

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou

Faculté de Génie Electrique et d'Informatique
Département d'Electronique



Mémoire de Fin d'Etudes De MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie Electrique

Spécialité : Matériaux et Dispositifs Electroniques et Photovoltaïques

Présenté par

TOUMI Menad

MESSAOUDI Hamid

Thème

**ETUDE DE FONCTIONNEMENT D'UNE CELLULE SOLAIRE
GRATZEL**

Mémoire soutenu publiquement le .. /09/2017 devant le jury composé de :

Mlle Dalila HOCINE

MCA, UMMTO, Présidente

Mlle Djedjiga HATEM

MCA, UMMTO, Encadreur

M Amel SIDI SAID

MAA, UMMTO, Examinatrice

Remerciements

Mes remerciements vont, en premier lieu, à Allah le tout puissant qui nous a permis d'achever ce travail par sa miséricorde.

Nous tenons à témoigner notre profonde gratitude et notre reconnaissance à Mlle D.Hatem, enseignante à la Faculté de Génie Electrique et Informatique à UMMTO qui a suivie notre travail avec beaucoup d'efficacité et de rigueur. Merci pour ces précieux conseils, sa disponibilité et son soutien.

Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements aux membres de jury qui nous ont fait l'honneur de bien vouloir examiner ce travail.

Un grand merci à tous ceux et celles ayant contribué de loin à l'aboutissement de ce modeste travail.

Enfin, nos chaleureux remerciements sont adressés à nos chers parents.

Dédicaces

Ce travail est dédié à :

Nos très chers parents, pour tout ce qu'ils présentent pour nous, tous les sacrifices qu'ils font sans compter, ils ont toujours été présents pour nous. Merci de nous avoir donné les armes pour affronter la vie, que dieu les garde pour nous.

Nos frères et nos sœurs, Que dieu les garde.

Nos ami(e)s qui nous soutiennent et plus particulièrement :
thanemirth i warrache Tiviqesth.

Table de figures

Figure (I. 1) : Rayonnement solaire transmis à la terre.....	3
Figure (I. 2) : a) Définition de l'air mass, b) Spectre d'émission solaire AM0 AM1.5.....	5
Figure (I. 3) : Structure basique d'une cellule solaire.....	6
Figure (I. 4) : Représentation d'une jonction PN.....	7
Figure (I. 5) : Structure de la jonction PN sous éclairement.....	8
Figure (I. 6) : Caractéristiques courant-tension et les paramètres physiques d'une cellule photovoltaïque.....	9
Figure (I. 7) : Différents régimes selon la puissance d'éclairement.....	11
Figure (I. 8) : Circuits équivalents d'une cellule solaire photovoltaïque sous éclairement.....	13
Figure (I. 9) : Le circuit électrique équivalent d'une cellule solaire photovoltaïque réelle sous éclairement.....	13
Figure (I. 10) : Mesure des résistances série et shunt via caractéristique I(V) de la cellule solaire.....	13
Figure (I. 11) : Puissance maximale sur une caractéristique courant-tension.....	16
Figure (II. 1) : Cellule photovoltaïque monocristallin.....	19
Figure (II. 2) : Cellule photovoltaïque poly-cristallin.....	20
Figure (II. 3) : Cellule photovoltaïques amorphe	21

Figure (II. 4) : Cellule photovoltaïque CIS.....	23
Figure (II. 5) : Schéma général d'une cellule photovoltaïque organique	24
Figure (II. 6) : Les différentes étapes de la conversion photovoltaïque dans une cellule organique.....	25
Figure (II. 7) : Mécanisme de transfert de charges non radiatif.....	27
Figure (II. 8) : Figure montrant le transfert Forster.....	27
Figure (II. 9) : Diagramme énergétique à la jonction D/A et les conditions dissociation d'un exciton généré dans le donneur.....	28
Figure (II. 10) : Photo génération de charges dans une structure MIM.....	29
Figure (II. 11) : Poly thiophène.....	30
Figure (II. 12) : Structure d'une cellule à réseaux interpénétrée et mécanisme de transfert de charge.....	31
Figure (II. 13) : Structure d'une cellule à hétérojonction en volume.....	32
Figure (II. 14) : Structure laminée.....	33
Figure (II. 15) : Structure d'une cellule solaire Tandem.....	33
Figure (II. 16) : Schéma de l'architecture cellulaire PV fibre.....	35
Figure (II. 17) : Une cellule photovoltaïque de type Gratzel.....	35
Figure (III. 1) : Nombre de publications classés par années.....	38
Figure (III. 2) : Schéma d'une cellule solaire Grätzel.....	38
Figure (III. 3) : Diagramme énergétique à l'intérieur d'une cellule DSC.....	40
Figure (III. 4) : Schéma de fonctionnement d'une cellule solaire Grätzel.....	42
Figure (III. 5) : Diagramme schématique des différents processus transfert de charge dans une cellule DSSC.....	43
Figure (III. 6) : Principe de la pulvérisation cathodique.....	49
Figure (III. 7) : Montage expérimental du dispositif d'une technique «spray ».....	50
Figure (III. 8) : Schéma de la buse.....	52
Figure (III. 9) : a) Dépôt de deep-coating ; b) Dépôt de spin-coating.....	52
Figure (III. 10) : Schéma synoptique d'un microscope électronique à balayage.....	53
Figure (III. 11) : Image du microscope électronique à balayage (MBE).....	54
 FIGURE (III. 12) : SCHEMA DE PLAN RETICULAIRE D'INDICES H, K ET L EN POSITION DE DIFFRACTION.....	55

Liste des tableaux

Tableau(I.1) : Les valeurs énergétique des photons issus du spectre solaire.....	2
Tableau(III.1) : Les propriétés des matériaux (TiO ₂ , SnO ₂ , ZnO).....	47
Tableau(III.2) : Comparaison entre différentes structures des cellules solaires.....	56

Sommaire

Introduction

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LE SYSTEME PHOTOVOLTAÏQUE 1

I.1. Historique	2
I.2. Rayonnement solaire	2
I.2.1 Caractéristique du rayonnement solaire	4
I.2.1.1 Masse d'air	4
I.3. Effet photovoltaïque	5
I.3.1. La jonction PN	6
I.4. Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque	7
I.5. Les paramètres photovoltaïques	9
I.5.1. Le courant de court-circuit (I _{cc})	9
I.5.2. La tension de circuit ouvert (V _{co})	10
I.5.3. Le Facteur de Forme(FF)	11
I.6.Circuit équivalent	12
I.7. Le rendement.....	14
I.7.1. Le rendement quantique (EQE)	15
I.7.2. Point de puissance maximal.....	15
I.8. Les problématiques photovoltaïques	17

CHAPITRE II : LES DIFFERENTES STRUCTURES DES CELLULE SOLAIRE 18

II.1. Les différents types des cellules solaires	19
II.1.1. Les cellules inorganiques	19
II.1.1.1. Le silicium	19
II.1.1.1.1. Le silicium monocristallin	19
II.1.1.1.2. Le silicium poly-cristallin	20
II.1.1.1.3. Le silicium nanocristallin et amorphe	20
II.1.1.1.4. Le silicium ruban auto-support	21
II.1.1.2. Cellules couches minces (les chalcogénures)	21
II.1.1.2.1. Matériaux à base de tellure de cadmium (cdTe)	21
II.1.1.2.2. Matériaux CIS,CIGS et voie « bon marché »	22
II.1.1.3. Les cellules III-V multi-jonction	23
II.1.2. Les cellules solaires organiques	23
II.1.2.1. Définition	23
II.1.2.2. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire organique	24
II.1.2.2.1. Absorption des photos et création des excitons	25
II.1.2.2.2. Diffusion des excitons vers l'interface entre les matériaux organiques	26
II.1.2.2.3. Dissociation des excitons	27
II.1.2.2.4. Transport des porteurs de charges	28
II.1.2.2.5. Collection des porteurs de charges	29
II.1.2.3. Différentes structures pour les cellules solaires organiques	29
II.1.2.3.1. Structure monocouche (Schottky)	29
II.1.2.3.2. Structures à hétérojonction bicouches	30
II.1.2.3.2.1. Structures à base de polymères	30
II.1.2.3.2.2. Structures à base de molécules évaporées	30
II.1.2.3.3. Structures hétérojonctions en volume	31
II.1.2.3.3.1. Structures en réseaux interpénétrées	31
II.1.2.3.4. Structure laminée	33
II.1.2.3.5. Structure tandem	33
II.1.2.3.6. Structure à fibre optique	34
II.1.2.3.7. Les cellules solaires sensibilisées par colorant ou cellules de Grätzel	35

CHAPITRE III : CELLULE SOLAIRE A COLORANT (GRATZEL) 36

III.1. Historique	37
III.2. Définition	38
III.3. Matériaux constituant les cellules solaires Grätzel	38

III.3.1. Le verre -TCO.....	39
III.3.2. La couche nanocristalline poreuse.....	39
III.3.3. Le colorant	39
III.3.4. L'électrolyte.....	40
III.3.5. La contre électrode	41
III.4. Principe de fonctionnement	41
III.5. Différents types de transfert de charge dans une cellule Grätzel	43
III.5.1. Processus d'injection d'électron	43
III.5.2. Régénération du colorant oxydé.....	44
III.5.3. Transport électronique dans la couche de TiO ₂	44
III.5.4. Recombinaison de charge	44
III.5.5. Recombinaison entre les électrons injectés et les ions I ³⁻ (courant d'obscurité) ...	44
III.6. Différente structure de la cellule solaire Grätzel.....	45
III.6.1. Dioxyde de titane TiO ₂	45
III.6.2. Dioxyde d'étain SnO ₂	46
III.6.3. Oxyde de zinc ZnO	46
III.7. Données sur la nature de (TiO ₂ -SnO ₂ -ZnO)	47
III.8. Technique d'élaboration et caractérisation des cellules photovoltaïques à colorant ...	48
III.8.1. Procédés d'élaboration d'une cellule solaire Grätzel.....	48
III.8.1.1. Dépôt par pulvérisation cathodique de la couche de TCO (anode).....	48
III.8.1.2. Dépôt de la couche semi-conductrice par spray pyrolyse	49
III.8.1.3. Dépôt de la couche organique par technique sol-gel (dye)	52
III.8.2. Technique de caractérisation	53
III.8.2.1. Microscopie à balayage (MBE)	53
III.8.2.2. Diffraction de rayons-X (DRX)	54
III.8.2.3. Spectroscopie d'absorption UV/visible.....	55
III.8.2.4. La photoluminescence PL	56
III.9. Comparaison entre les différents types de cellules solaires	56
III.10. Les avantages des cellules solaires Grätzel.....	57

Introduction

Ces dernières années, l'énergie d'origine photovoltaïque est considérée comme stratégique dans une perspective de développement durable ; elle est inépuisable, elle peut être produite localement selon des besoins et elle préserve l'environnement. Cette énergie est produite par un dispositif appelé cellule solaire à conversion photovoltaïque qui transforme directement l'énergie lumineuse en énergie électrique.

Le semi-conducteur le plus utilisé pour la fabrication des cellules photovoltaïques est à ce jour du silicium mais le coût de ce matériau notamment avec la structure monocristalline a longtemps été un frein à la production. Des efforts ont été faits pour réduire le coût de fabrication de ces cellules solaires comme l'utilisation du silicium multi-cristallin ou amorphe mais le prix du watt-crête photovoltaïque demeure encore élevé. Récemment des travaux de recherche pour la réalisation de cellules photovoltaïques à base des matériaux organiques sont développés. Ces cellules à base des matériaux organiques peuvent, avec les développements des technologies d'élaboration microélectronique et de la chimie organique, constituer des dispositifs prometteurs. Ce qui, avec leur flexibilité, leur réalisation sur des grandes surfaces peut rendre l'utilisation et le coût de l'énergie solaire attrayants.

Compte tenu des faibles performances des cellules solaires organiques étudiées aux cours des vingt dernières années spécialement la stabilité et la durée de vie qui pose un problème complexe les recherches sont poussées vers une solution alternative combinant les avantages de la technologie silicium avec ceux de la technologie organique. Il s'agit d'une nouvelle filière appelée les cellules solaires hybrides. La cellule solaire Gratzel qui l'objet de notre étude constitue un des axes principaux dans cette filière.

Le but de notre travail consiste en l'étude de la structure électronique de ce type de cellules et de comprendre leur principe de fonctionnement. Afin de bien mener notre étude nous l'avons partagée en trois chapitres.

Nous avons consacré le premier chapitre pour les généralités sur le système photovoltaïque

Dans le deuxième Chapitre nous avons présenté les différents Types de cellules solaires, tout en donnant un aperçu sur le fonctionnement des cellules à base du Silicium ainsi les principes d'une cellule photovoltaïque organique basée sur plusieurs structures électroniques.

Le troisième chapitre porte sur l'étude de fonctionnement de la cellule solaire Gratzel. Le but est de comprendre les paramètres qui peuvent influencer le fonctionnement et les performances des composants de conversion photovoltaïque Gratzel. Nous avons présenté La structure de dispositif et l'effet photovoltaïque dans cette structure. Nous avons aussi présenté les moyens d'élaboration d'une cellule Gratzel et cela après les avoir définis les mécanismes génération de porteurs de charges dans ce type de cellules.

En fin nous terminerons notre travail par une conclusion et les perspectives dans ce domaine.

Chapitre I : Généralités sur le système photovoltaïque

I.1. historique

1839 : Le physicien français Edmond Becquerel découvre l'effet photovoltaïque.

1875 : Werner Von Siemens expose devant l'Académie des Science de Berlin un article sur l'effet photovoltaïque dans les semi-conducteurs. Mais jusqu'à la Seconde Guerre Mondiale, le phénomène reste encore une découverte anecdotique.

1954 : Trois chercheurs américains, Chain, Pearson et Prince, mettent au point une cellule photovoltaïque à haut rendement au moment où l'industrie spatiale naissante cherche des solutions nouvelles pour alimenter ses satellites.

1958 : Une cellule avec un rendement de 9% est mise au point les premiers satellites alimentés par des cellules solaires sont envoyés dans l'espace.

1973 : La première maison alimentée par des cellules photovoltaïque est construite à l'Université de Delaware.

1983 : La première voiture alimentée par énergie photovoltaïque parcourt une distance 4000Km en Australie.

1995 : Des programmes de toits photovoltaïques raccordés au réseau ont été lancés au Japon et en Allemagne, et se généralisent depuis 2001.

I.2. Rayonnement solaire

Le rayonnement émis par le soleil est constitué d'ondes électromagnétiques dont une partie parvient constamment à la limite supérieure de l'atmosphère terrestre. En raison de la température superficielle du soleil (environ 5800 K), de rayonnement

électromagnétique se situe dans la gamme de longueur d'onde de la lumière visible (entre 0.4 et 0.75 μm) et dans le proche infrarouge (au-delà de 0.75 et jusqu'à 4 μm). L'énergie véhiculée de l'atmosphère, correspond à un éclairage de 340 W/m^2 .

Un bilan énergétique montre que sur cette quantité d'éclairage qu'apporte le soleil au système terre+atmosphère, environ 100 W/m^2 sont réfléchis vers l'espace, seul le reste est absorbé, pour un tiers par l'atmosphère et pour les deux tiers par la surface de la terre. [1,2]

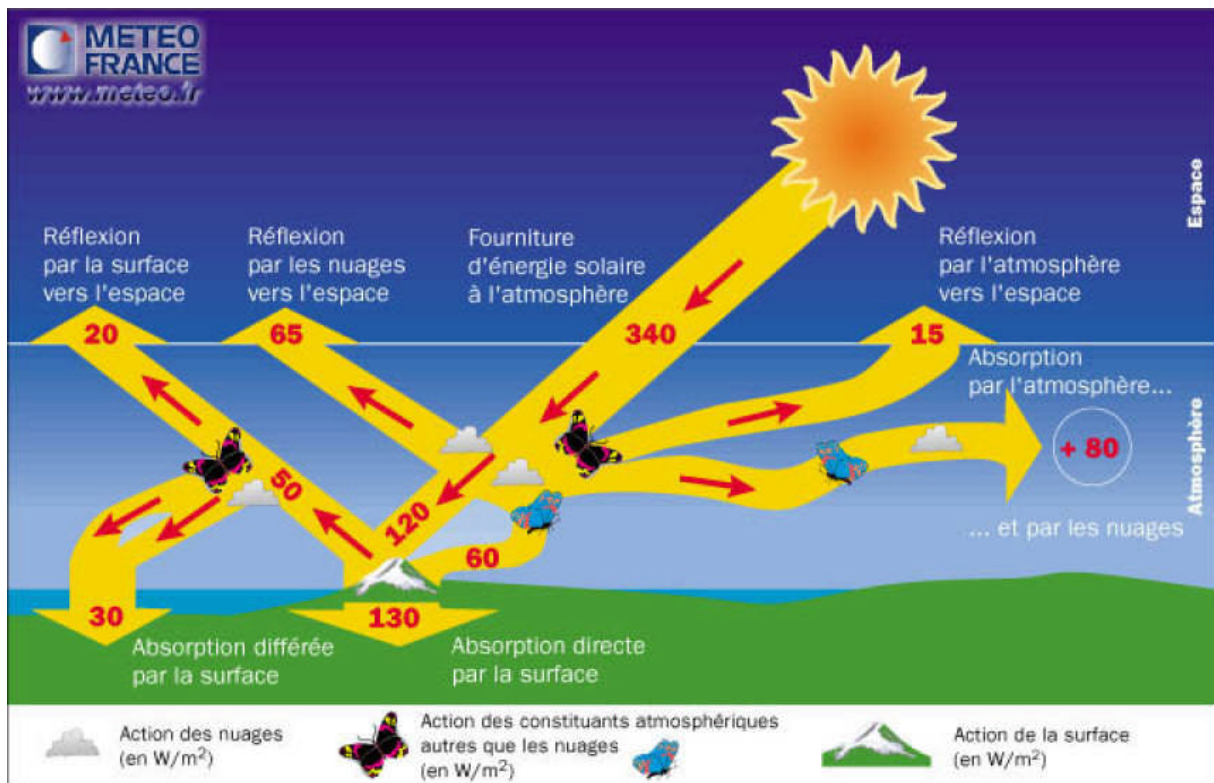


Figure1 : rayonnement solaire transmis à la terre.

La figure1, publiée par Météo France, montre que près du quart de cet éclairage incident est réfléchi dans l'espace par l'atmosphère : pareille réflexion est essentiellement le fait des nuages (65 W/m^2) étant du aux autres constituants atmosphérique comme les gaz et aérosols. Il reste donc 180 W/m^2 qui parviennent à la surface terrestre au terme d'une transmission dont les deux tiers (120 W/m^2) se font directement, le reste (60 W/m^2) s'effectuant par diffusion vers le bas.

