés dans les OPVs

**a- matériau donneur :** un matériau donneur est un matériau de type p c'est le cas du P3HT et du PTB7.

CHAPITRE I : ETAT DE L'ART SUR LES CELLULES SOLAIRES ORGANIQUES



*Figure. I.4.a. Quelques matériaux donneurs utilisés dans la réalisation des cellules photovoltaïques organiques.* 

**b- Matériaux accepteurs :** un matériau accepteur est un matériau de type n (C60, PCBM, ICBA,...)



Figure. I.4.b. dérivés de fullerènes utilisés comme accepteurs d'électrons dans les OPVs

#### I.2. Etat de l'art sur les cellules photovoltaïques

#### I.2.1. Les différentes générations des cellules photovoltaïques

L'énergie photovoltaïque est la technologie par laquelle l'énergie solaire est convertie directement en électricité. Cette source d'électricité renouvelable et propre permet d'éviter les problèmes de pollution et du réchauffement climatique résultant de l'utilisation des combustibles fossiles (gaz naturel, charbon, pétrole) dans les centrales électriques.

L'effet photovoltaïque a été découvert par *Alexandre Edmond Becquerel* en 1839 lorsqu'il a observé une différence de potentiel dans une solution électrolyte sous éclairement. La première cellule photovoltaïque a été mise au point dans les laboratoires *Bell Labs* aux états unis par D. M. Chapin et al. En 1954 (jonction PN à base de silicium), avec un rendement de conversion de 6%.

Le développement dans les cellules solaires se présente en trois générations.

La première génération est constituée des cellules photovoltaïques à base de plaque de silicium mono ou polycristallin. La recherche soutenue d'un rendement de conversion de plus en plus élevé avec de meilleures durée de vie et un coût de fabrication le plus bas possible de ces cellules se poursuit jusqu'à l'heure actuelle. Cependant, le coût encore relativement assez élevé de ces cellules limite leur impact significatif sur la production énergétique mondiale.

#### CHAPITRE I : ETAT DE L'ART SUR LES CELLULES SOLAIRES ORGANIQUES

La deuxième génération est constituée de cellules à base des semiconducteurs à base de films minces (quelques micromètres). Cette génération a permis de réduire le coût des panneaux solaires en diminuant la quantité de matière utilisée et en utilisant des procédés de fabrication moins chers. Il existe essentiellement trois types de cellules dans cette génération, le premier est constitué des cellules à base de silicium amorphe où les couches de silicium beaucoup plus fines que celles des cellules au silicium cristallin. Les deux autres types sont constitués des cellules sans silicium, à base de tellure de cadmium (CdTe) et à base de cuivre, d'indium, de galium et de sélénium, c'est la technologie CIGS. Les rendements de ces cellules à base de silicium amorphe, te CdTe et de CIGS arrivent jusqu'à 10%, 17% et 20%, respectivement. Malgré tous ces avantages, ces générations présentent des inconvénients comme la diminution du rendement des cellules à base de silicium amorphe, l'utilisation de certains éléments toxiques comme le cadmium, et la rareté de certains éléments comme l'indium notamment.

La troisième génération est totalement différente des précédentes. Elle est constituée des cellules photovoltaïques organiques et hybrides qui n'utilisent pas des jonctions PN traditionnelles pour séparer des charges photogénérées. On peut distinguer trois types de cellules dans cette génération : les cellules à base de mélange polymère:fullerène (bulk-Heterojunction), les cellules à bases de petites molécules et les cellules hybrides sensibilisées par un colorant (cellules Graïtzel). Contrairement aux deux premières générations, la production des cellules organiques peut se faire à basse température avec un faible coût de fabrication et un faible impact environnemental. De plus, l'utilisation des mélanges en solution permet d'utiliser les couches actives sous forme d'encres ou de peintures, et par conséquent, ces couches peuvent couvrir de grandes surfaces et se déposer sur des substrats flexibles. Les cellules de cette génération sont toujours au stade de la recherche et du développement, mais leurs rendements augmentent chaque année. Les travaux sur les cellules photovoltaïques organiques, surtout sur les cellules à base de polymères, ont débuté à partir des années 2000 avec des rendements très faibles. Ces rendements ont augmenté progressivement. Une nouvelle génération de cellules photovoltaïques hybrides utilisant des pérovskites a montré des rendements très prometteurs. Un rendement de conversion de 14,5 % est atteint avec des cellules à base de matériaux pérovskites dans la structure est : FTO/Graphène/TiO<sub>2</sub>/Perovskite/spiro-OmeTAD/Au[1].

Les meilleurs rendements des cellules photovoltaïques pour les différentes technologies depuis 1975 jusqu'à 2017 sont représentés sur le graphe NREL de la figure I.5.



*Figure.I.5. Meilleurs rendement des cellules photovoltaïques pour les différentes technologies*[28].

#### I.2.2. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

Une cellule photovoltaïque classique est constituée d'une jonction PN composée de deux semiconducteurs inorganiques dopés de type n et p insérés entre deux électrodes. La création de la jonction conduira à un alignement des niveaux de Fermi ; des électrons libres diffusent du semiconducteur de type n vers le semiconducteur de type p pour se recombiner avec les trous et vice-versa. Une zone de charges négatives sera donc formée dans la région p et une autre de charges positives sera formée dans la région n formant une zone de charges d'espace (ZCE) à l'interface entre les deux semiconducteurs, avec un champ électrique E dirigé de n vers p. Dans cette situation, la jonction forme une diode.

Sous illumination, la jonction absorbe les photons en excitant des électrons de la bande de valence ce qui génère des paires électrons-trous dans la ZCE. Sous l'effet du champ électrique E, les électrons libres diffusent vers le semiconducteur de type n et les trous diffusent vers le semiconducteur de type p. Lorsqu'une charge est connectée aux bornes de la cellule, les électrons diffusés dans la région n vont rejoindre les trous de la région p via les électrodes à travers un circuit électrique extérieur, donnant naissance à un courant dit courant photovoltaïque et une différence de potentiel. Le schéma d'une jonction PN est représenté sur la figure I.6.



Figure. I.6. (a) jonction pn, (b) Principe de l'effet photovoltaïque dans une cellule solaire classique

# I.2.3. Les cellules photovoltaïques organiques

Quelle que soit la génération ou la nature des cellules solaires, l'effet photovoltaïque dans ces cellules passe par trois étapes[2, 3, 4] :

- La photogénération des porteurs de charge suite à l'absorption des photons.
- La séparation des charges photogénérées et leur transport aux bornes du composant.
- La collection des charges séparées par des contacts électriques.

D'une manière simplifiée, une cellule solaire organique est constituée d'une couche active organique prise en sandwich entre deux électrodes. Au moins une de ces électrodes est une électrode transparente et conductrice qui permet à la lumière d'atteindre la couche active, et à son tour, cette couche absorbe les photons en créant des excitons (paires électrons-trous) par l'excitation bande à bande des électrons. Finalement les deux charges se séparent, les trous se dirigent vers l'anode et les électrons vers la cathode.

La couche active dans les cellules photovoltaïques organiques est constituée **d'une jonction donneur-accepteur** (**D**-**A**), similaire à la jonction p-n, et fabriquée à partir de deux semiconducteurs organiques différents qui ne sont ni de type n, ni de type p dans le cas idéal (sans impuretés), mais qui correspondent à un « donneur » **d'électrons** et à un « accepteur » d'électrons.

La conduction dans les semiconducteurs organiques se fait, comme dans le cas des semiconducteurs inorganiques, par les électrons et les trous.

Pour avoir l'effet photovoltaïque les niveaux d'énergie des orbitales **HOMO** et **LUMO** doivent être tels que ceux du donneur ( $H_D$  et  $L_D$ ) soient plus élevés que ceux de l'accepteur ( $H_A$  et  $L_A$ ), respectivement.

Lors de la juxtaposition ou le mélange de ces deux matériaux, et à proximité de l'interface, un électron de  $L_D$  migrera préférentiellement vers  $H_D$  qui est un niveau d'énergie plus haut. Une jonction donneur-accepteur est représentée sur la figure I.7.a.

<u>Sous éclairement</u>, un photon est absorbé par la couche active formant un exciton. Ce dernier est ensuite séparé sous l'effet du champ électrique créé à l'interface D-A, l'électron se déplace vers l'accepteur et le trou vers le donneur. Dans ce cas, les charges opposées sont physiquement séparées et peu susceptibles de se recombiner. Finalement, les charges sont transportées à travers les milieux appropriés vers les électrodes. Le fonctionnement de cette

hétérojonction est similaire à celui d'une jonction p-n, l'accepteur d'électrons agit comme un semiconducteur de type-n, et le donneur comme un semiconducteur de type-p.

<u>L'hétérojonction D-A</u> qui forme la couche active dans les cellules solaires organiques peut être réalisée, soit par la juxtaposition de couches de donneurs et d'accepteurs, il s'agit dans ce cas d'une hétérojonction planaire (structure bicouche, figure I.10.a), soit par le mélange donneur/accepteur, et il s'agit dans ce cas d'une hétérojonction en volume (structure à réseau interpénétré, figure I.11.a).

# I.2.3.1. Comparaison entre une homo-jonction p-n et une hétérojonction en volume

Lors de la juxtaposition d'un matériau donneur avec un matériau accepteur, un trou de la bande HOMO du matériau accepteur, à proximité de l'interface, migrera préférentiellement vers le matériau donneur dont la bande HOMO est à un potentiel supérieur.

Il en résulte la création d'une zone de charge d'espace similaire à celle que l'on rencontre dans une homojonction p-n. En comparant cette hétérojonction avec l'homojonction (figure I.7.b), il apparait que l'accepteur d'électrons agit comme un semiconducteur de type n, et le donneur d'électron comme un semiconducteur de type p. Du point de vue physique, la formation de la jonction p-n est explicable de la même manière que pour les semiconducteurs inorganiques : les matériaux donneurs et accepteurs étant considérés comme intrinsèques, leurs niveaux de Fermi respectifs se trouvent au milieu de la bande d'énergie interdite. La mise en contact des deux matériaux conduira donc à un alignement des niveaux de Fermi avec création d'une charge d'espace à l'interface.



*Figure. I.7. Vue en coupe d'une cellule hétérojonction (L: LUMO, H:HOMO, D: Donneur et A:Accepteur), (b) d'une cellule homo-jonction (BC: bande de conduction, BV: bande de valence et E<sub>F</sub>: énergie du niveau de Fermi[3].* 

# I.3. Les étapes de la conversion photovoltaïque

# I.3.1. Étapes de collection et de transport de charges dans une cellule photovoltaïque

Le rayonnement solaire peut générer des paires électrons-trous au sein d'un matériau organique. Ces particules liées l'une à l'autre par une forte interaction coulombienne dans les matériaux organiques où la permittivité diélectrique est petite ( $\varepsilon_r = 3$ ), forment une quasiparticule (électron-trou) de type exciton ; nous décrirons alors les différentes étapes (figure I.8) qui conduisent à la dissociation de cette quasi-particule où la nature de l'interface matériau organique donneur- matériau organique accepteur joue un rôle essentiel, puis à la

collection des charges. Ces étapes de collection et de transport de charges sont importantes pour l'étude des performances des cellules solaires organiques.



Figure. I.8. Les étapes de la conversion photovoltaïque organique : (1) absorption photonique, (2) photo-génération d'excitons, (3) diffusion de l'exciton à l'interface D-A, (4 et 4') dissociation de l'exciton, (5 et 5') transport des charges, (6 et 6') collecte des charges aux électrodes[4].

# I.3.2. Principe de l'effet photovoltaïque dans les milieux organiques

Entre l'étape initiale où la lumière pénètre dans un convertisseur photovoltaïque organique et la dernière étape où les électrons sont collectés sur les électrodes (figure I.14, plusieurs processus agissent successivement. Les diverses étapes de la conversion photovoltaïque d'un système donneur-accepteur sont résumées sur la figure I.12, où les matériaux donneurs et accepteurs présentent une interface susceptible de séparer les charges (constituant l'exciton). Plusieurs types de rendement  $\eta$  interviennent[5].

1- Absorption photonique  $(\eta_A)$ : la lumière incidente génère des paires électronstrous dans les matériaux donneurs (D) dues aux transitions électroniques ente les bandes  $\pi$ -HOMO et  $\pi^*$ -LUMO.  $\eta_A$  dépend de la valeur du coefficient d'absorption optique et de l'épaisseur des matériaux donneurs et accepteurs. Sur la figure I.8 seul le cas de l'absorption du côté p est représenté (donneur).

L'absorption de la lumière par la couche active se traduit par la création de paires (électrons-trous) appelées aussi excitons. Il existe deux types d'excitons :

*Les excitons de type Frenkel* : ce type d'excitons est formé d'une paire électron-trou confinée au sein d'une même molécule.

*Les excitons de type Mott-Wannier* : ce type d'excitons est formé d'une paire électron-trou qui est liée par une distance plus grande que la distance moléculaire.

2- Génération des excitons: La génération d'une paire électron-trou par photoexcitation résulte d'un état excité mais globalement neutre avec une durée de vie définie. Cet état est nommé exciton et consiste en un électron et un trou séparés par une énergie ( $E_{ex}$ ). Si  $E_{ex}$  représente la séparation énergétique entre électron et trou au sein de la quasi particule exciton, et si  $E_G$  est l'énergie du gap représente l'écart énergétique LUMO-HOMO, l'énergie de liaison de l'exciton est donnée par ( $E_G$ - $E_{ex}$ ) dont la valeur est de l'ordre de 0,1 à 0,2 eV dans les organiques. L'occupation des états excités, LUMO pour l'électron et HOMO pour le trou, est présentée sous la dénomination d'exciton non recombiné généralement observé dans les matériaux organiques.

**3- Diffusion de l'exciton (** $\eta$ diff) : une fois l'exciton créé, il va se propager dans le matériau de type p. On introduit alors une longueur de diffusion L définie par une constante de diffusion D propre au matériau traversé et la durée de vie de l'exciton  $\tau$  ( $L_D = \sqrt{D\tau}$ ).

Cette longueur de diffusion permet de quantifier la distance maximale parcourue d'un exciton dans le matériau avant de se recombiner. Idéalement, tous les excitons devraient atteindre une

zone de dissociation au niveau d'une interface D/A avant d'atteindre leur longueur de diffusion et de se recombiner. Dans la pratique, le contrôle des domaines dans l'hétérojonction en volume est très complexe. Les matériaux possèdent toujours des défauts dans leur matrice, ce qui fait qu'une partie des excitons se recombine et ne peut participer à la photo-conversion.

**4**-Séparation des charges (dissociation de l'exciton) ( $\eta_{TC}$ ) : l'énergie de liaison de l'exciton dans les semiconducteurs organiques est élevée. Il faut une énergie supérieure à cette énergie de liaison pour dissocier l'exciton. Il existe plusieurs causes de dissociation d'un exciton comme les collisions entre excitons, la présence de défauts dans la matrice du matériau de type p ou encore le champ électrique local présent aux interfaces. Cependant, l'ensemble de ces phénomènes n'est pas suffisant pour dissocier tous les excitons. Une des solutions mise en œuvre dans l'hétérojonction en volume est la dissociation par transfert de charge à l'interface D/A. Cette solution peut être mise en œuvre si le potentiel d'ionisation (IP<sub>D</sub>) et l'affinité électronique ( $\chi_A$ ) du matériau de type n. Pour qu'il y ait dissociation, il faut que l'énergie de l'exciton (E<sub>ex</sub>) soit supérieure à l'énergie nécessaire au transfert de charge (E<sub>TC</sub>=IP<sub>D</sub>- $\chi_A$ ). En d'autres termes, l'énergie des deux charges prises séparément doit être plus petite que celle de l'exciton.

Condition de dissociation :  $E_{ex}$ >IP<sub>D</sub> – $\chi_A$  donc  $\Delta E$ >0. Dans ces conditions  $\eta_{TC} \approx 1$ .

De plus, la différence entre les niveaux LUMO des matériaux donneur et accepteur doit être supérieure à au moins 0.3 eV pour que la dissociation ait lieu. La différence des niveaux d'énergie entre les deux matériaux crée un champ électrique fort qui permet de dissocier les excitons et de former des paires de polarons appelées aussi charges libres qui vont tenter de transiter jusqu'aux électrodes. La Figure I.9 montre le cas où les excitons sont photogénérés dans le matériau donneur.



Figure. 1.9 . Condition de transfert de charges entre donneur et accepteur

5- Transport des charges libres vers les électrodes ( $\eta_{tr}$ ): ce transport s'opère par le mécanisme classique de saut dans les matériaux organiques. Les pièges peuvent évidemment réduire les mobilités des charges. Avec l'hypothèse que les porteurs ne sont pas infiniment piégés (comme par exemple dans les défauts de réseau tels que les dislocations), nous pouvons considérer que  $\eta_{tr} \approx 1$ .

L'arrangement des chaines de polymères est souvent mal contrôlé lorsque les dépôts sont obtenus par des techniques « bas coût » comme le spin-coating ou le jet d'encre. En outre, les couches de polymères conjugués obtenues sont principalement en phases amorphes. Il en résulte que la cristallinité et les morphologies obtenues pour les semiconducteurs organiques sont nettement moins bonnes que celles obtenues pour semiconducteurs inorganiques.

Donc les mobilités des porteurs de charges dans les matériaux organiques sont très inférieures à celles des semiconducteurs inorganiques.

#### 6- Collecte des charges aux électrodes respectives (ηcc)

Le choix des électrodes métalliques a un impact important sur les performances de photoconversion des cellules. Le travail de sortie des électrodes métalliques doit permettre de former des contacts ohmiques avec les semiconducteurs organiques afin de collecter respectivement les électrons et les trous dans les matériaux accepteurs et donneurs. Simultanément, ces contacts doivent être bloquants pour les porteurs de signe opposé afin de ne collecter qu'un seul type de charges. Pour la collecte d'électrons, il est préférable de choisir des électrodes à faible travail de sortie tel que l'Al, le Ca, ou l'Ag. Les métaux à fort travail de sortie, comme Au ou Pt, peuvent être utilisés pour collecter les trous. Toutefois, pour les cellules solaires, il est nécessaire d'avoir au moins une des deux électrodes semitransparente pour laisser passer la lumière jusqu'à la couche active.

Actuellement, la cathode la plus utilisée dans les cellules solaires organiques est faite à partir d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO : Indium Tin Oxyde) dont la largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3,7eV et dont le travail de sortie est compris entre 4.5 et 4.9 eV.

Pour qu'une collecte efficace s'opère il faut que (E<sub>F</sub>) cathode < (E<sub>LUMO</sub>) <sub>Accepteur</sub> et (E<sub>F</sub>)<sub>anode</sub>> (E<sub>HOMO</sub>)<sub>Donneur</sub>. Dans ce cas, et lorsque les pièges d'interface sont remplis le rendement  $\eta_{CC} \approx 1$ .

Il est à noter que l'accepteur peut également contribuer à la création d'excitons si son domaine d'absorption photonique lui permet une excitation de ses molécules (et si le rayonnement pénètre suffisamment le composant pour atteindre la couche de l'accepteur en structure bicouche).

### Globalement on a :

$$\eta_{resultant} = \eta_A.\eta_{diff}.\eta_{TC}.\eta_{tr}.\eta_{CC}$$
(I.1)

### I.3.3. Différentes structures d'une cellule photovoltaïque organique

#### a- Structure monocouche (structure Schottky) :

La figure I.10 représente un schéma simplifié d'une cellule monocouche. Ce type de cellule a été décrit comme étant de type Schottky, car une couche de matériau organique est prise en sandwich entre deux électrodes asymétriques, l'une présentant un contact ohmique et l'autre un contact redresseur. En général les cellules de Schottky se présentent sous la forme ITO/semiconducteur organique/métal. La dissociation des porteurs photogénérés s'effectue à l'interface du semiconducteur et de l'électrode métallique. Une électrode transparente (ITO, SnO2, ZnO...) est déposée sur un substrat transparent comme du verre ou du plastique. Pour la cathode, un métal tel que l'aluminium est déposé sur la couche active. La tension de circuit ouvert est donnée par la différence entre les travaux de sortie des deux électrodes :

$$V_{\rm CO} = \phi_{\rm anode} - \phi_{\rm cathode} \tag{I.2}$$

La structure monocouche de type ITO/polymère/Al est représentée sur la figure I.10.a. La figure I.10.b représente son diagramme de bande d'énergie[6, 7].



Figure. I.10. (a): Structure d'une cellule organique monocouche, (b): son diagramme de bande d'énergie. φ: travail de sortie des électrodes, χ : affinité électronique, IP : potentiel d'ionisation, Eg : gap optique du matériau organique[6]

#### b-Hétérojonction planaire (structure bicouche)

La structure d'une cellule bicouche est représentée sur la figure I.11.a est très similaire à celle d'une cellule inorganique classique (homo-jonction p-n). Le champ électrique, qui règne dans la zone active à l'interface D-A, conduit à une dissociation efficace des paires électrons-trous photogénérées. La figure I.11.b représente le diagramme de bande d'énergie d'une structure bicouche de type ITO/donneur/accepteur/Al, (ITO est la cathode, Al est l'anode). La première cellule bicouche à base de petites molécules a été réalisée en 1985 par C.W. Tang[8], avec un rendement proche de 1% sous éclairement polychromeà une intensité proche de celle du rayonnement solaire. Cette cellule a été fabriquée en utilisant une couche de phtalyocianine de cuivre (CuPc, 30 nm d'épaisseur) et une couche basée sur un dérivé du pérylène (PV, 50 nm d'épaisseur) entre une anode d'ITO et une cathode d'argent (Ag). En 2001, et en utilisant une couche de PEDOT:PSS qui bloque la diffusion des électrons dans l'anode, un rendement de 3.6% pour une cellule bicouche à base de petites molécules (CuPC/C<sub>60</sub>) a été mise en évidence par P. Peumans et S. R. Forest[9]. Des rendements autour de 3.5 % ont été obtenus en réalisant des structures bicouches à base de polymères (P3HT/PCBM) par A.L. Ayzener et al. en 2009[10], et par D. Kekuda et al. en 2011[11].



*Figure.I.11 : (a)* Structure d'une cellule photovoltaïque bicouche (b) et son diagramme de bande d'énergie avec les différentes étapes de conversion. (1) absorption d'un photon suivi de la formation d'un exciton, (2) diffusion de l'exciton, (3) Collection des charges par les électrodes.

#### c. Hétérojonction en volume (structure à réseau interpénétré)

La zone active dans les cellules organiques bicouches est limitée à une longueur de diffusion autour de l'interface D-A (autour de 10 nm). Seuls les excitons crées à une distance inférieur ou égale à cette longueur peuvent atteindre l'interface pour se dissocier, ce qui limite la génération de charges libres, et limite ainsi le rendement des cellules. L'idée d'une hétérojonction en volume (bulk-heterojunction) est de mélanger les deux matériaux donneur et accepteur pour former un réseau interpénétré[6] comme elle est schématisée sur la figure I.12 de telle sorte que chaque interface D-A, dans le volume de la couche active, soit à une distance inférieure à la longueur de diffusion des excitons . En outre, le donneur et l'accepteur doivent former un réseau continu pour permettre aux charges séparées d'avoir un chemin de percolation vers les électrodes. La notion de séparation de paires électrons-trous à l'interface D-A est similaire à celle des hétérojonctions planaire, mais la zone active où la séparation se produit est largement augmentée, ce qui rend cette hétérojonction plus efficace au niveau de la dissociation des excitons, de la génération de charges libres, et donc du rendement des cellules [12, 13]. Le rendement des cellules à base de mélanges de polymère : fullerène a augmenté régulièrement. L'utilisation du polymère P3HT a permis une grande avancée dans les performances des cellules à base de P3HT:PCBM a dépassé les 3%, puis des rendements autour de 5% one été montré en 2005[14], pour dépasser finalement les 6% en 2007[15]. Des nombreuses études menées sur le P3HT:PCBM, il ressort que les performances dépendent essentiellement de la morphologie de la couche composite qui doit idéalement présenter des domaines donneurs accepteurs de l'ordre de la longueur de diffusion des excitons (environ une dizaine de nanomètres), avec l'existence de chemins de percolation entre chaque domaine de même nature pour permettre l'acheminement des charges vers les électrodes. De ce fait les conditions expérimentales, nature de solvant, rapport massique polymère/PCBM, étape de recuit, et même de la cinétique de ségrégation de phase lors de la mise en solution sont des détails importants. Des paramètres tels que la vitesse d'étalement à la tournette, le temps entre chaque étape du protocole de fabrication contribuent également à changer la nature de la morphologie du mélange. Il en résulte une grande difficulté à obtenir des résultats totalement reproductibles.



*Figure. I.12* : (a) Structure d'une cellule solaire à hétérojonction volumique (BHJ) (b) mécanismes de photogénération de charge dans une interface D/A dans une cellule à hétérojonction en volume, (c) diagramme de bandes d'énergie de la structure.

### d. Structure conventionnelle et structure inversée

La cellule photovoltaïque à structure inversée peut être fabriquée soit sur du verre ou sur des substrats souples dites aussi flexibles revêtus de semiconducteurs transparents (TCO). Le terme inverse est utilisé pour se référer au sens du déplacement de charges opposé par rapport à la structure directe. La structure inversée offre plusieurs avantages par rapport à la structure directe. Elle montre une meilleure stabilité du dispositif par rapport aux conditions atmosphérique du fait d'éviter l'utilisation des cathodes à travail de sortie faible. La structure inversée crée de bons contacts ohmique avec la couche active ce qui améliore les performances des cellules. L'ITO est utilisé comme anode dans la structure conventionnelle et comme cathode dans la structure inversée.

Les couches d'interface[16,17] ont été intégrées dans les dispositifs organiques dans le but de sélectionner les charges extraites de la couche active et pour les collecter au niveau des électrodes selon leur polarité. Ces couches d'interfaces sont nommées couches sélectives d'électrons (ETL: electron transport layer) si elles se situaient à l'interface avec la cathode et couches sélectives de trous (HTL: hole transport layer) si elles se situaient à l'interface avec la cathode et l'anode. Les matériaux à faible travail de sortie tels que (TiOx, ZnO, 1,4,5,8-naphtalene-tetracarboxylic-dianhydride (NTCDA) dopée par le cesium carbonate (CsCO3)[18]...etc.)

sont utilisés comme couche tampon cathodique dans les structures inversées par opposition à la couche LiF dans la structure conventionnelle. Les couches tampon d'anode les plus courantes dans une structure inversée sont :  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$  ou PEDOT (F010) suivi d'une électrode en Ag ou en Au pour avoir des cellules plus stables. La figure I.13 montre l'architecture d'une cellule organique.



Figure 1.13 : structures d'une cellule photovoltaïque organique :

(a) conventionnelle, (b) inversée

#### e. StructureTandem

Des améliorations peuvent encore être apportées en empilant les cellules les unes sur les autres. L'objectif étant d'absorber la plus grande partie du spectre solaire tout en limitant les pertes par thermalisation. D'un point de vue électrique, le courant global de la cellule Tandem sera déterminé par la sous-cellule délivrant le photo- courant le plus faible. La mise en série de deux sous-cellules nécessite une zone interfaciale (interconnexion) de recombinaison électrons-trous pour assurer la continuité du circuit électrique, le plus simple consistant à déposer une fine couche métallique à l'interface des deux sous-cellules comme par exemple AgNWs (nano-fils d'argent) comme il est montré sur la figure I.14. Dans cette structure tandem à deux jonctions P3HT et PTB7 sont les matériaux donneurs et ICBA et PCBM sont les matériaux accepteurs. Cependant, il est nécessaire que la bande interdite du polymère de la cellule soit suffisamment faible pour récolter la lumière qui traverse la cellule avant. C'est le cas de la figure I.14, Eg (P3HT) ~ 1,9 eV et Eg (PTB7) ~ 1,63 eV. Le courant global de la cellule tandem sera limité par la sous-cellule, avec le plus bas courant. La cellule avec P3HT: ICBA fournit la courant le plus bas (11,4 mA / cm<sup>2</sup>). Le tableau I.3 représente une comparaison entre les performances des cellules à une seule jonction et des cellules tandem à deux jonctions.



*Figure. I.14. Architecture d'une cellule photovoltaïque Tandem :* (*a*) *structure, (b) diagramme de bande d'énergie[19].* 

**Tableau I.3:** comparaison des performances de cellules photovoltaïques à une seule couche active avec des cellules tandems constituées par interconnexions entre deux cellules simples[19].

	Type de cellules	VCO (V)	FF	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	PCE (%)	$\frac{\text{Rs}}{(\Omega/\text{cm}^2)}$	$\frac{\text{Rsh}}{(\Omega/\text{cm}^2)}$
ule	ITO/ZnO/P3HT:ICBA/MoO3/Ag	0.80	0.60	11.5	5.5	55	2189
se	AgNWs/ZnO/P3HT:ICBA/MoO3/Ag	0.77	0.57	11.4	4.8	69	2585
ule	ITO/ZnO/PTB7:PC71BM/MoO3/Ag	0.70	0.58	17	6.9	54	2042
Une cell	AgNws/ZnO/PTB7:PC71BM/MoO3/Ag	0.71	0.58	16.8	6.8	65	2653
m	ITO/ZnO/P3HT:ICBA/ AgNws/ZnO/PTB7:PC71BM/MoO3/Ag	1.48	0.61	11.01	9.90	50	2429
Tande	AgNWs/ZnO/P3HT:ICBA/PEDOT/ AgNws/ZnO/PTB7:PC71BM/MoO3/Ag	1.47	0.58	11.23	9.24	75	2644

#### I.4. Paramètres physique d'une cellule photovoltaïque

#### 1. Tension de circuit ouvert Vco

La tension de circuit ouvert correspond à la tension mesurée lorsqu'aucun courant ne circule dans la couche active. Dans les dispositifs du type métal-isolant-métal,  $V_{CO}$  est déterminée par la différence de travail de sortie de chacun des métaux. Dans le cas des cellules solaires organiques  $V_{CO}$  est linéairement dépendante du niveau de la HOMO du matériau semiconducteur donneur d'électrons et du niveau d'énergie de la LUMO du matériau semiconducteur accepteur d'électrons (reliés respectivement au potentiel d'oxydation et de réduction de chacun des matériaux).

$$Vco = 1/e(|E^{donneur}HOMO| - |E^{accepteur}LUMO|) - 0.3V$$
(I.3)

D'autres facteurs affectent également la valeur de  $V_{CO}$  telles que les interfaces aux électrodes. En effet les pertes de charges aux électrodes diminuent la valeur de cette tension. Des traitements de surfaces des électrodes ou l'ajout de couches intermédiaires sont

nécessaires pour améliorer l'adéquation entre le travail de sortie de l'électrode et la HOMO ou la LUMO du matériau donneur ou accepteur. Pour cela l'anode d'ITO (TCO : SnO2, ZnO, TiO2) est traitée par des techniques de plasma ou UV ozone, ou encore recouverte d'une couche qui transporte les trous avec un travail de sortie plus élevé.

Le PEDOT : PSS (polyéthyléne dioxythiophène dopé avec du polystyrène sulfonate) est alors utilisé dans cet objectif. Cette couche intermédiaire améliore la qualité de l'interface avec la couche active. La cathode quant à elle est modifiée par l'ajout d'une couche diélectrique de LiF entre la couche organique et le métal. Cette couche supplémentaire permet d'améliorer  $V_{CO}$  délivrée par les cellules. La valeur de la tension  $V_{CO}$  est donc liée aux niveaux d'énergie de chacun des matériaux et également à leurs interfaces.

# 2. Densité de courant en court-circuit (Jcc)

Jcc est la densité de courant fournie par la cellule en condition de court-circuit. La densité de courant est déterminée par le produit de la densité de charges photo-générées par la mobilité du matériau. On a donc :

$$Jcc = \frac{n.e.\mu.E}{S}$$
(I.4)

où

n : densité de porteurs de charges (positives et négatives), e : charge élémentaire de l'électron,  $\mu$  : mobilité ambipolaire et S : surface de la cellule.

Un facteur limitant la valeur de  $J_{CC}$  est la mobilité des porteurs libres dans la couche active. Elle n'est pas liée à la mobilité de chacun des matériaux pris séparément mais à la mobilité en mélange.

#### 3. Facteur de forme (FF)

Le facteur de forme est défini par la formule suivant :

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{cc}.V_{co}} = \frac{J_{max}.V_{max}}{J_{cc}.V_{co}}$$
(I.5)

où

 $P_{max}$ : est le produit  $J_{max}$ . $V_{max}$ , Vco: tension en circuit ouvert,  $J_{cc}$ : densité de courant en courtcircuit,  $J_{max}$  et  $V_{max}$  correspondent aux valeurs du point de fonctionnement maximal de la cellule.

Le facteur de forme est lié au nombre de porteurs de charges collectés aux électrodes à différentes tensions de fonctionnement. En effet dans la couche active, il y a compétition entre transport des charges et recombinaison de charges. Cette compétition est équivalente à la compétition entre le temps de transit des charges dans la couche active 't<sub>tr</sub>' et leur durée de vie ' $\tau$ '. La distance de migration des charges 'd'est définie par le produit de la mobilité des charges par leur temps de transit par le champ interne de la cellule 'E' suivant la formule suivante :

$$d = \mu . t_{tr} . E \tag{I.6}$$

d'où

$$t_{tr} = \frac{d}{\mu \cdot E} \tag{I.7}$$

Afin de limiter les recombinaisons dans la couche active et extraire les charges aux électrodes, il est important d'avoir  $t_{tr} << \tau$ , donc d'avoir une mobilité de charges maximale. D'autre part les résistances séries (résistance de contact, résistance de la couche active) de la cellule influence le FF.

# 4. Calcul du rendement de conversion externe de la cellule $(\eta)$ rendement énergétique

Les cellules photovoltaïques sont caractérisées par des courbes courant-tension à l'obscurité et sous éclairement. La figure I.15 représente une caractéristique classique d'une cellule photovoltaïque.



Figure. I.15. Caractéristique d'une cellule photovoltaïque à l'obscurité et sous éclairement

Dans l'obscurité la cellule ne produit pas de courant ; le dispositif est passif. Sous éclairement, la cellule génère du courant et donc de la puissance. Cette puissance correspond à l'aire comprise entre les axes à J=0 et V=0 et la courbe J(V). Au point de fonctionnement  $(J_{max}, V_{max})$ , on est au maximum de la puissance du dispositif. Le rendement de conversion photovoltaïque  $\eta$  est alors obtenu par la formule suivante :

$$\eta = \frac{FF \cdot Vco \cdot J_{cc}}{Pi} \tag{I.8}$$

où

FF : facteur de forme,  $V_{co}$  : tension en circuit ouvert,  $J_{cc}$  : la densité de courant de court-circuit et Pi : la puissance incidente.

#### 5. Calcul du rendement quantique interne

Le rendement quantique interne (IQE) est défini par :

$$IQE = \eta_{diff} \cdot \eta_{TC} \cdot \eta_{tr} \cdot \eta_{CC}$$
,

où ces différents rendements sont respectivement associés à la diffusion excitonique, la séparation des charges, le transport de celles-ci et leurs collectes aux électrodes. L'expression du rendement quantique externe est :

$$EQE = \eta_A . IQE \tag{1.9}$$

où  $\eta_A$  est le rendement d'absorption photonique.

L'EQE est le produit de toutes les efficacités mise en jeu dans le mécanisme photovoltaïque, il représente le rapport entre le nombre d'électrons générés et le nombre de photons incidents[5]. Ce coefficient, aussi nommé IPCE représente le rapport entre :

- le photo-courant mesuré, exprimé comme étant le nombre d'électrons collectés par unité de temps et de surface :

$$\frac{I_{cc}/S}{e} = \frac{J_{cc}}{e} \tag{I.10}$$
$où J_{cc} = \frac{I_{cc}}{s}$ : est la densité de courant en A/cm<sup>2</sup>,

 et l'intensité de la lumière chromatique incidente exprimée comme étant le nombre de photons de longueur d'onde λ par unité de temps et de surface :

$$\frac{\frac{\rho_{e}}{S}}{\hbar c_{\lambda}} = \frac{E_{e}}{\hbar c_{\lambda}}$$
(I.11)

 $\Phi_{\rm e}$  est le flux énergétique incident (exprimé en Watt) et  $E_{\rm e}$  est l'éclairement défini par :  $E_{\rm e} = \frac{\phi_e}{\Phi_e}$  (en W/cm<sup>2</sup>) (L12)

$$E_e = \frac{\varphi_e}{s} \text{ (en W/cm^2)}$$
(I.12)

Nous obtenons donc :

$$EQE = \frac{I_{cc}}{\phi_e} \cdot \frac{h c}{e \lambda} = \frac{J_{cc} h c}{E_e e \lambda}.$$
 (I.13)

Numériquement avec la longueur d'onde exprimée en µm,

$$EQE = 1.24 \frac{J_{cc}}{\lambda E_e} \tag{I.14}$$

Finalement le rendement énergétique externe  $\eta_e$  est défini comme le rapport de la puissance maximale développée par la cellule photovoltaïque  $P_{max}$  sur le flux énergétique lumineux incident :

$$\phi_e = E_e \cdot S$$
(I.15)  

$$\eta_e = \frac{P_{max}}{\phi_e} = \frac{FF \cdot I_{cc} \cdot V_{co}}{\phi_e}$$
(I.16)

Ce rendement maximum peut être optimisé en améliorant les 3 termes supérieurs du rapport (FF,  $I_{cc}$  et  $V_{CO}$ ).

Différents facteurs contribuent à la diminution du rendement : l'effet des résistances série et shunt du composant, l'effet de réflexion à la surface de la cellule et l'effet de l'absorption de la couche active.

# I.5. Circuit équivalent d'une cellule solaire a- Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque idéale

Dans l'obscurité, la densité de courant en fonction de la tension (caractéristique J(V)) des cellules solaires est identique à la réponse exponentielle d'une diode, avec un courant (I) très élevé en polarisation directe, et faible en polarisation inverse. La densité de courant dans la cellule (diode) dans l'obscurité,  $J_D$ , suit l'équation suivante :

$$J_D = \frac{I_D}{A} = J_S[\exp\left(\frac{e\,V}{n\,k\,T}\right) - 1] \tag{I. 17}$$

où A est la surface de la diode,  $J_s$  la densité de courant de saturation sous polarisation inverse, *e* la charge électrique élémentaire de l'électron, n le facteur d'idéalité (n=1 pour une diode idéale), k la constante de Boltzmann et T la température[20].

Sous éclairement, la cellule génère un photo-courant  $(I_{ph})$  inverse par rapport au fonctionnement de la diode (de n vers p, ou de l'accepteur vers le donneur). Dans cette situation, la caractéristique J(V) de la cellule peut être décrite par :

$$J = J_s \left[ \exp\left(\frac{eV}{n\,k\,T}\right) - 1 \right] - J_{ph} \tag{I. 18}$$

La figure I.16 représente le circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque idéale.



Figure. I .16. Schéma équivalent d'une cellule solaire idéale sous éclairement[20]

#### b- Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque réelle

Dans les cellules réelles, il faut tenir compte des résistances de contacts entre les électrodes et la couche active et des pertes ohmiques dues à la résistivité des matériaux. Ces résistances sont représentées sous la forme d'une résistance Rs placée en série avant la résistance de charge  $R_C$  du circuit externe. De même, les fuites de courant qui apparaissent à travers la cellule, ainsi que les phénomènes de recombinaison des charges photo-générées dans la cellule, peuvent être modélisés à l'aide d'une résistance parallèle Rsh (résistance shunt) connectée en parallèle avec la diode idéale. Le schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque réelle sous éclairement est présenté sur la Figure I-17.



**Figure. I.17.** Circuit électrique équivalent d'une cellule solaire connectée à une charge R<sub>C</sub> sous illumination dans le cas réel : R<sub>s</sub> est la résistance série, R<sub>sh</sub> est la résistance parallèle[20].

On note V la tension à travers la cellule, I le courant sortant de la cellule, I'= $I_D$ + $I_{Rsh}$  et Vj la tension à travers la jonction. Le courant I peut être écrit sous la forme suivante :

$$I = I_{ph} - I' = I_{ph} - I_s \left[ \exp\left(\frac{eV_j}{n \, k \, T}\right) - 1 \right] - \frac{V_j}{R_{sh}}$$
(I. 19)

En remplaçnat Vj par Vj=V+RsI, nous ontenons :

$$I = I_{ph} - I_s \left[ \exp\left(\frac{e(V+R_s I)}{n \, k \, T}\right) - 1 \right] - \frac{V+R_s I}{R_{sh}} \tag{I. 20}$$

Pour une cellule parfaite, la résistance série doit être nulle et la résistance parallèle doit tendre vers l'infini. Ces deux résistances peuvent être déterminées graphiquement à partir du tracé de la caractéristique J(V). La pente de la courbe J(V) au point J=0 représente l'inverse de la résistance série (1/Rs), et la pente au point V=0 l'inverse de la résistance parallèle (1/Rsh).

Les pentes de la caractéristique I(V) sous illumination, calculées en I=0 (circuit ouvert) et V=0 (court-circuit) donnent respectivement les valeurs inverses des résistances série et shunt comme le montre la figure I.18. Lorsque  $R_s$  augmente, la pente de la caractéristique décroit dans le premier quadrant et I<sub>CC</sub> diminue aussi. Lorsque  $R_p$  décroit, la pente augmente dans le quatrième quadrant, et la tension V<sub>CO</sub> diminue.



*Figure. I.18. Exemple de courbe I(V) avec les paramètres fondamentaux et les valeurs des résistances série et shunt liés aux pentes* 

D'un point de vue physique. La résistance série  $R_S$  fait intervenir la conductivité des matériaux, et donc la mobilité des porteurs dans leur couche respective (mobilité de l'électron dans l'accepteur et des trous à travers la couche p). La mobilité peut être affectée par les charges d'espace, les pièges ou d'autres barrières énergétiques à escalader par saut. La résistance série varie évidemment selon la distance que doivent parcourir les porteurs ( $R_S$  augmente lorsque les couches sont plus épaisses)[20].

La résistance shunt  $R_P$  est due à la recombinaison des porteurs à l'interface D/A et à l'interface des électrodes[20].

## I.6. Stabilités des cellules solaires organiques

## I.6.1. Mécanismes de dégradation

Bien que les cellules photovoltaïques organiques présentent des avantages sur les cellules photovoltaïques à base de silicium de par leur faible coût, des matières illimitées, leur flexibilité et facilité de mise en œuvre, leur technologie basse température et la possibilité de les réaliser sur de grandes surfaces,..., elles présentent cependant des inconvénients : la durée de fonctionnement de ces composants est courte, à cause de la faible stabilité des matériaux organiques vis-à-vis de l'humidité et de l'oxygène. Les études sur la stabilité des cellules photovoltaïques organiques se sont typiquement focalisées sur l'optimisation des couches encapsulantes. Cependant la plupart des technologies peu couteuses d'encapsulation offrent

seulement une protection limitée contre l'attaque de l'eau et d'oxygène. Plusieurs mécanismes peuvent contribuer à la dégradation des cellules solaires. La figure I.19 schématise ces différents mécanismes[21] :

- Vieillissement intrinsèque des matériaux : c'est le vieillissement des matériaux hors exposition à l'eau et à l'oxygène, mais sous éclairement. La dégradation est appelée photolyse.
- Vieillissement extrinsèque des matériaux : O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O peuvent réagir avec les matériaux organiques et les métaux des électrodes. Le principal mécanisme de vieillissement est la photo-oxydation.
- Vieillissement de la cellule : ce vieillissement prend en compte la dégradation des interfaces suite à la mise en contact de matériaux différents (couche active-électrode par exemple) avec par conséquence la diffusion d'impuretés de part et d'autre de l'interface. Ces dégradations sont en général accélérées en présence de l'eau : de l'oxygène et sous illumination. Une autre cause provient du fonctionnement même du dispositif par le biais de la dissipation thermique dans la cellule (due à l'exposition au soleil et au passage du courant dans la cellule solaire).Des cellules solaires organiques sont fabriquées avec une nouvelle conception d'électrode supérieure dans laquelle l'électrode d'argent est déposée sur l'ensemble du substrat pour recouvrir complètement la couche active, permettant une protection de l'ensemble du dispositif de la pénétration de l'humidité (H<sub>2</sub>O) et de l'oxygène (O<sub>2</sub>). Les rendements de conversion d'éclairement standard dans l'atmosphère ambiante[22].



Figure. I.19. Processus de dégradation de polymères dans les cellules photovoltaïques organiques[21].