Intervient alors un processus complexe d'interaction entre la diffusion vers le bas et la réflexion. Sur les 180 W/m^2 incidents, la surface terrestre ; qui possède un albédo moyen élevé, devrait renvoyer dans l'atmosphère environ 50 W/m^2 . En fait, la majeure partie de l'éclairage qu'elle réfléchit ainsi lui revient tôt ou tard et s'ajoute partiellement aux 180-50=130 W/m^2 de rayonnement solaire non réfléchis à

son contact. Bien que l'absorption du rayonnement solaire soit un phénomène continu, on peut simplifier la compréhension du processus précédent en supposant que les 50 W /m² réfléchis par la surface du globe se répartissent entre 20W/m² définitivement renvoyés vers l'espace interplanétaire et 30W/m² qui reviennent à la surface terrestre après diffusion différée vers le bas. Cette énergie s'ajoute aux 130W/m² initialement non réfléchis pour constituer approximativement les 160W/m² qu'absorbe la surface terrestre.[1]

La lumière peut être considérée sous forme d'onde électromagnétique de longueur d'onde λ ou sous forme de photons, corpuscules possédant une énergie E liée à λ par la relation suivante : [3]

$$E = h.v = h.c/\lambda \quad (I,1)$$

Avec :

h : constante de Planck (j/s)

C : vitesse de la lumière dans le vide (m/s)

V : fréquence (1/s)

λ : longueur d'onde (m)

La notion de dualité onde/corpuscule est importante pour comprendre les phénomènes d'interaction entre un rayonnement et un matériau.

Les longueurs d'ondes du rayonnement solaire terrestre sont comprises entre 0.2 μ m (ultras violet) et 4 μ m (infrarouge) avec un maximum d'énergie pour 0.2 μ m et comme le montre le tableau (1) des valeurs énergétiques des photons issus du spectre solaire : [4]

λ (μ m)	E(ev)	Zone
0.2	6.2	Ultra-violet
0.4	3.1	Visible bleu
0.5	2.48	Visible jaune-vert
0.78	1.59	Visible rouge
1	1.24	Infrarouge
2	0.62	Infrarouge
4	0.31	Infrarouge

I.2.1 Caractéristique du rayonnement solaire

I.2.1.1 Masse d'air

Plus le soleil est bas sur l'horizon, plus il va traverser une épaisseur importante d'atmosphère et plus il va subir de transformation.

On appelle masse d'air, ou Air Mass en anglais, le rapport entre l'épaisseur d'atmosphère traversée par le rayonnement direct pour atteindre le sol et l'épaisseur traversée à la verticale du lieu de figure (2, a).

Cela dépend surtout de la hauteur angulaire h du soleil. à l'aide des points O, A et M et cet angle h représentés à la figure (2, b), on écrit la longueur du trajet du soleil travers l'atmosphère :

$$OM = \frac{OA}{\sin h} \quad (I, 2)$$

$$\text{Donc l'Air Mass } \frac{OM}{OA} = \frac{1}{\sin h} \quad (I, 3)$$

Dans l'expression AM x , x désigne ce rapport OM/OA . [5]

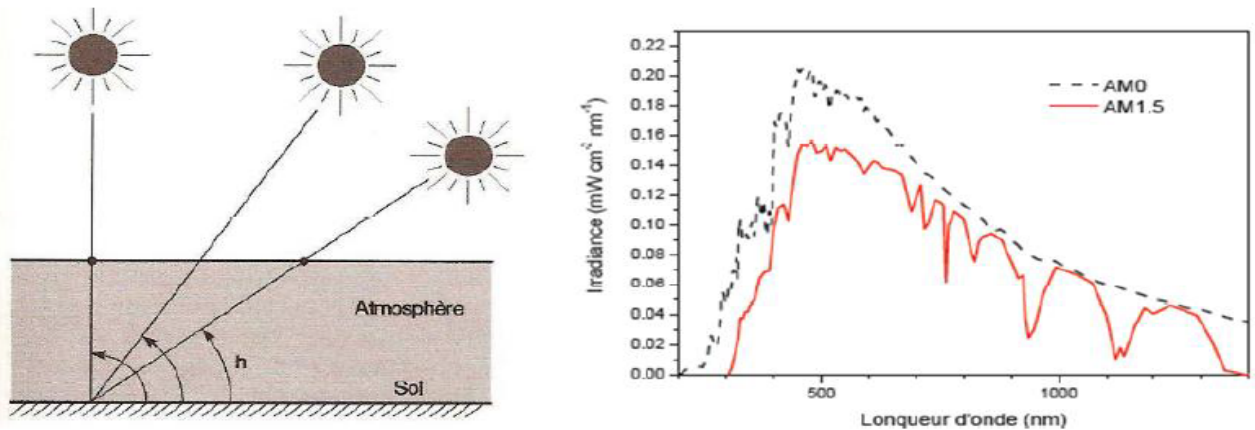


Figure2 : a) définition de l'air mass, b) spectre d'émission solaire AM0 AM1.5. [5]

Exemples

AM 0 : désigne par convention le rayonnement solaire hors atmosphère.

AM 1 : soleil au zénith (au niveau de la mer).

AM 1.5 : soleil à 41.8° – choisi comme référence pour le photovoltaïque.

AM 2 : soleil à 30°

I.3 Effet photovoltaïque

Les cellules photovoltaïques sont des dispositifs électroniques permettant de convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique. Cette conversion est basée sur l'effet photovoltaïque qui consiste en la génération de charges électriques suite à une excitation du matériau engendrée par l'absorption de photons. Les charges créées diffusent de la couche active vers un circuit électrique extérieur via des électrodes.

Les processus de génération et de transport de charges impliquent l'utilisation de matériaux semi-conducteurs comme éléments de base des cellules photovoltaïques.

Classiquement, une cellule photovoltaïque est constituée d'une jonction composée d'un semi-conducteur inorganique de type n et d'un semi-conducteur inorganique de type p, insérés entre deux électrodes.

La conversion photovoltaïque dans ces cellules est initiée par l'absorption des photons par les matériaux semi-conducteurs.

Après l'absorption, deux porteurs libres sont générés dans le semi-conducteur : L'électron excité par l'énergie d'un photon va passer dans la bande de conduction laissant ainsi un trou dans la bande de valence.

Près de la zone de jonction, le champ électrique interne généré par la charge, pousse les électrons libres vers le semi-conducteur de type n et vice versa pour les trous. Le courant électrique est le résultat direct de la circulation des charges vers le circuit extérieur.

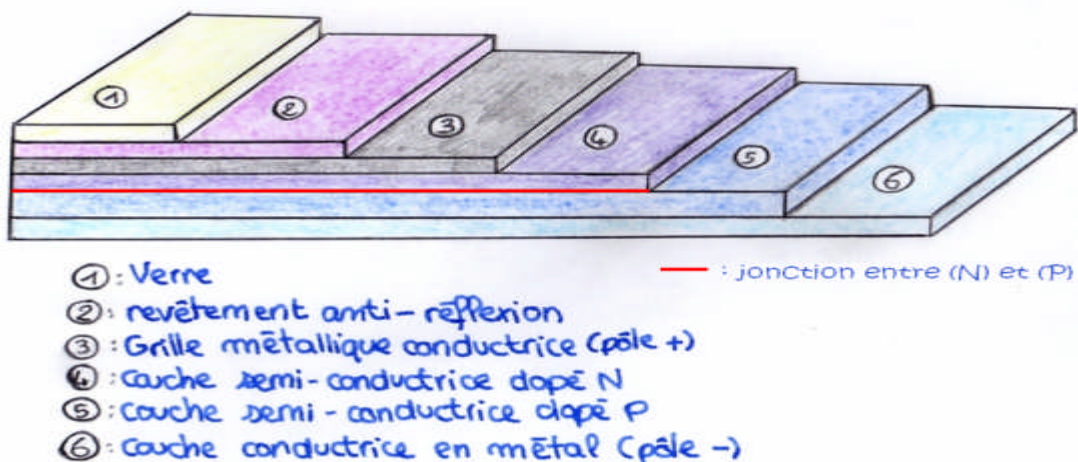


Figure3 : structure basique d'une cellule solaire.

I.3.1 La jonction PN

La jonction PN constitue l'élément de base de toute l'électronique, et constitue le modèle élémentaire dont le fonctionnement dépend d'un grand nombre de dispositifs à semi-conducteurs. Une jonction PN est constituée de deux zones

respectivement dopées P et N juxtaposées d'une façon que nous supposons abrupte figure (4), c.-à-d que la transition de la zone P à la zone N se fait brusquement.

Lorsque l'on assemble les deux régions, la différence de concentration entre les porteurs des régions P et N va provoquer la circulation d'un courant de diffusion tendant à égaliser la concentration en porteurs d'une région à l'autre.

Les trous de la région P vont diffuser vers la région N laissant derrière eux des atomes ionisés, qui constituent autant de charges négatives fixes. Il en est de même pour les électrons de la région N qui diffusent vers la région P laissant derrière eux des charges positives.

Il apparait aussi au niveau de la jonction une zone contenant des charges fixes positives et négatives, qu'on appelle la zone de charge d'espace (ZCE). Ces charges créent un champ électrique E qui s'oppose à la diffusion des porteurs de façon à ce qu'un équilibre électrique s'établisse.

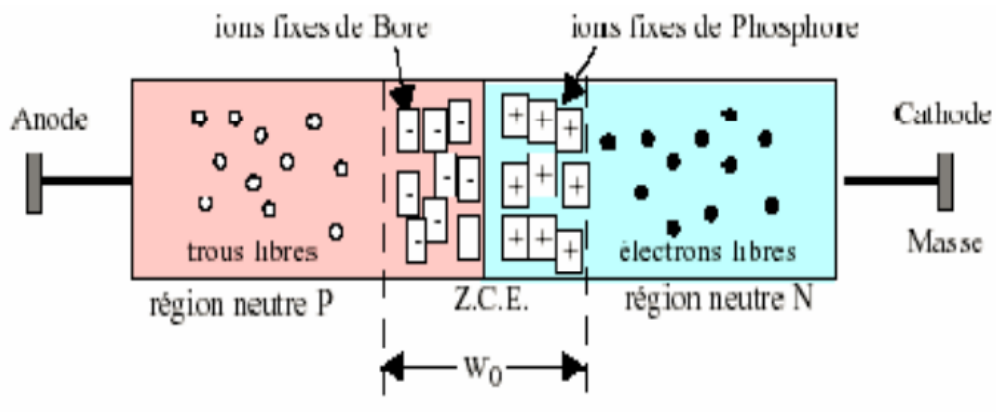


Figure 4: représentation d'une jonction PN

I.4. Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

Une cellule photovoltaïque est un dispositif qui permet de transformer l'énergie solaire en énergie électrique. Cette transformation est basée sur les trois mécanismes suivant :

- Absorption des photons (dont l'énergie est supérieure ou égal au gap) par le matériau constituant le dispositif

- Conversion de l'énergie du photon en énergie électrique, ce qui correspond à la création de paires électron/trou dans le matériau semi-conducteurs.
- Collecte des particules générées dans le dispositif.

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

Afin de collecter les particules générées, un champ électrique permettant de dissocier les paires électron/trous créées est nécessaire. Pour cela on utilise le plus souvent une jonction PN. D'autres structures, comme les hétérojonctions et les Schottky peuvent également être utilisées.

Le fonctionnement des cellules photovoltaïques est illustré sur la figure(5).

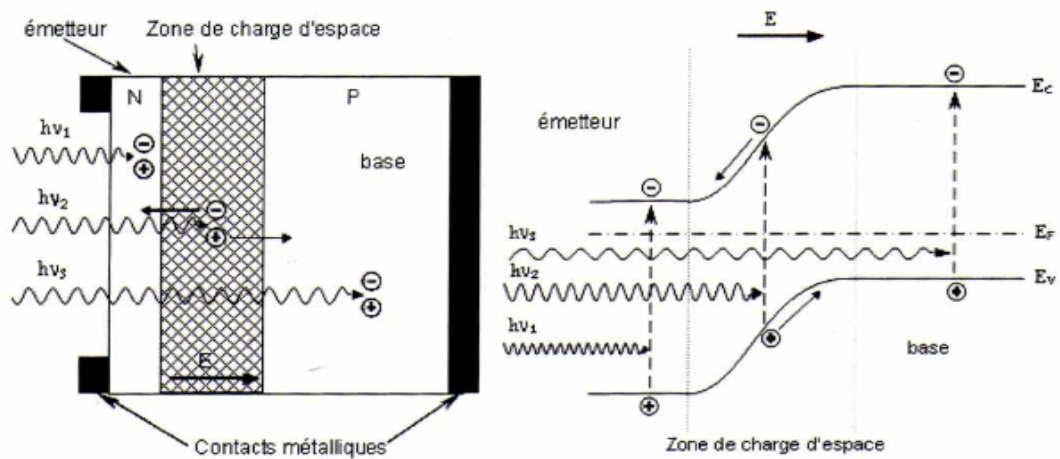


Figure5: structure de la jonction PN sous éclairage.

Les photons incidents créent des porteurs dans les zones N et P dans la zone de charge d'espace. Les photo-porteurs auront un comportement différent suivant la région :

- Dans la zone N ou P, les porteurs minoritaires qui atteignent la zone de charge d'espace sont envoyés par le champ électrique dans la zone P (pour les trous) ou dans la zone N (pour les électrons) ou ils seront majoritaires. On aura un photo-courant de diffusion.
- Dans la zone de charge d'espace, les paires électron/trou créées par les photons incidents sont dissociées par le champ électrique : les électrons vont

aller vers la région N, les trous vers la région P. On aura un photo-courant de génération.

I.5. Les Paramètres photovoltaïque

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

La figure(6) représente une caractéristique courant-tension I(V) dans le noir et sous illumination typique d'une cellule photovoltaïque à jonction PN. Le tracé de cette courbe permet d'accéder à bon nombre de paramètres physiques caractéristiques du composant. Les premiers paramètres qui apparaissent sur la caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque sont le courant de court-circuit (I_{cc}), la tension à circuit ouvert (V_{co}) et le facteur de forme (FF) du composant.

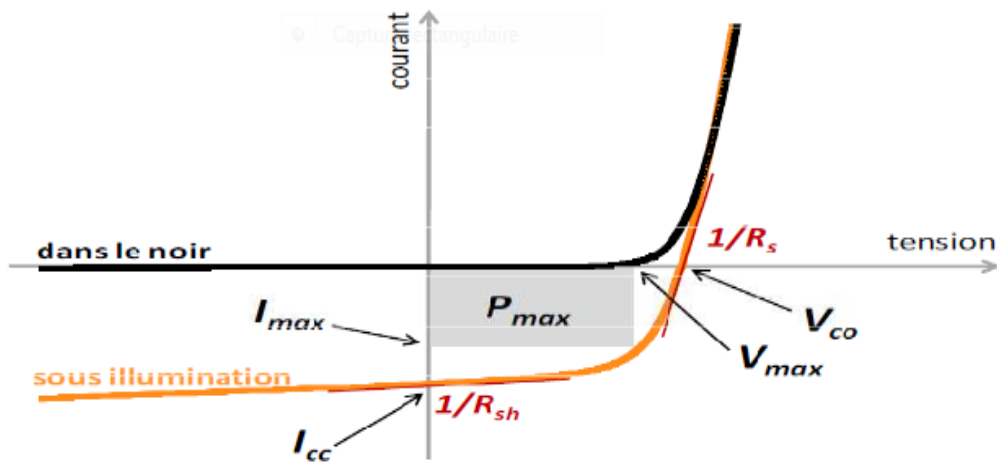


Figure6 : caractéristiques courant-tension et les paramètres physique d'une cellule photovoltaïque.

I.5.1 Le courant de court-circuit (I_{cc})

Il s'agit du courant lorsque le potentiel appliqué est nul. C'est le plus grand courant que la cellule peut fournir. Celui-ci est fonction de la température, de la longueur d'onde du rayonnement, de la surface active de la cellule, de la mobilité des porteurs. Ce courant est linéairement dépendant de l'intensité lumineuse reçue.

I.5.2. Tension de circuit ouvert (V_{co})

Comme son nom l'indique, c'est la tension aux bornes de la cellule lorsqu'elle n'est pas connectée à une charge ou lorsqu'elle est connectée à une charge de résistance infinie. Elle dépend essentiellement du type de cellule solaire (jonction PN, jonction Schottky), des matériaux de la couche active et de la nature des contacts de la couche active-électrode. Elle dépend de plus de l'éclairement de la cellule. [6]

$$V_{co} = \frac{KTc}{q} \log\left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1\right) \quad (I, 4)$$

Avec :

$\frac{KTc}{q}$: représentant la potentiel thermodynamique

Tc: est la température absolue

q : la constante de charge d'électron $1.602 \cdot 10^{-23} \text{C}$

K : la constante de Boltzmann $1.38 \cdot 10^{-23} \text{J/K}$

I_{ph} : le courant photonique

I_s : le courant de saturation

Deux régimes peuvent être observés suivant le degré d'éclairement

- Régime des faibles flux lumineux : dans ce cas $I_{ph} \ll I_s$ ce qui permet d'écrire :

$$\log\left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1\right) = \log\frac{I_{ph}}{I_s} \quad (I, 5)$$

D'où :

$$V_{co} \approx \frac{KTc}{q} \left(\frac{I_{ph}}{I_s}\right) \quad (I, 6)$$

C'est la zone de comportement linéaire de la cellule. La formule précédente peut s'écrire aussi $V_{co} = R_o \cdot I_{ph}$, en posant $R_o = \frac{K \cdot T \cdot c}{q \cdot I_s}$; R_o est la résistance interne de la diode en polarisation externe nulle (circuit ouvert) et sous faible flux lumineux.

- Régime des flux lumineux suffisamment intenses pour que $I_{ph} \gg I_s$ soit :

$$\frac{I_{ph}}{I_s} \gg 1 \quad (I, 7)$$

D'où :

$$V_{co} = \frac{K T c}{q} \log\left(\frac{I_{ph}}{I_s}\right) \quad (I, 8)$$

C'est le domaine du comportement logarithmique.

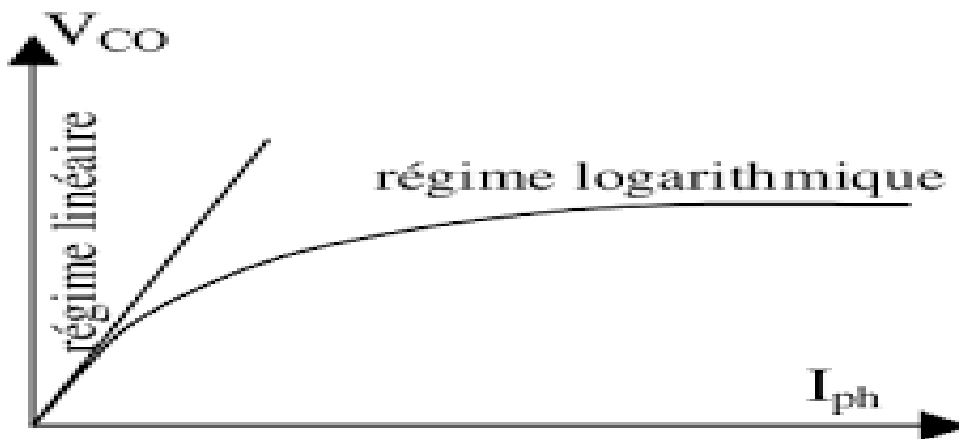


Figure7: différents régimes selon la puissance d'éclairement.

Il est important de remarquer que cette tension avec le log de I_{ph} , donc avec l'illumination. En revanche, elle décroît avec la température, malgré le terme $\frac{K T c}{q}$. En effet, le courant de saturation I_s dépend de la surface de la diode (donc de la cellule) et des caractéristiques de la jonction ; il varie exponentiellement avec la température et cette dépendance en température compense largement $\frac{K T c}{q}$. Donc la tension de circuit ouvert V_{co} baisse avec la température, ce qui est important pour le dimensionnement des systèmes. [7]

I.5.3. Facteur de forme (FF)

Un paramètre important est souvent utilisé à partir de la caractéristique $I(V)$ pour qualifier la qualité d'une cellule ou d'un générateur PV : c'est le facteur de remplissage ou fill factor (FF). Ce coefficient représente le rapport entre la puissance maximale que peut délivrer la cellule notée P_{max} et la puissance formée

par le rectangle ($I_{cc} \cdot V_{co}$). Plus la valeur de ce facteur sera grande, plus la puissance exploitable le sera également. Les meilleures cellules auront donc fait l'objet de compromis technologique pour atteindre le plus possible des caractéristiques idéales. Il est défini par la relation suivante : [4]

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{co} \cdot I_{cc}} \quad (I, 9)$$

I.6. Circuit équivalent

Nous allons décrire ici une cellule photovoltaïque dans l'obscurité et sous illumination.

Dans l'obscurité, une cellule solaire suit le comportement d'une diode classique. Selon que la tension appliquée est supérieure ou inférieure à une tension de seuil, la diode est respectivement passante ou bloquante. Le courant i dans la diode suit une équation de type Schottky :

$$i = I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{nKT}\right) - 1 \right] \quad (I, 10)$$

Avec I_s le courant de saturation sous polarisation inverse, $V = V_{appliqué} - V_{bi}$, V_{bi} étant la barrière de potentiel interne et n le facteur d'idéalité ($0 < n \leq 1$ ou 1 correspond au cas idéal). La figure(8) présente le circuit électrique équivalent d'une cellule solaire photovoltaïque idéale sous éclairage. R_c est la résistance de charge du circuit extérieur I_{ph} est le photo-courant généré I le courant de circuit extérieur

$$I = I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{nKT}\right) - 1 \right] - I_{ph} \quad (I, 11)$$

La figure(9) montre le circuit électrique équivalent d'une cellule solaire photovoltaïque réelle sous éclairage. L'équation (I, 12) déterminant le courant est alors pour une diode réelle :

$$I = \frac{R_{sh}}{R_{sh} + R_s} \left[I_s \left(\exp\left(\frac{q}{nKT}(V - I \times R_s)\right) - 1 \right) + \frac{V}{R_{sh}} - I_{ph} \right]$$

La résistance série dépend de la résistivité du matériau, de celle des électrodes et du contacte SC-Métal. La résistance shunt correspond à la présence de courant de fuite dans la diode.

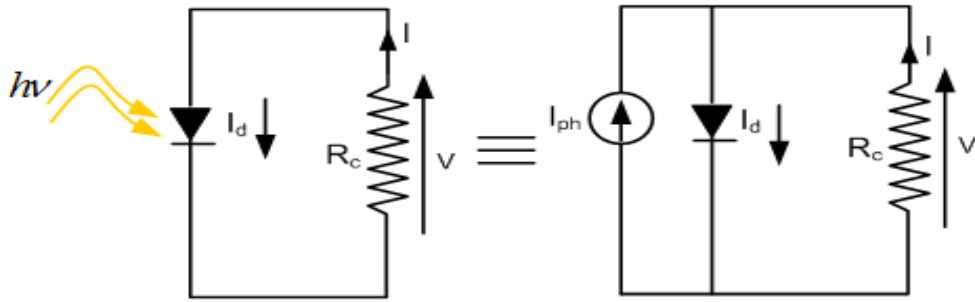


Figure 8 : circuits équivalents d'une cellule solaire photovoltaïque idéale sous éclairage

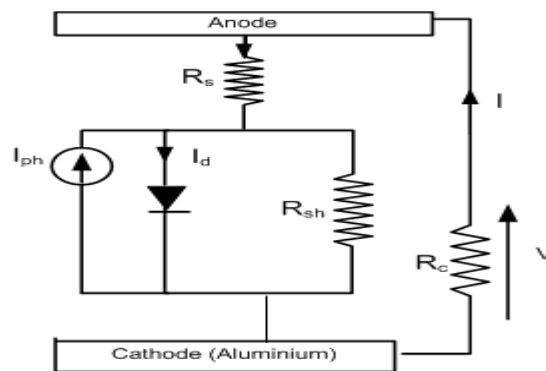


Figure 9 : le circuit électrique équivalent d'une cellule solaire photovoltaïque réelle sous éclairage.

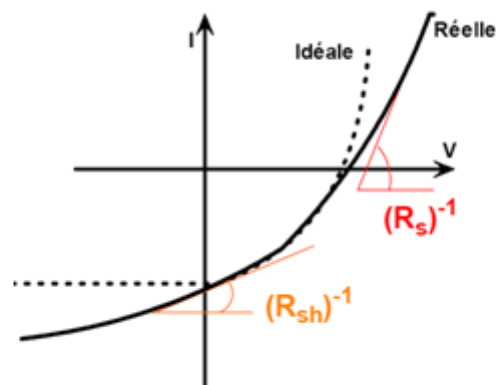


Figure 10 : mesure des résistances série et shunt via la caractéristique $I(V)$ de la cellule solaire.

Il est intéressant de relier I_S aux propriétés du matériau.

Pour une jonction P-N, se sont les relations de Schottky qui donnent :

$$I_S = e \cdot \left(\frac{D_n}{L_n} n + \frac{D_p}{L_p} p \right) \quad (I, 13)$$

Où D_n et D_p sont les coefficients de diffusion des électrons et des trous, L_n et L_p les longueurs de diffusion des porteurs de charges définis par $\tau = D.L$ où τ est la durée de vie des porteurs et n et p sont les concentrations d'électrons et trous à l'équilibre dans la région neutre (p) et (n) respectivement.

Enfin, la relation d'Einstein permet de relier le coefficient de diffusion D à la mobilité du porteur et donc au matériau : $q \cdot D = \mu \cdot k \cdot T$.

Pour une structure Schottky, le courant de saturation suit la théorie d'émission thermoionique et s'écrit :

$$I_S = A^* \cdot T^2 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_{ms}}{kT}\right) \quad (I, 14)$$

Où A^* est la constante de Richardson, et ΔE_{ms} la barrière de potentiel entre le métal et le SC. ΔE_{ms} est le typique du matériau puisqu'il est relié à son affinité électronique et à son gap.

I.7. Le rendement

Le rendement des cellules PV désigne le rendement de conversion en puissance. Il est défini comme étant le rapport entre la puissance maximal délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente P_{in} , (W/cm^2).

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \cdot I_{cc} \cdot V_{co}}{P_{in}} \quad (I, 15)$$

Ce rendement peut être amélioré en augmentant le facteur de forme, le courant de court-circuit et la tension ζ circuit ouvert. Le rendement de conversion est un paramètre essentiel. En effet la seule connaissance de sa valeur permet d'évaluer les performances de la cellule.

I.7.1 Le rendement quantique (EQE)

Le rendement quantique est le rapport entre le nombre d'électrons dans le circuit externe et le nombre de photons incidents. Lorsque les photons perdus par réflexion (à la fenêtre de la cellule) et les photons perdus par transmission à travers toute l'épaisseur de la cellule (à cause de l'absorption incomplète) ne sont pas pris en compte, cette grandeur s'appelle alors le rendement quantique interne IQE (internal quantum efficiency). Dans le cas contraire, ce paramètre s'appelle le rendement quantique externe EQE (external quantum efficiency). Le rendement quantique externe est défini comme suit :

$$EQE(\lambda) = \frac{I_{CC}(\lambda)}{\varphi(\lambda)} \cdot \frac{E(\lambda)}{e} = \frac{I_{CC}(\lambda)}{\varphi} \cdot \frac{h.c}{e.\lambda} \quad (I, 16)$$

Où $\varphi(\lambda)$ est le flux lumineux incident, e la charge de l'électron et E l'énergie du photon (avec $E(\lambda) = h.c/\lambda$, h étant la constante de Planck, c la vitesse de la lumière et λ la longueur d'onde).

Le rapport $I_{CC}(\lambda)/\varphi(\lambda)$ est appelé « réponse spectrale » de la cellule, elle est notée $SR(\lambda)$; Elle représente la sensibilité de la cellule pour chaque longueur d'onde. On peut donc redéfinir le rendement quantique externe comme suit : [6,8]

$$EQE(\lambda) = SR(\lambda) \cdot \frac{h.c}{e.\lambda} \quad (I, 17)$$

L'EQE est aussi désigné sous le terme d'IPCE (de l'expression anglaise incident photon to Current Efficiency). En remplaçant les trois constantes par leurs valeurs numériques, on obtient :

$$IPCE(\lambda) = 1.24 \frac{I_{CC}}{\varphi(\lambda).\lambda} \quad (I, 18)$$

I.7.2. Point de puissance maximal

La partie intéressante de la caractéristique courant-tension, pour l'utilisateur, c'est celle qui génère de l'énergie. Donc sa ne sera ni au point de tension de circuit ouvert, ni au point de court-circuit, qui ne génèrent aucune énergie puisque la puissance est le produit du courant par la tension.

On a tracé sur la figure (11) la caractéristique sous lumière d'une photopile ainsi que des courbes théorique de puissance constante (en pointilles).

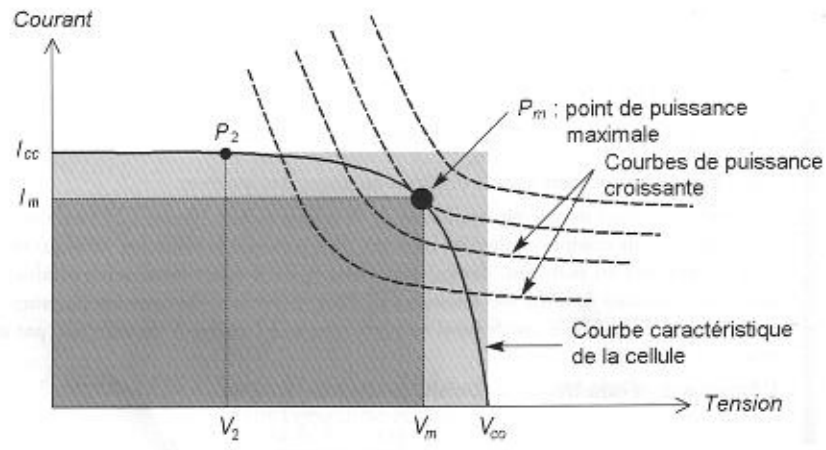


Figure 11 : puissance maximale sur une caractéristique courant-tension.

Au point P_m situé au coude de la caractéristique, la puissance de la photopile est maximale pour l'éclairement considéré. Ce point dit de puissance maximal est associé à une tension dite de tension maximale V_m et de courant maximal I_m .

Remarquons cependant que la photopile peut être sollicitée également à plus faible puissance, par exemple à une tension inférieure à V_m (point P_2).

On voit bien que plus la courbe est carrée, plus la puissance maximale est élevée.

On mesure cette propriété par le facteur de forme (**FF**).

Le rendement énergétique est défini quant à lui comme le rapport entre cette puissance maximale produite et la puissance du rayonnement solaire qui arrive sur le module photovoltaïque.

Si S est la surface de ce module, et E l'éclairement en W/m^2 , le rendement énergétique s'écrit :

$$\eta = \frac{P_m}{E * S} \quad (I, 19)$$

Ce rendement est souvent mesuré dans les conditions de référence, c'est-à-dire sous l'ensoleillement de $1000W/m^2$, à la température de $25^\circ C$ et sous un spectre AM 1.5. Ces conditions normalisées sont dites « STC » pour Standard Test Conditions.

La puissance maximale d'un panneau dans ces conditions STC est la puissance crête (P_c) exprimée en watts-crête.

I.8. Les problématiques photovoltaïques

- Le principal problème des panneaux solaires est le coût : en effet, pour installer 1m² de panneaux solaires il faut compter 1000 euros (installation + achat du panneau). Pour des productions importantes d'énergie, ce système n'est pas rentable. Il faut environ 3ans pour que le panneau produise l'énergie qui a été nécessaire à sa construction, or un panneau a une durée de vie moyenne de seulement 25ans.
- D'autre part, les quantités d'énergie produites sont liées au temps. Pour qu'un panneau solaire fonctionne il faut du soleil. ainsi pendant les jours de mauvais temps et la nuit ceux-ci ne produisent pas ; on a ici une perte de temps conséquente. De plus, c'est en été que les panneaux solaires produisent le plus (longues journées) or nos besoins d'énergie sont plus faibles en été qu'en hiver... ceci amènerait à devoir stocker l'énergie non utilisée, ce qui est compliqué et cher.
- Enfin, de grandes superficies sont nécessaires pour pouvoir placer des panneaux solaires. Elles doivent, de plus, être placées stratégiquement (sur longitudes de la terre) pour recevoir un maximum d'énergie du soleil. Ainsi, les zones équatoriales seraient les plus adéquates mais ne sont pas forcément favorables à de telles installations (ex : la forêt amazonienne, qui reçoit de grandes quantités de soleil mais présente aussi une végétation abondante qu'on ne peut envisager de détruire).

Chapitre II : les différentes structures des cellules solaires

II.1. Les différents types des cellules solaires

L'énergie photovoltaïque est aujourd'hui produite via différentes technologies qui se différencient soit par les matériaux employés, soit par leur principe même.

II.1.1. Les cellules inorganique

II.1.1.1. Le silicium

La filière silicium représente aujourd'hui l'essentiel de la production mondiale de panneaux photovoltaïques figure. Il s'agit d'un matériau extrêmement abondant, stable et non toxique. Cette filière est elle-même subdivisée en plusieurs technologies distinctes de part la nature du silicium employé et/ou sa méthode de fabrication.

II.1.1.1.1. Le silicium monocristallin

Il s'agit de la technologie donnant des valeurs record en termes de rendement de conversion pour ce matériau, plus de 25% [1] en laboratoire.

Il existe deux méthodes de fabrication. La méthode dite de Czochralski est couramment employée dans l'industrie aujourd'hui encore et consiste en la croissance d'un monocristal de silicium sous forme de lingot à partir d'un creuset de silicium fondu. La méthode (Floatzone) donne des puretés de matériau bien supérieures car elle est conduite sous vide (pas de pollution par l'oxygène) et que le procédé s'affranchit de la présence du creuset et donc des impuretés métalliques qu'il est susceptible d'introduire dans le monocristal. Cette technologie souffre de rendements médiocres en lumière faible et les coûts de production extrêmement élevés [1,2,3]



Figure1 : cellule photovoltaïque mono- cristallin [3]

II.1.1.1.2.Le silicium poly-cristallin

Cette méthode est moins couteuse d'un point de vue énergétique mais aussi financier.

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

Le silicium poly-cristallin est souvent produit en jetant du silicium fondu dans un creuset. En contrôlant la vitesse de refroidissement on peut facilement contrôler la taille des cristaux formés lors de la solidification.

La société japonaise Mitsubishi a établi en février 2010 un nouveau record pour ce matériau (cellule 15*15cm) avec un rendement de 19.6% obtenu en laboratoire.

Ces cellules sont généralement utilisées pour l'application de type toiture car elles sont moins onéreuses que les cellules monocristallines et possèdent un meilleur retour sur investissement.



Figure2 : cellule photovoltaïque poly-cristallin [3]

II.1.1.1.3. Le silicium nanocristallin et amorphe

C'est le types de silicium donnant accès aux flexibles. Le silicium amorphe est étudié depuis les années 70 et connait pendant longtemps son application principale dans les cellules présentées dans calculatrices, destinées à rallonger la durée de vie de piles. Il offre l'avantage d'être facilement déposable sur de grandes surface, d'avoir un fort coefficient d'absorption (et donc de nécessiter de faibles épaisseurs pour fonctionner, limitant l'utilisation des ressources en silicium), de pouvoir fonctionner sous faible éclairciment (et donc en intérieur contrairement au silicium multi et monocristallin) et enfin d'utiliser très peu d'énergie lors de sa fabrication, raccourcissant ainsi son retour sur investissement énergétique.

Les rendements maximaux atteints sont de l'ordre de 10% au niveau industriel. Son principal inconvénient provient de la dégradation de ses performances avec le temps passé sous éclairciment. Des solutions technologiques permettent cependant de s'affranchir de cette dégradation de marier les avantages de cette technologie avec d'autres (exemple de la structure HIT de Sanyo). [3]

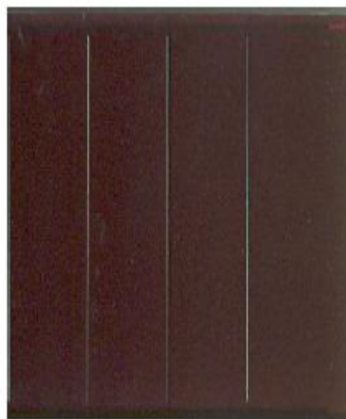


Figure3 : cellule photovoltaïque amorphe

II.1.1.1.4. Le silicium en ruban auto-support

Séduisant d'un point de vue technologique. Ce mode de production consiste à faire croître un film de silicium entre deux lèvres de carbone par capillarité ou sur un film.

Largement pénalisée par une vitesse de croissance très lente (quelques cm/min) imposée par des critères de solidification (permettant la ségrégation des impuretés et de maîtriser la taille des cristaux). Elle est aujourd'hui de moins en moins utilisée.