## I.6.2. Protection des cellules organiques par encapsulation

L'utilisation de systèmes d'encapsulation des cellules photovoltaïques organiques semble à terme inévitable pour permettre d'améliorer leur stabilité en condition d'usage. Bien que la principale limitation au développement des cellules photovoltaïques organiques soit leur courte durée de vie, nous devons noter également que le rendement demeure faible en comparaison des autres technologies actuellement commercialisées. Rappelons en particulier que la bande d'absorption du P3HT est relativement étroite par rapport au spectre solaire comme il est montré sur la figure I.20, ce qui contribue à la faiblesse des rendements de conversion obtenus.



Figure. I.20. Spectre solaire de référence et spectre d'absorption de P3HT

La partie UV du rayonnement solaire est néfaste à la stabilité des cellules photovoltaïques organiques[23, 24].

Une solution qui permettrait d'améliorer à la fois la stabilité de la couche active et le rendement de conversion de la cellule serait l'introduction d'une couche de conversion de lumière au sein même de l'encapsulant de cette cellule. Cette couche aurait pour but d'absorber la lumière dans le domaine de l'UV solaire qui, bien que relativement faiblement absorbée par la couche active, amorce la dégradation photochimique du P3HT, et de les convertir en lumière visible qui serait alors absorbée et convertie par la cellule. De cette manière la structure de la cellule ne serait pas modifiée mais ses propriétés de rendement et de stabilité s'en trouveraient, en principe, améliorées.

Il existe deux systèmes de conversion de : la down-conversion (DC) et le down-shifting (DS).

# I.6.2.a. Down-conversion (DC)

La down-conversion (DC) consiste à convertir un photon en deux photons (ou plus), de moindre énergie, permettant ainsi d'obtenir un rendement quantique interne d'émission (nombre de photons émis/nombre de photons absorbés) supérieur à 100 %. Cette idée fut suggérée théoriquement par Dexter dans les années 1950[25].

# I.6.2.b. Down-shifting (DS)

Le down-shifting, ou plus communément appelé photoluminescence, est également un moyen qui pourrait permettre d'augmenter les rendements de conversion des cellules photovoltaïques. Ce type de mécanisme permet de réduire les pertes d'énergie liées à la thermalisation des charges, et plus généralement à la discordance entre le spectre solaire et les spectres d'absorption des semiconducteurs utilisés. Par leur nature, les mécanismes de DS impliquent des rendements quantiques d'émission systématiquement inférieurs à 100%. Le matériau idéal pour le DS devrait posséder les caractéristiques suivantes :

- Une large bande d'absorption, particulièrement dans le domaine où la réponse spectrale de la cellule photovoltaïque est faible

- Un coefficient d'absorption suffisamment grand et un rendement quantique de luminescence élevé pour que toute la lumière incidente soit convertie

- Une bonne transmission dans le domaine où la réponse spectrale de la cellule est importante

- Un décalage de Stokes important, pour minimiser les pertes par réabsorption par le matériau photoluminescent

- Et bien évidemment une bonne stabilité dans le temps.

On distingue deux grandes catégories de systèmes de conversion à DS développés pour le photovoltaïque : les concentrateurs solaires luminescents, et les couches (ou revêtement) de DS planes. Les revêtements DS sont simplement déposés sur la cellule photovoltaïque, il permet aux cellules photovoltaïques de fonctionner aux courtes longueurs d'onde, en évitant la thermalisation des charges, et il permet aussi de la protéger de l'augmentation de la température et des réactions de dégradation qui peuvent en résulter.

Une épaisseur optimale existe qui maximise l'intensité du rayonnement émis par le matériau utilisé pour la down conversion[26].

## I.7. Amélioration des performances des cellules

D'importance avancées concernent la synthèse de nouveaux matériaux donneurs d'électrons à faible gap, permettant d'élargir le spectre d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes du spectre solaire, et dont les niveaux d'énergie sont mieux adaptés que ceux du P3HT pour former des mélanges avec le PC<sub>61</sub>BM susceptibles de présenter des tensions de circuit ouvert plus importantes[27]. Le dopage des couches interfaciales (ETL) améliore les performances des cellules photovoltaïques organiques par diminution des résistances séries et l'augmentation de V<sub>CO</sub>[18]. D'autres matériaux donneurs tels que le (PTB7) et accepteurs (ICBA) ont été utilisés pour avoir des rendements plus élevés (7%).

Le choix des matériaux d'encapsulation des cellules organiques est aussi un facteur important pour l'amélioration des performances de ce type de cellules. L'utilisation du principe de down conversion limite la dégradation et le vieillissement des cellules car la lumière non convertie chauffe la cellule, ce qui cause la dégradation du dispositif photovoltaïque.

L'utilisation des substrats plastiques transparents tels que le PET et PEN à la place des substrats rigides constitués de verre/ITO pour la réalisation des cellules flexibles dont tous les matériaux sont organiques.

# **Conclusion du chapitre I**

Dans ce chapitre nous avons étudié les différentes structures des cellules photovoltaïques organiques. Les principes de fonctionnement et les étapes de la conversion de la lumière en électricité dans une cellule solaire organique.

L'inconvénient de ces cellules est que leur durée de vie est limitée ; ceci est dû aux phénomènes de dégradation sous l'effet de la diffusion de l'oxygène ou de l'humidité ou la diffusion de métaux dans la couche active tels que l'indium ou l'aluminium. Pour améliorer la stabilité des cellules des systèmes d'encapsulation peuvent être utilisés pour la protection des cellules contre le vieillissement rapide.

Dans le chapitre suivant nous allons présenter les techniques d'élaboration et de caractérisation ; nous proposerons ensuite une solution pour réduire les phénomènes de dégradation des cellules photovoltaïques organiques.

# Bibliographie du chapitre I

[1]. J. BOUCLÉ and N. HERLIN-BOIME. "*The benefits of graphene for hybrid perovskite solar cells*". Synthetic Metals, vol. 222, 3-16, 2016.

[2]. M. CHAKAROUN. "Evaluation de nouveaux concepts d'encapsulation des cellules solaires organiques pour l'amélioration de leur durée de vie". Thèse de doctorat. Limoges, 2010.

[3]. A. EL HAJJ. "Elaboration et caractérisation d'électrodes tri-couches sans indium appliquées aux dispositifs photovoltaïques organiques". Thèse de doctorat. Limoges. 2013.

[4]. A. MOLITON. "Électronique et photoelectronique des matériaux et des composant", tome 1, Hermès, 2009.

[5]. A. MOLITON et JM. NUNZI. "*How to model the behaviour of organic photovoltaic cells*". Polymer International, vol. 55, no 6, 583-600, 2006.

[6]. H. SPANGGAARD et F.C. KREBS. "A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics". Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 83, 125-146, 2004.

[7]. B. Ray, A. G. Baradwaj, M. R. Khan, B. W. Boudouris, et M. A Alam. "Collectionlimited theory interprets the extraordinary response of single semiconductor organic solar cells". Proceedings of the National Academy of Sciences, vol. 112, n° 36, 11193-11198, 2015.

- [8]. C. TANG. "*Twolayer organic photovoltaic cell*". Applied Physics Letters, vol. 48, n°2, 183-185, 1986.
- [9]. P. PEUMANS et S. R. FORREST "Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C 60 photovoltaic cells". Applied Physics Letters, vol. 80, n° 2, 338-338,2002.
- [10]. B. TREMOLET DE VILLERS, C. J. TASSONE, S.H. TOLBERT et B. J. SCHWARTZ. "Improving the reproducibility of P3HT: PCBM solar cells by controlling the PCBM/cathode interface". The Journal of Physical Chemistry C, vol. 113, n° 44, 18978-18982, 2009.
- [11]. D. KEKUDA, H. S. LIN, M.C. WU, J.S. HUANG, K.C. HO ET CW. CHU. "The effect of solvent induced crystallinity of polymer layer on poly (3-hexylthiophene)/C70 bilayer solar cells". Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 95, n° 2, 419-422, 2011.
- **[12].** P. F. Van Hutten and G. Hadziioannou. "*The role of interfaces in photovoltaic devices*". Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly, vol. 132, n° 1, 129-139, 2001.
- **[13].** H. HOPPE et N. S. SARICIFTCI. "*Organic solar cells: An overview*". Journal of materials research, vol. 19, n° 7, 1924-1945, 2004.
- **[14].** W. Ma, C. Yang, X. Gong, X, K. Lee, & A. J. Heeger. *"Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology"*. Advanced Functional Materials, vol. 15, n° 10, 1617-1622, 2005.
- [15]. K. K. KIM, J. LIU, M. A. NAMBOOTHIRY, D. L. CARROLL. "Roles of donor and acceptor nanodomains in 6% efficient thermally annealed polymer photovoltaics". Applied Physics Letters, vol. 90, n° 16, 163511, 2007.
- [16]. S. LATTANTE. "Electron and hole transport layers: their use in inverted bulk heterojunction polymer solar cells". Electronics, vol. 3, n° 1, 132-164, 2014.

- [17]. A. BARBOT. "Dopage par co-sublimation de semiconducteurs organiques pour la conversion en énergie: Applications aux cellules photovoltaïques". Thèse de doctorat. Université de Limoges, 2014.
- [18]. A. BARBOT, B. LUCAS, C. DI BIN, et B. RATIER, "Cesium carbonate-doped 1, 4, 5, 8-naphthalene-tetracarboxylic-dianhydride used as efficient electron transport material in polymer solar cells". Organic Electronics, vol. 15, n° 4, 858-863, 2014.
- [19]. M. RAÏSSI, S. VEDRAINE, R. GARUZ, T. TRIGAUD et B. RATIER, B. "Solution processed cathode and interconnecting layer of silver nanowires in an efficient inverted tandem organic solar cells". Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 160, 494-502, 2017.
- [20]. J.M. NUNZI. "Organic photovoltaic materials and devices". Comptes Rendus Physique, vol. 3, n° 4, 523-542, 2002.
- [21]. J. A. BARKER, C.M. RAMSDALE et N. C. GREENHAM. "Modeling the current-voltage characteristics of bilayer polymer photovoltaic devices". Physical Review B, vol. 67, n° 7, 075205, 2003.
- [22]. D. RAUH, A. WAGENPFAHL, C. DEIBEL et V. DYAKONOV. "*Relation of open circuit voltage to charge carrier density in organic bulk heterojunction solar cells*". Applied Physics Letters, vol. 98, n° 13, 69, 2011.
- [23]. A. Rivaton, S. Chambon, M. Manceau, J. L. Gardette, N. Lemaître et S. Guillerez. *"Light-induced degradation of the active layer of polymer-based solar cells"*. Polymer Degradation and Stability, vol. 95, n° 3, 278-284, 2010.
- [24]. M. JORGENSEN et al. M. JORGENSEN, K. NORRMAN et F.C. KREBS, *"Stability/degradation of polymer solar cells"*. Solar energy materials and solar cells, vol. 92, n° 7, 686-714, 2008.
- [25]. D.L. DEXTER. "Possibility of luminescent quantum yields greater than unity". Physical Review, vol. 108, n° 3, 630, 1957.
- [26]. A. BOCCOLINI, J. MARQUES-HUESO, D. CHEN, Y. WANG et B.S. RICHARDS. "Physical performance limitations of luminescent down-conversion layers for photovoltaic applications". Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 122, 8-14, 2014.
- [27]. N. BLOUIN, A. MICHAUD, D. GENDRON, S. WAKIM, E. BLAIR, R. NEAGU-PLESU, et M. LECLERC *"Toward a rational design of poly (2, 7-carbazole) derivatives for solar cells"*. Journal of the American Chemical Society, vol. 130, n° 2, 732-742, 2008.
- [28]. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Best\_Research-Cell\_Efficiencies.png.

Chapitre II: Elaboration et caractérisation d'une cellule solaire organique

# **II.1. Introduction**

Dans ce chapitre nous présentons les techniques d'élaboration et de caractérisation des cellules photovoltaïques organiques. La structure des cellules que nous avons réalisées sont de type : *verre/ITO/ZnO(np)/P3HT:PCBM/PEDOT/Ag*.

Nous présentons les propriétés optiques des matériaux utilisés ainsi que les performances des cellules réalisées. L'inconvénient des cellules organiques est la dégradation sous exposition aux rayonnements UV. Pour limiter cette dégradation et améliorer les performances des cellules réalisées, un revêtement photoluminescent est ajouté aux cellules en utilisant le principe de down conversion. L'objectif de ce revêtement est d'augmenter la durée de vie des cellules, en évitant que celles-ci soient en interaction directe avec les UV solaires, et améliorer leur rendement de conversion photovoltaïque en transformant ces UV solaires en lumière visible. Les propriétés de tels systèmes multifonctionnels sont par nature étroitement liées aux caractéristiques de la couche active considérée. Les molécules fonctionnelles (fluorescentes) utilisées dans cette étude sont la *tétrazine naphtalimide (NITZ)*.

# II.2. Techniques de dépôts et de caractérisation des matériaux utilisés pour la fabrication des cellules photovoltaïques organiques.

# II.2.1. Les techniques de dépôt

Les cellules solaires organiques sont fabriquées par plusieurs techniques : Impression à jet d'encre, Doctor blade, roll to roll, spin-coating (tournette) et les techniques d'évaporation ou de sublimation physique. Dans notre étude nous avons utilisé principalement la *tournette* pour la réalisation des cellules organiques.

## a. Le spin-coater (tournette) :

Les couches organiques sont déposées sous forme de solution par la tournette. La figureII.1représente *la tournette SPIN 150 utilisée pour la réalisation de nos cellules*. L'épaisseur de la couche déposée dépend de plusieurs facteurs :

- facteurs liés au spin-coater: l'augmentation des paramètres suivants diminue l'épaisseur de la couche : la vitesse angulaire (rpm), l'accélération (rpm/min) et le temps de l'opération.
- facteurs liés au composé déposé : la concentration des espèces dans le solvant la masse molaire, la viscosité et la volatilité des solvants.



Figure. II.1. La tournette SPIN 150 du laboratoire XLIM utilisée pour le dépôt des solutions.

## b. L'évaporation sous vide des électrodes métalliques

Le dépôt des électrodes métalliques argent (Ag) est effectué par *évaporation thermique sous vide* (autour de 10<sup>-6</sup> mbar) à travers un masque déterminant la géométrie de la cellule photovoltaïque. Le masque utilisé présente deux électrodes de surface 0.18 cm<sup>2</sup> par échantillon. Le porte échantillon permet de réaliser 5 ou 9 échantillons à la fois, ce qui rend possible la comparaison des caractéristiques électro-optiques des cellules photovoltaïques fabriquées dans les mêmes conditions. L'enceinte sous vide contient une nacelle en tungstène chauffée par un générateur de courant piloté manuellement. La figure II.2 représente l'évaporateur à un seul creuset.



*Figure. II.2. Dispositif de dépôt des électrodes : évaporateur à un seul creuset. Au moment du dépôt, on voit bien la nacelle chaude de couleur rouge.* 

#### c. La Boîte à gants

La boîte à gants est destinée à la manipulation de produits chimiques sensibles à l'oxygène et à l'eau. Elle fonctionne en circuit fermé sous atmosphère d'azote et en surpression par rapport à l'extérieur (100 à 300 Pa) afin de protéger les produits à l'intérieur de l'enceinte de l'atmosphère extérieure. La boîte à gants est reliée à un module de purification du gaz de manière continue. Afin d'éliminer l'eau et l'oxygène, le module est équipé d'une pompe à vide, d'un ventilateur, d'électrovannes et d'un analyseur de concentration (en  $O_2$  et en  $H_2O$ ). Un écran permet de connaitre ces concentrations. Elles sont généralement inférieures à 1,5 ppm en  $O_2$  et à 1 ppm en  $H_2O$ . La figure II.3 représente la boite à gants.

La réalisation du mélange donneur-accepteur et le dépôt de la couche active sont toujours réalisés dans la boite à gants. Les dispositifs OPV sont parfois caractérisés électriquement en boite à gant (caractéristique I(V)) car ils ne sont pas encapsulés.



*Figure. II.3.* Boite à gants pour le dépôt des couches organiques et des électrodes ainsi que pour les caractérisations photoélectriques.

# II.2.2. Les techniques de caractérisation

# II.2.2.1. Caractérisation optique

# a- Spectroscopie d'absorption et de transmission

Les spectres d'absorption et de transmission sont réalisés au moyen d'un spectromètre UV-Visible- proche IR (SAFAS 200 DES) à double faisceau couvrant la gamme de longueurs d'ondes de 180 nm à 1010 nm avec une résolution de 1nm. Le SAFAS 200 DES est représenté sur la figure II.4. Ils sont effectués en plaçant sur la voie de référence une lame de verre identique à celle sur laquelle a été déposé le film mince organique, placé sur le faisceau d'analyse. Ces spectres sont utilisés pour déterminer la quantité de lumière absorbée par les couches actives, ou pour déterminer la transmission des différentes électrodes.

L'absorption (A), la transmission (T) et la réflexion (R) sont relié par :

$$A+T+R=1$$
 (II.1)

La transmittance T (mesurée par l'appareil) est donnée par : T=I/I<sub>0</sub>.

La densité optique ou l'absorbance (DO (densité optique)), est définie par :

$$DO = \log \frac{I_0}{I} \tag{II.2}$$

et 
$$I = I_0 \exp(x\alpha d)$$
 loi de Beer-Lambert) (II.3)

où I<sub>0</sub> est l'intensité lumineuse incidente, I l'intensité transmise par l'échantillon,  $\alpha$  le coefficient d'absorption [cm<sup>-1</sup>] du composé organique et d l'épaisseur traversée par le faisceau lumineux.

Dans l'hypothèse R=0 (si on néglige les pertes de Fresnel), on peut exprimer A par rapport à la DO du film ou le coefficient d'absorption du matériau par :

$$A = 1 - 10^{-D0} = 1 - e^{-\alpha d} \tag{II.4}$$

#### b- Calcul du coefficient d'absorption

En combinant les équations précédentes et en connaissant d, on peut déterminer le coefficient d'absorption du matériau  $\alpha$ :

$$DO = \log \frac{I_0}{I} = \frac{\alpha d}{2.3} \text{ et } \alpha = \frac{2.3 DO}{d}$$
(II.5)

## c- Calcul du gap optique

Par ailleurs, pour calculer le gap optique des différentes couches organiques nous utilisons la relation de Tauc :

$$\alpha h \nu = \sqrt{\left(h \upsilon - E_g\right)} \tag{II.6}$$

où hu est l'énergie du photon,  $E_g$  le gap optique et  $\alpha$  le coefficient d'absorption. Le tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons nous permet de déterminer  $E_g$ : il suffit de tracer la pente dans la région du pic d'absorption et l'intersection de cette dernière avec l'axe des abscisses ( $\alpha h\nu=0$ ) donne directement la valeur du gap optique du matériau.



Figure. II.4. Dispositif de mesure de transmission et d'absorption des matériaux.

## II.2.2.2. Mesure de la résistance carrée

La conductivité des couches d'oxydes transparents (ITO) et de PEDOT sont mesurées en utilisant la technique des 4 pointes représentée sur la figure II.5. Pour mesurer la conductivité on utilise la méthode des quatre pointes alignées et équidistantes de Valdés. Cette méthode consiste à injecter un courant (I) à travers les deux pointes extérieures et à mesurer la différence de potentiel (V) entre les deux autres pointes.

## a- La résistance carrée

La résistance carrée est donnée par :

$$R_{\Box} = \frac{\rho}{d} = \frac{1}{\sigma * d} = \frac{V}{0.22 * I}$$
 (II.7)

V : la tension mesurée (V) et I : le courant injecté (A), d est l'épaisseur de la couche conductrice (m) et  $\rho$  la résistivité ( $\Omega$  .m) et  $\sigma$  la conductivité ( $\Omega^{-1}$  .m<sup>-1</sup>).

b- La résistivité

La résistivité (p) est donnée par :

$$\rho = R \Box^* d \tag{II.8}$$

## c- La conductivité

La conductivité est l'inverse de la résistivité est donnée par :

$$\sigma = 1/\rho$$
 (II.9)



Figure. II.5. Méthode des quatre pointes pour la mesure de la résistance carrée

## II.2.2.3. Caractérisation morphologique (mesure AFM)

Les caractérisations morphologiques de nos échantillons ont été réalisées à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM) ; les images AFM permettent d'obtenir des analyses 3D des rugosités avec une bonne résolution verticale.

Le principe d'un microscope à force atomique consiste à balayer la surface de l'échantillon avec une pointe dont l'extrémité est de dimension atomique, et toute déflexion de la pointe permet de mesurer les forces d'interaction entre pointe et surface de l'échantillon. Cette analyse permet ainsi de reconstituer la topographie de l'échantillon.

# II.2.2.4. Mesure d'épaisseur

Les épaisseurs des différentes couches ont été évaluées à l'aide d'un profilomètre mécanique **Bruker Dektak** représenté sur la figure II.6. Le principe de fonctionnement repose sur la mesure, à l'aide d'une pointe fine ( $25\mu m$  de diamètre) en mouvement, des variations de hauteur entre la surface du substrat utilisé et la surface du film à analyser.



Figure. II.6. Dispositif de mesure d'épaisseur (profilomètre Dektak)

# II.2.2.5. Dispositif de caractérisation des cellules solaires

## a. Caractérisation courant-tension J(V)

La première caractérisation optoélectronique effectuée après l'élaboration des cellules solaires concerne les paramètres photovoltaïques à travers la mesure des caractéristiques courant-tension. Ces derniers nous permettent d'estimer, sous éclairement solaire simulé, le courant de court-circuit  $J_{CC}$ , la tension de circuit ouvert  $V_{CO}$ , le rendement de conversion  $\eta$ , le facteur de forme FF, et les résistances série Rs et parallèle Rp associées aux cellules. Pour chaque cellule la courbe J(V) à l'obscurité est d'abord enregistrée, puis les caractéristiques J(V) sous éclairement solaire simulé, sont enregistrées au cours du temps pendant une dizaine de minute afin d'évaluer la stabilité relative des performances et permettre des comparaisons entre cellules. Les paramètres photovoltaïques des cellules solaires sont mesurés dans la boite à gants à l'aide du banc de mesure de caractérisation J(V) présenté sur la figure II.7.b ; la cellule est placée dans un boitier permettant la prise de contact (anode et deux cathodes) à l'aide de pointes de cuivre (figure II.7.c). Ce boitier est relié à un interrupteur qui nous permet de passer d'un pixel à l'autre pour caractériser les deux cellules de chaque échantillon. Le boitier qui contient la cellule est relié à une source de courant-tension de type KEITHLEY 2400 piloté par un ordinateur via le logiciel LabVIEW. Ce programme permet de tracer la courbe J(V), d'extraire et de calculer les différents paramètres photovoltaïques de la cellule. L'éclairement des cellules est obtenu à l'aide d'un simulateur solaire. L'éclairement énergétique ou irradiance est réglable et mesuré par une cellule de référence en silicium. L'émission du simulateur est calibrée spectralement afin de prendre en compte le décalage pouvant exister avec le spectre standard AM1.5. Ceci permet pour chaque type de cellule photovoltaïque de remonter à un facteur de correction « Mismatch factor ».La figure II.7.a montre le spectre d'irradiance du simulateur comparé au spectre solaire AM1.5G.