II.1.1.2. Cellules couches minces : les chalcogénures

II.1.1.2.1. Matériaux à base de tellure de cadmium (CdTe)

Il s'agit d'une technologie extrêmement prometteuse. Permettant d'obtenir des rendements tout à fait convenables (16.5% en laboratoire). De part une bande interdite de 1.45eV parfaitement adaptée au spectre solaire [2], et un très fort coefficient d'absorption seule une couche de 2µm est nécessaire pour obtenir un matériau très opaque et absorbant une grande partie du spectre solaire.

Le développement des panneaux CdTe est néanmoins largement freiné par l'utilisation du cadmium qui pose problème au niveau environnemental (cf l'interdiction des piles utilisant ce métal).

II.1.1.2.2. Matériaux CIS ,CIGS et voie « bon marché »

Le Diselenure de Cuivre et d'Indium (CIS) est un matériau I-III-VI possédant une structure chalcopyrite. Il possède un coefficient d'absorption entre 100 et 1000 fois supérieur à celui du silicium amorphe.

Les cellules à base de matériau chalcopyrite quaternaire comme les CIGS (pour Cu (Ga, In) (Se, S) possède également des performances extrêmement intéressantes : le Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoff-Forschung(ZSW) a annoncé à la presse en mai 2009 une efficacité record certifiée par le Fraunhofer Institut de 19.6%. il s'agit d'un record pour des cellules de cette taille et produites sur un pilote de semi industrialisation. Ces deux voies en ont ouvert une troisième.

L'impact environnemental d'une cellule doit être pris en compte lors de sa fabrication. Tenter de régler le problème de l'approvisionnement en électricité propre (du point de vue émission de gaz à effet de serre) en utilisant des matériaux toxiques ou non recyclables n'est pas une option : c'est ce qui limite les cellules CdTe dans leur développement, par exemple.

Un autre facteur limitant peut être la disponibilité des matériaux. Ainsi un des inconvénients majeurs des cellules CIGS provient du fait que le sélénium, l'Indium et le gallium sont des matériaux dont les ressources sont limitées. Cela entraîne évidemment des coûts de fabrication plus importants car ces matériaux étant rares, ils sont chers.

C'est pour répondre à ces deux problématiques qu'une équipe de recherche de l'université de Chicago en collaboration avec IBM travaille sur des cellules à la fois dépourvues d'éléments dangereux pour la santé ou l'environnement et dont les ressources sont relativement importantes. Ces cellules dites CZTS (pour cuivre, zinc, étain et soufre) permettant d'atteindre des rendements de près de 10% en laboratoire. [2]

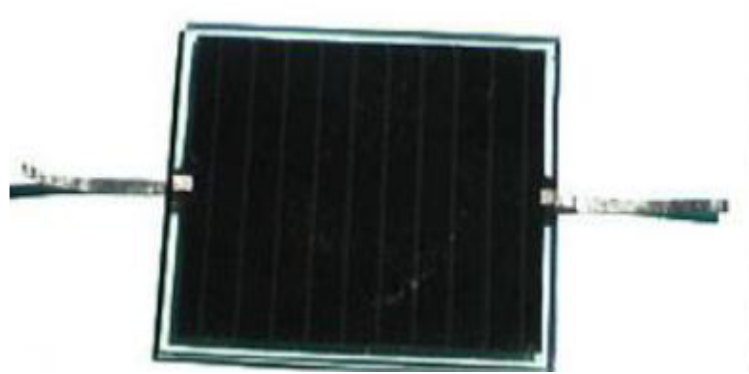


Figure4 : cellule photovoltaïque CIS [3]

II.1.1.3. Les cellules III-V multi-jonctions

Il est parfois difficile de trouver un matériau absorbant l'ensemble du spectre solaire avec un fort coefficient d'absorption. Les cellules multi-jonction III-V dites << de troisième génération >> répondent à cette problématique. En effet il s'agit de l'empilement de divers composés III-V, chacun optimisé pour absorber une partie du spectre solaire avec efficacité.

L'empilement, obtenu par croissance épitaxiale, permet donc de capter une grande partie du spectre solaire, et mène à une cellule unique composée en réalité de plusieurs cellules en série.

De part le domaine de spectre solaire dont les photons sont récoltés et la minimisation des pertes dues à la thermalisation, ces cellules permettant d'atteindre les records connus à ce jour en matière de conversion photovoltaïque. Des rendements de plus de 40% ont ainsi été obtenus sous lumière concentrée. [2]

Le procédé de fabrication et les matériaux utilisés pour la fabrication de ces cellules entraînent un coût extrêmement élevé qui cantonne ces matériaux à des applications spatiales.

II.1.2. Les cellules solaires organiques

II.1.2.1. Définition

Une cellule photovoltaïque organique est un dispositif comprenant une couche active organique (à base de polymères ou de petites molécules) d'une épaisseur de l'ordre de la centaine de **nm**, insérée entre deux électrodes. L'une d'entre elles étant semi-transparente afin de permettre la pénétration de la lumière dans la couche active.

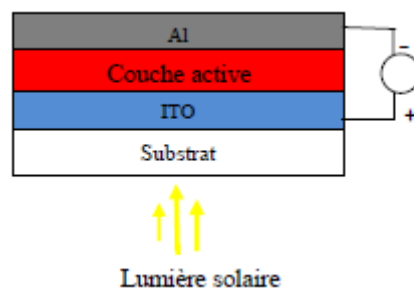


Figure5 : schéma général d'une cellule photovoltaïque organique.

Une électrode transparente, généralement d'ITO (anode, oxyde d'indium et d'étain) est déposée sur un substrat transparent comme du verre ou du plastique. Pour la cathode, de l'aluminium est déposé par évaporation sur la couche active qui est composée de deux matériaux, l'un transporteur de trous, l'autre transporteur d'électrons.

II.1.2.2. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire organique

La conversion de l'énergie solaire en énergie électrique dans les cellules photovoltaïques est basée sur l'effet photovoltaïque. En résumé, il consiste en l'apparition d'une tension aux bornes d'un dispositif due à la génération de charge électriques suite à une excitation de ce matériau, engendrée par l'absorption de photons. Les charges photo-générées diffusent ensuite du matériau vers un circuit électrique extérieur via des électrodes. Ces processus de génération et de transport impliquent l'utilisation de matériau de type semi-conducteur comme élément de base des cellules photovoltaïques. Ces étapes sont représentées dans la figure(6)

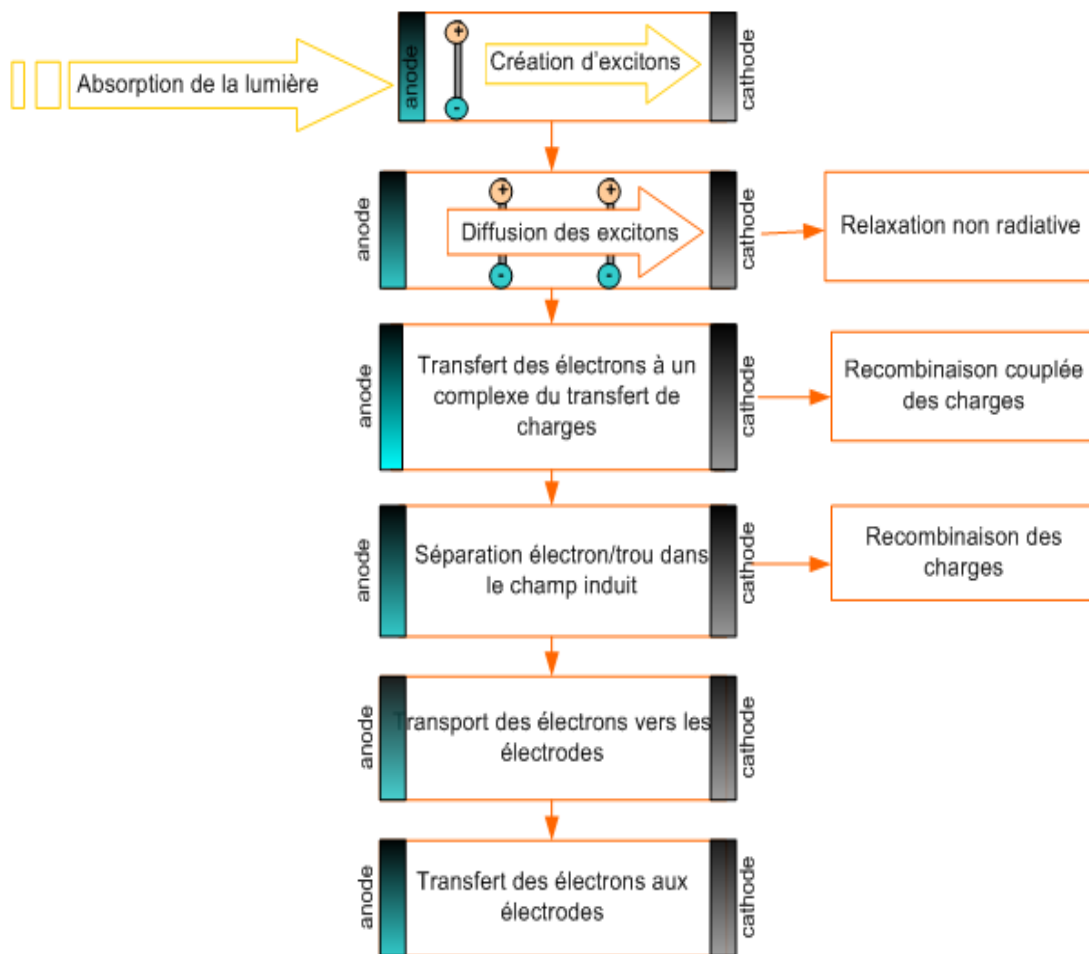


Figure6 : Les différentes étapes de la conversion photovoltaïque dans une cellule organique.

II.1.2.2.1. Absorption des photons et création des excitons

Lors du passage de la lumière dans la couche active de la cellule photovoltaïque, un photon peut être absorbé par cette couche pour produire une paire électron-trou nommée exciton. La création de cet exciton se traduit par la transition d'un électron du niveau HOMO au niveau LUMO qui entraîne l'apparition d'un trou (dans la HOMO) qui reste lié à l'électron (dans la LUMO) par une attraction coulombienne. Cela signifie que l'excitation induite par l'absorption de la lumière ne conduit pas directement à la création de porteurs de charges électriques libres

Les excitons peuvent être de deux types :

1. Les excitons de type Frenkel.
2. Les excitons de type Mott-Wannier

Le premier, proposé par J. Frenkel, consiste en un couple électron-trou confiné dans la même unité moléculaire. Dans la seconde approximation le couple électron-trou peut être séparé par une distance plus grande que la distance moléculaire, nous parlerons alors d'exciton de type Mott-Wannier. Il est à noter que dans les matériaux organique, le excitons sont le plus souvent considérés comme étant de type Frenkl. Pour les polymères semi-conducteurs, il existe aussi l'exciton intra-chaîne et l'exciton inter-chaîne. Le premier terme indique que la charge (paire électron-trou) se localise sur même chaîne de polymère alors que le dernier indique que la charge se trouve sur différentes chaîne de polymères.

II.1.2.2.2. Diffusion des excitons vers l'interface entre les matériaux organique

La durée de vie des excitons et la longueur de diffusion constituent des paramètres importants dans le fonctionnement de ce type de cellule. Les exciton ont une durée de vie τ très courte, si rien ne se produit pendant ce délai, l'électron et le trou se recombinent et l'énergie de l'exciton se transforme en un nouveau photon (désexcitation radiative) ou en chaleur. Tout est perdu pour le processus de conversion photovoltaïque. Il faut donc dissocier les charges liées avant leur recombinaison. Pendant leur durée de vie, les excitons diffusent sur une longueur L_D dont la valeur est généralement de quelque nanomètres. [4]

Ces mécanismes de diffusion peuvent être du type Forster ou de type Dexter, le premier principe est lié aux interactions dipôle- dipôle entre deux molécules. Il intervient à longue portée ($\sim 10 \text{ nm}$) et peut permettre le changement de spin (la transition état triplet – triplet est interdite). Le mécanisme de Dexter résulte de l'échange direct d'un exciton, par saut ou par diffusion, entre deux molécules. Il est intervenit à faible portée ($< 2 \text{ nm}$) et n'autorise pas les changements de spins.

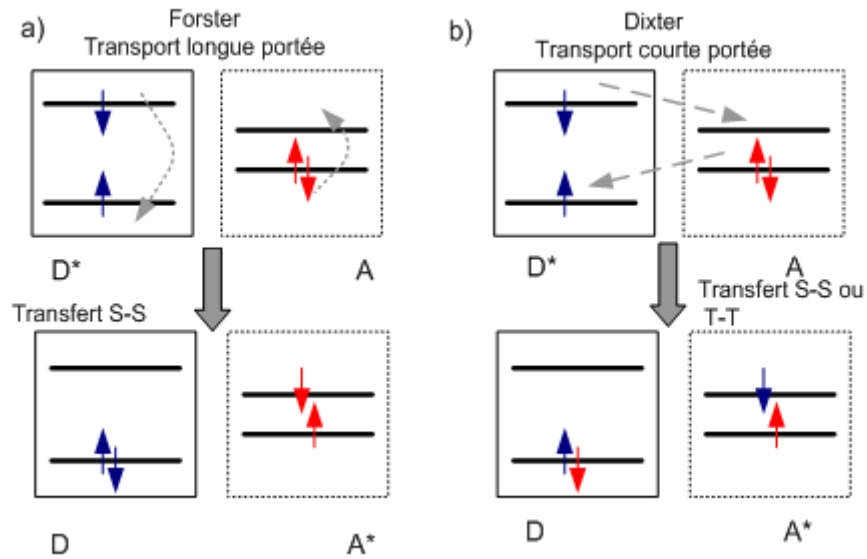


Figure7 : mécanisme de transfert de charges non radiatif

La figure suivante montre un exemple de transfert de Forster où par suite l'accepteur se désexcite d'une façon radiative émettant dans le rouge.

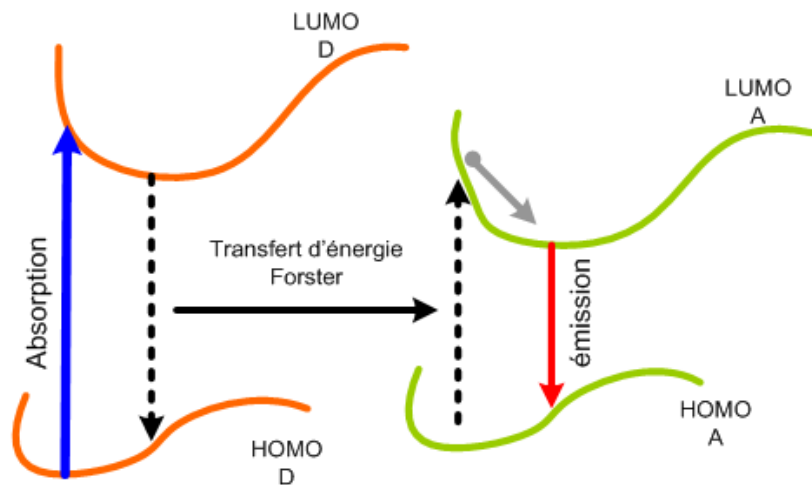


Figure8 : Figure montrant le transfert Forster.

II.1.2.2.3. Dissociation des excitons

Les exciton sont ensuite dissociés à l'interface D/A en charges positives et négatives. Celles-ci sont localisées dans des matériaux différents et séparées spatialement par l'interface. D'un point de vue thermodynamique, cette séparation en charges de signes contraires ne nécessite que l'énergie de la paire de polaron

($I_{PD} - X_A$) soit inférieure à l'énergie de l'exciton (E_{EX}). La figure (9) montre ce processus dans le cas où les excitons sont générés dans le donneur. On peut constater qu'il y a transfert de l'électron du donneur vers l'accepteur. A l'opposé, lorsque les excitons sont générés dans l'accepteur, c'est le trou qui doit passer de l'accepteur vers le donneur avec la même condition sur l'énergie : $I_{PD} - X_A < E_{EX}$.

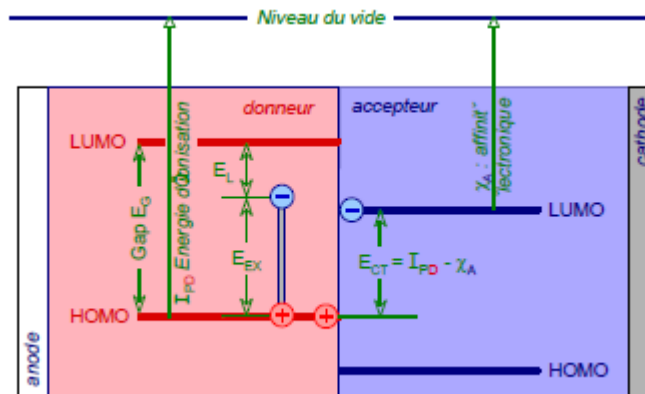


Figure9 : diagramme énergétique à la jonction D/A et les conditions de dissociation d'un exciton généré dans le donneur.

II.1.2.2.4. Transport des porteurs de charges

Le transport des porteurs de charges jusqu'aux électrodes est assuré par le donneur d'électrons pour les trous et par l'accepteur d'électrons pour les électrons [5].

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

II.1.2.2.5. Collecte des porteurs de charge

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

donneur/anode. Ces électrodes doivent de plus être bloquantes pour les porteurs de charges opposés à ceux qu’elles doivent collecter (électrons pour l’anode et trous pour la cathode). La structure même des cellules photovoltaïques organique impose qu’une des deux électrodes soit transparente pour pouvoir laisser passer la lumière jusqu’à la couche active. Or les matériaux qui se prêtent le mieux à la collecte des charges sont les métaux ; leur conductivité est élevée, ils sont faciles d’accès, facilement déposables par évaporation sous vide et donnent à toute une gamme de travaux de sortie.