*Figure. II.7 :* (a) Spectre solaire AM1.5G et spectre du simulateur solaire, (b) Banc de caractérisation J(V) le simulateur solaire et (c) Boitier de mesure des cellules.

A cause des différences d'irradiance entre les deux spectres, un facteur de correction M (facteur de "mismatch") est calculé afin d'assurer une irradiance standard de 100 mW/cm<sup>2</sup> dans les conditions AM1.5G sur la cellule à tester. Le facteur M peut être exprimé par l'équation suivante :

$$M = \frac{\int E_R(\lambda).S_R(\lambda).d\lambda}{\int E_S(\lambda).S_R(\lambda).d\lambda} \times \frac{\int E_S(\lambda).S_T(\lambda).d\lambda}{\int E_R(\lambda).S_T(\lambda).d\lambda}$$
(II.10)

où :  $E_R(\lambda)$  est l'intensité d'irradiation spectrale AM1.5G standard

 $E_s(\lambda)$  est l'intensité d'irradiation spectrale de la cellule de référence

 $S_R(\lambda)$  est la sensibilité spectrale de la cellule de référence

 $S_T(\lambda)$  est la sensibilité spectrale de la cellule solaire à caractériser

La cellule de référence est une cellule certifiée au silicium monocristallin.

La première partie de cette équation présente le rapport des courants dans la cellule de référence. La deuxième partie de cette équation présente le rapport des courants dans la cellule à tester. La sensibilité d'une cellule solaire est donnée en fonction de son rendement quantique externe ou IPCE (*incident photon to charge carrier efficiency*) :

$$S(\lambda) = \frac{q\lambda}{hc} \times IPCE \ (\%) \tag{II.11}$$

#### b. Rendement quantique externe

Le rendement quantique externe, aussi nommé Incident Photon to Charge Carrier Efficiency (IPCE). C'est une donnée complémentaire aux paramètres photovoltaïques qui représente la réponse spectrale d'un dispositif. L'IPCE est le rapport entre le flux d'électrons générés dans le circuit extérieur et le flux de photons incidents :

$$IPCE(\lambda) = \frac{N_e(\lambda)}{N_{ph}(\lambda)} = \frac{hc}{\lambda e} \frac{SR(\lambda)}{J_{SC}^{Si}(\lambda)} J_{SC}(\lambda)$$
(II.12)

où N<sub>e</sub>( $\lambda$ ) est le flux d'électrons générés, N<sub>ph</sub>( $\lambda$ ) le flux de photons incidents.  $\lambda$  est la longueur d'onde incidente,  $J_{SC}^{Si}(\lambda)$  et SR( $\lambda$ ) correspondent au courant mesuré par le diode de calibration sous illumination monochromatique et à la réponse spectrale de celle-ci, et J<sub>SC</sub>( $\lambda$ ) est la densité de courant délivrée dans la cellule à caractériser. De plus, l'intégrale sur le spectre complet du produit entre l'IPCE et l'irradiance solaire standard AM1.5 G (notée b( $\lambda$ )) permet d'estimer le courant de court-circuit que délivrerait la cellule placée sous irradiation solaire :

$$J_{SC} = q \int b(\lambda) \times IPCE(\lambda). d\lambda$$
(II.13)

q est ici la charge élémentaire.

Dans ce travail, les mesures d'IPCE sont effectuées à l'aide d'un dispositif expérimental présenté à la figure II.8.



Figure. II.8 : Schéma du dispositif de mesure d'IPCE

## II.3. Caractérisation des matériaux utilisés pour la réalisation des cellules organiques

# II.3.1.Caractérisation des couches organiques II.3.1.a. Mesure d'absorption de P3HT en fonction de l'épaisseur

La solution de P3HT préparée dans la boîte à gants avec 50 mg de P3HT dans un 1 ml de chlorobenzène est déposée par le spin-coater à différentes vitesses pour avoir différentes épaisseurs. Lorsque la vitesse augmente l'épaisseur des couches diminue et l'absorption de la couche organique diminue. En général P3HT présente une grande absorption pour les longueurs d'onde entre 400 et 650 nm. La figure II.9.b représente le coefficient d'absorption de P3HT calculé pour différentes épaisseurs en utilisant l'équation II.6. La figure II.9.c montre le gap optique de P3HT calculé à partir de l'équation de Tauc donnée par l'équation. II.16.



*Figure. II.9* : (a) Absorption de P3HT en fonction de l'épaisseur, (b) Coefficient d'absorption de P3HT.



*Figure. II.9.c.* calcul du gap de P3HT à partir de la caractéristique ( $\alpha hv$ ) <sup>2</sup>=f (hv).

#### II.3.1.b. Absorption de P3HT:PCBM

#### a- Influence de la durée du recuit sur l'absorption

La figure II.10 présente l'absorbance de P3HT : PCBM en fonction de la durée du recuit thermique. Les échantillons ont subi un recuit thermique dans la boite à gants à 110°C pour différente durées. Le recuit améliore l'absorbance des couches organiques. On considère qu'au-delà de 30 min l'amélioration n'est plus significative.



*Figure. II.10.* Absorbance de P3HT: PCBM en fonction de la longueur d'onde pour différentes durée de recuit.

## b- Influence de la température de recuit

La température de recuit du semiconducteur affecte leurs propriétés optiques. La figure II.11 montre que lorsque la température de recuit augmente, l'absorption des couches s'améliore. On se limite à la température de 120°C pour deux raisons : premièrement l'absorption change peu à partir de 110°C et deuxièmement, il est envisagé de fabriquer des cellules sur des substrats souples comme le PET. Ces substrats ne supportent pas des températures de recuit supérieures à 120°C contrairement au mélange P3HT : PCBM.



*Figure. II.11.* Absorption des couches de P3HT: PCBM en fonction de la température du recuit.

## c. Absorption en fonction de la concentration du mélange P3HT: PCBM

Lorsque la concentration du mélange P3HT:PCBM dans le chlorobenzène augmente l'absorption augmente comme il est montré sur la figure II.12. Cependant l'expérience montre que le gain en absorption ne permet pas d'augmenter le rendement de conversion, bien au contraire. Une proportion 1 pour 1 en masse a été optimisée pour la suite.



Figure. II.12. Absorption de P3HT: PCBM en fonction de la concentration du mélange

# II.3.1.c. Caractérisation des oxydes transparents (TCO)

L'ITO est un semiconducteur transparent et conducteur (TCO) utilisé comme cathode dans le cas des cellules à structure inversée. La résistance carrée de l'ITO utilisé est de (7 ohms/ $\Box$ ) sur verre ou (15 ohms/ $\Box$ ) sur PET. La figure II.13 montre la transmittance d'un échantillon d'ITO mesuré par le dispositif *SAFAS 200DES*. La transmittance de l'ITO est de l'ordre de 90% dans le domaine de longueur d'onde du rayonnement visible.



Figure. II.13. Transmission de l'ITO utilisés en fonction de la longueur d'onde.

# II.3.1.e. Etude des propriétés optiques et électriques du PEDOT:PSS

Le poly (3,4-éthylènedioxythiophène) dopé au poly(styrene-sulfonate) ou PEDOT:PSS est un polymère conducteur dont la structure chimique est représentée sur la figure II.14. L'insertion d'une couche de PEDOT entre la couche active et l'anode joue un rôle de couche tampon. Elle favorise une meilleure collecte de charges (trous). De plus cette couche diminue la diffusion des impuretés dans les couches actives qui peuvent agir comme des pièges ou des centres de recombinaison pour des excitons photogénérés. Le PEDOT a un Ph de 2, il est très acide et à tendance à dissoudre l'indium qui va diffuser dans la couche active. Par ailleurs le solvant du PEDOT est constitué d'eau qui n'est pas bon pour la couche active, l'oxygène est la cause de photo oxydation et perturbe les processus de transport (piège à électrons). Le PEDOT est un très bon transporteur de trous, pour plus de stabilité il vaut mieux utiliser le WO3, le MoO3, l'oxyde de graphène. Le pedot existe sous plusieurs formes : PH500, PH1000 et le F010 ; ce dernier est utilisé dans les cellules inversées.



Figure II.14. Formule chimique du PEDOT F010

Le PEDOT:PSS est déposé par spin-coating, la figure II.15 montre la transmittance du PEDOT en fonction de son épaisseur. La transmittance des échantillons varie entre 80 et 90%. La couche d'épaisseur 110 nm présente une meilleure transmittance.



Figure. II.15. Transmittance du PEDOT en fonction de son épaisseur

# a- Propriétés électriques de PEDOT: PSS

La figure II.16 représente les paramètres électriques (résistance carré, conductivité) et la transmission maximale en fonction de l'épaisseur de l'échantillon. Après le dépôt du PEDOT F010 avec différentes vitesses pour avoir différentes épaisseurs (accélération=6000 rpm/s), la vitesse varie de 5000 rpm jusqu'à 8500 rpm avec un pas de 500 rpm pendant 60s, les échantillons ont subi un recuit thermique à 130°C pendant 30 min. Lorsque l'épaisseur des couches augmente, la conductivité diminue. La transmittance des couches de PEDOT reste de l'ordre de 90 %.



Figure. II.16. Propriétés électriques (conductivité et résistance carrée) et transmittance maximale du PEDOT en fonction de l'épaisseur.

#### II.3.1.f. Etude des paramètres optiques des nanoparticules de ZnO

La transmission optique des différentes couches étudiées a été déterminée entre 300 nm et 800 nm, à l'aide d'un *spectrophotomètre UV-visible-proche IR (SAFAS 200 DES)* à double faisceau, avec un pas de 2 nm. Les couches de ZnO (np) déposées à l'aide de la tournette ont subi un recuit thermique à 130°C pendant 15 min. La figure II.17 représente la transmittance des couches de ZnO (NP) d'épaisseur 30 nm en fonction de la longueur d'onde. La transmittance est de l'ordre de 90 % pour toutes les longueurs d'onde du visible.



Figure. II.17. Transmittance des nanoparticules de ZnO d'épaisseur 30 nm.

#### **II.4. Elaboration des cellules**

#### II.4.1. Réalisation des cellules à structure inversée

Une cellule inversée est composée d'une cathode transparente de verre ITO (oxyde d'indium dopé à l'étain). Cette cathode est recouverte d'une couche de transport d'électrons à base de nanoparticules de zinc (ZnO (NP)), puis de la couche active constituée d'un mélange entre un polymère conjugué, le P3HT, et un fullerène soluble, le PCBM. Pour améliorer le transport de trous on dépose une couche de PEDOT(F010) sur la couche active et enfin on dépose l'électrode en argent qui sert d'anode. Dans les cellules photovoltaïques inversées les électrons sont collectés par l'électrode transparente, et les trous par l'électrode supérieure métallique. La structure des cellules réalisées est représentée sur la figure II.18.a. La figure

II.18.b présente une photo des structures des cellules réalisées. Une coupe de la structure inversée et la structure de bande d'énergie d'une cellule de type ITO/ZnO(np)/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag est représentée sur les figure II.19.a et figure II.19.b respectivement.



*Figure II.18 :(a). Structure des cellules inversées réalisées, (b) Photo d'une structure réalisée* 



*Figure II.19.a.* Structure de la cellule photovoltaïque organique inversée, (b) diagramme de bande d'énergie dans le cas de P3HT:PCBM

# II.4.2. Etapes de réalisation

# 1. Préparation des substrats verre/ITO

## a. Gravure des substrats verre/ITO

La géométrie de la cellule est définie par les électrodes (anode et cathode). Un substrat entièrement recouvert d'ITO est gravé par voie chimique selon une géométrie bien définie. A l'aide du scotch on recouvre les zones d'ITO que l'on veut enlever puis on met du vernis sur la surface de l'ITO que l'on veut conserver (figure II.20. a). La gravure de l'électrode ITO garantie le fonctionnement de la cellule en évitant le phénomène de court-circuit lors du dépôt de l'électrode d'argent. La géométrie des électrodes d'ITO d'un substrat à deux pixels est représentée sur la figure II.20.c. La gravure chimique des substrats s'effectue de la façon suivante :

- Immersion des substrats pendant 3 minutes dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl) chauffée à 90° C.
- rinçage à l'eau distillée
- contrôle avec l'ohmmètre de l'absence de l'ITO sur les zones attaquées par l'acide.

# b. Nettoyage des substrats

La procédure de nettoyage passe par plusieurs étapes :

- Bain d'acétone sous ultra-sons pendant 10 min.
- Bain d'éthanol sous ultra-sons pendant 10 min.
- Bain d'isopropanol sous ultra-sons pendant 10 min.

Enfin les échantillons sont soumis aux traitements UV-Ozone pendant 5 min.



*Figure. II.20. Substrat ITO : (a) avant la gravure, (b) après gravure et (c) géométrie des électrodes en ITO utilisées pour la réalisation des cellules (substrat à deux pixels))* 

# 2. Dépôt des nanoparticules de ZnO à la tournette

L'oxyde de zinc est utilisé comme couche de transport d'électrons. Le dépôt de couches de ZnO à la tournette nous permet de réaliser des films minces par voie « humide ». Les couches de nanoparticules de ZnO obtenues sont soumises immédiatement après le dépôt à un recuit thermique à 130°C pendant 10 min pour éliminer les traces de solvant.

## 3. Dépôt de la couche active P3HT : PCBM à la tournette

La solution de P3HT : PCBM est préparée dans la boîte à gants elle est constituée de 60 mg de P3HT dans 1ml de chlorobenzene, 48 mg de PCBM dans 1ml de chlorobenzene ratio 1 :0.8; les deux solutions sont laissées sous agitation dans la boite à gants à 70°C pendant 1 heure, puis on les mélange. Le mélange obtenu est conservé sous agitation magnétique au moins 24h toujours en boite à gants à 50°C avant d'être utilisé. Le mélange est déposé à la tournette sur les substrats verre/ITO/ZnO. L'épaisseur des couches obtenues

dépend des paramètres du spin coater : la vitesse, l'accélération et aussi de la concentration de la solution.

# 4. Dépôt du PEDOT (F010) à la tournette

Le PEDOT (F010), est un polymère dopé conducteur qui permet le transport des trous. Le dépôt du PEDOT s'effectue également à la tournette. Et on fait un nettoyage des zones de contact au scalpel pour éviter les courts-circuits.

# 5. Dépôt de l'anode en argent

Le dépôt de l'anode en argent s'effectue par évaporation sous vide ( $\approx 10^{-6}$  mbar) à travers un masque qui détermine la géométrie des deux surfaces actives présentées sur un même substrat. Dans ce travail la surface des électrodes d'argent en regard de l'électrode d'ITO est toujours de 0.18 cm<sup>2</sup>. La figure II.21 représente le masque de dépôt des électrodes métalliques : argent, aluminium, or,...sur ce masque on peut déposer 5 substrats à deux pixels.



Figure II.21 : masque de dépôt des électrodes métalliques de XLIM

## 6. Recuit thermique des cellules

Après le dépôt de la cathode, les cellules sont finalement recuites sur une plaque chauffante dans la boîte à gants. Ce recuit permet d'optimiser à la fois la morphologie du mélange à l'échelle nanométrique, et la cristallinité des nanophases des matériaux donneurs et accepteurs. Le recuit thermique permet ainsi d'améliorer les performances des cellules photovoltaïques organiques.

# II.5. Cellules réalisées et résultats obtenus :

Des cellules de type verre/ITO/PEDOT(FO10)/P3HT:PCBM/ZnO(np)/Ag ont été élaborées. Nous avons étudié ce type de cellules en fonction de la concentration du mélange donneur:accepteur, en fonction de l'épaisseur de la couche active et en fonction du recuit thermique. L'effet d'une couche photoluminescente sur les performances de ce type de cellules a été exposé.

# a. Effet de la concentration du mélange P3HT:PCBM sur les performances électriques des cellules inversées

Les résultats présentés sur la figure II.22.a des caractéristiques J(V) sont ceux des cellules avec le meilleur rendement pour chaque concentration. Le tableau II.1 représente les paramètres électriques des cellules pour les différentes concentrations. Nous constatons que les cellules avec rapport massique (1:0.8) donnent le meilleur rendement par rapport aux cellules avec rapport massique (1:0.6). L'efficacité quantique ou l'IPCE en fonction de la concentration du mélange est représenté sur la figure II.22.b ; notons que l'épaisseur da la couche de P3HT:PCBM est de 190 nm. *Les meilleurs résultats sont obtenus pour des* 

*rapports de concentration de 1 :1 et de 1 :0.8.* Ceci s'explique par le fait que pour des concentrations en P3HT plus importantes l'absorption optique du mélange augmente mais le drainage des électrons n'est plus assuré par l'accepteur trop minoritaire.



*Figure. II.22.* Effet de la concentration du mélange P3HT: PCBM sur les performances des cellules: (a) caractéristique J(V), (b) IPCE du mélange.

Tableau II.1.Performances des cellules en fonction de la concentration du mélange

	ratio (1:1)	ratio (1:0,8)	ratio (1:0,6)	ratio (1:0,4)	ratio (1:0)
Vco (V)	0.56	0.58	0.58	0.58	0.56
Jcc (mA.cm-2)	13.27	12.85	11.18	8.44	0.56
FF	0.48	0.53	0.54	0.49	0.45
η(%)	3.56	3.98	3.53	2.39	0.14
Pmax (mW.cm-2)	3.56	3.98	3.53	2.39	0.14
Rserie (Ohms)	54.34	48.52	47.87	56.01	1473.57
Rshunt (Ohms)	1098.86	1656.27	1590.24	1263.19	15764.81

# b. Etude en fonction de l'épaisseur de P3HT:PCBM

Nous avons changé la vitesse de la tournette, les autres paramètres étant fixés: accélération de 1000 rpm/min/s, t=50 s. L'épaisseur change en fonction de la vitesse du spincoater. La figure II.23.a présente les caractéristiques J(V) en fonction de l'épaisseur de la couche active, P3HT:PCBM. *Le meilleur rendement est obtenu pour 200 nm*. L'IPCE en fonction de l'épaisseur de P3HT:PCBM est présenté sur la figure II.23.b. Les performances des cellules en fonction de l'épaisseur sont représentées sur le tableau II.2



*Figure II.23.* (a) *Effet de l'épaisseur de la couche active (P3HT:PCBM) sur les performances des cellules inversées, (b) IPCE des cellules en fonction de l'épaisseur de P3HT:PCBM.* 

	1000 rpm (230 nm)	1100 rpm (200 nm)	1200 rpm (190 nm)
Vco (V)	0.60	0.60	0.5
$J_{cc}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	11.76	10.95	12.85
FF	0.59	0.66	0.53
η (%)	4.21	4.36	3.98
Pmax (mW.cm <sup>-2</sup> )	4.21	4.36	3.98
Rserie (Ohms)	34.88	31.32	48.52
Rshunt (Ohms)	1990.85	4981.73	1656.27

Tableau II.2. Performances des cellules en fonction de l'épaisseur de la couche active

# c. Influence du recuit sur les performances des cellules à structure inversées

La concentration du mélange P3HT:PCBM est de ratio 1:0.8. L'anode en argent est déposée par évaporation thermique sous vide à  $10^{-6}$  mbar. Les épaisseurs des couches sont : ZnO(np) (30 nm), P3HT:PCBM (200 nm), PEDOT (40 nm), et Ag (120 nm).

Après la réalisation des cellules nous les avons caractérisées à l'extérieur de la boite à gants sans subir de traitement thermique.

Ensuite nous avons appliqué un recuit thermique aux mêmes cellules dans la boite à gants sur une plaque chauffante à 110°C pendant 30 min. Ce recuit permet d'optimiser à la fois la morphologie du mélange à l'échelle nanométrique et la cristallinité des nanophases des matériaux donneurs et accepteurs. Les structures cristallines d'un film de P3HT:PCBM obtenues par AFM sans recuit et après recuit à 130°C pendant 30 min sont représentées sur la figure II.24.a et la figure II.24.b respectivement. Après le recuit la structure cristalline de la couche active est bien ordonnée.

A la fin du recuit, nous avons caractérisé les cellules à l'extérieur de la boite à gants et nous avons présenté les caractéristiques J(V) sous illumination de la cellule sans recuit sur la figure II.24 et sur la figure II.25 les caractéristiques J(V) de la même cellule avec recuit.

Les résultats de caractérisation montrent que le recuit thermique améliore les performances électriques des cellules organiques. Ceci est dû à l'augmentation de la tension  $V_{CO}$  et du FF et à la diminution de la valeur de la résistance série comme le montre le tableau. II.3.

cellules	V <sub>CO</sub> (V)	Jcc (mA.cm <sup>2</sup> )	FF (%)	η(%)	P <sub>max</sub> (mW.cm-2)	$R_{serie}\left(\Omega ight)$	$R_{shunt}\left(\Omega ight)$
Sans recuit	0.55	13.14	43	3.13	3.13	73.58	1131.53
Recuit à130°C	0.57	11.66	55	3.69	3.69	47.74	1995.68

Tableau II.3. Paramètres électriques des cellules sans recuit et avec recuit thermique



Figure II.24. Topographie d'un échantillon de P3HT: PCBM obtenue par AFM: (a) sans recuit et (b) après recuit à 130°C pendant 30 min



*Figure. II.25.J*(V) sous illumination AM1.5G (100mW/cm<sup>2</sup>) des cellules en fonction du recuit thermique.

## e. Influence de l'intensité lumineuse sur les performances des cellules

épaisseurs des couches de cellule Les la inversée de type verre/ITO/ZnO(np)/P3HT:PCBM/PEDOT(F010) sont : ZnO (np) (30 nm), P3HT :PCBM (200 nm) et PEDOT F010 (40 nm). Après de dépôt de l'anode en Ag, les cellules ont subi un recuit dans la boite à gants à 110°C pendant 30 min. Les caractéristiques courant- tension de la figure II.26.a ont été faites pour différentes valeurs d'intensité lumineuse dans la boîte à gants. La tension V<sub>CO</sub> en fonction de l'intensité lumineuse est donnée sur la figure II.26.b; V<sub>CO</sub> varie linéairement avec l'intensité lumineuse.



*Figure. II.26.* (a) Caractéristique J(V) d'une cellule organique (P3HT:PCBM) en fonction de l'intensité lumineuse, (b) V<sub>CO</sub> de la cellule en fonction l'intensité lumineuse.

Le tableau II.6.présente les paramètres électriques de la cellule de type verre/ITO /ZnO(np)/P3HT :PCBM/PEDOT :PSS/Ag. Les cellules réalisées ont une surface de 0.18 cm<sup>2</sup>, la caractérisation est mesurée sous différentes intensités lumineuses avec 1 sun =  $100 \text{ mW.cm}^{-2}$ .

	1 Sun	0.8 sun	0.7 sun	0.6 sun	0.5 sun
V <sub>CO</sub> (V)	0.57	0.55	0.54	0.53	0.52
$J_{CC}$ (mA,cm <sup>-2</sup> )	11.73	8.97	7.25	6.70	5.52
FF	0.54	0.54	0.54	0.53	0.53
η (%)	3.65	3.31	2.98	3.16	3.04
$P_{max}$ (mW.cm <sup>-2</sup> )	3.65	2.65	2.09	1.90	1.52
R <sub>serie</sub> (Ohms)	52.75	64.19	67.55	66.28	93.19
R <sub>shunt</sub> (Ohms)	1421.99	1723.80	1978.41	2052.58	2246.44

Tableau. II.6. Performances des cellules en fonction de l'intensité lumineuse

Le tableau montre que le rendement d'une cellule photovoltaïque organique est fortement affecté par l'intensité de l'éclairement énergétique.

Les performances des cellules photovoltaïques organiques pour les différents types de couches actives dépendent fortement de l'épaisseur, de la concentration de la couche active, du recuit thermique et de l'intensité lumineuse. Le rendement  $\eta$  et la densité de courant de

court-circuit  $J_{CC}$  augmentent, la résistance série et la résistance shunt diminuent lorsque l'intensité lumineuse augmente. Cependant, plus la luminosité est forte, plus une cellule convertit l'énergie solaire en électricité.

## II.6. Etude expérimentale de la dégradation des cellules inversées

Les performances des cellules photovoltaïques organiques diminuent au cours du temps. Notre étude montre qu'une des causes de dégradation est due à la dégradation des propriétés optiques des matériaux utilisés dans son élaboration. Nous montrons par des mesures que l'absorption des matériaux utilisés pour la couche active change selon la durée de stockage. Ceci est dû au vieillissement des matériaux organiques.

# a. Etude de la dégradation par mesure de l'absorption et les caractéristiques I (V) des cellules en fonction de l'âge de la cellule

La figure II.27 montre les caractéristiques J(V) d'une cellule organique prise le jour de sa réalisation et des caractéristiques prises après quelques jours. Ces caractéristiques montrent que les performances des cellules diminuent au cours du temps. Le tableau II.7 présente les paramètres d'une cellule inversée extraits juste après la réalisation et les paramètres de la même cellule rangée dans la boite à gants après 4 jours de sa réalisation. Le tableau II.7 montre que le rendement diminue, le facteur de remplissage (FF) diminue, les résistances série et parallèle augmentent ce qui contribue à la dégradation des performances.

	jour de réalisation	après 4 jours	après 15 jours
$V_{CO}(V)$	0.51	0.52	0.52
$J_{CC}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	11.66	10.30	11.59
FF	0.51	0.51	0.43
η (%)	3.03	2.73	2.60
Pmax (mW.cm <sup>-2</sup> )	3.03	2.73	2.60
Rserie (Ohms)	49.45	61.56	62.21
Rshunt (Ohms)	1316.56	1452.25	574.26

**Tableau. II.7.** Comparaison des paramètres des cellules caractérisées jour de réalisation et caractérisées après 15 jours de la réalisation



*Figure. II.27.* Caractérisation des cellules le jour de réalisation puis quelques jours après la réalisation pour étudier la dégradation.

#### b. mesure d'IPCE 5 jours après la réalisation

Après la réalisation nous avons caractérisé les cellules. Ces dernières sont stockées dans la boite à gants pour refaire la deuxième mesure. Nous remarquons que les cellules fonctionnent 5 jours après leur réalisation. Les propriétés optiques des cellules dont la couche active est le P3HT:PCBM montre une dégradation au cours du temps comme il est montré sur la figure II.28. L'IPCE a diminué de 10 %, il passe de 56 % (jours de réalisation) à 45 % (après 5 jours) dans l'intervalle du visible.



*Figure. II.28. Mesure d'IPCE en fonction de la longueur d'onde : jour de réalisation (courbe rouge) et 5 jours après la réalisation (courbe bleu)* 

## II.7. Cellules solaires avec revêtement photoluminescent (down conversion)

Dans le présent travail, nous avons élaboré un système d'encapsulation permettant l'absorption et la conversion du rayonnement UV solaire en lumière visible. Dans le cadre de ce travail, nous nous intéressons à la multifonctionnalité de l'encapsulation, visant les propriétés barrière d'une part et l'amélioration du rendement par utilisation d'une couche de conversion de lumière d'autre part.

L'objectif visé est double : augmenter la durée de vie des cellules, en évitant que celles-ci soient en interaction directe avec les UV solaires, et améliorer leur efficacité de conversion photovoltaïque en transformant ces UV solaires en lumière visible. Les propriétés de tels systèmes multifonctionnels sont par nature étroitement liées aux caractéristiques de la couche active considérée. Notre choix s'est porté ici sur la couche active P3HT:PC<sub>60</sub>BM dont le comportement photochimique en présence d'oxygène est aujourd'hui bien connu.

Le choix de la S-tetrazine (NITZ) comme matériau photoluminescent est justifié par le fait qu'il absorbe fortement les UV solaires et qu'il présente un spectre d'émission de fluorescence qui recouvre très largement le spectre d'absorption du capteur P3HT:PCBM.

## II.7.1. Synthèse du revêtement photoluminescent

Les molécules fonctionnelles (fluorescentes) utilisées dans cette étude sont la tétrazine naphtalimide (NITZ)[4]. Dont la structure chimique est représentée sur la figure II.29.c. La masse molaire de la tétrazine utilisée est égale à 355,7352 g/mol. La tétrazine est utilisée dans une matrice polymère telle que le PMMA ou le polystyrène. Pour voir la fluorescence de la s-tétrazine, nous avons mélangé la tétrazine avec une solution de polystyrène de concentration

150 mg de polystyrène dans 1 ml de chlorobenzène à différentes concentrations de NITZ. L'état de la tétrazine dans le visible et sous rayonnement ultraviolet est présenté sur la figure II.29.a et la figure II.29.b respectivement.



Figure. II.29. Tétrazine: (a) dans le visible (couleur rose), (b) sous les UV (couleur jaune), (c) structure chimique de la S-tétrazine.

# II.7.2. Etude des spectres d'émission et d'excitation des revêtements PMMA:NITZ en fonction de la concentration de NITZ dans le polymère a- Mesure de photoluminescence de S-tétrazine

La figure II.30 (a) et (b) montre les spectres d'émission et d'excitation respectivement de la tétrazine pour différentes concentrations. La fluorescence est mesurée par le fluorimètre FLS 980. Le domaine d'émission de la NITZ correspond au domaine d'absorption de P3HT:PCBM (figure. II.30.c).

L'épaisseur des couches de NITZ est de l'ordre de 3  $\mu$ m, les paramètres de dépôt à la tournette sont V=2000 rpm, t=60 s, a=1000 rpm/s. L'excitation maximale (absorption de PMMA:NITZ) est donnée pour la longueur d'onde de 334 nm .Cette valeur de l'excitation est utilisée pour avoir une émission à 550 nm.



**Figure. II.30.** Spectre de fluorescence de S-tétrazine en fonction de la longueur d'onde pour différentes concentration de la NITZ dans le PMMA: (a) spectres d'émission ( $\lambda_{ext}=334$ ), (b) spectre d'excitation, (c) spectre d'absorption de P3HT:PCBM.

# b- Photoluminescence d'une couche de NITZ:PS de concentration 2% en fonction de la longueur d'excitation:

Nous avons fixé la longueur d'émission à (570 nm) et nous avons appliqué une excitation variable de 300 nm à 450 nm qui est le domaine d'absorption de NITZ. La figure II.31 montre que l'amplitude d'émission est maximum pour une longueur d'excitation de 340 nm. La longueur d'onde maximum d'émission de la NITZ est 570 nm.



*Figure II.31.* Spectre d'émission de la NITZ en fonction de la longueur d'onde d'excitation  $(\lambda_{exc}=[300:450] \text{ nm avec pas de 10 nm})[13].$ 

# II.7.3. Application du revêtement photoluminescent (Ps :NITZ) aux cellules inversées de type verre/ITO/ZnO (np)/P3HT :PCBM/PEDOT(F010)/Ag

# Etude des cellules en fonction de la concentration de NITZ

Les cellules réalisées sont de type verre/ITO/ZnO(np)/P3HT:PCBM/PEDOT(F010)/Ag (Figure II.32.a), la concentration du mélange P3HT:PCBM est (1:0.8) [ratio massique].

La structure de la cellule avec la couche luminescente PS:NITZ est donnée sur la figure II.31.b. Les caractéristiques densités de courant-tension en fonction de la concentration de NITZ sont données par la superposition d'une couche Verre/NITZ de concentration 0%, 1%, 2%, 3%, 4% et 5%.



*Figure. II.32.* (a). Structure de la cellule photovoltaïque organique inversée, (b) structure de la cellule avec le revêtement photoluminescent

## a. Caractéristiques densité de courant-tension

Le tableau II.11 regroupe les paramètres électriques ( $J_{CC}$ ,  $V_{CO}$ ,  $R_{serie}$ ,  $R_{shunt}$  et le rendement de conversion  $\eta$ ) tirés des caractéristiques J(V) sous illumination AM 1.5 d'une cellule organique de type verre/ITO/ZnO(np) /P3HT:PCBM/ PEDOT(F010)/ Ag en fonction de la concentration de la NITZ dans le polystyrène .

Le meilleur rendement est donné pour une concentration de 2%[13]. Pour la cellule sans NITZ (0%)  $\eta = 3.08\%$ , pour la cellule avec une couche de NITZ (2%) le rendement est amélioré à 3.28 %. *Ce résultat représente une amélioration de 6.8 % du rendement de conversion*. Pour une concentration différente de 2% le rendement  $\eta$  diminue.

Dans notre étude l'augmentation de  $\eta$  est due principalement à l'augmentation de J<sub>CC</sub> (de 10.59 mA/cm<sup>2</sup> à 11.27 mA/cm<sup>2</sup>) pour la cellule sans NITZ et pour la cellule avec NITZ (2%) respectivement, puisque la tension de circuit ouvert (V<sub>CO</sub>) et le facteur de forme (FF) restent presque constants, de même les résistances séries et les résistantes shunts restent aussi constantes.

La différence de rendement entre la cellule avec NITZ pour une certaine concentration avec la cellule sans NITZ est donnée par:

 $\Delta \eta / \eta = [\eta_{(avec \ NITZ)} - \eta_{(sans \ NITZ)}] / \eta_{(sans \ NITZ)}$ 

concentration de NITZ	Vco (V)	Jcc (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	η (%)	R <sub>serie</sub> (Ω)	R <sub>shunt</sub> (Ω)	Δη/η (%)
0%	0.56	10.59	0.50	3.08	58.65	1331.22	/
0.5%	0.56	11.02	0.50	3.20	60.81	1236.37	4.7
1%	0.57	11.18	0.51	3.24	63.17	1365.64	5.2
2%	0.57	11.27	0.51	3.28	52.01	1412.94	6.8
3%	0.57	11.06	0.51	3.21	64.18	1467.08	4.8
4%	0.57	10.82	0.51	3.14	64.83	1409.78	2.5
5%	0.56	10.68	0.50	3.10	65.89	1235.89	1.2

Tableau.II.8. Performances électriques des cellules en fonction de la concentration de NITZ

#### b. Mesure d'IPCE en fonction de la concentration de NITZ

Pour expliquer la raison de l'augmentation de  $J_{CC}$  et de  $\eta$ , des mesures d'IPCE ont été présentées sur la figure II.33 et la différence entre l'IPCE à une concentration donnée et à une concentration de 0% (sans NITZ) de NITZ est présentée sur la figure II.33. L'IPCE de la cellule avec couche de NITZ est intensifié dans la gamme de longueur d'onde entre 330 et 400 nm pour les cellules avec NITZ et cette fonctionnalité correspond très bien à la conversion des photons UV absorbés par la partie imide de NITZ et réémis dans le visible par sa partie tétrazine, où l'IPCE de P3HT:PCBM est plus efficace. Le domaine où l'IPCE est diminué correspond à la faible absorption de la molécule de NITZ dans la gamme de longueur d'onde de 500 nm.



*Figure. II.33.* IPCE en fonction de la concentration de NITZ comparé à une cellule sans NITZ[13]

# c. Calcul de la différence d'IPCE entre la concentration 0% et les autres concentrations

La figure II.34 représente le taux d'amélioration de l'IPCE en fonction de la concentration de NITZ. Ce taux est donné par:

 $\Delta_{IPCE} = IPCE$  (concentration donnée)-IPCE NITZ(0%)

Pour les concentrations 1% et 2% il ya un  $\Delta_{IPCE}$  important dans les UVs (longueurs d'onde entre 350 et 400 nm).



*Figure .II.34.Taux de variation d'IPCE pour chaque concentration par rapport à une cellule sans tétrazine (nitz 0%)* 

 $\Delta_{IPCE}$  pour 2% est supérieure à IPCE des autres concentrations donc la S-tétrazine qui peut être utilisée dans la réalisation des cellules organiques est de 2%. Ceci correspond à 2%, taux qui donne le meilleur rendement par caractérisation J(V)[13].

# d. Comparaison des résultats obtenus dans cette étude avec d'autres résultats publiés sur les cellules avec LDS (luminescent down shifting) :

Le tableau. II.9 présente les performances de quelques cellules organiques avec revêtements luminescents.

Tableau. II.9. Cellules organiques avec des revêtements photoluminescents

Couche luminescence LDS	Rendement sans LDS (%)	Rendement avec LDS (%)	Couche active	$\frac{\Delta\eta}{n}$	Réf
TPD	1.57	1.79	P3HT :PCBM	14.0	[1]
Carbon dots (CDs)	2.84	3.18	P3HT :PCBM	11.9	[10]
PMMA:Eu (2%)	2.79	3.04	P3HT :PCBM	8.9	[3]
Ps:NITZ (2%)	3.08	3.28	P3HT :PCBM	6.89	[13]
## **Conclusion du chapitre II**

Les cellules photovoltaïques organiques à structures inversées sont aujourd'hui les structures les plus prometteuses du domaine des cellules photovoltaïques organiques. En comparaison avec les structures conventionnelles, ces dispositifs sont souvent plus stables et présentent un meilleur rendement.

Plusieurs paramètres influent sur les performances de ces cellules tels que le mélange des matériaux donneur et accepteurs constituant la couche active, les couches interfaciales permettant le transport de trous et d'électrons entre la couche active et les électrodes ainsi que les paramètres de dépôt.

L'ajout d'une couche fluorescente sur la face avant de la cellule doit permettre d'améliorer les performances en convertissant une partie du spectre lumineux en énergie absorbée par la couche active.

Le rendement des cellules solaires organiques inversées est amélioré en employant des couches photoluminescentes de down conversion à base de NITZ. Ceci est vérifié par mesure d'IPCE montrant des performances améliorées dans le domaine des UV. La molécule de NITZ remplit les conditions pour être utilisée comme couche de down shifting. De plus la couche de NITZ peut éventuellement réduire l'effet de la dégradation qui provient de l'exposition aux rayonnements UV, ce qui améliore la durée de vie des cellules solaires organiques. Une telle couche photoluminescente peut être introduite sur le dessus d'un matériau d'encapsulation comme une couche de blocage UV pour améliorer les performances et éviter la dégradation de la cellule. Ce résultat permet d'utiliser les revêtements photoluminescents comme encapsulation pour les cellules organiques au lieu d'utiliser les encapsulations classiques car cela permet d'améliorer le rendement et de protéger les cellules contre la dégradation afin de prolonger la durée de vie.

## Bibliographie du chapitre II

- [1].S. ENGMANN et M. MACHALETT, V. TURKOVIC, R. RÖSCH, E. RÄDLEIN, G. GOBSCH et H. HOPPE. "Photon recycling across a ultraviolet-blocking layer by luminescence in polymer solar cells". Journal of Applied Physics, vol. 112, n° 3, 034517, 2012.
- [2].M. MARTINEZ, C. GUILLEN, M.T. GUTIERREZ, et J. HERRERO. . "Optimisation of CdS TCO bilayers for their application as windows in photovoltaic solar cells". Solar energy materials and solar cells, vol. 43, n° 3, 297-310, 1996.
- [3].J. KETTLE, N. BRISTON, D.T. GETHIN, Z. TEHRANI, O. MOUDAM, B. LI, et F.C. KREBS. "Printable luminescent down shifter for enhancing efficiency and stability of organic photovoltaics". Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 144, 481-487, 2016.
- [4].Z. QING, P. AUDEBERT, G. CLAVIER, R. MEALLET-RENAULT, F. MIOMANDRE, et J. TANG. "Bright fluorescence through activation of a low absorption fluorophore: the case of a unique naphthalimide-tetrazine dyad". New Journal of Chemistry, vol. 35, n° 8, 1678-1682, 2011.
- [5].P. G. KARAGIANNIDIS, D. GEORGIOU, C. PITSALIDIS, A. LASKARAKIS et S. LOGOTHETIDIS, S. "Evolution of vertical phase separation in P3HT: PCBM thin films induced by thermal annealing". Materials Chemistry and Physics, vol. 129, n° 3, 1207-1213, 2011.
- [6].Y.C. HUANG, Y.C. LIAO, S.S. LI, M.C. WU, C. W. CHEN, et F.W. SU. "Study of the effect of annealing process on the performance of P3HT/PCBM photovoltaic devices using scanning-probe microscopy". Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 93, 888-892, 2009.
- [7].J. SCHAFFERHANS, A. BAUMANN, A. WAGENPFAHL, C. DEIBEL, et V. DYAKONOV. "Oxygen doping of P3HT: PCBM blends: Influence on trap states, charge carrier mobility and solar cell performance". Organic Electronics, vol. 11, n° 10, 1693-1700, 2010.
- [8].S.H. JIN B.V.K. NAIDU, H. S. JEON, S. M. PARK, J. S. PARK, S. C. KIM ET Y. S. GAL. "Optimization of process parameters for high-efficiency polymer photovoltaic devices based on P3HT: PCBM system". Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 91, n° 13, 1187-1193, 2007.
- [9].S. CHEN, C.E. SMALL, C. M. AMB, J. SUBBIAH, T. H. LAI, S. W. TSANG, S. W ET F. SO. *"Inverted polymer solar cells with reduced interface recombination"*. Advanced Energy Materials, vol. 2, n° 11, 1333-1337, 2012.
- [10]. J.J. HUANG Z. F. ZHONG, M. Z. RONG, X. ZHOU, X. D. CHEN, et M. Q. ZHANG. "An easy approach of preparing strongly luminescent carbon dots and their polymer based composites for enhancing solar cell efficiency". Carbon, vol. 70, 190-198, 2014.
- [11]. D. CHALAL, R. GARUZ, B. DJAFER, J. BOUCLE, et B. RATIER. "Influence of an electrode self-protective architecture on the stability of inverted polymer solar cells based on P3HT: PCBM with an active area of 2 cm<sup>2</sup>". Synthetic Metals, vol. 212, 161-166, 2016.
- [12]. S. VEDRAINE, A. EL HAJJ, P. TORCHIO et B. LUCAS. "Optimized ITOfree tri-layer electrode for organic solar cells". Organic Electronics, vol. 14, n° 4, 1122-1129, 2013.

[13]. O. OURAHMOUN, T. TRIGAUD, B. RATIER, M.S. BELKAID, L. GALMICHE AND P.AUDEBERT. "An efficient tetrazine photoluminescent layer used for organic solar cells down shifting". Synthetic Metals, vol. 234, 106-110, 2017.

Chapitre III : Modélisation des paramètres électriques d'une cellule solaire organique

Dans ce chapitre sont illustrés en détail la modélisation du comportement de la cellule solaire organique avec plusieurs méthodes et approches. Dans cette étude nous allons présenter deux outils : le circuit équivalent électrique et la modélisation optique par matrice de transfert. La première partie de ce chapitre présente les problématiques liées au comportement non linéaire de ce dispositif avec différentes méthodes de résolution et d'approximation. Nous présentons les différents circuits équivalents d'une cellule photovoltaïque organique ; puis en utilisant le logiciel QUCS nous représentons les performances d'une cellule en fonction des paramètres du modèle choisi. Ensuite nous présentons les phénomènes de conduction dans les cellules organiques, en citant quelques modèles de transport de charge et les paramètres influents sur la conduction. Dans la partie finale nous présenterons la méthode de modélisation par matrice de transfert de la structure électronique étudiée.

#### III.1. Modélisation par circuit équivalent électrique

#### III.1.1. Les solutions de l'équation non linéaire de la diode

Le premier problème rencontré dans la modélisation de la cellule photovoltaïque est son comportement non linéaire. L'hétérojonction dans la cellule solaire, qui est la base de son fonctionnement, donne un comportement bloquant/redressant du dispositif comme dans le cas d'une diode standard. Cette diode qu'on retrouve dans le circuit équivalent électrique de la cellule solaire est à la base de la non-linéarité[1].

#### III.1.2.L'équation de base de la diode

$$I = I_s \left[ \exp\left(\frac{V}{n V_T}\right) - 1 \right]$$
(III.1)

avec

 $I_{S:}$  le courant de saturation inverse, V : le potentiel externe (V), n : facteur d'idéalité de la diode,  $V_T$ : le potentiel thermique ( $V_T = K_B T / q$ ), T : température ( $K^\circ$ ),  $K_B$ : constant de Boltzmann =1,38 x 10<sup>-23</sup> J/K.