II.1.2.3. Différentes structures pour les cellules solaires organiques

II.1.2.3.1. Structure monocouche(Schottky)

Dans les structures MIM (métal-isolant-métal), seul la différence du potentiel interne (ΔW_{int}) s’efforce de dissocier l’exciton photo généré comme il est représenté sur la figure () (avec $\Delta W_{int} = W_{anode} - W_{cathode}$; ΔW_{int} est la différence des travaux de sortie de l’anode et de la cathode). Ne pouvant que difficilement traverser la couche d’isolant (une certaine vue de la couche organique), les électrons se recombinent avec les trous, donnant un résultat global médiocre et faible dans une telle structure. [6]

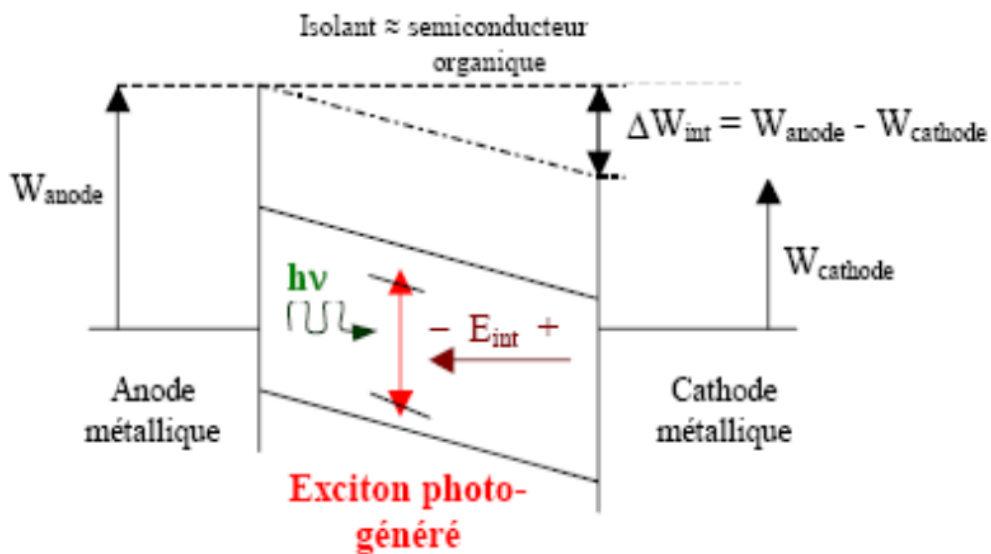


Figure10 : photo génération de charges dans une structure MIM.

Les rendements publiés pour ces structures sont faibles (inférieur à 0.1%) à cause d’une hauteur de barrières d’énergie insuffisante pour dissocier efficacement les excitons, mais aussi à cause d’un faible facteur de forme.

L'utilisation des hétérojonctions s'est avéré une solution pour pallier ces problèmes.

II.1.2.3.2. Structures à hétérojonction bicouches

On distingue deux types de structures bicouches à hétérojonction :

II.1.2.3.2. 1. Structures à base de polymères

Les polymères de la famille du poly thiophène sont largement utilisés dans tous les domaines de l'électronique plastique.

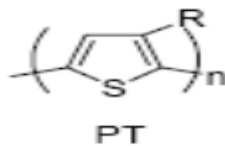


Figure11 : poly thiophène

Des cellules de type Schottky Al/poly (3-méthyle thiophène)/Au ont été réalisées électro chimiquement par S. Glénis et al. En 1984. Les rendements obtenus étaient de l'ordre de 0.01% sous 1mW/cm².

Afin d'éviter la formation d'une couche d'oxyde à l'interface SC-Aluminium, des cellules ont été réalisées en utilisant le SC inorganique transparent TiO₂.

Les rendements ont atteints 0.008% sous 100mW/cm² et 0.3% en monochromatique. [7]

II.1.2.3.2. 2. Structures à base de molécules évaporées [8]

Les cellules PV organiques de type bicouches évaporées ont été étudiées depuis près de trois décennies.

La plupart ont porté sur des diodes à base de phthalocyanines et de pérylènes, faisant suite à la performance de la diode de C.W. Tang de Eastman Kodak en 1986. La cellule réalisée par C.W. Tang affiche un rendement de conversion de 1% sous 75mW/cm²(AM2).

Dr Meissner travail depuis 1991 sur des cellules de type Tang à base de phthalocyanines et de pérylène sans toutefois l'égaliser. Les premiers résultats donnaient des rendements de 0.014% ($V_{co} = 0.45V$, $36\mu A/cm^2$ probablement sous $30mW/cm^2$). Le rendement de la cellule augmente de façon significative jusqu'à 1% sous AM1.5.

Enfin une étude systématique a été effectuée par Dr Wöhler en 1995 en composant des cellules avec quatre phthalocyanines différentes comme donneur et deux dérivés de pérylène comme accepteur. Le plus fort rendement obtenu est de 0.43% sous $100mW/cm^2$ pour une diode ITO/diméthyle pérylène (DIP) 25nm/Zn Pc 50nm/Au délivrant $3.53mA/cm^2$ sous 0.4V et un FF de 0.3.

II.1.2.3.3. Structures hétérojonctions en volume

II.1.2.3.3.1. Structures en réseaux interpénétrées

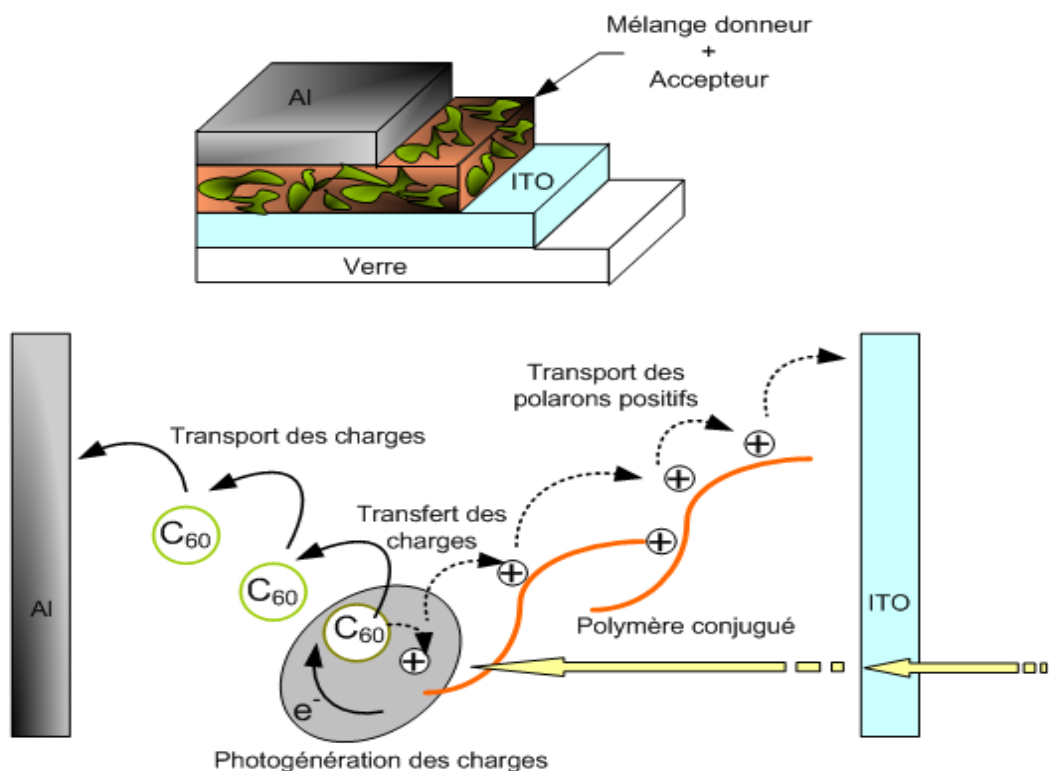


Figure12 : structure d'une cellule à réseaux interpénétrée et mécanisme de transfert de charge.

L'approche suivie pour améliorer le système à hétérojonction est de redéfinir son architecture en élaborant des films fins constitués par un mélange intime des molécules donneuses D et accepteurs A. Ainsi, tout le volume organique déposé est susceptible de collaborer à la conversion photovoltaïque du fait que tout exciton

généralisé se trouve proche d'une zone de séparation, et ceci quelque soit la direction prise durant sa diffusion. La figure (12) représente un système composite de 2 phases p et n interpénétrées.

La réalisation de réseaux interpénétrés à base de petites molécules fait intervenir une Co-évaporation des 2 molécules D et A à des vitesses appropriées pour l'obtention de différents rapports moléculaires ou pondéraux D:A. Ce mélange intime est ainsi obtenu sans le recours à une chimie sophistiquée de greffage ou de solubilisation hypothétique de matériaux. La difficulté, une fois passée celle du contrôle fin des taux d'évaporation des molécules, est de pouvoir contrôler la morphologie des films composites. Il est habituellement observé une amélioration des performances par rapport aux structures bicouches [9]

Les rendements actuels de conversion d'énergie restent faibles à cause d'une faible mobilité des charges dans les solides organiques, même si les couches sont aussi fines que possible. Pour leur part, les polymères conjugués présentent une meilleure mobilité, et reportent de ce fait de meilleurs rendements.

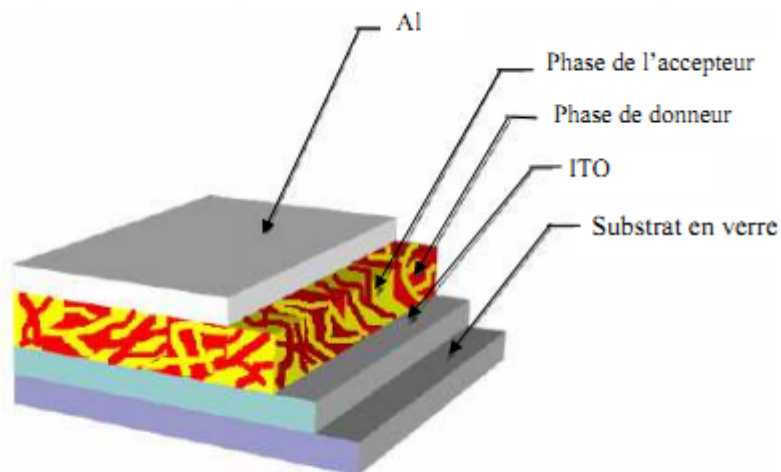


Figure13 : structure d'une cellule à hétérojonction en volume

II.1.2.3.4. Structure laminée

Dans cette structure, le donneur et l'accepteur sont exposés sur l'anode (ITO) et la cathode (Al) respectivement. Ensuite, les deux plaquettes obtenues sont mises en contact, en appliquant une légère pression et en chauffant l'une d'elle (figure). Ainsi, les molécules peuvent diffuser d'une couche à l'autre pendant le processus de laminage pour former une couche de mélange D+A, où les excitons peuvent se

dissocier. La structure laminée présente l'avantage d'élaborer et de traiter indépendamment les deux couches organiques.



Figure14 : structure laminée

II.1.2.3.5. Structure Tandem

L'absorption d'une plus grande partie du spectre solaire est l'une des conditions pour l'amélioration des performances des cellules photovoltaïques organiques.

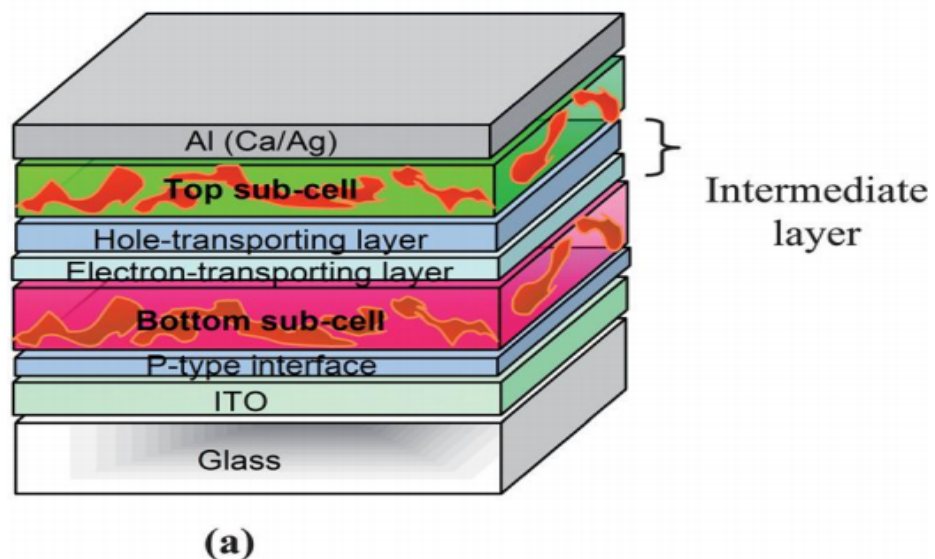


Figure15 : structure d'une cellule solaire Tandem

A fin de répondre à ce besoin, de nouvelles structures dites « Tandem » ont été étudiées depuis 2006. Il s'agit de l'empilement de deux cellules l'une sur l'autre. Ces deux cellules sont mises en série grâce à une couche de recombinaison des porteurs de recombinaison des porteurs de charges. La tension de circuit ouvert du dispositif

est donc la somme des tensions de circuit ouvert des cellules si elles étaient prises seules, et le courant de court circuit est le plus faible des deux cellules [10,11].

Cette structure offre un avantage de pouvoir utiliser deux matériaux dont les bandes interdites (et donc les spectres d'absorption) sont différents. Le dispositif est donc capable d'absorber la somme des deux spectres d'absorption.

Les couches actives peuvent être composées de mélange polymère/fullerène ou de petites molécules. On peut par ailleurs utiliser de différents types de matériaux dans les deux couches, ce qui donne une grande latitude quand à la fabrication de la cellule.

La première des cellules tandem était composée d'une couche de petites molécules évaporées pour la première cellule et d'une couche polymère déposée en voie humide pour la seconde [12]. Par la suite, des cellules tandem utilisant différents matériaux ont été testées [13-14], jusqu'à atteindre des rendements de 6.7% grâce à l'utilisation d'une couche de recombinaison en TiO₂ et de deux polymères dont les bandes interdites sont destinées (le PCPDTBT et le P3HT) [15].

Ces structures devraient permettre d'atteindre des rendements de conversion proches de 15% [16].

II.1.2.3.6. Structure à fibre optique

Une autre voie intéressante est proposée par une équipe de chercheurs de Wake Forest University, qui consiste à remplacer la structure planaire utilisée habituellement par une structure coaxiale réalisée à partir d'une fibre optique multi-mode [17]

Sous illumination dans l'axe de la fibre, les photons se propagent le long du cœur de la fibre et au cours des multiples réflexions, pénètrent dans la partie organique électro-active où ils génèrent des paires «électron-trou». Les photons non absorbés traversent le polymère et sont réfléchis sur la couche conductrice extérieure et dirigés à nouveau sur l'hétérojonction polymère où ils peuvent être encore absorbés. Ils augmentent ainsi sensiblement le taux de génération des excitons, ainsi que la surface d'interaction [17].

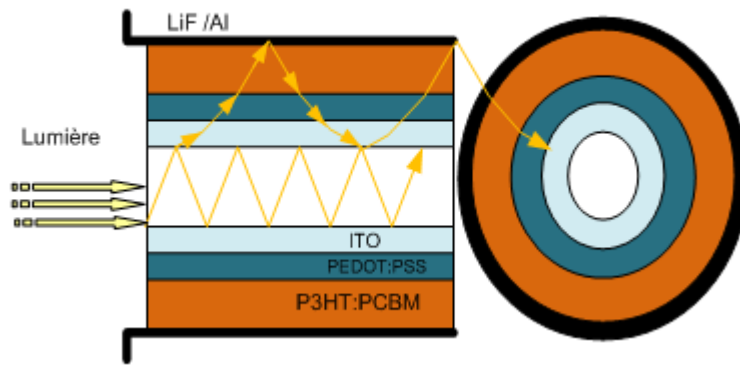


Figure16 : schéma de l'architecture cellulaire PV fibre.

II.1.2.3..7. les cellules solaires sensibilisées par colorant ou cellules de Gratzel

On définit ici des cellules hybrides, allant des matériaux organiques ou métallo-organiques qui sont greffés sur des matériaux inorganiques et un électrolyte, ceci permettant de générer et de conduire des charges vers circuit extérieur sous illumination. Ces cellules sont nommées les "cellules de Gratzel" porte le nom de son créateur, le chimiste suisse Michael Gratzel. Professeur à l'Ecole polytechnique fédérale de Lausanne ou Les cellules nanocristallines à colorant ou DSSC (dye-sensitized solar cells). C'est ce concept qui nous intéresse particulièrement dans notre étude qui sera développé dans la troisième partie.



Figure17 : une cellule photovoltaïque de type Gratzel. [18]

Chapitre III : Cellule solaire à colorant (Gratzel)

III.1. Historique

L'histoire de la cellule à colorant commence à la fin de 19ⁱème siècle avec le principe photographie. Il a été découvert que certaines molécules de colorant organique pouvaient être utilisées sur un film photographique à base de chlorure d'argent.

Depuis les années 1970, des tentatives ont été faites pour créer une cellule solaire basée sur la photosynthèse. Cette cellule solaire était alors constituée d'une couche cristalline de semi-conducteur et d'une couche de chlorophylle. Cependant, dans ce type de structure les électrons ont peu de mobilité. Ainsi l'efficacité de la première cellule était d'environ 0.01% [1].

En 1991 Michael Grätzel et son équipe ont créé un nouveau type de cellule photo-électrochimique, inspiré de la photosynthèse végétale, qui combine l'emploi de matériaux organiques et inorganiques.

Pour cette invention. Michael Grätzel a déjà remporté de nombreux prix, notamment le Millennium Technologie Prize en 2010 ou le prix Balzan en 2009. Cette nouvelle technologie s'appuie sur la combinaison de deux matériaux : un colorant ou Dye et un semi-conducteur. La cellule présentée dans ce travail permettait d'obtenir un rendement de conversion de l'ordre de 11% [1] pour un spectre solaire AM1.5G. Cette découverte de principe a permis à la technologie des cellules solaires à colorant de se développer de manière incroyable. Le nombre de publications parues par an sur ces cellules a subi une croissance exponentielle depuis 1991 comme en atteste la figure(1)

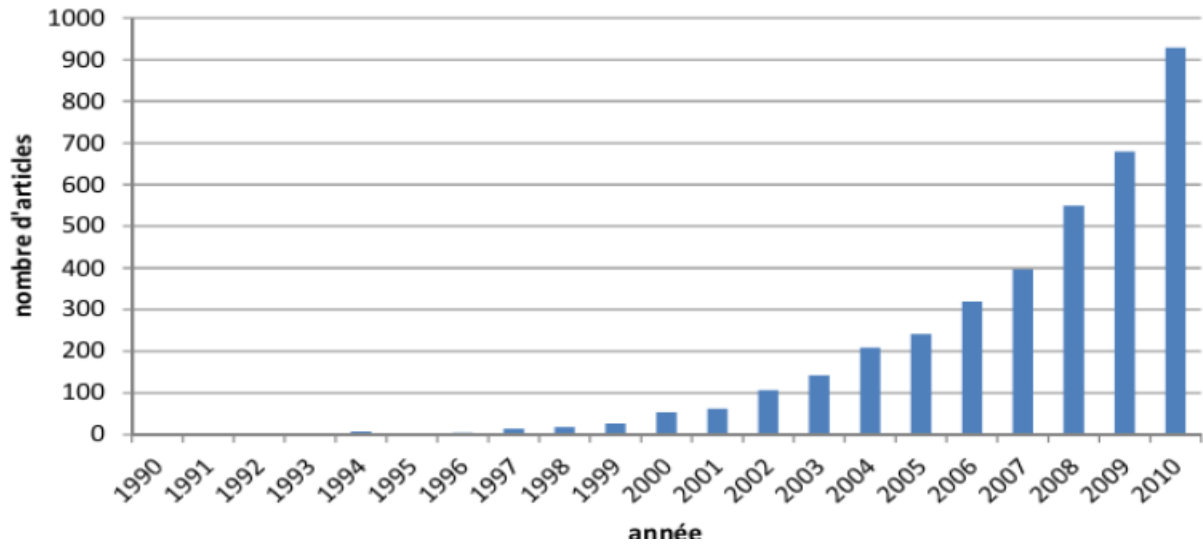


Figure1 : nombre de publications classés par années [2]

III.2. Définition

La cellule Grätzel est une cellule photo-électrochimique, inspiré de la photosynthèse végétale. Elle est hybride, puisqu'elle combine l'emploi des matériaux organiques ou métallo-organiques qui sont greffés sur des matériaux inorganiques et un électrolyte, ceci permettant de générer et de conduire des charges vers un circuit extérieur sous illumination.