#### III.1.3. Effet des résistances série et shunt

$$I = I_s \left[ \exp\left(\frac{V + R_s I}{n V_T}\right) - 1 \right] - \frac{V + R_s I}{R_{sh}}$$
(III.2)

Cette équation est dite équation implicite (le courant total I se trouve à droite et à gauche de l'équation), il est donc nécessaire de linéariser ce problème avec des méthodes d'approximation. Les méthodes les plus souvent utilisées pour résoudre cette équation et de trouver la valeur de la chute de potentiel sur la diode sont les suivantes : méthode graphique, méthode itérative, méthode avec les fonctions de Lambert, et la méthode de Newton Raphson....

#### **III.2.** Les différents schémas équivalents d'une cellule solaire organique

Pour développer un circuit équivalent précis pour une cellule photovoltaïque organique, il est nécessaire de comprendre la configuration physique des éléments de la cellule aussi bien que les caractéristiques électriques de chaque élément. Plusieurs modèles électriques ont été proposés pour représenter la cellule photovoltaïque. Parmi ces modèles on peut citer les suivants :

#### III.2.1. Modèles à plusieurs résistances

D'un point de vue physique, la résistance série  $R_s$  dépend de la conductivité des matériaux[2], et donc de la mobilité des porteurs. Plusieurs paramètres influent sur la mobilité tels que les charges d'espace, les pièges ou d'autres barrières énergétiques. La résistance série varie évidemment selon la distance que doivent parcourir les porteurs ;  $R_s$  augmente lorsque les couches sont plus épaisses. La résistance shunt Rp est le résultat de la recombinaison des porteurs à proximité des sites de dissociation des charges à l'interface D/A ou à l'interface des électrodes.

Donc il est possible de rendre plus complexe un circuit pour simuler les phénomènes physiques plus en détails. Par exemple on peut ajouter une autre résistance en parallèle avec la charge pour modéliser des courts-circuits physiques très localisés, obtenus par la diffusion d'une électrode dans le dispositif. Il est possible aussi de partager la résistance série en deux pour représenter une différence de conductivité entre l'électrode supérieure l'électrode inférieure. Il faut préciser que dans ce dernier cas le simulateur de circuits simplifie automatiquement le modèle et colle les deux résistances séries ensemble. Selon les lois de Kirchhoff, les éléments purement passifs connectés en série peuvent être déplacés le long de leurs branches de circuit.

## III.2.2. Modèle à plusieurs diodes

L'utilisation de plusieurs diodes dans le circuit électrique équivalent d'une cellule solaire est souvent liée à l'introduction des phénomènes de recombinaison. La deuxième diode est ajoutée pour modéliser les courants de recombinaison dans la zone de charge d'espace. Chaque diode interviendra dans deux plages de potentiels électriques différents et aura des paramètres différents (facteur d'idéalité n,  $R_{sh}$  et courant de saturation  $I_S$ , ...). Un cas particulier de réseau multi-diode est le modèle avec des diodes en série qui vise à représenter les problèmes de « S-shape ». Il s'agit d'un phénomène qui se manifeste dans une altération de la dérivée seconde de la courbe I(V) et qui peut avoir plusieurs causes. Ce phénomène de contre-diode est souvent lié à la présence de dipôles aux interfaces qui s'opposent au passage des charges. Ce type de modélisation est souvent associé avec des méthodes de calculs qui exploitent la fonction W de Lambert.

#### III.2.3. Modèle à une seule diode

La figure III.1 représente deux circuits électriques équivalents[3]. Sur la figure III.1.a on ajoute Rsh2 pour insister sur les recombinaisons qui se vérifient près de la résistance de la reprise de contacts de la cellule. Dans la figure III .1.b on sépare la contribution de l'électrode supérieure et de celle inférieure dans la résistance série totale du dispositif.



(a) Figure.III.1. Schéma équivalent à une seule diode : (a) avec 2 R<sub>sh</sub>, (b) avec 2 Rs

## III.2.4.Modèle à deux diodes

La figure III.2.a représente le circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque organique avec diodes en parallèle et la figure III.2.b le circuit équivalent avec une diode en série. Dans le premier cas, elles présentent deux facteurs d'idéalité différents, ce qui fait qu'elles vont intervenir dans deux plages de potentiels électriques différentes. Dans le deuxième cas la diode connectée en série représente l'effet de « S-shape) dans le comportement d'une cellule solaire organique.



Figure.III.2. circuit équivalent à deux diodes d'une cellule organique :

(a) deux diodes en parallèle, (b) diode en série[3].

## III.2.5. Schéma équivalent de Gaur à plusieurs diodes

Gaur[4] a proposé un schéma équivalent à plusieurs diodes pour une cellule photovoltaïque organique de type ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al sous illumination. L'extraction et les recombinaisons de charges se présentent à l'interface de dissociation et dans le volume de la couche active sont présentées par des résistances série et parallèles.

## III.2.6.Schéma équivalent d'une cellule organique ternaire

Une cellule solaire organique ternaire est une cellule dans la couche active est constituée de 3 polymères différents tels que : P3HT:PCBM:PTB7 (deux donneurs et un accepteur). Le schéma équivalent dans ce cas est approximé par deux circuits à diodes en parallèles comme le montre la figure III.3.



*Figure.III.3* : Modèle parallèle dans le cas d'une cellule organique ternaire[5]

## III.4. Modélisation par la technique de spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance est utilisée pour étudier les propriétés de transport dans les cellules photovoltaïques organiques par affectation d'une fréquence à chaque interface entre les couches constituant la structure[6]. G. Garcia-Belmonte a montré que le temps de recombinaison de charges (durée de vie des porteurs) est inversement proportionnel à la densité de charges photogénérées[7].

La durée effective de recombinaison de charges dans une structure directe dans la couche active est P3HT:PCBM est de 0.25 ms et dans une structure inversée est de 0.20 ms. La concentration en accepteurs NA est de 1.6 à 2.4.10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup>. La mobilité des porteurs de charges est calculée par l'expression suivante :  $\mu = \frac{e L^2}{k_B T \tau_d}$ , où e est la charge élémentaire de l'électron, L est l'épaisseur de la couche active, KB constante de Boltzmann, T est la température (dans ce cas 21°C) et  $\tau_d$  est le temps de diffusion des électrons[8].

La largeur de la zone de charge d'espace (ZCE) peut être calculée par[8] :

 $w = \varepsilon_r \varepsilon_0 S/C$ , avec :  $\varepsilon_r$  est la constante diélectrique relative de P3HT:PCBM et  $\varepsilon_0$  est la constante diélectrique du vide et C la capacité de la structure mesurée par impédance spectroscopie. Pour la structure représentée sur la figure III. 4 ; $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r = 3.7$  dans le cas des deux types de structure : directe ou inversée.

En utilisant la technique de spectroscopie d'impédance, un exemple de schéma équivalent d'une structure de type : ITO/PEDOT:PSS/P3HT/Al est représenté sur la figure III.4 (R2, C2) correspond à PEDOT:PSS, (R3, C3) correspond à P3HT, (R1,C1) correspond à l'interface P3HT/Al et  $R_0$  est une résistance série due au contact ITO.



Figure.III.4. Schéma équivalent d'une structure de type ITO/PEDOT:PSS/P3HT/Al [6].

#### III.4.1. Calcul de la constante diélectrique d'un matériau organique

Pour calculer  $\varepsilon_r$  de P3HT, une structure de type ITO/P3HT/Al est réalisée, nous supposons que la structure est un condensateur plat de capacité C donnée par:

$$C = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 S}{d} \tag{III.3}$$

avec :

S: la surface de la structure (m<sup>2</sup>), d: l'épaisseur (m),  $\varepsilon_r$ : constant diélectrique relative,  $\varepsilon_0$ : constante diélectrique du vide.

La permittivité relative $\varepsilon_r$  de P3HT = 3.

Le tableau III.1 représente les valeurs de la capacité C3 en fonction de la surface S et l'épaisseur d,  $\varepsilon$ r est obtenu par calcul, en supposant que la structure est un condensateur plat.

C3 (nF)	0.59	0.63	0.59	1.25	2.69	3.84
S(mm <sup>2</sup> )	8.2	8.6	4.9	6.8	5.9	6.4
d(nm)	360	340	230	150	60	45
Er (calculé)	2.9	2.8	3.1	3.1	3.1	3.0

Tableau III.1: Valeur de  $\varepsilon_r$  de P3HT pour différentes surfaces de la structure [6].

## III.4.2. Calcul d'impédance

L'impédance de la structure représentée sur la figure III.5 est donnée par :

$$Z = \frac{R}{1+2\pi j R C f} \tag{III.4}$$

R : résistance mesurée, C : capacité, f : la fréquence (Hz)

À partir des courbes de Cole-Cole (*diagramme de Nyquist*)[6] de la figure III.5 les paramètres d'impédance de la structure ITO/PEDOT:PSS (75 nm)/P3HT(60nm)/Al(100nm) dans un intervalle de fréquence de 0.05 à  $5.10^6$  Hz et avec une surface active de 6.4 mm<sup>2</sup> sont : L1 = 0.9  $\mu$  H; R0 = 43  $\Omega$ ; R1 = 323 k $\Omega$ ; R2 = 7.9 M $\Omega$ ; R3 = 2.8 k $\Omega$ ; C1 = 1.1 nF; C2 = 2.4 nF; C3=2.7nF.



**Figure.III.5.** Courbes d'impédance Cole-Cole[6] pour une hétéro-structure de type: ITO/PEDOT:PSS (125 nm) / P3HT:PCBM (120 nm) / Al (100 nm) pour l'intervalle de fréquence de 0.05 à  $5 \cdot 10^6$  Hz. L'épaisseur active = 5.9 mm ; les paramètres du circuit équivalent sont : L1 = 0.8 µH; R0 =31 Ω; R1 = 286 kΩ; R2 =11.9 kΩ;R3 =1.6 kΩ;C1 =2.1nF; C2 =2.0 nF; C3 =1.8 nF.

Pour le PCBM, la constante diélectrique relative  $\varepsilon_{r PCBM} = 3.9$ .

#### III.5. Notion de base dans la conception d'un module photovoltaïque

Un panneau photovoltaïque est un cas particulier de circuit électrique avec des éléments non-linéaires, générateurs de courant/tension, et d'éléments passifs connectés entre eux. Dans un circuit électrique, les lois de Kirchhoff servent à décrire le comportement du potentiel et du courant électrique dans les diverses branches et boucles du circuit. Les deux lois de Kirchhoff sont :

- La loi des nœuds : la somme des intensités des courants entrants et des courants sortants d'un même nœud de circuit doit être égale à zéro.

- La loi des mailles : en parcourant une maille dans un sens, la somme des potentiels électriques doit être égale à zéro.

Il existe deux types de connexions pour la conception d'un panneau solaire :

- Connexion série : le courant qui passe dans une branche de cellules en série est le même et les potentiels électriques de chaque cellule s'additionnent. Le pole positif d'une cellule est connecté avec le pole négatif de la suivante comme le montre la figure III.6.a. Quand il y a un regroupement de cellules solaires en série on parle de « branche » ou « macro-cellule » du panneau.
- Connexion parallèle : le potentiel électrique imposé aux bornes des dispositifs connectés est le même et les courants s'additionnent à la sortie du nœud commun. Cela signifie que tous les pôles avec la même polarisation +/- sont reliés entre eux. La figure III.6.b schématise ce type de connexion.



(a) connexion série

(b) connexion parallèle

*Figure.III.6.*Illustration des deux types de connexions des cellules solaires organiques. (a) en série, (b) en parallèle. En utilise la convention génératrice avec le potentiel électrique et le courant orientés dans la même direction.

Pour un panneau photovoltaïque, un des paramètres le plus important est la puissance maximale délivrée :

$$P_{max} = V_{max} \cdot I_{max} = V_{max} \cdot J_{max} \cdot S$$
(III.5)

Ce paramètre définit aussi le domaine d'application et donc le secteur du marché où le produit final sera proposé.

# **III.6.** Simulation par le logiciel QUCS en utilisant le schéma équivalent à une seule diode

Dans cette partie nous allons étudier les caractéristiques I(V) d'une cellule solaire organique en utilisant le logiciel de simulation des circuits électroniques QUCS. Les résultats obtenus par simulation sont comparés aux résultats expérimentaux de la cellule inversée que nous avons réalisée. La cellule est de type *verre /ITO/ZnO(np)/P3HT:PCBM/PEDOT/Ag*.

## III.6.1. Les caractéristiques I(V) et P(V) expérimentales de la cellule

La figure III.7 représente les caractéristiques électriques d'une cellule photovoltaïque inversée puissance fonction de la (densité de courant et en tension) de type verre/ITO/ZnO(np)/P3HT:PCBM/PEDOT :PSS/Ag. Les performances électriques sont représentées sur le tableau III.2.

V <sub>CO</sub>	J <sub>ph</sub> =J <sub>CC</sub>	FF	η(%)	P <sub>max</sub>	Rs	R <sub>sh</sub>	S	Pi
(V)	(mA.cm <sup>-2</sup> )	(%)		(mW.cm <sup>-2</sup> )	(Ω)	$(\Omega)$	(cm²)	$(\mathrm{mW.cm}^{-2})$
0.59	11.02	65	4.22	4.22	39.54	3731.15	0.18	100

Tableau.III.2. Paramètres électriques expérimentaux d'une cellule organique à base de P3HT:PCBM

Les caractéristique J(V) d'une cellule organique éclairée et dans l'obscurité sont représentées sur la figure III.7. Nous avons présenté sur le graphe le point de puissance maximal(PPM)qui correspond à :

$$P_{max} = V_{max} * I_{max}$$
(III.6)

Afin de modéliser la cellule à base de P3HT:PCBM, la caractéristique densité de courant-tension : J(V) est tracée selon le modèle à une seule diode simultanément avec les courbes expérimentales. Les résultats de simulations obtenus sont montrés en fonction des variations des paramètres électriques de la cellule : Jph, R<sub>S</sub>, R<sub>Sh</sub> et n (densité de photocourant, résistance série, résistance shunt et le facteur d'idéalité).



*Figure.III.7.* Courbes expérimentales d'une cellule organique de type : verre/ITO/ZnO(np)/P3HT :PCBM/PEDOT (F010)/Ag

J(V) dans l'obscurité et sous illumination AM1.5 et courbe P(V).

## III.6.2. Schéma équivalent utilisé pour la simulation de la cellule photovoltaïque organique de type verre/ITO/ZnO(np)/P3HT:PCBM/PEDOT/Ag

Nous avons utilisé le schéma équivalent à une seule diode comme présenté à la figure III.8 pour modéliser le comportement électrique d'une cellule photovoltaïque à base de P3HT : PCBM. Ce schéma nous permet de comparer les résultats obtenus par mesure expérimentale avec des résultats de simulation. En modifiant les paramètres du circuit nous pouvons nous rapprocher des courbes expérimentales de la cellule.



*Figure.III.8.* Logiciel de simulation de circuit QUCS avec le circuit électrique équivalent d'une cellule organique à base de P3HT:PCBM (modèle à une seule diode)

#### III.6.2.a. Paramètres fondamentaux du modèle

La puissance générée est donnée par :

$$P_{Gen} = P_i.\eta.S \tag{III.7}$$

où S est la surface de la cellule

Le facteur de forme est donné par:

$$FF = \frac{I_{max}V_{max}}{I_{CC}V_{co}}$$
(III.8)

Le rendement :

$$\eta = \frac{V_{max}I_{max}}{P_i} \tag{III.9}$$

 $P_i$ : puissance lumineuse incidente (100 mW/cm<sup>2</sup>).

#### III.6.2.b. Fonctionnement du modèle :

Le modèle fonctionne selon l'équation de Schockley. En introduisant les paramètres expérimentaux de la cellule dans le modèle on obtient les caractéristiques désirées.

## a. Le courant de la diode

$$I = I_{ph} - I_0 \left( \exp\left[\frac{e(V+IR_s)}{nk_BT}\right] - 1 \right) - \frac{V+IR_s}{R_{sh}}$$
(III.10)

#### b. Le courant de court-circuit

$$I_{CC} = I_{ph} - I_s \left( exp \left[ \frac{e I_{CC} R_s}{n k_B T} \right] - 1 \right) - \frac{I_{CC} R_s}{R_{sh}} \approx I_{ph}$$
(III.11)

#### c. Tension de circuit ouvert

$$V_{co} = \frac{n k_B T}{e} \ln \left[ 1 + \frac{I_{ph}}{I_s} \left( 1 - \frac{V_{co}}{I_{ph} R_{sh}} \right) \right]$$

si  $I_{ph} R_{sh} \gg V_{co}$ 

$$V_{CO} = \frac{n k_B T}{e} ln \left[ 1 + \frac{l_{ph}}{l_s} \right]$$
(III.12)

d. Les constantes physiques

Les constantes physiques utilisées dans la modélisation sont représentées sur le tableau III.3.

Charge de l'électron [e(C)]	Facteur d'idéalité (n)	Courant de saturation I <sub>s</sub> (nA)	Constante de Boltzmann K <sub>B</sub> (m <sup>2</sup> Kg/sK°)	Potentiel thermique (K <sub>B</sub> /T) (mV)	Eg(P3HT :PCBM) (eV)
1,6 e <sup>-19</sup>	12,1	100	1,38 e <sup>-23</sup>	26	1.27

Tableau.III. 3. Constantes physiques utilisées dans la modélisation

Les paramètres expérimentaux utilisés dans le modèle sont les paramètres représentés sur le tableau.III.4 des performances expérimentales avec un rendement de 4,22 %. Pour une cellule à base de P3HT:PCBM la résistance parallèle  $R_{sh}$  varie entre 3 k $\Omega$  à 5 k $\Omega$ .

## e. Calcul du courant de saturation de la diode

Le courant Is est donné par l'équation suivante :

$$I_s = \frac{I_{cc}}{e^{\frac{qV_{co}}{kT}} - 1}$$
(III.13)

$$I_{CC} = J_{CC} \cdot S \tag{III.14}$$

Pour  $J_{CC}=11.02 \text{ mA/cm}^2$  et S= 0.18 cm<sup>2</sup>,  $V_{co}=0.59 \text{ V}$ , on aura  $I_{CC}=1.98 \text{ mA}$  donc on remplace dans l'équation on obtient un courant  $I_s=2.5 \ 10^{-4}$  nA. Le tableau III.4 représente les paramètres expérimentaux de la cellule à modéliser. La surface de la cellule est de 0.18 cm<sup>2</sup> et l'intensité lumineuse incidente Pi=100 mW/cm<sup>2</sup>.

Tableau.III.4. Paramètres électriques de la cellule à modéliser

V <sub>CO</sub> (V)	J <sub>ph</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	I <sub>ph</sub> =J <sub>ph</sub> .S(mA)	I <sub>s</sub> (nA) calculé	FF (%)	η (%)	P <sub>max</sub> (mW/cm <sup>2</sup> )	$\begin{array}{c} R_{\mathrm{s}} \\ (\Omega) \end{array}$	$R_{sh}(\Omega)$
0.59	11.02	1.9	2.5.10-4	65	4.22	4.22	39.54	3731.15

Par choix des paramètres du modèle : Rs, Rsh, n,  $Js_0, \ldots$  après exécution du programme, on peut afficher les paramètres donnés et calculés du modèle. Pour ce modèle nous avant pris Eg=1.27 eV (gap de P3HT:PCBM), le facteur d'idéalité n=1.2, et la température T=25 °C.

## III.6.3. Simulation de l'influence de la température de la diode et de la résistance série sur la caractéristique I(V)

## a- Influence de la variation de la résistance série

La résistance série est l'un des paramètres régissant le fonctionnement d'une cellule solaire organique. La figure III.9.a représente des simulations de l'effet de la variation de R<sub>s</sub> sur les caractéristiques J-V de la cellule à structure inversée à base de P3HT:PCBM. Le facteur de remplissage est sensiblement affecté par des augmentations de R<sub>s</sub> de la cellule. Les résultats de simulations montrent que la caractéristique J(V) avec Rs=10 $\Omega$  se superpose sur la courbe expérimentale.

#### b- Influence de la variation de la température de la diode

La température de la cellule photovoltaïque peut changer lorsqu'elle subit une élévation de température. Dans le laboratoire lorsqu'on fait la caractérisation de la cellule organique, la cellule est exposée au rayonnement du simulateur ce qui entraine son échauffement, la température de la cellule peut augmenter jusqu'à 70°C. Cette énergie thermique a des effets sur le transport de charges, sur le photo-courant généré, sur le potentiel interne et sur le courant total de la cellule organique. L'influence de la température sur les performances de la cellule apparait dans l'équation de courant par le terme V<sub>T</sub> qui représente le potentiel thermique ; ce potentiel représente l'agitation thermique des charges dans le milieu considéré. La figure III.9.b montre l'influence de la température augmente la tension V<sub>CO</sub> diminue.



**Figure.III.9 :** Simulation de la caractéristique J(V) d'une cellule à base de P3HT:PCBM (a) en fonction de la résistance série,(b) I(V) en fonction de la température de la diode

#### III.6.4. Influence de la variation du facteur d'idéalité sur la caractéristique I(V)

Le facteur d'idéalité dépend des mécanismes de transport dans la cellule et des mécanismes de recombinaisons des charges. Dans une cellule solaire en silicium il est considéré égal à 1, ce qui signifie que les recombinaisons sont de type bande à bande, tandis que dans les cellules organiques il est considéré être proche de 2, ce qui correspond à des recombinaisons assistées par les niveaux des pièges. A partir des courbes expérimentales, on peut quand même estimer un facteur d'idéalité en effectuant la dérivée du logarithme du courant de la cellule organique à l'obscurité. La valeur de n utilisé dans nos simulations varie entre 1.2 et 2. Le facteur d'idéalité obtenu par modélisation par schéma équivalent à une seule diode pour la cellule inversée est représenté sur la figure III.10.a. La figure III.10.b représente les caractéristiques d'une cellule photovoltaïque organique pour différentes valeurs du facteur d'idéalité. Pour V=Vco on a le facteur d'idéalité à circuit ouvert ( $n_{co}$ ):

$$n_{co} = \frac{q}{K_b T} * \frac{1}{\ln(\frac{J_{ph}}{J_{so}})}$$
(III.15)



*Figure.III.10 : (a)* Simulation du facteur d'idéalité d'une cellule organique (b) simulation de la caractéristique I(V) en fonction du facteur d'idéalité

#### III.7. Modélisation de la conduction dans les cellules photovoltaïques organiques

#### III.7.1. Transport de charge dans P3HT:PCBM

Le transport de charge dans le PCBM suit le modèle de désordre Gaussien. La densité de courant est limitée par la charge d'espace. La mobilité est supposée de type hopping (les porteurs se déplacent d'un site à un autre par sauts).La mobilité en fonction de la température est donnée par[9, 17];

$$\mu = \mu_{\infty} exp \left[ -\left(\frac{3\sigma}{5K_BT}\right)^2 + 0.78 \left(\left(\frac{\sigma}{K_BT}\right)^{3/2} - 2\right) \sqrt{\frac{eaE}{\sigma}} \right]$$
(III.16)

où :

- a représente la distance entre site (a= 3.4 nm), et  $\sigma$  = 0.073 eV,  $\sigma$  représente la largeur de la gaussien (DOS : density of states).
- $\mu_{\infty}$  est la limite de  $\mu$  lorsque T tend vers  $\infty$ .