III.3. Matériaux constituant les cellules solaire Grätzel

La cellule solaire Grätzel est représentée schématiquement sur la figure(2)

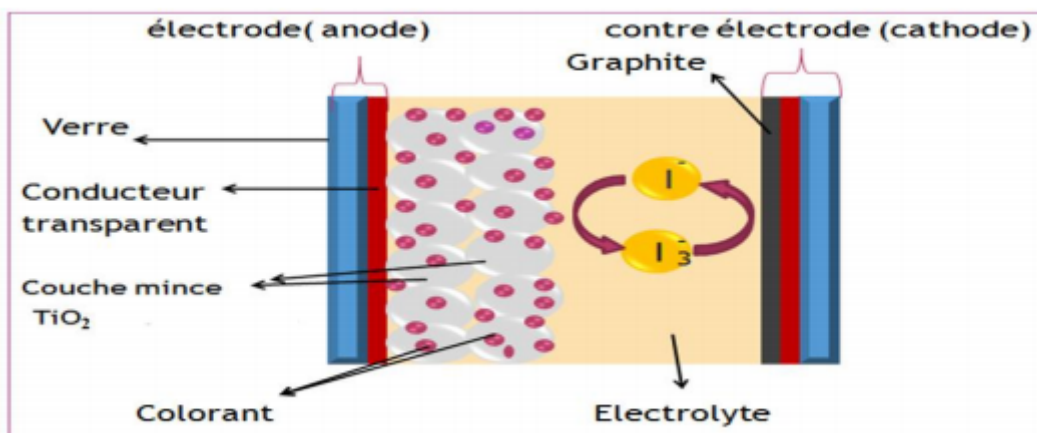


Figure2 : schéma d'une cellule solaire Grätzel

Elle est constituée des matériaux suivants :

III.3.1. Le verre-TCO

Dans la grande majorité des travaux réalisés sur les DSSC, le semi-conducteur est déposé sur un verre à la surface duquel une couche d'un oxyde métallique et transparent a été déposée (TCO, « Thin Conductive Oxyde »). Dans le domaine des DSSC, il s'agit généralement d'une couche d'oxyde d'étain dopé au fluor ($\text{SnO}_2 : \text{F}$, FTO) mais quelques études ont aussi été réalisées avec l'oxyde d'Indium dopé à l'étain ($\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$, ITO) [3].

Ce verre-TCO doit être à la fois très transparent afin de laisser entrer plus de lumière possible dans la cellule et très conducteur pour pouvoir transporter le courant électrique lors du fonctionnement de la cellule. Il faut donc trouver un compromis sur l'épaisseur de la couche d'oxyde conducteur car plus elle est épaisse plus elle sera bonne conductrice mais moins elle sera transparente.

III.3.2. La couche nanocristalline poreuse

La couche nanocristalline poreuse est un élément crucial d'une cellule DSSC, puisqu'elle conditionne ses performances au travers de la collecte des photons (via l'absorption du colorant à sa surface), la séparation des charges (via sa configuration électronique), ainsi que le transport et la recombinaison des charges. De nombreux semi-conducteurs ont été utilisés et testés dans le domaine des DSSC. Seuls quelques semi-conducteurs oxy-métalliques, tels que l'oxyde d'étain SnO_2 , l'oxyde de zinc ZnO ou le dioxyde de titane TiO_2 répondent à ces conditions et sont stables au contact de certains électrolytes (problèmes de corrosion et l'oxydation). [4]

III.3.3. Le colorant

Le colorant est l'élément photo-actif qui absorbe de la lumière incidente et génère par la suite la paire électron-trou de charges libres. Le colorant idéal doit absorber la plus grande partie du spectre solaire et permettre une injection efficace de l'électron dans la bande de conduction du semi-conducteur (pour cela, l'état de la molécule de colorant absorbante devrait être positionné au-dessus du bord de la bande de conduction du semi-conducteur) tout en présentant une grande stabilité photochimique. En outre, il doit aussi porter les groupes carboxylate ou phosphorite pour pouvoir se greffer de façon efficace à la surface de la couche poreuse de semi-conducteur. Dans l'idéal, un colorant efficace doit présenter une densité électronique dans l'état excité localisée vers le groupement d'ancrage, de sorte à orienter favorablement l'injection électronique vers l'oxyde métallique. Ces configurations

permettent de déterminer, à partir de la structure d'un colorant donné, sa configuration énergétique et les densités électroniques des états **HOMO** (Highest Occupied Molecular Orbital ou plus haute orbitale moléculaire occupée) et **LUMO** (Lowest Unoccupied Molecular Orbital ou plus basse orbitale moléculaire vide). [5]

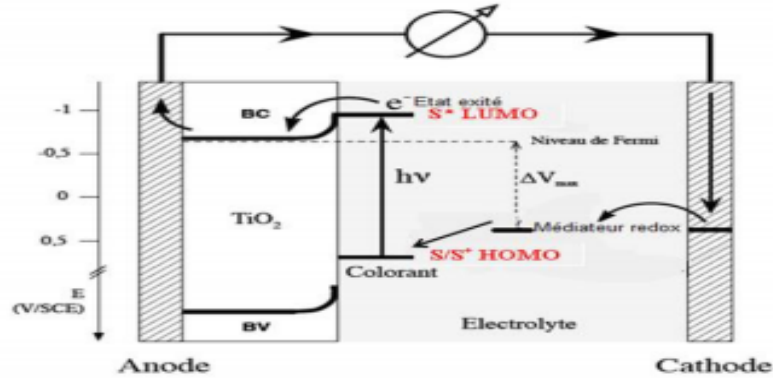


Figure3 : Diagramme énergétique à l'intérieur d'une cellule DSC

III.3.4. L'électrolyte

L'électrolyte joue un rôle essentiel dans le fonctionnement de la cellule puisqu'il assure la génération du colorant. Il doit remplir un certain nombre de conditions pour que les cellules soient stables. Ainsi il ne doit pas être toxique, il doit avoir une tension de vapeur faible, un point d'ébullition supérieur à 70°C, être peu réactif, stable et peu onéreux.

Les systèmes aqueux répondent à ces critères mais l'eau provoque généralement la désorption du colorant et peut réagir avec les médiateurs usuels. Par conséquent des solvants organiques sont généralement utilisés tels que l'éthanol, l'acétonitrile et le carbonate propylène.

Le médiateur le plus couramment employé et le plus efficace est le couple iode/iodure (I_3^-/I^-). D'autres couples redox ont été testés, tels que (Br_3^-/Br^-)... Cependant, ces systèmes ne se sont pas révélés aussi efficaces.

Afin de pallier aux problèmes de fuites liés à l'utilisation d'un électrolyte liquide, des électrolytes solides ou quasi-solides à base de polymères ont été développés.

La simple gélification de l'électrolyte avec du PEG a permis d'atteindre un rendement de 7.2%. Des liquides ioniques ont aussi été utilisés du fait de leur stabilité, comme le mélange d'iodure de 1-propyl-3-méthyl-imidazolium et de tétracyanoborate de 1-éthyl-3-méthyl-imidazolium, des rendements atteignant 7.8% ont ainsi été rapportés, ainsi que des transporteurs de trous solides comme le

spiro-MeOTAD. Ce dernier système a permis d'atteindre 5.1% de rendement sous illumination AM1.5 à $126\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Cependant, les performances des cellules contenant ces électrolytes solides ou quasi-solides ne dépassent jamais celles observées avec des électrolytes liquides du fait de la moindre pénétration dans les pores et/ou de la diffusion plus lente du médiateur dans ces systèmes plus visqueux. [6]

III.3.5. La contre électrode

La contre électrode va fermer la DSSC. Son rôle est de récupérer l'électron qui a été injecté par le colorant et de régénérer la forme réduite de la paire redox à partir de la forme oxydée fermant, ainsi, le circuit électrique de la DSSC. C'est le platine qui est principalement utilisé comme contre électrode car ce métal offre une surtension très faible (quasi nulle) à la réduction de I_3^- en I^- . Il limite ainsi la perte de tension aux bornes de la cellule. La contre électrode est fabriquée en grillant à 385°C un sel de platine (H_2PtCl_6) sur du verre-FTO. Cette méthode permet de minimiser la quantité de platine utilisée (environ $5\text{ nmol}/\text{cm}^2$) car ce métal est onéreux. [7]

Certaines équipes tentent de supprimer totalement le platine de la composition de la cellule. Le carbone semble être le candidat le plus prometteur pour ce remplacement. En effet, bien que le graphite présente une faible activité catalytique vis-à-vis de la réduction de I_3^- , ses analogues à haute surface spécifique (noir de carbone, nanotubes de carbones,...) présentent des activités catalytiques pouvant excéder celle du platine. [7]

III.4. Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement des cellules sensibilisées basées sur l'oxyde de titane TiO_2 comme semi-conducteur est inspiré du phénomène de photosynthèse illustré sur la figure(4)

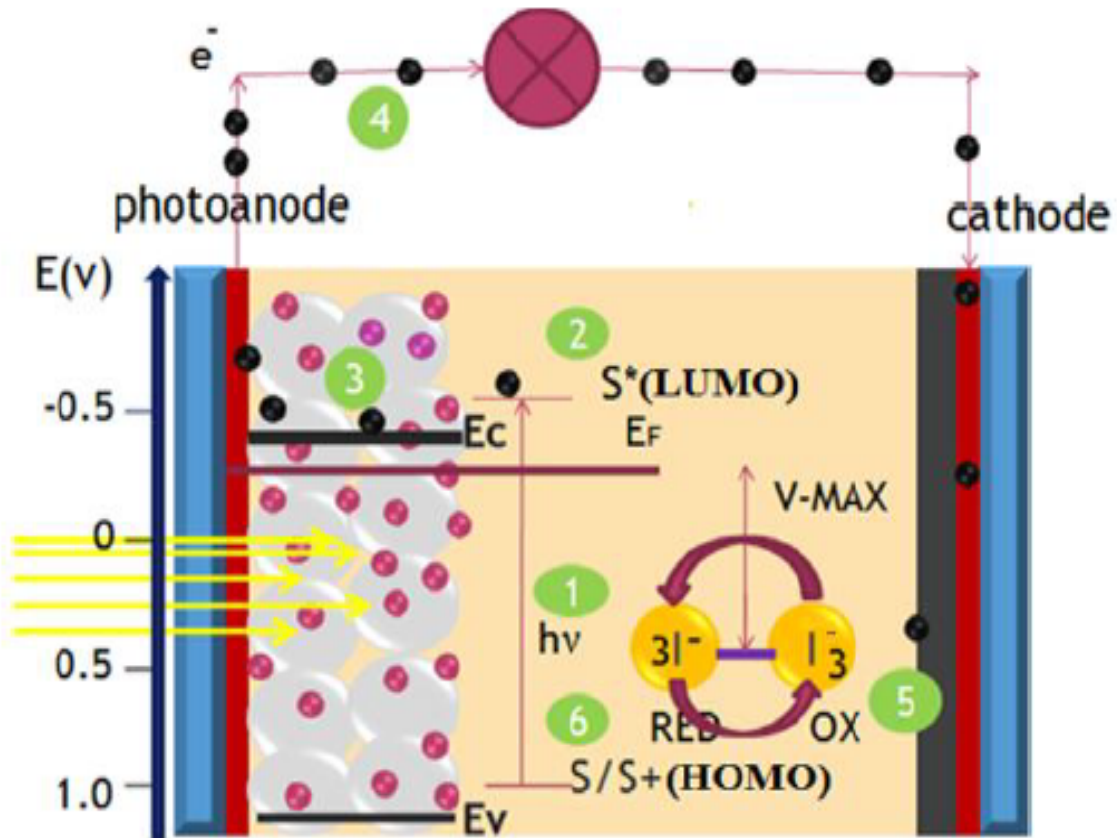


Figure4: schéma de fonctionnement d'une cellule solaire Grätzel.

La conversion photovoltaïque dans ce type de cellules, est initiée par l'absorption des photons incidents par le colorant (1) qui les font passer de leur état d'énergie fondamentale S à un état électroniquement excité S^* (2). A l'excitation, un électron est levé à partir du niveau HOMO au niveau LUMO ce qui permet d'injecter les électrons dans la bande de conduction de l'oxyde de titane (TiO_2) pourvu que la LUMO du sensibilisateur se situe à une énergie supérieure au bas de la BC du semi-conducteur.

Les électrons après l'injection circulent des couches poreuses TiO_2 vers l'électrode transparente conductrice TCO (3) (électrode négative ou anode). Ensuite traversent le circuit extérieur (CE) et sont transférés à la contre électrode (électrode positive ou cathode) (4).

L'électrolyte contenant un couple redox iodure/tri (I/I_3) reçoit les électrons, le tri iodure est réduit à son tour à la contre électrode (5). Le cycle est fermé par une réduction du colorant oxydé par l'iode I^- dans l'électrolyte (6). La tension maximale

débitée correspond à la différence entre le potentiel d'oxydoréduction du médiateur oxydé et le niveau de Fermi du semi-conducteur.

Le cycle de fonctionnement peut être résumé dans la terminologie de réactions chimiques suivante [8]

- 1) $S + h\nu \rightarrow S^*$ (photo excitation du colorant)
- 2) $S^* \rightarrow S^+ + e^-$ (injection de l'électron)
- 3) +4) $e^-(\text{TiO}_2) + \text{CE} \rightarrow (\text{TiO}_2) + e^-(\text{CE})$ (Transfert de charge)
- 5) $\text{I}_3^- + 2 e^- \rightarrow 3 \text{I}^-$ (Recombinaison de l'électrolyte)
- 6) $3 \text{I}^- + 2\text{S}^+ \rightarrow \text{I}_3^- + 2\text{S}$ (Régénération du colorant)

III.5. Différents types de transfert de charge dans une cellule Grätzel

Parmi tous les mécanismes de transfert de charge, il y'a ceux qui sont nécessaire pour le fonctionnement de la cellule et ceux qui sont au contraire néfaste.

La figure(5) résume les différents processus de transfert électronique dans une cellule de DSSC.

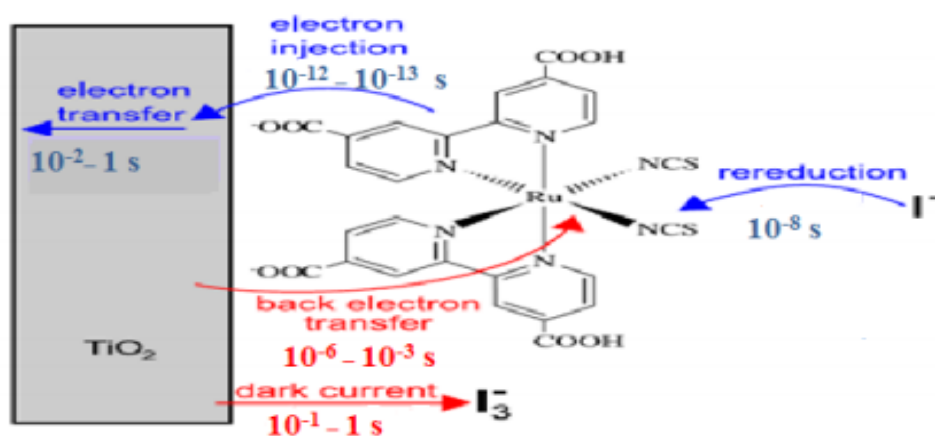


Figure5 : Diagramme schématisant des différents processus transfert de charge dans une cellule DSSC. [9]

III.5.1. Processus d'injection d'électron

L'injection des électrons dans la bande de conduction du semi-conducteur est l'un des processus les plus importants pour le bon fonctionnement de la DSSC. Pour que ce transfert se réalise il faut d'abord que le niveau énergétique et l'état excité du colorant soit plus élevé que le niveau supérieur de la bande de conduction du semi-conducteur.

Le taux d'injection des électrons dépend de paramètres tels que la longueur de séparation entre le donneur et l'accepteur d'électrons, la densité de l'accepteur, et le couplage électronique entre le colorant et le semi-conducteur. Pour le colorant N3 absorbé sur le TiO_2 , le temps d'injection est de l'ordre de femto second (10^{-13} - 10^{-12} s). [10]

III.5.2. Régénération du colorant oxydé

La régénération du colorant oxydé se fait par I^- en 10^{-8} s, ce qui est plus rapide que la recapture de l'électron par le colorant (10^{-4} s environ). De ce fait, une régénération rapide du colorant oxydé contribue à une séparation de charge efficace.

III.5.3. Transport électronique dans la couche de TiO_2

Les électrons dans le semi-conducteur ne sont pas mis en mouvement par un champ électrique comme dans les cellules solaires à base de silicium. En effet, les dimensions du semi-conducteur sont trop faible (des particules d'environ 15nm) pour qu'un champ électrique puisse exister [11]. Ainsi le transport des électrons dans le semi-conducteur se fait par diffusion sous l'effet du gradient de densité électronique, le temps de diffusion caractéristique étant de l'ordre de la milliseconde.

III.5.4. Recombinaison de charge

Le processus de recombinaison de charge la figure(5) entre les électrons injectés et les colorants oxydés est un processus néfaste pour la cellule. Il doit être plus lent que l'injection d'électrons et leur transfert de l'ion I^- aux colorants oxydés pour accomplir une séparation des charges efficaces. En effet, pour un colorant N3, la recombinaison de charge s'effectue dans un temps de l'ordre de la microseconde jusqu'à la milliseconde (10^{-6} - 10^{-3} s), beaucoup plus lente que l'injection d'électrons ultrarapide. [12]

III.5.5. Recombinaison entre les électrons injectés et les ions I₃⁻ **(courant d'obscurité)**

La recombinaison des électrons injectés avec les ions tri-iodure (I₃⁻) sur le semi-conducteur figure(5), encore appelée courant d'obscurité, est un processus néfaste pour la DSSC.

Cette réaction peut aussi se passer sur le substrat conducteur puisque le semi-conducteur ne recouvre pas complètement sa surface.

Le courant d'obscurité contribue à la dégradation des performances photovoltaïques des DSSC. La tension V_{co} est obtenue en utilisant le courant d'injection I_{inj} comme représenté par l'équation suivante, par analogie à la jonction p-n :

$$V_{CO} = \frac{KT}{q} \ln \left[\frac{I_{inj}}{I_0} + 1 \right] \quad (\text{III, 1})$$

I₀ est le courant d'obscurité.

Le courant d'obscurité est supposé prendre place à l'interface SC/électrolyte où le colorant n'est pas absorbé. Différents moyens peuvent être employés pour supprimer ce courant, à commencer par travailler avec une concentration en I₃⁻ très faible (10 fois plus faible que celle en iodure). Il est aussi possible de bloquer l'accès d'I₃⁻ à la surface en co-absorbant des molécules sur la surface avec le colorant, il peut s'agir soit de molécules, telles que les dérivés de l'acide cholique, absorbées en même temps que le colorant, soit des molécules ajoutées à l'électrolyte qui vont s'insérer dans les sites de surface laissés vacants par le colorant dont la tert-butylpyridine est un exemple. [12]

III.6. Différente structure de la cellule solaire Grätzel

III.6.1. Dioxyde de titane TiO₂

Le dioxyde de titane existe sous plusieurs formes dont les trois principales sont l'anatase, le rutile et la brookite. Seuls l'anatase et le rutile présentent un intérêt technologique. Le tableau(2) résume les données de ces deux phases. Le dioxyde de titane (TiO₂) est un semi-conducteur de large bande avec un gap d'environ 3.2 eV et dont le bas de la bande de conduction se situe à environ -0.5V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH).

A ce jour, le TiO_2 est l'oxyde semi-conducteur conduisant à meilleures performances. Bien que l'origine exacte de l'efficacité TiO_2 par rapport aux autres oxydes semi-conducteurs soit encore mal connue, plusieurs facteurs ont été avancés pour rendre compte de son efficacité. Tout d'abord, il existe un fort couplage entre sa surface et les colorants métallo-organiques ou inorganiques du fait du caractère de la bande de conduction (BC) de TiO_2 favorisant les interactions $d-\pi^*$.

Ensuite la masse effective élevée des électrons du TiO_2 ($10m_e$) défavorise le piégeage des électrons dans des états intermédiaires, phénomène favorable aux interactions avec le colorant ou le médiateur oxydé, et donc limite les phénomènes de recombinaison. [6]

III.6.2. Cas du dioxyde d'étain SnO_2

Le SnO_2 est également un semi-conducteur de large bande, pouvant être utilisé dans type de dispositif. C'est en effet meilleur accepteur d'électrons que TiO_2 (BC plus basse d'environ 0.5eV), un oxyde plus stable chimiquement et photo chimiquement (du fait de sa plus large bande interdite de $\sim 3.7 \text{ eV}$), et sa conductivité peut être augmentée par dopage. Cependant, en dépit de ces avantages, les performances des cellules à base de SnO_2 sont à ce jour bien inférieures à celles obtenues avec le TiO_2 , la majeure partie des travaux rapportant des rendements de l'ordre du pourcent, avec cependant une équipe ayant récemment décrit une performance de 4.4%. Plusieurs raisons peuvent être avancées pour expliquer ce comportement :

- a) La masse effective des électrons dans SnO_2 est plus faible et permet aux électrons piégés dans de états intermédiaires de se recombinaison avec le médiateur oxydé.
- b) Le caractère S de la BC de SnO_2 rend moins efficace l'injection depuis un niveau de type π^* des colorants couramment utilisés.
- c) La BC est environ 0.5 eV plus basse que celle du TiO_2 induisant des potentiels de circuit ouvert beaucoup plus faibles. [6]

III.6.3. L'oxyde de zinc ZnO

Le ZnO est l'oxyde le plus employé après TiO_2 pour les applications photovoltaïques grâce à une plus grande mobilité des électrons ($200-300 \text{ cm}^2/\text{V.s}$

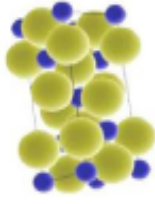
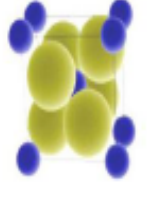

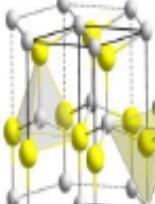
contre $0.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V} \cdot \text{s}$ pour le TiO_2) et à une large bande avec un gap d'environ 3.2 eV dont le bas de la bande de conduction se situe à environ -0.5 V/ENH, comme pour le dioxyde de titane. La masse effective des électrons est de 0.3 m_e [13], indiquant une densité d'état plus faible que dans le cas du TiO_2 , la densité d'état de ce dernier étant 190fois supérieure.

Lors de la photosensibilisation par colorant, l'oxyde de zinc met en jeu, en surface de la bande de conduction, des ions de type Z^{2+} avec des orbital 4s vacantes. [5]

Le rendement de conversion reste néanmoins inférieurs à ~6% avec un électrolyte liquide.

III.7. Données sur la nature de (TiO₂- SnO₂- ZnO)

Un tableau (1) qui montre quelque propriété des matériaux (TiO₂- SnO₂- ZnO) [14,15]

Propriétés	TiO ₂ (anatase)	TiO ₂ (rutile)	SnO ₂	ZnO
Structure cristallographique	 Ti O ● ●	 Ti O ● ●	 O Sn ● ●	 O Zn ● ●
Structure	Quadratique	Quadratique	Quadratique	Hexagonal würtzite
paramètres de maille (Å)	a = b = 3,784 c = 9,514	a = b = 4,549 c = 2,959	a = b = 4,737 c = 3,186	a = 3,2499 c = 5,2060
Densité	3,89	4,27	6,92	5,6
Ions en surface	Ti ⁴⁺	Ti ⁴⁺	Sn ⁴⁺	Zn ²⁺
Indice de réfraction	2,57	2,75	2,093	2,008
Masse effective des électrons	10 m_e	10 m_e	0,3 m_e	0,3 m_e
Gap(eV)	3,2	3,0	3,7	3,2

III.8. Technique d'élaboration et de caractérisation des cellules photovoltaïques à colorant

La réalisation d'une cellule solaire Grätzel se fait en plusieurs étapes en utilisant des techniques d'élaboration qui sont les suivantes :

III.8. 1. Procédés d'élaboration d'une cellule solaire Grätzel

L'élaboration d'une cellule solaire Grätzel se fait en plusieurs étapes. Dans chaque étape on opte pour des techniques de dépôt adéquates qui nous permettent de réaliser la structure souhaitée couche par couche.

III.8. 1.1. Dépôt par pulvérisation cathodique de la couche de TCO (Anode)

Les dépôts physiques en phase vapeur (Physical Vapor Deposition. PVD), regroupent différentes techniques d'élaborations (l'évaporation. L'ablation laser, la pulvérisation). Ils consistent à utiliser de vapeurs du matériau à déposer pour réaliser un dépôt sur un substrat quelconque [16]. Le transport des vapeurs de la cible au substrat nécessite un vide assez poussé pour transporter les atomes de la cible vers le substrat en évitant la formation de poudre liée à une condensation en phase homogène. La technique la plus utilisée pour la réalisation des électrodes transparentes est la pulvérisation cathodique.

Le principe de la pulvérisation cathodique est un phénomène d'éjection des particules à partir de la surface d'un matériau (cible), lorsque celui-ci est bombardé par un flux de particules énergétiques, afin qu'ils aillent se déposer sur un substrat, situé face à cette cible le schéma de principe de la pulvérisation cathodique diode est présentée dans la figure(6)

Le matériau à déposer est fixé sur la cathode et le substrat sur l'anode. Un gaz de décharge (généralement de l'argon) est alors introduit à une pression comprise entre quelques (mbar). Il apparaît une décharge luminescente (plasma) entre les électrodes lorsqu'une haute tension (500 à 5000 V) est appliquée entre celles-ci. La décharge est auto-entretenu grâce à l'émission d'électrons secondaires [17,18]

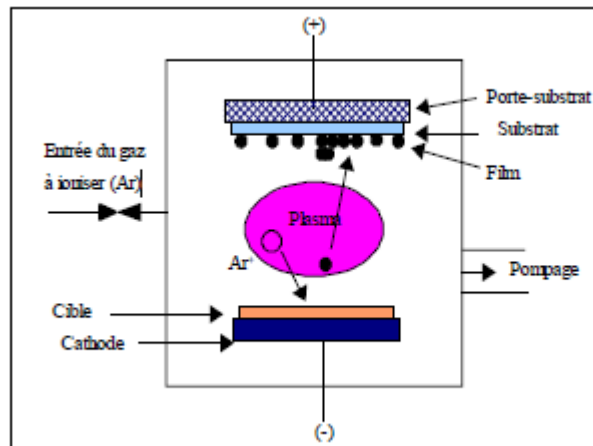


Figure6 : principe de la pulvérisation cathodique.

Lorsque la décharge est déclenchée, les ions d'argon chargés positivement vont être attirés par l'électrode polarisée négativement (cible) d'où ils vont expulser sous l'effet de l'impact, des atomes de la cible et des électrons. Ces derniers vont être accélérés par le champ électrique et vont rencontrer sur leur parcours des atomes qu'ils vont ioniser en produisant de nouveaux électrons. Le substrat placé à quelques centimètres de la cible se recouvre alors d'une couche de matériau constituant la cible, tout comme les parois de l'enceinte d'ailleurs mais dans une moindre mesure.

III.8. 1.2. Dépôt de la couche semi-conductrice par spray pyrolyse

Plusieurs équipes de recherche se sont penchées ces dernières années sur la préparation de couches minces des oxydes métalliques par des méthodes simples de fabrication (évaporation, sol-gel, pulvérisation chimique,.....) [19,20]. Ces méthodes ont les avantages suivants :

- Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée.
- Possibilité de déposer un large choix de matériaux.
- Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un spray.
- Haute vitesse de croissance car le transport de masse du précurseur peut être très élevé.
- Environnement de la réaction contrôlable simplement, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique.
- Facilité de réalisation des réacteurs de ce type.

A cause des ces avantages et du temps de dépôt relativement court présenter par la méthode de pulvérisation chimique en phase liquide.

La technique de pulvérisation chimique Spray est un processus chimique de dépôt étant utilisée, dans la recherche, pour préparer les couches minces et épaisses. A la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de couches, la technique de spray représente une méthode de transformation très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les couts d'équipement). Elle offre une technique extrêmement facile pour préparer de films de n'importe quelle composition.

La technique de spray n'exige pas des substrats ou des produits chimiques de haute qualité. La méthode a été utilisée pour le dépôt des films denses, **films poreux** et pour la production de poudre. Même des films multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique souple. Enfin, la méthode spray a été employée pendant plusieurs décennies dans l'industrie du verre et dans la production de pile solaire. Le montage expérimental est représenté sur la figure(7)

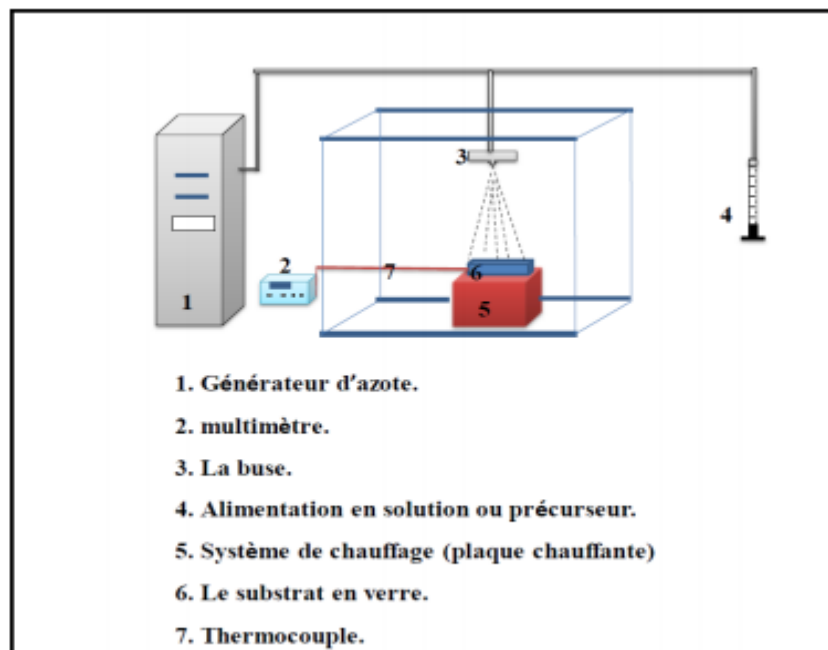


Figure7: montage expérimental du dispositif de la technique « spray »

Le montage est composé de quatre parties principales :

- Un système de chauffage
- Un système de pulvérisation
- Une seringue ou une alimentation en solution
- Un générateur de gaz vecteur

Notre système est constitué d'une plaque céramique portée à quelques millimètres au-dessus d'une résistance bobinée à l'intérieur d'un bloc d'argile et insérée dans une cuvette métallique. La température est relativement homogène. Cette dernière est mesurée à l'aide d'un thermocouple de type K, déposé sur le substrat du dépôt. Le profil thermique à la surface du substrat est obtenu grâce à un multimètre à l'aide duquel nous pouvons contrôler la température et de fixer entre (300-500 °C).

Ce système nous permet d'avoir un jet de fines gouttelettes. Il a une forme conique qui balaye le plateau uniformément et régulièrement. Il est composé de deux parties : la buse qui permet de disperser la solution à l'aide d'une seringue, et le support de la buse relié à un gaz d'azote relié d'un générateur d'azote. Le système de pulvérisation est un ensemble de projections à mélange constitué d'une solution liquide et un d'un gaz (gaz vecteur d'azote). Il est encastré dans le corps de la buse sur lequel sont raccordées les arrivées du liquide et du gaz figure(8). Le jet peut être contrôlé à partir du diamètre de l'orifice qui se trouve à l'intérieur de la buse ; ce diamètre influe directement sur la taille des gouttes dispersées sur le substrat. Dans notre cas nous avons utilisé une buse avec un orifice de 0.01 mm de diamètre et le diamètre des entrées est de l'ordre de 3mm. Le système mécanique de la buse qui permet le déplacement du jet est effectué manuellement avec une vitesse de l'utilisateur et sa façon de commander.

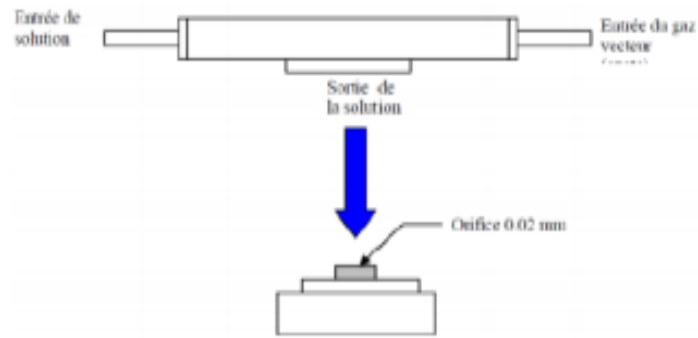


Figure8 : Schéma de la buse

III.8. 1.3. Dépôt de la couche organique par la technique sol-gel (Dye)

Le principe de la base du procédé sol gel (correspondant à l'abréviation de « solution gélification ») est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante. [21]

Les techniques de spin-coating et de deep-coating sont les plus connues et les plus utilisées, pour le deep-coating, ou trempé figure(9) ; moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt. [22]

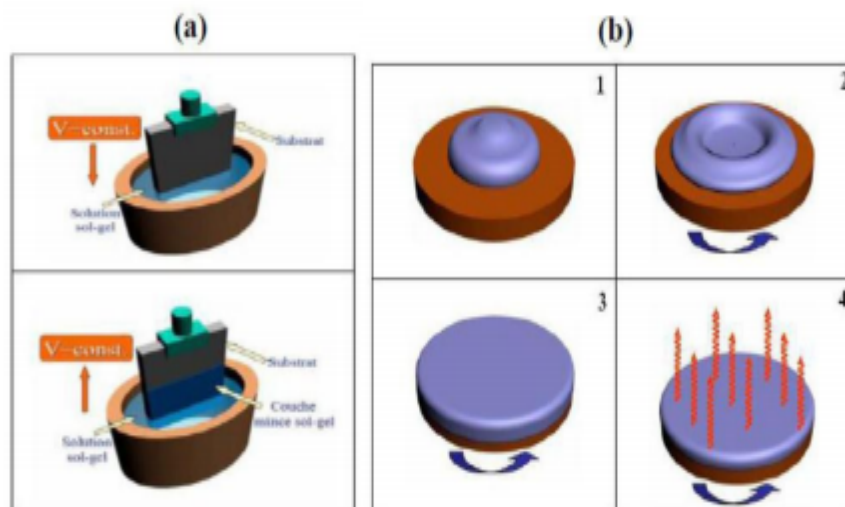


Figure9 : (a) : Dépôt de deep-coating ; (b) : Dépôt de spin-coating

III.8.2. Technique de caractérisation

III.8.2.1. Microscopie à balayage (MBE)

Le microscope électronique à balayage (MBE), généralement connu sous le nom de SEM (Scanning Electron Microscopy) est employé pour étudier la topographie, morphologie, composition élémentaire et l'orientation structurale des couches minces. En microscopie électronique à balayage, la topographie signifie disposition extérieures d'un objet ou "à quoi il ressemble". La morphologie signifie la forme, taille et arrangement des particules croissantes vers le haut. La figure(10) montre un schéma synoptique d'un microscope électronique à balayage classique.