A la température ambiante la mobilité des électrons  $\mu_n$  PCBM = 2.10<sup>-7</sup> m<sup>2</sup> V<sup>-1</sup>. S<sup>-1</sup> et  $\varepsilon_r$  (PCBM)=3.9. La densité d'états dans la bande de conduction N<sub>C</sub>= 2.5 10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>.

Un autre modèle de la variation de la mobilité en fonction de la température est donné par D. Rauh[17] :

$$\mu = \mu_0 \exp\left(-\left(\frac{2\sigma}{3 k_B T}\right)\right)^2 \tag{III.17}$$

 $\mu_0 = 1.1 \ 10^{-6} \ m^2 (Vs)^{-1}$ ,  $\mu 0$ : mobilité à champ nul.  $\sigma = 0.06 \ eV$  (largeur de la densité d'états de type gaussienne). T la température (°Kelvin), k<sub>B</sub> constante de Boltzmann.

*V. D. Mihailetchi* montre que pour des températures de recuit supérieures à 120°C ; la mobilité des électrons et des trous passe à environ trois ordres de grandeur comme le montre la figure III.11. Cette amélioration du transport de charges s'accompagne d'une augmentation des paramètres photovoltaïques[10].



Figure. III.11 : (a) Mobilité à champ nul des électrons et des trous à la température ambiante pour un mélange de P3HT : PCBM ratio (1:1), (b) Paramètres de cellules photovoltaïques à base de P3HT:PCBM ratio (1:1) en fonction de la température de recuit [V. D. Mihailetchi[10]].

## **III.7.2.** Influence du gap et de la température sur les performances des cellules organiques

Les performances des cellules organiques dépendent des propriétés physiques et électriques des matériaux utilisés dans la fabrication. La tension  $V_{CO}$  dépend de la température selon l'équation de Schokley[11] :

$$V_{CO} = \frac{k_B T}{q} ln \left( \frac{J_{ph}}{J_0} + 1 \right) = \frac{E_g}{q} - \frac{nk_B T}{q} ln \left( \frac{N_v N_c \mu k_B T}{J_{sc} L N_A} \right)$$
(III.18)

La tension Voc augmente lorsque la température diminue

Pour T=0°K, V<sub>CO</sub>=Eg/q, où Eg =LUMO accepteur - HOMO donneur.

La tension  $V_{CO}$  dépend aussi d la concentration des porteurs de charges et du gap effectif des matériaux donneur et accepteur [12]. La tension  $V_{CO}$  est exprimé aussi par :

$$V_{co} = \frac{1}{e} \left[ HOMO_{Donneur} - LUMO_{Accepteur} \right] - 0.3 V$$

Guan et al.[13] trouve des valeurs de Eg varie entre (1.3 à 1.4 eV) en utilisant la technique ultraviolet et la spectroscopie de photoemmission inverse.

#### III.7.3. Transport de charge et distribution Gaussienne de la densité d'états

Le transport de charges dans les systèmes  $\pi$  conjugués est assuré par deux bandes de transport distinctes : les bandes HOMO (transport de trous) et LUMO (transport d'électrons). La densité d'états des électrons dans la bande LUMO et des trous dans la bande HOMO y sont décrites par une distribution gaussienne[14] :

$$D(E) = \frac{N}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} exp\left(-\frac{(E-E_0)^2}{2\sigma^2}\right)$$
(III.19)

où N représente la densité d'états, E l'énergie de l'état,  $E_0$  le centre de la gaussienne et  $\sigma$  la largeur de la distribution.

Le transport de charges dans les polymères  $\pi$  conjugués résulte de la combinaison de deux mécanismes : d'une part le transport le long des chaînes (macromolécules), d'autre part, le transport d'une chaîne à l'autre. On considère en général que c'est ce second mécanisme qui est limitant, notamment lorsque les chaînes de polymères sont désordonnées. Le passage d'une chaîne à l'autre est souvent attribué au mécanisme de transport quantique assisté par saut (ou hopping), où les électrons, localisés dans des sites, vont transiter d'un site à un autre par effet tunnel, assisté le cas échéant par des phonons. Les mobilités des porteurs sont typiquement de l'ordre de  $10^{-6}$  à  $10^{-4}$ cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>[15]. La figure III.12 illustre les bandes HOMO et LUMO avec le mécanisme de transport par saut. Les états d'énergie représentent les états disponibles dans le système  $\pi$  conjugué.



*Figure III.12 : (a) Illustration de la distribution gaussienne d'états de la LUMO et de la HOMO et (b) du mécanisme de transport par saut[15].* 

#### III.7.4. Distribution des pièges dans P3HT:PCBM

Les polymères ont des structures désordonnées, la figure III.13.a montre la distribution des pièges en fonction de l'énergie d'activation dans le mélange P3HT:PCBM. Cette distribution a une forme gaussienne comme il est montré sur la figure III.13.b.



**Figure.I.13.** Distribution des densités de pièges dans le mélange P3HT:PCBM obtenue par mesure par la technique de courant stimulé thermiquement.(a) densité de pièges en fonction de l'énergie d'activation, (b)représentation de la forme exponentiel des queue de bande dans la distribution gaussienne des états d'énergie[15].

### III.7.5. Influence de l'intensité lumineuse sur Vco

La figure III.14 montre que la tension  $V_{CO}$  des cellules photovoltaïques organiques dépend de l'intensité lumineuse. La forme de  $V_{CO}$  en fonction de l'intensité lumineuse est une droite d'équation donnée par :

$$V_{CO} = c.\frac{kT}{q} \tag{III.20}$$

Avec c : constante (représente la pente de la caractéristique  $V_{CO}=f(Intensité lumineuse))$ , kT/q étant l'énergie d'activation.



*Figure.III.14.*V<sub>CO</sub> on fonction de l'intensité lumineuse, sur le graphe est indiquée la pente de la caractéristique V<sub>CO</sub>=f (Intensité lumineuse)[16].

L'étude de  $V_{CO}$  en fonction de l'intensité lumineuse est un outil pour détecter la présence des recombinaisons assistées par des pièges.

#### III.7.6. Conductivité effective des porteurs de charges

La conductivité effective moyenne des porteurs de charges dans les cellules photovoltaïques organiques est donnée par :

$$\sigma_{av,eff} = \frac{1}{d} \int_0^d \sqrt{\sigma_e(x)\sigma_h(x)} \, dx \tag{III. 21}$$

avec d l'épaisseur de la couche active.

La conductivité des électrons et des trous est donnée par :

$$\sigma_{e,h} = e\mu_{e,h} n_{e,h} \tag{III.22}$$

----

Sous illumination, pour une mobilité constante, la conductivité des porteurs de charges augmente. Ceci est dû à la génération de porteurs de charges supplémentaires dans la couche active. Sous illumination, lorsque la mobilité augmente, la conductivité augment aussi.

## III.7.7. Détermination de la tension interne Vint d'une cellule organique

Pour déterminer la relation entre V<sub>int</sub> et V<sub>ext</sub>, on suppose que le gradient de potentiel des quasi niveaux de Fermi est relié à la densité de courant Je,h et la conductivité  $\sigma_{e,h}$  par l'équation suivante :

$$gradE_{F,E}(x) = e\frac{J_e(x)}{\sigma_e(x)} = gradE_{F,H}(x) = e\frac{J_h(x)}{\sigma_h(x)} = const. = \frac{e(V_{ext} - V_{int})}{d} = \frac{eV_{tr}}{d} \quad (\text{III.23})$$

avec :

$$\sigma_{e,h} = e\mu_{e,h} \cdot n_{e,h} \tag{III. 24}$$

 $\mu_{e,h}$ : mobilités des charges,  $V_{tr}$ : chute de tension nécessaire pour transporter les porteurs de charges à travers la couche active[18].

Vtr peut s'exprimer aussi par :

$$V_{tr} = J.R_{tr} \tag{III.25}$$

 $R_{tr}$  représente la résistance de transport[19, 20], c'est une résistance non-ohmique et reliée aux conductivités des porteurs de charges et à l'épaisseur de la couche active :

$$R_{tr} = \sigma.d \tag{III.26}$$

La densité moyenne des porteurs de charge  $(n_{av})$  est calculée à partir de l'équation de la résistance de transport, et est donnée par :

$$n_{av}(J) = \frac{d}{2 q \mu R_{tr}(J)} \tag{III. 27}$$

La concentration intrinsèque des porteurs de charges est déterminée par l'équation :

$$n_e n_h = n_i^2 exp\left(\frac{E_{F,e} - E_{F,h}}{K_B T}\right) = n_i^2 exp\left(\frac{qV_{CO}}{K_B T}\right)$$
(III.28)

E<sub>Fe</sub> et E<sub>Fh</sub> désignent les quasi niveaux de Fermi pour les électrons et les trous respectivement.

À 300 K,  $n_{av}$ = 3.6 10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>, la concentration intrinsèque dans P3HT:PCBM est de 2.8 10<sup>11</sup> cm<sup>-3</sup>.

La tension interne ( $V_{int}$ ) est constante dans la couche active. Dans ce cas la tension externe peut s'exprimer en fonction de la tension interne par :

$$V_{ext} = V_{int} + J.R_{tr} = V_{int} + \left(\frac{d}{\sigma_e + \sigma_h}\right)J$$
(III.29)

La conductivité peut être approchée par :

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_h = 2 e \mu_{eff} n_i \exp\left[\frac{eV_{int}}{2 k_B T}\right]$$
(III. 30)

n<sub>i</sub>: densité intrinsèque de charge.

La mobilité effective est donnée par :

$$\mu_{eff} = \sqrt{\mu_e \mu_h} \tag{III.31}$$

S. Choi et al. ont montré que la puissance dissipée dans la couche active d'une cellule solaire bicouche de type pentacène/C60 est donnée par[21] :

$$P_{organique} = J_{max}^2 (\rho_{P5} t_{P5} + \rho_{C60} t_{C60})$$
(III. 32)

où

 $\rho_{P5}$  la résistivité dans le pentacène avec son épaisseur  $t_{P5}$ ,  $\rho_{C60}$  la résistivité dans le C<sub>60</sub> avec son épaisseur  $t_{C60}$ .

Donc, connaissant la conductivité de la couche active, on peut déduire la puissance dissipée dans cette dernière ; dans le cas de P3HT:PCBM :

$$P_{P3HT:PCBM} = J_{max}^2 \frac{1}{\sigma_{P3HT:PCBM}}$$
(III. 33)

où  $\sigma_{(P3HT : PCBM)}$  est la conductivité de la couche active,

ce résultat est important pour modéliser les performances des cellules organiques en fonction des dimensions de la cellule, la concentration du mélange et l'épaisseur de la couche active, ceci du fait que la résistance de la cellule dépend de ces paramètres et la puissance est donnée par P=RI<sup>2</sup>.

#### III.8. Modélisation optique

#### III.8.1. Modélisation du champ optique et des paramètres photovoltaïques (Jcc, EQE)

L'ingénierie du champ électromagnétique dans les structures organiques permet de contrôler la répartition, dans l'épaisseur de la cellule, du champ électromagnétique créé par la lumière afin de pouvoir maximiser l'énergie dans la région où a lieu la génération des excitons. En effet, le comportement photovoltaïque dépend fortement des structures électroniques : nature et nombre des couches organiques, mais aussi de leurs épaisseurs.

Dans ce cas, on peut modéliser les interférences optiques[22, 23]et étudier leur effet sur le spectre d'IPCE[24], par exemple pour optimiser l'épaisseur de ces couches afin que le champ électrique de l'onde optique incidente soit maximum au voisinage de l'interface où l'on veut ensuite produire la dissociation des excitons (champ maximum à une distance de l'interface D-A de l'ordre de grandeur de la longueur de diffusion des excitons).

Dans cette étude, nous considérons de façon générale que la cellule est constituée de n couches déposées sur un substrat semi-infini comme le montre la figure III.15; les couches sont supposées isotropes, homogènes et à faces planes parallèles[24]; chaque couche (milieu) j est caractérisée par son indice complexe  $(n_j+jk_j)$ , son absorption optique  $\alpha_j$ , et son épaisseur géométrique d<sub>i</sub> (avec les indices déterminées par des mesures d'ellipsométrie spectroscopique). Suite à une interaction avec une onde supposée harmonique, monodirectionnelle se propageant sur l'axe Ox, le formalisme matriciel classique permet de proche en proche d'obtenir la valeur du champ électromagnétique  $E_j(x, \lambda)$  à n'importe quelle

profondeur x dans la structure multicouche pour une longueur d'onde donnée. Pour cela on fait intervenir les réflexions et les transmissions successives du faisceau incident aux différentes interfaces (décrites par une matrice  $I_{jk}$  à l'interface « jk » représentée à la figure 1, ainsi que celles qui ont lieu à la traversée des m couches empilées (matrice Lj pour la couche j où une onde y est absorbée et déphasée)

En fait, le nombre d'états photo-excités en x est directement proportionnel à Qj(x), puissance moyenne dissipée par le champ électrique ; cette grandeur est donnée par la valeur moyenne du vecteur de Poynting, grandeur pertinente dans les cellules photovoltaïques.

Le calcul montre alors que  $Qj(x, \lambda)$  est donnée par l'équation :

$$Q_j(x,\lambda) = \frac{1}{2} C \varepsilon_0 \alpha_j(\lambda) n_j |E_j|^2 \propto F^+(x) \cdot F^-(x) \cdot I(x), \qquad (\text{III.34})$$

où le produit est constitué de 3 termes :

- un terme  $F^+(x)$  associé à la propagation selon +x (direction du champ incident) ;
- un terme F<sup>-</sup> (x) associé à la propagation selon -x (direction opposée à celle du champ incident);
- un terme d'interférence I(x) : ce terme est particulièrement important dans des couches minces optiques et aussi lorsque les structures présentent des couches réfléchissantes, comme celles associées aux métaux d'électrodes.

On retiendra ainsi que l'énergie (Q) absorbée dans la couche active est proportionnelle au carré du module du champ électrique, à l'indice de réfraction et au coefficient d'absorption. On peut alors représenter la répartition relative de l'énergie absorbée dans la cellule en fonction de la longueur d'onde et visualiser aisément les pertes.

Il est ensuite possible d'accéder au nombre  $G_j(x)$  d'excitons générés dans la couche j grâce aux relations suivantes :

$$G_j(x,\lambda) = \frac{Q_j(x,\lambda)}{\hbar w},$$
 (III.35)

$$G_i(x) = \sum_{\lambda=300}^{900} G_i(x,\lambda)$$
 (III.36)

L'équation de continuité conduit à l'équation de diffusion des excitons ; en régime continu, et dans la couche j cette équation s'écrit :

$$D_j \frac{\partial^2 N_j}{\partial x^2} + G_j - \frac{N_j}{\tau_j} = 0 , \qquad (\text{III.37})$$

où Nj est la densité d'excitons,

$$D_j = \frac{L_j^2}{\tau_j} \tag{III.38}$$

 $D_j$  est le coefficient de diffusion,  $L_j$  la longueur de diffusion,  $\tau_j$  la durée de vie des excitons dans la couche j.

La connaissance du taux de génération  $(G_j)$  permet de résoudre l'équation de diffusion dont on déduit ainsi la valeur de N<sub>j</sub> ou de sa dérivée, en appliquant les conditions aux limites :

Nj = 0 pour x = xj et x = xj + 1, qui suppose qu'aux interfaces les excitons se dissocient à 100% par transfert de charge (sinon il faut introduire des rendements  $\eta_{CC}$ .  $\eta_{TC} \neq 1$ );

De plus, on peut supposer que le gradient d'excitons est nul au voisinage des électrodes, si bien que comme condition limite supplémentaire, on a (en considérant que la couche active s'étend de x = 0 à x = d) :

$$\frac{\partial N(x=0)}{\partial x} = \frac{\partial N(x=d)}{\partial x} = 0$$
(III.39)

Dans le cas d'un système bicouche, le photocourant de court-circuit issu de l'interface D-A situé en  $x = x_i$  est alors donné par :

$$J_{CC} = q D_j \left[\frac{dN_j}{dx}\right]_{x=x_j}$$
(III.40)

En toute rigueur, si l'accepteur contribue également à l'absorption, l'expression de  $J_{CC}$  doit faire intervenir les deux contributions de courant provenant de la dissociation d'excitons générés dans le donneur et dans l'accepteur : on a alors, en introduisant des indices D et A pour les contributions des couches donneur D et accepteur A :

$$J_{CC} = q D_D \left[ \frac{dN_D}{dx} \right]_{x=x_j} + q D_A \left[ \frac{dN_A}{dx} \right]_{x=x_j}$$
(III.41)

Les valeurs de  $D_D$  et  $D_A$  peuvent être exprimées en fonction des longueurs de diffusions correspondantes, qui en pratique sont ajustées en comparant les valeurs modélisées et expérimentales du rendement quantique externe (EQE) exprimé sous la forme :

$$EQE(\lambda) = \frac{J_{CC}(\lambda)}{q G_0(\lambda)},$$
 (III.42)

où  $G_0(\lambda)$  est le nombre de photons incidents par unité de temps et de surface, et de longueur d'onde  $\lambda$ .

Il est ainsi possible de calculer l'évolution du courant de court-circuit  $J_{CC}$  en fonction de l'épaisseur de la couche active d puis d'en déduire un rendement potentiel des cellules.



Figure.III.15. Modélisation du système d'interférence dans un système multicouche

# III.8.2. Modélisation des cellules photovoltaïques à structure directe ou à structure inversée

Nous avons utilisé un logiciel contenant les formalismes d'équations citées précédemment, ces équations sont programmées sous l'environnement *Matlab*. L'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour chaque matériau est attaché au logiciel comme base de données.

# A. Modélisation et simulation des concentrations de charges et du photocourant dans la cellule photovoltaïque

La première étape pour faire une simulation est de déterminer la profondeur du profil de génération de l'anode à la cathode dans la cellule photovoltaïque en utilisant un modèle optique basé sur les matrices de transfert développé par Bukhar et al.[25, 26]. Ce modèle prend en considération les effets parasites d'absorption au niveau des électrodes ; il permet de calculer la génération des porteurs libres G(x) en fonction de la position dans la couche active, le rendement excitonique  $\eta_{ex}(x, \lambda)$ , et calculer le taux de génération d'excitons  $G_{ex}(x,\lambda)$ . Le rendement des excitons  $\eta_{ex}(x, \lambda)$  dépend de la fraction de lumière absorbée par le matériau dans la phase donneur ou accepteur et du rendement dû à la dissociation des excitons.

## 1. Génération des porteurs libres :

La génération des porteurs libres est donnée par l'équation :

$$G(x) = \int_{all \lambda} G_{ex}(x,\lambda) \eta_{ex}(x,\lambda) d\lambda$$
(III.43)

## 2. Calcul du photocourant

La deuxième étape de la simulation calcule le photocourant et le profil de recombinaison. Les équations (III.44) et (III.45) sont les équations de conduction et de diffusion des électrons et des trous respectivement :

$$J_{ph,n}(x) = q \,\mu_n(x)n(x)E(x) + q \,D_n(x)\frac{dn(x)}{dx}$$
(III.44)

$$J_{ph,p}(x) = q \,\mu_p(x) p(x) E(x) - q \,D_p(x) \frac{dp(x)}{dx}$$
(III.45)

## 3. Expression de la relation entre mobilité et le coefficient de diffusion

La mobilité et le coefficient de diffusion sont reliés par l'équation d'Einstein :

a- Pour les électrons :

$$\frac{D_n}{\mu_n} = \frac{k_B T}{q} \tag{III.46}$$

b- Pour les trous

$$\frac{D_p}{\mu_p} = \frac{k_B T}{q} \tag{III.47}$$

avec :

q: charge élémentaire de l'électron (C), k<sub>B</sub> : constante de Boltzmann, T : température (°K),

x : distance à partir de la cathode (nm), E : le champ électrique (V/m)

Le champ électrique interne E(x) dépend de la permittivité, il change lorsque la permittivité diélectrique change.

n: concentration des électrons, h : concentration des trous,  $\mu n$  : mobilité des électrons,  $\mu p$  : mobilité des trous, Dn : coefficient de diffusion des électrons et Dp : coefficient de diffusion des trous,

## 4. Photocourant en régime continu

## - L'équation de continuité

En régime continu, les équations de continuité pour les électrons et les trous sont données par les équations (III.48) et (III.49) respectivement :

$$\frac{dJ_{ph,n}(x)}{dx} = -q\left(G(x) - R(x)\right) \tag{III.48}$$
$$\frac{dJ_{ph,n}(x)}{dJ_{ph,n}(x)} = -q\left(G(x) - R(x)\right)$$

$$\frac{dJ_{ph,p}(x)}{dx} = q \left( G(x) - R(x) \right)$$
(III.49)

## - Le taux de recombinaison

Le taux de recombinaison est exprimé par :

$$R(x) = B(x)[n(x)p(x) - n_i^2]$$
(III.50)

B(x) : coefficient de recombinaison bimoléculaire,

 $n_i$ : la concentration intrinsèque.

La concentration intrinsèque est faible par rapport à la concentration des porteurs photogénérés ; ceci est dû aux larges gaps des polymères conjugués.

$$B = e \, \frac{\mu_n + \mu_p}{2 \, \varepsilon} \tag{III.51}$$

## - Les conditions aux limites

Les conditions aux limites pour la résolution de ces équations sont les valeurs concentrations d'électrons et de trous à l'interface des électrodes. On suppose que le contact électrodecouche active est ohmique. La présence d'une barrière d'énergie élevée entre le niveau LUMO et l'anode et entre le niveau HOMO et la cathode permet de dire que la concentration des électrons et des trous est nulle à l'interface des électrodes, c'est-à-dire :

$$n = 0$$
 à la position  $x = 0$ ,

p = 0 à la position x = L (L étant l'épaisseur de la couche active).

#### 5. Densité de courant dans le volume

Pour ce modèle la mobilité des électrons et des trous est déterminée par le modèle de Mott-Gurney (courant limité par la charge d'espace (SCLC)) donné par l'expression :

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \mu \frac{V_a^2}{L^3}$$
(III.52)

où  $\varepsilon$  est la permittivité diélectrique,  $\mu$  la mobilité des porteurs de charges (électrons ou trous), V la tension appliquée et L l'épaisseur de la couche active.

#### 6. Recombinaison de charges

La recombinaison est un paramètre important dans les cellules photovoltaïques organiques (BHJ). Dans les matériaux à faible mobilité la recombinaison est modélisée par le modèle de Langevin :

$$B(x) = \frac{q}{\varepsilon(x)} \left[ \mu_n(x) + \mu_p(x) \right]$$
(III.53)

La faible recombinaison des porteurs qui est limitée par la recombinaison de Langevin dans les cellules photovoltaïques à hétérojonction volumique est due à la séparation des électrons et des trous dans les domaines accepteurs et donneurs respectivement[27,28]:

$$B(x) = \frac{q}{\varepsilon(x)} \left[ \frac{\mu_n(x)\mu_p(x)}{\mu_n(x) + \mu_p(x)} \right]$$
(III.54)

#### **Rendement des excitons**

$$\eta_{ex} = \eta_{diff} \eta_{diss} \tag{III.55}$$

où :

 $\eta_{diff}$  désigne le rendement dû aux diffusions des excitons et  $\eta_{diss}$  le rendement dû à la dissociation des excitons.

Le rendement excitonique est élevé dans les domaines où la permittivité diélectrique est grande et le rendement de diffusion augmente par augmentation de la longueur de diffusion[28]. Les paramètres obtenus par caractérisation sont tels que la mobilité, la concentration intrinsèque et la permittivité diélectrique sont introduites dans le modèle pour exécuter le programme de simulation par Matlab.

#### A. Discussion sur les paramètres de modélisation dans ce type de cellules

La modélisation de la cellule photovoltaïque est un outil très important pour comprendre le fonctionnement du dispositif et ceci en changeant les paramètres intrinsèques des matériaux utilisés pour la fabrication du dispositif dans les équations de modélisation. Ces paramètres sont la permittivité diélectrique, la mobilité des électrons et des trous, le coefficient de recombinaison bimoléculaire de Langevin, la concentration intrinsèque, ...etc. Des études ont montré que les meilleures performances des cellules sont obtenues lorsque la mobilité des domaines accepteur-donneur est élevée à l'interface des électrodes[30, 31]. Dans le cas des cellules organiques à faible mobilité des porteurs et à couches de blocage d'excitons épaisses, la charge d'espace doit être introduite dans le modèle [32]. Dans le cas des matériaux polymères à petite longueur de conjugaison où le rendement des excitons dépend du champ électrique, un couplage entre le taux de charges générés et le champ électrique peut être ajouté au modèle[33].La mobilité des porteurs de charges dépend aussi du rapport accepteur massique<u>accepteur+donneur</u>

## III.8.3. Application de la modélisation optique à une cellule à structure inversée de type verre/ITO/ZnO/ P3HT:PCBM/PEDOT/Ag

La structure modélisée par la méthode de matrice de transfert est schématisée sur la figure III.16, elle est de type *verre/ITO/ZnO/ P3HT:PCBM/PEDOT/Ag*.



Figure.III.16. Structure de la cellule modélisée

La modélisation optique nécessite la détermination des paramètres optiques des matériaux constituant la couche (indice de réfraction  $n(\lambda)$  et le coefficient d'extinction  $k(\lambda)$ ), ce qui est classiquement réalisé par ellipsométrie dans la gamme des longueurs d'onde du spectre solaire (400 nm-800 nm). En ajustant les épaisseurs des différentes couches, il est ainsi possible de maximiser le champ électromagnétique et donc l'énergie absorbée dans la couche active. Le processus de photogénération des porteurs de charges dans les matériaux organiques est souvent attribué à la dissociation des excitons (molécules à l'état excité) en présence d'un champ électrique interne généré par une interface, une impureté ou des défauts. Le calcul matriciel décrit par les équations précédentes permet de calculer le profil du carré du module du champ électromagnétique ( $|E|^2$ ) en fonction de la profondeur de pénétration x du champ dans la cellule. Les résultats montrent que les oscillations du champ électromagnétique dépendent aussi de la longueur d'onde incidente (400, 500 nm ou 600 nm) qui déplace les ventres et nœuds du champ comme le montre la figure III.17.a.

Le taux de porteurs de charges photogénérés dans le centre de la couche active obtenue par simulation à environ 55nm à partir de la cathode est de l'ordre de  $7.10^{21}$  S<sup>-1</sup>.cm<sup>-3</sup>. La concentration des porteurs de charges est maximum aux interfaces entre les couches actives et les couches interfaciales ou avec les électrodes comme le montre la figure III.17.b. La structure modélisée est de type *verre/ITO/ZnO/P3HT/PCBM/PEDOT/Ag* dont les épaisseurs, en nm, sont respectivement (0/110/35/200/40/100).

Le courant électrique dans la cellule organique en fonction de l'épaisseur de la couche active (les autres épaisseurs étant fixes) est représenté sur la figure III.18. Le courant augmente lorsque l'épaisseur de la couche augmente jusqu'à une épaisseur de l'ordre de 300 nm où le courant tend à se stabiliser et devient presque constant. Ce résultat montre que cette modélisation est un outil important pour optimiser les épaisseurs des couches avant de passer à la réalisation des cellules.



*Figure.III.17:* (a). Modélisation du champ électrique dans une cellule organique pour différentes longueurs d'onde, (b) Modélisation du taux de génération de charges épaisseur de P3HT:PCBM =200 nm.



Figure.III.18. Modélisation du courant électrique dans la structure verre/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT/Ag

#### **Conclusion du chapitre III**

Dans ce chapitre nous avons présenté les différents modèles électriques caractérisant les cellules photovoltaïques organiques, comme tous les systèmes physiques la modélisation d'un système photovoltaïque conduit à l'établissement des équations mathématiques régissant la dynamique de ce système, d'où un modèle est la représentation mathématique d'une entité réelle et de son fonctionnement : quand on dispose d'un modèle, on peut simuler le comportement de cette entité.

Nous avons donc réalisé dans ce chapitre l'objectif fixé qui consiste à obtenir par simulation, les caractéristiques électriques et le comportement d'un système photovoltaïque en utilisant l'environnement de simulation QUCS ceci, en fonction des variations des paramètres du modèle. Les résultats de modélisation obtenus sur l'environnement QUCS en utilisant le modèle à une seule diode correspondent aux résultats expérimentaux ; ceci nous permet de conclure que la cellule photovoltaïque organique est équivalent à un circuit électronique composé d'une source de courant, d'une diode, d'une résistance série et d'une résistance parallèle. Les performances des cellules photovoltaïques organiques peuvent être améliorées par une élévation de la génération de charges dans le centre de la couche active et la diminution de la recombinaison à l'interface électrodes-couche active. La modélisation optique par matrices de transfert est un outil important pour comprendre les phénomènes de transport et de génération de charges dans les cellules photovoltaïques organiques. Cette modélisation dépend fortement de la connaissance des indices de réfraction (mesurés par la technique d'éllipsométrie).

Nos travaux permettent de calculer le champ électrique dans la couche active de la cellule sous éclairement solaire et de modéliser les densités de courant et de charges associées dans les cellules constituées de réseaux interpénétrés. La modélisation optique n'est pas un modèle fini, il reste toujours à apporter des améliorations et des modifications selon les matériaux utilisés et les structures des dispositifs photovoltaïques organiques étudiées.

## **Bibliographie du chapitre III**

- [1].C. CRISTOFERI. "Etude sur la modélisation de la couche active et la dissipation thermique dans les électrodes d'une cellule solaire organique". Thèse de doctorat, université de Limoges, France, 2016.
- [2].J. D. SERVAITES, S. YEGANEH, T. J. MARKS ET M.A. RATNER. "Efficiency enhancement in organic photovoltaic cells: consequences of optimizing series resistance". *Advanced Functional Materials*, vol. 20, n° 1, 97-104. 2010
- [3].S. ALEM-BOUDJEMLINE. "*Réalisation et caractérisation de cellules photovoltaïques plastiques*". Thèse de doctorat. Université d'Angers, 2004.
- [4].A. GAUR et P. KUMAR. "An improved circuit model for polymer solar cells". Progress in Photovoltaics: Research and Applications, vol. 22, n° 9, 937-948, 2014.
- [5].T. KRAFT. "*Ternary blend ink formulations for fabricating organic solar cells via inkjet printing*". Thèse de doctorat, Limoges, France, 2015.
- [6].M. KNIPPER, J. PARISI, K. COAKLEY, C. WALDAUF, C. J. BRABEC, C et V. DYAKONOV.
- [7].G. GARCIA-BELMONTE P.P. BOIX, J. BISQUERT, M. SESSOLO et H.J. BOLINK. "Simultaneous determination of carrier lifetime and electron density-ofstates in P3HT: PCBM organic solar cells under illumination by impedance spectroscopy". Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 94, n° 2, 366-375, 2010.
- [8].G. PERRIER, R. DE BETTIGNIES, S. BERSON, N. LEMAITRE et S. GUILLEREZ. *"Impedance spectrometry of optimized standard and inverted P3HT-PCBM organic solar cells"*. Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 101, 210-216, 2012.
- [9]. V.D. MIHAILETCHI, J. K. VAN DUREN, P. W. BLOM, J.C. HUMMELEN, R. A. JANSSEN, J. M. KROON et M. M. WIENK. *"Electron transport in a methanofullerene"*. Advanced Functional Materials, vol. 13, n° 1, 43-46. 2003.
- [10]. V. D. MIHAILETCHI, H.X. XIE, B. DE BOER, L.A. KOSTER et P.W. BLOM. "Charge transport and photocurrent generation in poly (3-hexylthiophene): *Methanofullerene bulk-heterojunction solar cells*", Advanced functional materials", vol. 16, 699, 2006.
- [11]. D. Dyakonov, "mechanisms controlling the efficiency of polymer solar cells", Journal of applied physics, 2004.
- [12]. A. FORTIG, J. RAUH, V. DYAKONOV et C. DEIBEL "Shockley equation parameters of P3HT:PCBM solar cells determined by transient techniques", Physical review B, 86, 115302, 2012.
- [13]. Z. L. GUAN, J. B. KIM, H. WANG, C. JAYE, D. A. FISCHER, Y.L. LOO et A. KAHN. "Direct determination of the electronic structure of the poly(3hexylthiophene):phenyl-[6,6]-C61 butyric acid methyl ester blend", Org. Electron. 11, 1779, 2010.
- [14]. H. Bässler, "*Charge transport in disordered organic photoconductors a Monte Carlo simulation study*". Physica status solidi (b),vol.175,n° 1, 15–56, 1993.
- [15]. J.L. Brédas et al. J. L. BRÉDAS, J.P. CALBERT, D. A. DA SILVA FILHO et J. CORNIL. "Organic semiconductors: A theoretical characterization of the basic parameters governing charge transport". Proceedings of the National Academy of Sciences, vol. 99, n°. 9, 5804–5809, 2002.
- [16]. G. A. H. WETZELAER, M. KUIK, M.LENES et P. W. M. BLOM. "Origin of the dark-current ideality factor in polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells", Appl. Phys. Lett. 99, 153506, 2011.

- [17]. D. RAUH, A. WAGENPFAHL, C. DEIBEL et V. DYAKONOV. "*Relation of open circuit voltage to charge carrier density in organic bulk heterojunction solar cells*", Cond. Mat. 2011.1779, 2010.
- [18]. U. WÜRFEL, D. NEHER, A. SPIES, ET S. ALBRECHT. "Impact of charge transport on current-voltage characteristics and power-conversion efficiency of organic solar cells", Nature communications, vol. 6, 6951. 2015.
- [19]. S. SCHIEFER, B. ZIMMERMANN, S. W. GLUNZ, et U. WURFEL. . "Applicability of the suns-voc method on organic solar cells", IEEE J. Photovoltaics, 4, 271–277, 2014.
- [20]. S. SCHIEFER, B. ZIMMERMANN, U. WÜRFEL. "Determination of the intrinsic and the injection dependent charge carrier density in organic solar cells using the Suns-VOC method". J. Appl. Phys. 115, 44506, 2014.
- [21]. S. CHOI, W. J. POTSCAVAGE JR, et B. KIPPELEN. "Area-scaling of organic solar cells". Journal of Applied Physics, vol. 106, n° 5, 054507, 2009.
- [22]. X. ZHAO, B. MI, Z. GAO et W. HUANG. "*Recent progress in the numerical modelling for organic thin film solar cells*", Science china, physics, mechanics and astronomy, vol. 54, n° 3, 375-387, 2011.
- [23]. V. V. FILIPPOV ET B. G. SHULITSKII. "*Optical modeling and optimization of multilayer organic photovoltaic cells*", Journal of Applied Spectroscopy, vol. 77, no. 2, 2010.
- J. F. SALINAS, H. L. YIP, C. C. CHUEH, C. Z. LI, J. L. MALDONADO et A. K. Y. JEN. "Optical design of transparent thin metal electrodes to enhance in-coupling and trapping of light in flexible polymer solar cells", Advanced Materials, vol. 24, no 47, 6362-6367, 2012
- [25]. G. F. BURKHAR, E. T. HOKE, et M.D. MCGEHEE. "Accounting for interference, scattering, and electrode absorption to make accurate internal quantum efficiency measurements in organic and other thin solar cells". Advanced Materials, vol. 22, n° 30, 3293-3297, 2010.
- [26]. G. F. BURKHARD et E. T. HOKE. *"Transfer Matrix Optical Modeling"*. Mc Gehee Group, Stanford Univ, 2011.
- [27]. A.PIERRE, S. LU,I. A. HOWARD, A. FACCHETTI, et A.C.A. ARIAS *"Empirically based device modeling of bulk heterojunction organic photovoltaics"*. Journal of Applied Physics, vol. 113, n° 15, 154506, 2013.
- **[28].** L. J. A. KOSTER, V. D. MIHAILETCHI, et P. W. M. BLOM. "*Bimolecular recombination in polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells*". Applied physics letters, vol. 88, n° 5, 052104, 2006.
- **[29].** B. A. GREGG ET M. A. HANNA. "*Comparing organic to inorganic photovoltaic cells: Theory, experiment, and simulation*". Journal of Applied Physics, vol. 93, n° 6, 3605-3614, 2003.
- [30]. L. M. CHEN, Z. HONG, G. LI et Y. YANG. "Recent progress in polymer solar cells: manipulation of polymer: fullerene morphology and the formation of efficient inverted polymer solar cells". Advanced Materials, vol. 21, n° 14-15, 1434-1449, 2009.
- [31]. C. M. BJÖRSTRÖM SVANSTRÖM, J. RYSZ, A. BERNASIK, A. BUDKOWSKI, F. ZHANG, O. INGANÄS, et E. MOONS. "Device performance of APFO3/PCBM solar cells with controlled morphology". Advanced Materials, vol. 21, n° 43, 4398-4403, 2009.

- [32]. J. C. WANG, X. C. REN, S. Q. SHI,C. W. LEUNG, et P. K. CHAN. "*Charge accumulation induced S-shape J–V curves in bilayer heterojunction organic solar cells*". Organic electronics, vol. 12, n° 6, 880-885, 2011.
- [33]. C. SCHWARZ, H. BÄSSLER, I. BAUER, J. M. KOENEN, E. PREIS, U. SCHERF ET A. KÖHLER. "Does Conjugation Help Exciton Dissociation? A Study on Poly(phenylene)s in Planar Heterojunctions with C60 or TNF". Advanced Materials, vol. 24, n° 7, 922-925, 2012.

## **CONCLUSION GENERALE**

#### **Conclusion générale**

L'un des objectifs de cette thèse est la réalisation et la caractérisation des cellules solaires organiques, l'étude et la compréhension des phénomènes de conduction et de transport de charges ainsi que les facteurs limitant les performances de ces cellules.

Les performances des cellules photovoltaïques organiques dépendent des matériaux utilisés dans la fabrication : matériaux semiconducteurs organiques utilisés dans les couches actives, type du donneur et de l'accepteur, des matériaux utilisés dans la fabrication des électrodes, de la structure et de l'architecture de la cellule réalisée.

Dans cette thèse nous avons montré l'effet de la concentration et de l'épaisseur du mélange de P3HT:PCBM sur les performances des cellules photovoltaïques organiques ainsi que l'effet du recuit thermique. Le recuit thermique améliore le rendement des cellules ; ceci est dû à l'augmentation de la cristallinité du mélange après recuit à 130°C pendant 30 min et la bonne adhésion des couches organiques avec les électrodes.

Un des problèmes limitant les performances des cellules photovoltaïques organiques est la dégradation et la stabilité dans le temps. Nous avons montré que la dégradation des performances des cellules photovoltaïques organiques est due à la diminution des propriétés optiques des couches actives telle que l'absorption. Pour augmenter la durée de vie de ces dispositifs un procédé d'encapsulation est nécessaire. Nous avons étudié l'effet d'un revêtement photoluminescent sur les performances des cellules organiques. Le down-shifting, ou plus communément appelé photoluminescence, est un moyen qui pourrait permettre d'augmenter les rendements de conversion des cellules photovoltaïques organiques. Nous avons montré que l'ajout d'une couche de Ps:NITZ de concentration 2% améliore le rendement de conversion des cellules. Ce résultat permet d'utiliser les revêtements photoluminescents comme encapsulation pour les cellules organiques au lieu d'utiliser les encapsulations classiques constituées d'un matériau plastique transparent comme le PMMA, le polystyrène ou le polyéthylène, car cela permet d'améliorer le rendement et de protéger les cellules contre la dégradation.

Dans le cadre de la modélisation, nous avons utilisé l'environnement de simulation QUCS pour obtenir par simulation, les caractéristiques électriques et le comportement d'un système photovoltaïque en fonction des variations des paramètres du modèle tels que la résistance série, la température de la diode et le facteur d'idéalité. Dans cette étude nous avons utilisé le schéma équivalent électrique à une seule diode.

Nous avons présenté aussi les différents phénomènes de conduction et de transport de charge dans les cellules photovoltaïques organiques, en expliquant les phénomènes de génération et de recombinaison de charges. La connaissance de l'ordre de grandeur des paramètres des matériaux et des structures tels que la mobilité, la concentration des charges, la conductivité et les gaps est nécessaire pour faire un modèle physique décrivant les performances d'un système photovoltaïque.

Nous avons montré qu'en utilisant la modélisation optique par la méthode de matrice de transfert qu'il est possible de déterminer le comportement du champ électrique, le photocourant et la densité de charge dans la structure et ceci en fonction des matériaux utilisés en fonction de l'épaisseur des couches. Cette modélisation nous a également permis la détermination des performances des cellules photovoltaïques organiques en fonction du type des matériaux utilisés pour la couche active et pour les couches interfaciales lorsque l'indice réfraction de chaque couche est connu.

## Perspectives :

Des actions futures, suite aux résultats intéressants que nous avons obtenus dans le cadre de cette thèse peuvent donner lieu à des améliorations sur le rendement des cellules, leur stabilité et leur durée de vie. Ces actions sont les suivantes :

- Etude de l'éffet de l'épaisseur et du recuit thermique sur les propriétés des couches photoluminescences pour optimiser leurs paramètres de dépôt.
- réalisation des structures complètes encapsulées par des matériaux fonctionnels photoluminescents et étudier leur stabilité dans le temps sous différentes conditions de travail.
- utilisation d'autres matériaux à faible gap : accepteurs tel que ICBA et donneurs tel que PTB7 qui donnent des rendements importants par rapport au mélange P3HT:PCBM.

## RESUME

L'objectif de ce travail est la réalisation des cellules photovoltaïques organiques. La réalisation de nouvelles architectures fonctionnant par le principe de downshifting en utilisant des couches photoluminescentes améliore le rendement des cellules. Ceci nous mène à penser à utiliser ces matériaux fluorescent en mélange avec un polymère transparent comme encapsulation pour les cellules photovoltaïques organique à fin d'améliorer leurs durées de vie.

Un autre objectif est de trouver un modèle électrique en utilisant un circuit équivalent de la cellule organique capable de reproduire les caractéristiques expérimentales afin de déduire les paramètres de la cellule tels que la résistance série, le facteur d'idéalité, et la puissance délivrée par une cellule photovoltaïque organique.

La modélisation optique est une voie pour l'étude des structures des cellules photovoltaïques en fonction des matériaux utilisés et les paramètres de ces matériaux tel que : le gap, le spectre d'absorption et de transmission, l'épaisseur, la mobilité, les constantes diélectriques. Cette modélisation peu simuler le champ électrique, le photo-courant et la concentration des porteurs de charges. En changeant les paramètres de calcul en peut optimiser les structures organiques.

**Mots clés :** : cellules solaires, matériaux organiques, down conversion, photoluminescence, simulation, modélisation.

## ABSTRACT

The objective of this work is the realization of organic photovoltaic cells. The realization of new architectures operating by the principle of downshifting using photoluminescent layers improves the efficiency of the cells. This leads us to think of using these fluorescent materials mixed with a transparent polymer as encapsulation for organic solar cells in order to improve their life time.

Another objective is to find an electric model (equivalent circuit) of the organic cell capable of reproducing experimental characteristics in order to deduce the parameters of the cell such that the series resistance, the ideality factor and the generated power of an organic photovoltaic cell.

The optical modeling is a path for the study of the structures of photovoltaic cells based on the materials used and the parameters of these materials such as, the gap, the absorption and transmission spectra, the thickness, mobility, dielectric constants. This model simulates the electric field, the photocurrent and the concentration of charge carriers. By changing the calculation parameters, we can optimize the organic structures.

**Key words:** solar cells, organic materials, down conversion, photoluminescence, simulation and modelling.