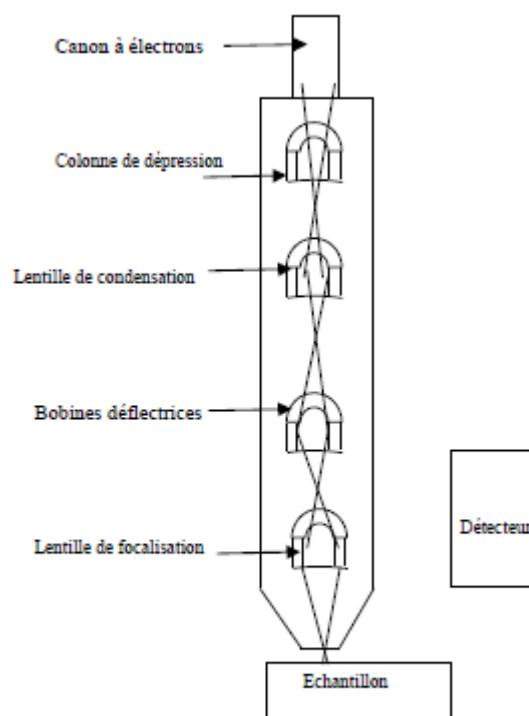


Figure10 : schéma synoptique d'un microscope électronique à balayage.

Son principe consiste à mettre un échantillon sous vide, puis le bombarder avec un faisceau d'électrons énergétiques. Ce dernier est issu du canon à électrons, passe à travers un système de lentilles électromagnétiques pour le focaliser et frappe la surface de l'échantillon avec un diamètre et une énergie contrôlés. En pénétrant dans l'échantillon, le fin faisceau d'électrons diffus peut et l'interaction électrons-matière donne naissance à divers rayonnements permettant de récolter des informations sur l'objet dont ils sont issus. Des électrons rétrodiffusés et des

électrons secondaire émis par l'échantillon sont recueillis par des détecteurs qui transmettant un signal à l'écran cathodique. La résolution spatiale de l'image dépend de la composition de l'échantillon, de l'énergie des électrons incident ainsi que de la nature et de l'énergie des rayonnements choisis par la formation de l'image.

Les électrons secondaires proviennent de l'arrachement des électrons par ionisation du faisceau direct. Ils sont issus de la couche superficielle de l'échantillon et possèdent une énergie faible permettant d'avoir des images de meilleures résolutions.

Les électrons rétro diffusés, dû eux aussi aux électrons accélérés dans la colonne du microscope ayant pénétré plus profondément dans l'échantillon, sont détectés à la sortie de ce dernier. Du fait de leur grande énergie, les électrons rétro diffusés proviennent d'une profondeur plus ou moins importante et la résolution de l'image sera moins importante que celle obtenue avec les électrons secondaires.



Figure11 : image du microscope électronique à balayage (MBE)

III.8.2.2. Diffraction de rayons-X(DRX)

La diffraction des rayons X est une technique privilégiée pour caractériser les films minces. Facile à mettre en œuvre et non destructive, elle s'applique aux matériaux cristallisés (mono ou poly cristallins). Elle permet surtout de déterminer la

structure cristalline, la taille et la forme des cristallites, les directions de croissance des couches ainsi que les distorsions du réseau (microdéformation).

Son principe repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux étudiés. Cependant, pour qu'il y ait diffraction il faut que la différence de marche entre deux rayons diffractés par deux plans distincts de d_{hkl} soit égale à un multiple entier de la longueur d'onde. Elle est donnée par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{III, 2})$$

Où :

θ : est l'angle de diffraction.

λ : la longueur d'onde de faisceau de rayon X incident.

d_{hkl} : distance inter réticulaire caractérisant la famille des plans repérés par les indices h, k et l .

n : est un entier.

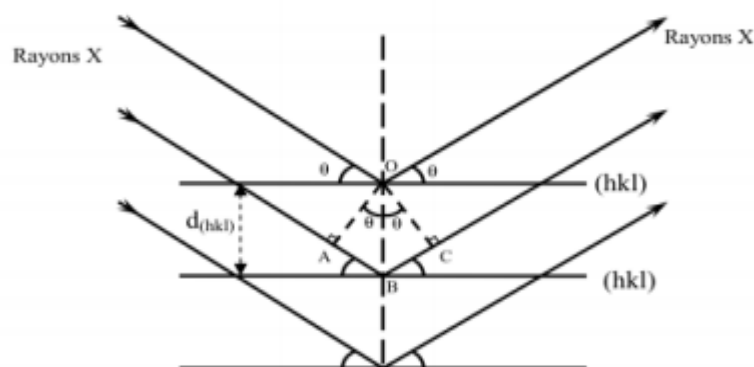


Figure12 : schéma de plans réticulaire d'indices h, k et l en positions de diffraction.

III.8.2.3. Spectroscopie d'absorption UV/visible

La spectroscopie UV-Visible est une méthode non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'un atome ou d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique. Ces transitions électroniques se font dans le domaine de l'ultra-violet, de 200 à 350 nm et du visible entre 350 à 800 nm.

Le principe du spectrophotomètre consiste en une source de lumière UV où visible qui permet un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible. Un monochromateur permet sélectionner des longueurs d'ondes, le faisceau de photons sélectionné traverse l'échantillon et la référence, enfin un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission.

Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmittance T (%) de la couche en fonction de la longueur d'onde λ (nm). A partir de ces spectres, il est aussi possible de déterminer la valeur de la largeur de la bande interdite (le gap) et les indices optique.

III.8.2.4. La photoluminescence PL

La photoluminescence est une méthode de spectroscopie avec laquelle il est possible d'analyser des matériaux semi-conducteurs ou isolants.

Le principe de la photoluminescence est d'exciter des électrons de la bande de valence avec un photon d'une énergie supérieure à l'énergie de gap du composé, de telle sorte qu'ils se retrouvent dans la bande de conduction. L'excitation fait donc passer les électrons vers un état d'énergie supérieure avant qu'ils ne reviennent vers un niveau énergétique plus bas avec émission d'un photon après un temps très court.

III.9. Comparaison entres différentes structures de cellule

Tableau(2) : Comparaison entre différente structure des cellules solaires (classique a base de silicium. Organique, Grätzel).

Le type de la cellule	Le rendement (%)	La durée de vie (ans)	Le coût
Silicium	25%	20-25	Elevé
Organique	11%	Quelques jours	Moins couteuse
Grätzel (hybride)	15% [23]	25	Moins couteuse

III.10. Les avantages des cellules solaires Grätzel

- Le cout : elles sont moins couteuses par rapport à d'autres types de cellules (classique).

- Le rendement est à 11% mais il est en cour d'amélioration dans les laboratoires (15% en 2017 [23]).
- Elles sont considérées comme un réel avantage pour l'environnement puisque elles sont très peu polluantes (les composantes utilisé non toxiques).
- Les caractéristiques d'une cellule photovoltaïque Grätzel permettent des utilisations diverses et variés. En effet ces cellules peuvent être souples, de différentes couleurs.
- Elles sont légères, semi-transparentes, on peut les réaliser sur des grandes surfaces.
- La cellule Grätzel donne la possibilité de les intégrés dans la construction des bâtisses grâce à ses caractéristiques en termes de multiples couleurs, flexibilité.

III.11.Perspectives

La première perspective qui nous ait apparue intéressante c'est l'étude de l'influence des paramètres structuraux et morphologiques des photo-anodes sur les performances de ces cellules, et ce soit par le biais d'un travail expérimental (élaboration et caractérisation des couches) soit par un travail théorique qui peut se traduire par une prédiction de la meilleure structure/morphologie des couches par une simulation.

Une deuxième perspective, peut être une focalisation de l'étude sur les colorants utilisés dans ces cellules et leur lien avec la surface du semi-conducteur. On peut espérer trouver des colorants naturels plus accessibles (donc moins onéreux) tout en étant aussi performant que les colorants à base de complexes métalliques.

Enfin, nous pouvons donner comme dernière perspective, une étude sur l'amélioration des performances des électrolytes solides pour s'affranchir du problème de l'étanchéité posé par l'électrolyte liquide. En essayant de comprendre théoriquement les causes de la faible conductivité de ces électrolytes solides en essayant de proposer quelques classes de nouveaux matériaux qui peuvent remplir cette fonction primordiale dans la cellule solaire, à savoir leur conductivité ionique.

Conclusion

Les performances des cellules solaires dépendent de nombreux paramètres tels que l'absorption, le transport de charge, la longueur de diffusion des porteurs de charges, les interfaces,..., etc. Un choix judicieux des matériaux représentant la couche photo-active et les électrodes métalliques est nécessaire pour améliorer le rendement ; cette amélioration peut se faire en utilisant des Semi-conducteurs présentant un coefficient d'absorption élevé, ayant une bonne conductivité ; cela peut également être effectué par une structuration de la couche photo-active ainsi que l'utilisation du concept cellules hybrides. La stabilité, la durée de vie des cellules solaires sont aussi des paramètres à considérer pour qualifier ces cellules. La pénétration de l'oxygène dans la couche photo-active, la dégradation de cette dernière sous l'effet des radiations-UV , la formation des zones isolantes et la diffusion des atomes de la cathode dans la couche active sont des paramètres qui peuvent réduire la durée de vie et l'efficacité des cellules ; il est donc nécessaire de penser à réduire ces effets néfastes pour améliorer simultanément le rendement de la conversion photovoltaïque, la du

La recherche sur les cellules solaires organiques présente aussi un engouement important car elle présente des propriétés très intéressantes notamment dans leur flexibilité et la possibilité d'être réalisées avec de grandes surfaces. Cependant leur stabilité et leur rendement doivent être considérablement améliorés par rapport à leur état actuel. Un rendement nominal voisin de 10% sera l'objectif à atteindre pour les années qui viennent. L'emploi des semi-conducteurs organiques pour la réalisation des cellules solaires est relativement récent. Ces matériaux présentent des propriétés très différentes de celles des semi-conducteurs classiques tels que le silicium ; pour cela nous nous sommes intéressés à la compréhension de leurs propriétés.

Dans notre étude nous avons choisi d'étudier et comprendre le fonctionnement des cellules solaires Gratzel. Cette cellule appartient à la famille des cellules solaires hybrides. Ce type de cellules solaires combine les qualités des cellules solaires inorganiques et les cellules solaires organiques. Leur structure hybride constitue un moyen de contribution à l'amélioration du rendement physique et économique ainsi que la prolongation de la durée de vie et la stabilité comparativement à la cellule solaire organique et celle à base de silicium.

Les cellules Gratzel sont moins coûteuses par rapport à d'autres types de cellules (classique) et leur rendement est d'environ 11% mais il est en cour d'amélioration. Elles sont aussi considérées comme une réelle protection pour l'environnement puisque elles sont très peu polluantes (les composants utilisés non toxiques) comparativement aux autres filières

Références bibliographiques

Chapitre I

- [1] José Miguel Navarro « Cellules photovoltaïques Organiques Transparentes Dans Le Visible ». Thèse de doctorat. Université Toulouse III –Paul Sabatier, (2008).
- [2] Akassewa Tchapo Singo « Système d'alimentation photovoltaïque avec stockage hybride pour l'habitat énergétiquement autonome ». Thèse de doctorat, Université de Henri Poincaré, Nancy-I, (2010).
- [3] Thibaut Desrues « Développement de cellules photovoltaïques à hétérojonctions silicium et contacts en face arrière ». Thèse de doctorat, L'institut national des sciences appliquées de Lyon, (2009).
- [4] Pétion Stéphane « Nouvelles architectures distribuées de gestion et de conversion de l'énergie pour les applications photovoltaïques ». Thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2009).
- [5] Anne Labouret, Michel Viloz, « énergie solaire photovoltaïque ».ci420, volume 12.
- [6] Roshanak Radbeh « Réalisation et caractérisation des cellules solaires organiques à couches composites polymères incluant des nanotubes de carbones ». Thèse de doctorat, Université de Limoges, (2008).
- [7] Zouache Foudil « Etude de la concentration solaire sur les performances des systèmes photovoltaïques ». Mémoire de magister en Electronique, Université Mentouri de Constantine (2009).
- [8] R.Sridhar et al « Modeling of PV Array and Performance Enhancement by MPPT Algorithm ». International Journal of Computer Applications, Volume 7-No.5, 0975-8887 Septembrer (2010).

Chapitre II

- [1] J.Zhao, A. Wang, M.A. Green ET F. Ferrazza, Applied Physics Letters 1998, 73, 1991.
- [2] L.Bailly, "Cellules photovoltaïques organiques souples à grande surface", Thèse de doctorat, Université de bordeaux I, (2010).
- [3] WWW .cellule photovoltaïque-Wikipedia.
- [4] M.McGehee, S. Scully, and M. Summers, The American Institute of Chemical Engineers (AIChE) 2006 Annual Meeting San Francisco, CA, November, 12 (2006).
- [5] M. Urien, G. Wantz, E. Cloutet, L. Hirsch, P. Tardy, L. Vignau, H. Cramail et J.P. Parneix « Field-effect transistors based on poly (3-hexylthiophene): effect of impurities »

Journal Organic Electronics, vol 8, pp 727, (2007).

[6] B.BROUSSE réalisation et caractérisation des cellules solaires organiques obtenue par dépôt physiques ; thèse Doctorat Université de LIMOGES (2004).

[7] Kajihara K, Tanaka K, Hirao K. and Soga N, photovoltaic Effect in Titanium Dioxide/Polythiophene Cell, Jpn. J. Appl. Phys., Part I, 36, 5537-5542, (1997).

[8] Adolf Goetzberger, photovoltaic materials, history, status and outlook.

[9] André MOLITION; propriétés optiques et électroniques des polymères; Université de Limoges, (2007).

[10] K.Kawano, N. ITO, T. Nishimori et J. Sakai, Applied Physics Letters, 88, 073514, (2006).

[11] P.Peumans, A. Yakimov ET S.R. Forrest, Journal of Applied Physics, 93, 3693, (2003).

[12] G.Denneler, H.J. Prall, R. Koepe, M. Egginger, R. Autengruber ET N.S. Sariciftci, Applied Physics Letters,, 89, 073502, (2006).

[13] A.Hadipour, B. de Boer, J. Wildeman, F.B. Kooistra, J.C. Hummelen, M.G.R.Turbiez, M.M Wienk, R.A.J. Janssen et P.W.M. Blom, Advanced Functional Materials, 16, 1897, (2006)

[14] V.Shrotriya, E. Wu, G. Li, Y. Yao et Y.Yang, Applied physics Letters, 88, 064104, (2006)

[15] J.Y. Kim, Lee, N.E. Coates, D. Moses, T.-Q. Nguyen, M. Dante et A.J. Heeger, Science, 317,222. (2007)

[16] T. Ameri, G. Denneler, C. Lungenschmied, C. J. Brabec, Energy and Environmental Sciences 2, 347-363 (2009).

[17] Allen J.Twarowski and A. C. Albrecht, Depletion layer studies in organic films: low frequency capacitance measurements in polycrystalline tetracene. The Journal of Chemical Physics, 70(5), 2255-2261, (1979).

[18] L.Cojocar, « Films d'oxydes semi-conducteurs nano poreux et nanocristallins pour dispositifs photovoltaïques hybrides », Thèse doctorat, Université de Bordeaux I (2012).

ChapitreIII

[1] M.Gratzel, « Conversion of sun light to electric power by nanocristalline dye sensitized Solar cells », J.Photochem. Photobiol. A: Chem. Vol. 164, n° 1-3, p.3-14, (2004).

[2] T.Le Bahers, "Optimisation des cellules solaires à colorants à base de ZnO par une approche combinée théorie/expérience », thèse doctorat, Univ .Pierre et Marie Curie, (2011).

- [3] S.Ngamsinlapasathian, T. Sreethawong, S. Yoshikawa, Thin Solid Films 516 , 7802-7806, (2008).
- [4] Xiao Tang, Jueshi Qian, Jiamu Huang, Hua Wang, Xiaohong Zhu. Journal of Colloid and Interface Science 314 , 584-588, (2007).
- [5] M. de Broniole, « Photosensibilisation d'oxydes semi-conducteurs par des Dérivés organostanniques du pérylène-3,4-dicarboximide. Application à la conversion photovoltaïque », Thèse de doctorat, Univ, Bordeaux1 , (2006).
- [6] M. Boucharef, « Réalisation et caractérisation optoélectronique de cellules solaires hybrides à colorants à base de ZnO », Thèse doctorat, Univ. Mentouri-Constantine, (2010).
- [7] T.N. Murakami, M. Gratzel, Inorg. Chim.Acta 361 (572-580, (2008).
- [8] D.Mathews, P.Infeltat, M.Gratzel, Solar Energy Materials and Solar Cells 44, 119-155, (1996).
- [9] H.Melhem, « Nouvelles électrodes poreuses de TiO₂ à base de nano cristaux synthétisés par pyrolyse laser pour cellules solaires sensibilisées à colorant à l'état solide », Thèse doctorat, Univ. Limoges, (2011).
- [10] B. T.Longdon, ET all. Phy. Chem. Vol.103 : 11176-11180, (1999).
- [11] A. Hagfeldt, M. Gratzel light Induced redox Reaction in nanocrystalline systems, Chem. Revu., 95, 49 (1995).
- [12] A.Benyoucef, « Développement de surfaces à base de dioxyde de titane par PVD pour une application aux cellules solaires »Thèse doctorat, Univ de Franche-Comté, (2008).
- [13] <http://www.en.wikipedia.org/wiki/Zinc-oxide>.
- [14] H.Dehdouh, « propriétés physico-chimiques des couches minces de l'oxyde de titane. Effet de la concentration », Mémoire Magister, Univ. Mentouri-Constantine (2009).
- [15] Y.Larbah, « Elaboration et caractérisation des couches minces conductrices et transparentes pour les cellules solaires de type TCO/ZnS/CIS », Mémoire Magister, Univ.USTO, Oran (2011).
- [16] Richard A. Richard I. Evaporation sous vide In: Galerie A. Traitement de surfaces en phase vapeur. Paris: Lavoisier 395p, (2002).
- [17] Jean-Jacques Bessot, Sylvain Audisio, Techniques de L'ingénieur ; traitement de surface M5, 4-; 1655, (1989)
- [18] Yan-mei JIANG, Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur, Thèse doctorat, Université de Paris-Sud, Centre d'ORSAY, (1992).

[19] M.Krunk and E. Mellikov, Thin Solid Films, 270, 1-2, 33 (1995)

A. Bougrine, A. El Hichou, M.Addou, Ebothe, A. Kachouane and M. Materials chemistry and physics Troyon, Mat. Chem. and Phys. 80, (2003).

[20] J.E. Hill, and R.R. Chamberlin, US Patent 3, photovoltaic properties of ZnCdS/CdTe heterojunctions prepared by spray pyrolysis 148, 084 (1964).

[21] K. Badeker Ann.Phys. (Leipzig), 22, 749, (1907).

[22] M. Elfving, Nanoscale characterization of barriers to electron conduction in ZnO varistor materials, thesis of doctorat, Acta Universitatis Upsalensis, Uppsala , (2002).

[23] <http://www.enerzine.com/1/16054+le-rendement-des-cellules-solaires-graetzels-attient-15pct-en-laboratoire+html>.